

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЧОЛАК ІРИНА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 678.07:004.94-026.5(048.83)

ДИСЕРТАЦІЯ

**ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ І
КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ
ДИНАМІКИ І СТРУКТУРНОЇ МЕХАНІКИ**

Спеціальність 131 «Прикладна механіка»
Галузь знань 13 «Механічна інженерія»

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ І. В. Чолак

Науковий керівник Карвацький Антон Янович, доктор технічних наук,
професор, старший науковий співробітник

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Чолак І. В. Визначення фізичних властивостей полімерних і композиційних матеріалів методами молекулярної динаміки і структурної механіки. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 131 «Прикладна механіка». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2025.

Дисертаційну роботу присвячено визначенню фізико-механічних властивостей полімерних і композиційних матеріалів методами молекулярної динаміки та структурної механіки перед їхнім синтезом, що необхідно для прогнозування їхньої ефективності при вирішенні конкретних завдань в умовах експлуатації наближених до реальних.

Проведено аналітичний огляд сучасного стану досліджень фізико-механічних властивостей полімерних та композиційних матеріалів. Розглянуто програмне забезпечення та ряд силових полів, що використовуються для моделювання полімерів та полімерних наноконпозиційних матеріалів (ПНКМ) методами молекулярної динаміки (МД), методи побудови молекулярних систем полімерів та композитів їх основі, способи врівноваження молекулярних моделей та подальшого моделювання фізико-механічних властивостей матеріалів. Встановлено, що методи числового моделювання є потужними інструментами для мінімізації витрати матеріальних ресурсів та тривалості розробки нових матеріалів, зокрема наноконползитів. Моделювання процесів у полімерах та полімерних наноконползитах перед їхнім синтезом за допомогою вказаних методів дає змогу дослідити поведінку матеріалів в наближених до реальних умовах експлуатації та визначити доцільність їхнього виробництва ще на етапі розробки.

Розглянуто взаємозв'язок між методами молекулярної динаміки та структурної механіки через багатоступеневий підхід до комп'ютерного

моделювання для розширення можливостей моделювання. Встановлено, що використання багатоступеневого підходу сприяє зменшенню використовуваних потужностей комп'ютера та розширює часові та просторові границі досліджуваних систем.

За результатами проведеного огляду встановлено, що наразі недостатньо досліджено вплив нефункціоналізованих нанонаповнювачів з довільним їхнім розміщенням у полімерній матриці на комплекс фізико-механічних властивостей ПНКМ, потрібних для континуального моделювання термопружно-пластичного стану в умовах експлуатації.

Тому використання методів молекулярної динаміки на етапі створення нових наноконпозиційних матеріалів для визначення їхніх фізико-механічних властивостей та розвиток багатоступеневого підходу до комп'ютерного моделювання є безумовно актуальною проблемою.

На підставі проведеного літературного огляду обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи та сформульовано її мету, яка полягає у визначенні фізико-механічних властивостей полімерів та наноконпозиційних матеріалів з полімерною матрицею та їх застосування в промисловому виробництві.

З використанням програми LAMMPS проведено молекулярно-динамічне моделювання фізико-механічних властивостей поліетилену. Результати верифікації молекулярної моделі поліетилену (ПЕ) показали, що отримані дані МД моделювання або збігаються з наявними літературними даними, або наближені до них.

За аналогічними алгоритмами проведено теоретичні дослідження механічних властивостей наноконполімерів поліетилен-вуглецеві нанотрбки (ПЕ-ВНТ) і ПЕ-графен методами молекулярної динаміки. За результатами проведеного моделювання, встановлено, що при додаванні ВНТ до полімеру модуль пружності ПЕ-ВНТ (за об'ємної частки ВНТ $\alpha = 2,08 \%$) порівняно з чистим ПЕ збільшується на 6,2 % при 275 К та на 25,2 % при 300 К. Границя текучості ПЕ-ВНТ (при $\alpha = 2,08 \%$) порівняно з ПЕ також підвищується: на 13,8 % при 275 К і на 8,8 % при 300 К і швидкості деформації 10^9 с^{-1} . На

інтервалі температур (275–315) К модуль пружності нанокompозиту ПЕ-графен (за об'ємної частки графену $\alpha = 1,36$ %) перевищує відповідні значення ПЕ: на 6,7 % при 275 К і на 6,0 % при 300 К, а при 325 К – навпаки зменшується на 5,4 %. Границя текучості ПЕ-графен (при $\alpha = 1,36$ %) порівняно з ПЕ також підвищується: на 8,9 % при 275 К і на 11,7 % при 300 К і швидкості деформації 10^9 c^{-1} .

Проведено молекулярно-динамічне моделювання теплофізичних властивостей нанокompозитів ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен, що включають: теплопровідність, масову ізобарну теплоємність, коефіцієнт лінійного температурного розширення (КЛТР) та температуру склування. Встановлено, що додавання вуглецевих нанотрубок і листів графену збільшує величину ефективної теплопровідності матриці з ПЕ на (44–54) % за температури 293 К і за об'ємної частки ВНТ 2,08 % і графену – 1,36 %, відповідно. Це пов'язано з тим, що наявність нанодомішок у матриці ПЕ підвищує впорядкованість її структури, призводить до збільшення середнього вільного діапазону дифузії фононів та ослаблення їх розсіювання, і тим самим підвищує теплопровідність нанокompозитів ПЕ-ВНТ та ПЕ-графен. Виконано порівняння даних МД моделювання ефективної теплопровідності ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен з відповідними даними розрахованими за теоретичними залежностями для композиційних матеріалів. Встановлено, що теоретичні залежності дають занижені на (6–26) % значення ефективної теплопровідності порівняно з МД моделюванням. При цьому розбіжність між значеннями теплопровідності зростає зі збільшенням об'ємної частки ВНТ.

За результатами порівняння теплофізичних властивостей властивостей молекулярних моделей чистого ПЕ та нанокompозиту ПЕ-ВНТ (при $\alpha = 2,08$ %) встановлено, на інтервалі температур більше 300 К: масова ізобарна теплоємність ПЕ-ВНТ збільшується на 3,4 % при 310 К і на 4,9 % при 320 К; КЛТР також підвищується на 18,8 % при 310 К та на 27,5 % при 320 К. При 280 К значення масової ізобарної теплоємності ПЕ-ВНТ (при $\alpha = 2,08$ %) порівняно з ПЕ менші на 1,6 % і КЛТР – також менші, але на 12,2 %.

Для інтервалу температур (275–315) К встановлено, що графіки лінійних температурних залежностей масової ізобарної теплоємності і КЛТР ПЕ-графен мають зростаючі залежності і перетинають відповідні графіки ПЕ на інтервалі (300–310) К залежно від об'ємної частки графену. За температури 280 К значення c_p ПЕ-графен порівняно з ПЕ менші на (5–6) %, а при 320 К – навпаки більші на (3,1–5,3) %. При 280 К значення КЛТР ПЕ-графен порівняно з ПЕ менші на (25–35) %, а при 320 К – більші на (11–17) %.

Отримано нелінійні двопараметричні залежності механічних та теплофізичних властивостей ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен у діапазоні зміни температур (280–320) К та об'ємної частки наповнювачів (0–2,0) % і (0–1,5) % відповідно. При цьому для розробки нових нанокompозиційних матеріалів не потрібно виконувати достатньо складні й тривалі числові експерименти на базі МД моделювання. Вказаний комплекс властивостей потрібен для моделювання термо-пружно-пластичного стану виробів з нанокompозитів ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен в умовах експлуатації в континуальному наближенні.

З використанням результатів МД моделювання відпалу молекулярних систем ПЕ, ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен під ізотермічно-ізобарним ансамблем NPT визначено температури склування вказаних матеріалів на підставі аналізу їхніх функціональних залежностей зміни об'єму від температури. Встановлено, що для нанокompозитів ПЕ-ВНТ з ростом частки наповнювача температура склування підвищується, а для нанокompозитів ПЕ-графен навпаки зменшується.

Сформульовано математичні та розроблено відповідні числові моделі задач напружено-деформованого стану для моделювання випробувань нанокompозиційних матеріалів типу ПЕ-ВНТ з функціоналізованими ВНТ у наближенні ізотропного середовища. Виконано дослідження ефективних механічних властивостей нанокompозитів ПЕ-ВНТ з різною об'ємною часткою та довільним розташуванням функціоналізованих ВНТ різної довжини в полімерній матриці. Для визначення ефективних механічних властивостей нанокompозитів ПЕ-ВНТ за даними числового моделювання напружено-

деформованого стану зразків використано дві методики, які дають збіжні результати для коротких ВНТ: різниця між значеннями ефективного модуля пружності при $\alpha = 0,69 \%$ становить $0,1\%$, а при $\alpha = 2,06 \%$ – $0,8 \%$. Досліджено сіткову збіжність розроблених числових моделей методом подвійного перерахунку. Встановлено, що за даними числового моделювання похибка визначення модуля пружності не перевищує $0,2 \%$, а коефіцієнта Пуассона – $0,023 \%$.

На підставі порівняння отриманих значень з результатами молекулярно-динамічного моделювання нанокомпозитів ПЕ-ВНТ з об'ємною часткою ВНТ $\alpha \leq 2,08 \%$, визначено, що функціоналізація коротких ВНТ у нанокомпозиті ПЕ-ВНТ не призводить до підвищення модуля пружності, що може бути пов'язано зі значним, більше ніж у два рази, зменшенням модуля пружності функціоналізованих ВНТ порівняно з нефункціоналізованими через наявність вакансій, які з'являються в структурі ВНТ при їх функціоналізації та значно більше впливають на властивості коротких ВНТ ніж довгих. При порівнянні модуля пружності зразків поліетилену армованого короткими та довгими ВНТ визначено, що армування довгими ВНТ сприяє збільшенню модуля пружності на $14,8 \%$ (у $1,17$ разів) за об'ємної частки ВНТ меншої на $0,81 \%$.

Розроблено інструменти у вигляді математичних моделей, методик теоретичних досліджень фізико-механічних властивостей полімерних матеріалів методами молекулярної динаміки і структурної механіки та розрахунку пакувань, в яких застосовуються полімерні нанокомпозиційні матеріали. Розроблено рекомендації щодо використання полімерних нанокомпозиційних матеріалів у промисловому виробництві та пакувальній індустрії. Визначено ефективність застосування нанокомпозиту ПЕ-ВНТ замість ПЕ у трубах для водопостачання та ємностях для зберігання хімікатів за допомогою відповідних порівняльних розрахунків напружено-деформованого стану.

Запропоновано для 3D-друку методом пошарового наплавлення використовувати прутки з нанокомпозиту ПЕТГ-ВНТ (де ПЕТГ модифікація

поліетилентерефталату з додаванням гліколю, що є більш міцним і термостійким, ніж звичайний ПЕТ). Використання прутка ПЕТГ-ВНТ буде сприяти поліпшенню механічних властивостей 3D-друкованих виробів порівняно з ПЕТГ і, зокрема, пакувальної тари, виготовленої просторовим друком, та покращенню адгезії між шарами стренги у виробках.

Результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальний процес кафедри хімічного, полімерного і силікатного машинобудування КПІ ім. Ігоря Сікорського під час викладання дисциплін «Дослідження та інжиніринг пакувального обладнання», «Прикладні проблеми механіки суцільних середовищ», «Наукова робота за темою магістерської дисертації» для спеціальності «131 – Прикладна механіка», спеціалізації «Інжиніринг пакування та пакувального обладнання».

Ключові слова: молекулярна динаміка, структурна механіка, полімери, нанокomпозиційні матеріали, поліетилен, вуглецеві нанотрубки, графен, фізико-механічні властивості, модуль пружності, коефіцієнт Пуассона, границя текучості, теплопровідність, теплоємність, напружено-деформований стан, метод скінченних елементів.

ABSTRACT

Cholak I. V. Determination of the Physical Properties of Polymer and Composite Materials by Methods of Molecular Dynamics and Structural Mechanics.
– Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 131 "Applied Mechanics." – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2025.

The dissertation is devoted to the determination of the physical and mechanical properties of polymer and composite materials using molecular dynamics (MD) methods and structural mechanics before their synthesis, which is necessary for predicting their effectiveness in solving specific tasks under conditions close to real-world operations.

An analytical review of the current state of research on the physical and mechanical properties of polymeric and composite materials was conducted. The software and various force fields used for modeling polymers and polymer nanocomposite materials (PNCMs) by MD methods, the techniques for building molecular systems of polymers and composites, and the ways of equilibrating molecular models for further simulation of the materials' physical and mechanical properties were considered. It was established that numerical modeling methods are powerful tools for minimizing the consumption of material resources and the time required for the development of new materials, particularly nanocomposites. Modeling processes in polymers and polymer nanocomposites before their synthesis using the mentioned methods allows studying the behavior of materials under conditions approximating real operational environments and determining the feasibility of their production at the design stage.

The relationship between molecular dynamics and structural mechanics methods was considered through a multiscale approach to enhance modeling capabilities. It was found that the use of a multiscale approach helps to reduce the

computational power required and extends the temporal and spatial boundaries of the systems under study.

The review results showed that the influence of non-functionalized nanofillers with random distribution in the polymer matrix on the set of physical and mechanical properties of PNCMs, necessary for continuous modeling of thermo-elasto-plastic states under operational conditions, has not been sufficiently studied. Therefore, using molecular dynamics methods at the stage of developing new nanocomposite materials to determine their physical and mechanical properties and advancing the multiscale approach to computer modeling is an undoubtedly relevant issue.

Based on the literature review, the relevance of the dissertation was justified, and its goal was formulated, which is to determine the physical and mechanical properties of polymers and nanocomposite materials with a polymer matrix and their application in packaging.

Using the LAMMPS software, MD modeling of the physical and mechanical properties of polyethylene was carried out. The results of verifying the polyethylene (PE) molecular model showed that the MD simulation data either matched or were close to the available literature data.

Theoretical studies of the mechanical properties of polyethylene-carbon nanotube (PE-CNT) and PE-graphene nanocomposites were carried out using similar algorithms. The results of the modeling showed that adding CNT to the polymer increases the elastic modulus of PE-CNT (at CNT volume fraction $\alpha = 2.08$ %) by 6.2 % at 275 K and 25.2 % at 300 K compared to pure PE. The yield strength of PE-CNT (at $\alpha = 2.08$ %) also increased: by 13.8 % at 275 K and by 8.8 % at 300 K at a strain rate of 10^9 s^{-1} . In the temperature range (275–315) K, the elastic modulus of the PE-graphene nanocomposite (at graphene volume fraction $\alpha = 1.36$ %) exceeded that of PE by 6.7 % at 275 K and 6.0 % at 300 K, but decreased by 5.4 % at 325 K. The yield strength of PE-graphene (at $\alpha = 1.36$ %) also increased: by 8.9 % at 275 K and by 11.7 % at 300 K at a strain rate of 10^9 s^{-1} .

Molecular dynamics modeling of the thermophysical properties of PE-CNT and PE-graphene nanocomposites was conducted, including thermal conductivity,

specific isobaric heat capacity, the coefficient of linear thermal expansion (CLTE), and the glass transition temperature. It was found that adding carbon nanotubes and graphene sheets increased the effective thermal conductivity of the PE matrix by (44–54) % at 293 K for CNT volume fraction of 2.08% and graphene 1.36%, respectively. This is due to the fact that the presence of nanofillers in the PE matrix enhances the ordering of its structure, increases the mean free path of phonon diffusion, reduces their scattering, and thus improves the thermal conductivity of the PE-CNT and PE-graphene nanocomposites. A comparison of MD simulation data on the effective thermal conductivity of PE-CNT and PE-graphene with the corresponding values calculated by theoretical dependencies for composite materials showed that theoretical dependencies underestimated the effective thermal conductivity by (6–26)% compared to MD simulation. The discrepancy between thermal conductivity values increased with increasing CNT volume fraction.

A comparison of the thermophysical properties of the molecular models of pure PE and the PE-CNT nanocomposite (at $\alpha = 2.08$ %) in the temperature range above 300 K showed that the isobaric heat capacity of PE-CNT increased by 3.4% at 310 K and by 4.9 % at 320 K, and the CLTE also increased by 18.8 % at 310 K and 27.5 % at 320 K. At 280 K, the isobaric heat capacity of PE-CNT (at $\alpha = 2.08$ %) was 1.6 % lower compared to PE, and the CLTE was also lower by 12.2 %.

For the temperature range (275–315) K, it was found that the linear temperature dependencies of the isobaric heat capacity and CLTE of PE-graphene had increasing trends and intersected with the corresponding graphs of PE in the (300–310) K interval, depending on the graphene volume fraction. At 280 K, the values of c_p for PE-graphene were (5–6) % lower compared to PE, while at 320 K, they were 3.1–5.3 % higher. At 280 K, the values of CLTE for PE-graphene were (25–35) % lower compared to PE, but at 320 K, they were (11–17) % higher.

Nonlinear two-parameter dependencies of the mechanical and thermophysical properties of PE-CNT and PE-graphene in the temperature range of (280–320) K and the filler volume fractions (0–2.0 %) and (0–1.5 %), respectively, were obtained. For the development of new nanocomposite materials, it is no longer necessary to

perform complex and lengthy numerical experiments based on MD modeling. This set of properties is needed for modeling the thermo-elasto-plastic state of PE-CNT and PE-graphene nanocomposite products under operational conditions in a continuum approximation.

Using the results of MD modeling of the annealing of molecular PE, PE-CNT, and PE-graphene systems under the isothermal-isobaric NPT ensemble, the glass transition temperatures of these materials were determined by analyzing their functional dependencies of volume change with temperature. It was found that for PE-CNT nanocomposites, the glass transition temperature increases with the filler content, while for PE-graphene nanocomposites, it decreases.

Mathematical models were formulated, and corresponding numerical models were developed for the stress-strain state tasks for testing PE-CNT nanocomposite materials with functionalized CNT in an isotropic medium approximation. Research was conducted on the effective mechanical properties of PE-CNT nanocomposites with various volume fractions and random placement of functionalized CNTs of different lengths in the polymer matrix. To determine the effective mechanical properties of PE-CNT nanocomposites based on numerical stress-strain state modeling of samples, two methods were used, providing converging results for short CNTs: the difference in effective elastic modulus values at $\alpha = 0.69\%$ is 0.1% , and at $\alpha = 2.06\%$, it is 0.8% . The mesh convergence of the developed numerical models was studied using a double recalculation method. It was established that according to numerical modeling, the error in determining the elastic modulus does not exceed 0.2% , and the Poisson's ratio error is 0.023% .

Based on a comparison of the obtained values with the results of molecular dynamics modeling of PE-CNT nanocomposites with CNT volume fractions $\alpha \leq 2.08\%$, it was determined that functionalization of short CNTs in PE-CNT nanocomposites does not lead to an increase in the elastic modulus. This may be due to a significant reduction, more than twice, in the elastic modulus of functionalized CNTs compared to non-functionalized ones due to the presence of vacancies, which appear in the CNT structure during functionalization and have a greater impact on the

properties of short CNTs than long ones. Comparing the elastic modulus of polyethylene samples reinforced with short and long CNTs, it was found that reinforcement with long CNTs increases the elastic modulus by 14.8 % (1.17 times) at a lower volume fraction of CNTs by 0.81 %.

Tools in the form of mathematical models, theoretical research methods for studying the physical and mechanical properties of polymeric materials by molecular dynamics and structural mechanics methods, and calculations for packaging that use polymer nanocomposite materials were developed. Recommendations were made for the use of polymer nanocomposite materials in industrial production and the packaging industry. The efficiency of using PE-CNT nanocomposites instead of PE in water supply pipes and containers for storing chemicals was determined using corresponding comparative stress-strain state calculations.

It was proposed to use filament from PETG-CNT nanocomposite (where PETG is a modification of polyethylene terephthalate with added glycol, which is stronger and more heat-resistant than regular PET) for 3D printing by the layer-by-layer deposition method. The use of PETG-CNT filament will improve the mechanical properties of 3D-printed products compared to PETG, especially for packaging containers made by spatial printing, and enhance adhesion between strands in the printed items.

The results of the dissertation were implemented into the educational process of the Department of Chemical, Polymer, and Silicate Engineering at Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute during the teaching of courses such as "Research and Engineering of Packaging Equipment", "Applied Problems of Continuum Mechanics", and "Scientific Work on the Topic of the Master's Thesis" for the specialty "131 – Applied Mechanics", with a focus on "Packaging Engineering and Packaging Equipment".

Keywords: molecular dynamics, structural mechanics, polymers, nanocomposite materials, polyethylene, carbon nanotubes, graphene, physical and

mechanical properties, modulus of elasticity, Poisson's ratio, yield strength, thermal conductivity, heat capacity, stress-strain state, finite element method.

Список публікацій здобувача за темою дисертації

Праці, в яких представлені основні наукові результати

1. Омельчук (Чолак) І. В., Карвацький А. Я. Застосування молекулярно-динамічного моделювання для визначення фізико-хімічних властивостей полімерних та композитних матеріалів на їхній основі // *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2024. № 1. С. 128–137. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2024-172-1-128-137> (Входить до наукометричних баз Index Copernicus International, Google Scholar).

2. Омельчук (Чолак) І.В., Карвацький А.Я.. Визначення фізико-механічних властивостей поліетилену та полімерних нанокompозитів методами молекулярної динаміки. *Вісник Хмельницького національного університету. Серія: Технічні науки*. 2024. Т. 335, № 3(1). С. 158–165. URL: <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2024-335-3-23>. (Входить до наукометричних баз Index Copernicus International, Google Scholar).

3. Омельчук (Чолак) І.В., Карвацький А.Я. Визначення теплопровідності композиційних матеріалів з поліетиленовою матрицею методами молекулярної динаміки. *Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування*. 2024. № 2 (495). С. 17–26. URL: [https://doi.org/10.15589/znp2024.2\(495\).3](https://doi.org/10.15589/znp2024.2(495).3). (Входить до наукометричних баз Crossref, BASE, Google Scholar).

4. Чолак І.В. Визначення механічних властивостей полімерних композиційних матеріалів методами структурної механіки. *Вісник Хмельницького національного університету. Серія: Технічні науки*. 2024. Т. 341, № 5, С. 162–167. URL: <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2024-341-5-25>. (Входить до наукометричних баз Index Copernicus International, Google Scholar).

5. Чолак, І.В., & Карвацький, А.Я.. Прогнозування фізичних властивостей нанокompозитів на основі поліетилену методами молекулярної динаміки. *Технічні науки та технології*. 2024. 3 (37), 89–100. URL: [https://doi.org/10.25140/2411-5363-2024-3\(37\)-89-100](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2024-3(37)-89-100). (Входить до

наукометричних баз Google Scholar, Index Copernicus, Уран, ResearchBib, BASE, WorldCat, CrossRef, Open Ukrainian Citation Index (OUCI), The Lens)

Патенти на винахід, патенти на корисну модель

1. Спосіб тривимірного друку виробів: пат. № 147783 U Україна, МПК (2017.01) B29C 64/10 / А.Я. Карвацький, І.О. Мікульонок, С.В. Лелека, В.В. Соловей, І.В. Омельчук (Чолак); заявник і патентовласник – КПІ ім. Ігоря Сікорського. № u202100801; заявл. 22.02.2021; опубл. 09.06.2021, Бюл. № 23/2021.

Праці, які підтверджують апробацію результатів дисертації

1. Mathematical Modeling of Technological Regulations of Furnace Equipment for Carbon Graphite Electrode Production Leleka, S., Karvatskii, A., Mikulionok, I., Ivanenko, O., Omelchuk (Cholak), I. *Lecture Notes in Mechanical Engineering*, 2024, с. 286–295. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-031-42778-7_26 (Входить до наукометричних баз SCOPUS, EI Compendex, and INSPEC).

2. Омельчук (Чолак) І.В., Карвацький А.Я.. Використання методу Гріна-Кубо для визначення теплопровідності полімерних наноконпозиційних матеріалів. *Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки* : збір. доп. XIX Всеукр. наук. прак. конф., 13–14 червн. 2024 р., Київ. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2024. С. 28–30. URL: <https://cpsm.kpi.ua/conf/materiali-konferentsiji.html>.

3. Омельчук (Чолак) І.В., Карвацький А.Я.. Числове моделювання фізичних властивостей зразків полімеру та полімерного наноконпозиту молекулярного масштабу методами молекулярної динаміки. *Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки* : збір. доп. XVIII Всеукр. наук. прак. конф., 20–21 грудня. 2023 р., Київ. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. С. 8–11. URL: <https://cpsm.kpi.ua/conf/materiali-konferentsiji.html>.

4. Омельчук (Чолак) І.В., Карвацький А.Я.. Оцінка фізико-механічних властивостей поліетилену методами молекулярної динаміки. *Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки* : збір. доп. XVII Всеукр. наук. прак. конф., 14–15 червня. 2023 р., Київ. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. С. 22–25. URL: <https://cpsm.kpi.ua/conf/materiali-konferentsiji.html>.

5. Омельчук (Чолак) І.В., Карвацький А.Я.. Використання методів комп'ютерного моделювання для дослідження механічних властивостей поліетилену. *Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки* : збір. доп. XVI Всеукр. наук. прак. конф., 12–13 грудня. 2022 р., Київ. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. С. 4–5. URL: <https://cpsm.kpi.ua/conf/materiali-konferentsiji.html>.

6. Омельчук (Чолак) І.В., Карвацький А.Я.. Використання методів комп'ютерного моделювання для дослідження поведінки полімерів, армувальних компонентів та композитних матеріалів на їх основі. *Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки* : збір. доп. XV Всеукр. наук. прак. конф., 15–16 червня. 2022 р., Київ. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. С. 34–35. URL: <https://cpsm.kpi.ua/conf/materiali-konferentsiji.html>.

7. Омельчук (Чолак) І.В., Соловей В.В. Числова оцінка можливості застосування наномодифікованих полімерів для виготовлення балонів для зберігання скрапленого газу. *Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки* : збір. доп. XIII Всеукр. наук. прак. конф., 7–8 червня. 2021 р., Київ. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. С. 65–66. URL: <https://cpsm.kpi.ua/conf/materiali-konferentsiji.html>.

8. Омельчук (Чолак) І.В., Карвацький А.Я.. Визначення густини поліетилену методами молекулярної динаміки з використанням LAMMPS. *Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки* : збір. доп. XII Всеукр. наук. прак. конф., 10–11 грудня. 2020 р., Київ.

Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. С. 27. URL:
<https://cpsm.kpi.ua/conf/materiali-konferentsiji.html>.

Праці, які додатково відображають результати дисертації

1. Карвацький, А. Я., Омельчук (Чолак), І. В., Мікульонок, І. О., & Витвицький, В. М. (2020). Дослідження властивостей полімерів методами молекулярної динаміки з використанням LAMMPS (огляд). *Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”*. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження, (4), 17–28. DOI:10.20535/2617-9741.4.2020.219780. (Входить до наукометричних баз DOAJ, Ulrich's Periodicals Directory, WorldCat, Google Scholar, OpenAIRE, J-Gate, BASE).

2. Соловей, В. В., Карвацький, А. Я., Лазарєв, Т. В., Мікульонок, І. О., & Омельчук (Чолак), І. В. (2021). Визначення механічних властивостей 3d-друкованих полімерних виробів методами структурної механіки. *Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”*. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження, (2), 16–32. DOI: 10.20535/2617-9741.2.2021.235853. (Входить до наукометричних баз DOAJ, Ulrich's Periodicals Directory, WorldCat, Google Scholar, OpenAIRE, J-Gate, BASE).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ І СКОРОЧЕНЬ	20
ВСТУП	25
1 СУЧАСНИЙ СТАН І ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ТЕОРЕТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ . . .	30
1.1 Полімерні матеріали та полімерні композити	30
1.2 Можливості молекулярно-динамічного моделювання для розробки полімерів	35
1.3 Методологія МД	38
1.4 Силкові поля	40
1.5 Побудова полімерних структур. Створення врівноважених полімерних систем	48
1.6 Результати молекулярно динамічного моделювання.	57
1.7 Багатоступеневе моделювання	74
1.8 Структурна механіка	76
1.9 Висновки до розділу 1, завдання досліджень	79
2 ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІЕТИЛЕНУ ТА ПНКМ ТИПУ ПЕ-ВНТ І ПЕ-ГРАФЕН МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ	82
2.1 Побудова молекулярних систем	82
2.2 Врівноваження молекулярних моделей	84
2.3 Визначення ефективних механічних властивостей ПНКМ	86
2.4 Висновки до розділу 2.	98
3 ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ З ПОЛІЕТИЛЕНОВОЮ МАТРИЦЕЮ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ	100
3.1 Визначення теплопровідності ПЕ та наноккомпозитів ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен	100

3.2 Визначення масової ізобарної теплоємності та коефіцієнта лінійного температурного розширення ПЕ та ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен . . .	109
3.3 Температура склування ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен	117
3.4 Висновки до розділу 3	118
4 ВИЗНАЧЕННЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ТИПУ ПЕ-ВНТ МЕТОДАМИ СТРУКТУРНОЇ МЕХАНІКИ	121
4.1 Математична постановка задачі	121
4.2 Параметри геометричних моделей нанокompозитів ПЕ-ВНТ	122
4.3 Методики визначення механічних констант	124
4.4 Результати числового моделювання	126
4.5 Висновки до розділу 4	132
5 РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ВИКОРИСТАННЯ ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ У ПРОМИСЛОВОМУ ВИРОБНИЦТВІ ТА ПАКУВАЛЬНІЙ ІНДУСТРІЇ	134
5.1 Застосування ПЕ-ВНТ для виробництва водопровідних труб	134
5.2 Застосування ПЕ-ВНТ для виробництва ємностей для зберігання хімікатів	137
5.3 Спосіб тривимірного друку композиційних виробів	140
5.4 Висновки до розділу 5	142
ВИСНОВКИ	144
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	150
ДОДАТКИ	167
ДОДАТОК А ПАРАМЕТРИ СИЛОВОГО ПОЛЯ DREIDING	168
ДОДАТОК Б ДОКУМЕНТИ, ЩО ПІДТВЕРДЖУЮТЬ ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ	170
ДОДАТОК В СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	173

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

Умовні позначення

\mathbf{b} –	вектор масових сил, Н/кг;
c_p –	масова ізобарна теплоємність, Дж/(кг·К);
$c_{ij}, ij = \overline{1,6}$ –	компоненти матриці жорсткості, Па;
$\hat{\mathbf{C}}^4$ –	тензор четвертого рангу пружних констант анізотропного матеріалу, Па;
$[C]$ –	матриця жорсткості ортотропного матеріалу, Па;
d –	діаметр, мм (Å);
$[D]$ –	матриця піддатливості матеріалу, Па ⁻¹ ;
E –	модуль пружності, Па;
E_{angle} –	енергія зв'язку валентних кутів, Дж/моль (ккал/моль);
E_{bond} –	енергія хімічного зв'язку, Дж/моль (ккал/моль);
$E_{\text{cross-term}}$ –	потенційна енергія перехресної взаємодії, Дж/моль (ккал/моль);
E_{dihedra} –	енергія зв'язку двограних кутів, Дж/моль (ккал/моль);
$E_{\text{non-bond}}$ –	потенційна енергія незв'язаної взаємодії, Дж/моль (ккал/моль);
E_{total} –	повна потенційна енергія, Дж/моль (ккал/моль);
E_{valence} –	потенційна енергія валентних зв'язків, Дж/моль (ккал/моль);
E_{wdW} –	енергія взаємодії ван дер Ваальса, Дж/моль (ккал/моль);
E_{ef}^V, E_{ef}^R –	ефективні значення модуля пружності композитного матеріалу осереднені за Фогойом і Реуссом (Па), відповідно;
G –	пружний модуль зсуву, Па;
$G_i, i = \overline{1,3}$ –	компоненти вектора модуля зсуву, Па;
G_R –	усереднене значення модуля зсуву за Реуссом, Па;
G_V –	усереднене значення модуля зсуву за Фогойтом, Па;

h –	ентальпія, Дж/кг (ккал/моль);
K –	модуль об'ємної пружності, Па;
K_{angle} –	константа згинання валентного кута, Дж/моль/рад ² (ккал/моль/рад ²);
K_{bond} –	константа жорсткості валентного зв'язку, Дж/моль/м ² (ккал/моль/Å ²);
$K_i, i = \overline{0,4}$ –	константа кручення двогранного кута, Дж/моль (ккал/моль);
K_R –	усереднене значення модуля об'ємної пружності за Реуссом, Па;
K_V –	усереднене значення модуля об'ємної пружності за Фогойтом, Па;
L –	довжина зразка, м (Å);
\mathbf{n} –	вектор зовнішньої нормалі до поверхні тіла;
p –	тиск, Па;
r –	поточна довжина валентного зв'язку, м (Å); коефіцієнт кореляції;
r_0 –	рівноважна довжина валентного зв'язку, м (Å);
r_{cut} –	гранична відстань взаємодії сили ван дер Ваальса, м (Å);
s_{ij} –	компоненти матриці піддатливості, Па ⁻¹ ;
t –	час, с (фс);
T –	абсолютна температура, К;
T_g –	температура склування, К;
\mathbf{u} –	вектор переміщення, м;
V –	об'єм зразка, м ³ (Å ³);
$x_i, i = \overline{1,2,3}$ –	декартова система координат, м;
α –	об'ємна частка наповнювача;
β –	коефіцієнт лінійного температурного розширення, К ⁻¹ ;
Δt –	часовий крок, с (фс);
ε –	глибина потенційної ями Леннарда-Джонса, Дж/моль (ккал/моль);
$\hat{\varepsilon}$ –	симетричний тензор пружних деформацій другого рангу;
$\varepsilon_j, j = \overline{1,6}$ –	компоненти тензора деформації (одноіндексне представлення);
φ –	двогранний кут, рад;

θ –	поточне значення кута зв'язку, рад;
θ_0 –	рівноважне значення кута зв'язку, рад;
λ –	коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К); коефіцієнт Ламе, Па;
$\hat{\lambda}$ –	тензор теплопровідності другого рангу, Вт/(м·К);
μ –	коефіцієнт Ламе, Па;
ν –	коефіцієнт Пуассона;
ρ –	щільність, кг/м ³ (г/см ³);
σ	відстань, на якій енергія взаємодії стає рівною нулю, Å;
$\hat{\sigma}$ –	симетричний тензор напруження другого рангу, Па;
$\sigma_i, i = \overline{1,6}$ –	компоненти тензора напруження (одноіндексне представлення), Па.

Індекси

0 –	стосується до початкового значення;
eff –	стосується до ефективного значення;
^ –	стосується тензора другого рангу.

Інші символи

(\cdot) –	оператор скалярного добутку тензорів;
$(:)$ –	оператор подвійного скалярного добутку тензорів;
$\text{tr}(\)$ –	оператор сліду тензора;
$\langle \ \rangle$ –	оператор, що вказує на середнє значення величини;
∇ –	оператор Гамільтона (“набла”), м ⁻¹ .

Скорочення

AIREBO –	Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order, силове поле на основі потенціалу міжмолекулярного реактивного емпіричного зв'язку для системи атомів вуглецю та/або водню;
ANSYS –	програмні продукти, що дають змогу виконувати числовий аналіз

у таких фізичних дисциплінах та інженерних додатках:

обчислювальна гідродинаміка, механіка деформованого твердого тіла, електромагнетизм, тепловий аналіз, багатодисциплінарний аналіз тощо;

CG –	coarse-grained, грубозерниста модель;
CHARMM –	силове поле Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics;
CHARMM-GUI –	програма для молекулярного моделювання багатокomпонентних систем з підтримкою силового поля CHARMM;
COMPASS –	Condensed-Phase Optimized Molecular Potential for Atomistic Simulation Studies;
Dreiding –	силове поле Dreiding;
EA –	explicit atom, модель явного атома;
G-K	Green-Kubo;
GNS –	Graphene nanosheet, наноліст графену;
LAMMPS –	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator, програма для молекулярно-динамічного моделювання;
LJ –	потенціал Леннарда-Джонса;
Materials Studio –	програма для молекулярного моделювання багатокomпонентних систем;
NBR –	nitrile butadiene rubber, нітрильний каучук;
NPT –	ізобарно-ізотермічний ансамбль;
NR –	поліізопрен;
NVT –	ізохорно-ізотермічний, канонічний ансамбль;
ReaxFF –	силове поле Reactive Force-Field;
TraPPE –	силове поле Transferable Potentials for Phase Equilibria;
UA –	united atom, модель об'єднаного атома;
VMD –	Visual Molecular Dynamics, програма для молекулярної візуалізації, анімації та аналізу великих молекулярних систем;
BHT –	вуглецеві нанотрубки;
КЛТР –	коефіцієнт лінійного температурного розширення;

МД –	молекулярна динаміка;
МСЕ –	метод скінченних елементів;
НДС –	напружено-деформований стан;
ОВНТ –	одностінна вуглецева нанотрубка;
ПЕ –	поліетилен;
ПЕТ –	поліетилен терефталат;
ПЕТГ –	поліетилентерефталат з додаванням гліколю;
ПЗ –	програмне забезпечення;
ПКМ –	полімерний композиційний матеріал;
ПП –	поліпропілен
ПНКМ –	полімерний нанокомпозит;
СМ –	структурна механіка.

ВСТУП

Актуальність теми. Полімерні та нанокompозиційні матеріали мають важливе значення для сучасної науки та техніки. Широкий спектр їх використання зумовлений рядом фізико-хімічних властивостей, які притаманні тільки цим матеріалам. Проте, стрімкий розвиток технологій вимагає постійного покращення якостей та функціональності і, як результат, глибшого розуміння фізико-механічних властивостей полімерів та нанокompозитів. Попри значні прориви та інновації у галузі полімерних матеріалів, розуміння основних фізичних принципів, що визначають поведінку цих матеріалів та їх властивості залишається недостатньо дослідженим питанням. Інтеграція відомих математичних теорій з сучасними обчислювальними можливостями допомагає наблизитися до розуміння поведінки складних молекулярних систем на нанорівні. Моделювання методами молекулярної динаміки стає потужним інструментом, що дає змогу досліджувати складні системи на атомістичному рівні.

Аналіз процесів та властивостей у полімерах та нанокompозитах перед їх синтезом дає можливість прогнозувати їх ефективність у вирішенні практичних завдань за допомогою моделювання поведінки матеріалів у реальних умовах експлуатації на молекулярному рівні. Таким чином, дослідження фізико-механічних властивостей полімерних матеріалів та нанокompозитів за допомогою комп'ютерного моделювання є важливим завданням, що має велике теоретичне та практичне значення для проведення досліджень у континуальному наближенні.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами. Роботу виконано на кафедрі хімічного, полімерного та силікатного машинобудування (ХПСМ) Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» відповідно до наукових планів фундаментальних і прикладних досліджень кафедри ХПСМ у частинах дослідження фізико-механічних властивостей полімерних матеріалів та їх застосування в промисловості: «Підвищення енерго- і ресурсозберігаючих показників в технології та обладнанні

об'єктів хімічного, полімерного та силікатного машинобудування», 2022–2027 рр., № ДР 0122U201697; автор – виконавець теми.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є визначення фізико-механічних властивостей полімерів та нанокіпозиційних матеріалів з полімерною матрицею та їх застосування в промисловому виробництві.

Для досягнення поставленої мети були сформульовані такі завдання:

1) Проаналізувати сучасний стан і тенденції розвитку теоретичних досліджень фізико-механічних властивостей полімерних та нанокіпозиційних матеріалів (ПНКМ) методами молекулярної динаміки та структурної механіки, обґрунтувати вибір методів дослідження.

2) Виконати теоретичні дослідження механічних та теплофізичних властивостей ПНКМ типу ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен методами молекулярної динаміки. Отримати двопараметричні залежності механічних та теплофізичних властивостей від температури та об'ємної частки наповнювачів для оперативного прогнозування ефективних фізико-механічних властивостей полімерних нанокіпозиційних матеріалів.

3) На основі теорії структурної механіки сформулювати математичні моделі задач напружено-деформованого стану (НДС) для моделювання випробувань нанокіпозиційних матеріалів типу ПЕ-ВНТ з функціоналізованими ВНТ у наближенні ізотропного середовища.

4) Розробити числові моделі для розв'язання задач НДС для визначення ефективних механічних властивостей ПНКМ типу ПЕ-ВНТ з функціоналізованими ВНТ різної довжини. Дослідити сіткову збіжність розроблених числових моделей методом подвійного перерахунку. Виконати числові експерименти з визначення ефективних механічних властивостей полімерних нанокіпозиційних матеріалів.

5) Виконати верифікацію отриманих даних з фізико-механічних властивостей ПЕ і полімерних нанокіпозиційних матеріалів.

6) Розробити рекомендації щодо використання полімерних нанокіпозиційних матеріалів у промисловому виробництві та пакувальній індустрії.

Об'єкт дослідження – фізико-механічні властивості наноконпозиційних матеріалів з полімерною матрицею.

Предмет дослідження – залежності фізико-механічних властивостей полімерних наноконпозиційних матеріалів від температури й об'ємної частки наповнювачів.

Методи дослідження. Теоретичні дослідження ґрунтуються на: 1) положеннях молекулярної динаміки і механіки суцільного середовища; 2) достовірних гіпотезах і адекватних математичних моделях; 3) системах рівнянь механіки суцільного середовища; 4) застосуванні апробованого математичного апарату числових методів молекулярної динаміки і методу скінченних елементів; 5) верифікації розроблених числових моделей.

Наукова новизна отриманих результатів. У результаті виконаних у дисертації досліджень отримані такі наукові результати:

1) Розвинуто комплексний підхід до визначення фізико-механічних властивостей полімерних та наноконпозиційних матеріалів на основі числового аналізу зразків представницького об'єму методами молекулярної динаміки та структурної механіки.

2) Дані теоретичних досліджень фізико-механічних властивостей полімерних та наноконпозиційних матеріалів, що включають модулі пружності й зсуву, коефіцієнт Пуассона, границю текучості, коефіцієнт лінійного температурного розширення, масову ізобарну теплоємність і теплопровідність.

3) Двопараметричні залежності для прогнозування ефективних фізико-механічних властивостей ПНКМ, що потрібні для оперативного визначення властивостей наноконпозиційних матеріалів залежно від температури та об'ємної частки наповнювачів.

Практичне значення одержаних результатів полягає у такому:

1) Розроблено комплекс інструментів у вигляді геометричних і числових моделей та скриптів для дослідження фізико-механічних властивостей наноконпозиційних матеріалів з полімерною матрицею.

2) Розроблено числові моделі для розв'язання задач НДС для визначення ефективних механічних властивостей нанокompозиційних матеріалів з різним ступенем армування та довільним розміщенням функціоналізованих ВНТ в поліетиленовій матриці. Для оцінки достовірності результатів числового моделювання виконано дослідження сіткової збіжності методом подвійного перерахунку. Встановлено, що за даними числового моделювання похибка визначення модуля пружності не перевищує 0,2 %, а коефіцієнта Пуассона – 0,023 %.

3) Виконано верифікацію отриманих даних з фізико-механічних властивостей ПЕ і ПНКМ.

4) Розроблено рекомендації щодо впровадження нанокompозиційних матеріалів в пакувальну індустрію та промислове виробництво.

5) Результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі кафедри хімічного, полімерного і силікатного машинобудування КПП ім. Ігоря Сікорського під час викладання дисциплін для магістрів спеціальності 131 – «Прикладна механіка», що навчаються за ОНП «Прикладна механіка» і ОПП «Інжиніринг пакувань та пакувального обладнання»: «Наукова робота за темою магістерської дисертації», «Механіка суцільних середовищ», «Дослідження та інжиніринг пакувального обладнання».

Особистий внесок здобувача. Здобувачем визначено стан і тенденції розвитку досліджень фізичних властивостей полімерних та нанокompозиційних матеріалів методами молекулярної та структурної механіки. Взято участь у розробці математичних та числових моделей для дослідження фізичних властивостей композитних наномодифікованих матеріалів. Проведено числові дослідження фізичних властивостей полімерів та нанокompозитів на їх основі, виконано аналіз та узагальнення отриманих результатів та сформульовано висновки.

Розробку математичних моделей, узагальнення отриманих результатів та написання наукових статей здійснено разом з д.т.н., проф. Карвацьким А. Я., оформлення заявки на патент виконано разом з д.т.н., проф. Мікульонком І. О.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертації доповідалися та обговорювалися на міжнародній конференції InterPartner-2023: The 5th Grabchenko's International Conference on Advanced Manufacturing Processes V (Odesa, 2023) на XII, XIII, XV–XIX всеукраїнських науково-практичних конференціях, що відбувалися на кафедрі ХПСМ КПІ ім. Ігоря Сікорського «Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки» (Київ, 2020–2024), а також на наукових семінарах кафедри ХПСМ КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 16 друкованих праць, у тому числі 5 наукових статей в наукових фахових виданнях України категорії Б, 2 статті в інших виданнях, 8 доповідей у збірниках доповідей науково-практичних конференцій (1 міжнародна, входить до наукометричної бази Scopus), 1 патент України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг роботи складає 176 сторінок. Обсяг основного тексту становить 125 сторінок. Робота містить 11 таблиць і 41 рисунок (з них 2 рисунки повністю займають площу 1 сторінки), список використаних джерел складається зі 127 найменувань на 17 сторінках.

СУЧАСНИЙ СТАН І ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ТЕОРЕТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

1.1 Полімерні матеріали та полімерні композити

Природні та синтетичні полімери є одними з найважливіших матеріалів в умовах сучасної науки і технологій. Перший штучний полімер був створений на основі целюлози в 1856 р. і з того часу було зроблено ряд відкриттів, які привели до сучасного стану ринку полімерів та їх використання у різних галузях промисловості [1]. Важливість полімерних матеріалів обумовлена простотою їх виробництва та обробки, відносній дешевизні, легкості, гнучкості та ряду переваг порівняно з іншими матеріалами [2].

Полімери є макромолекулярними речовинами, велику різноманітність властивостей яких визначають їхня хімічна структура та морфологія. Основою для розуміння структури макромолекулярних сполук стали принципи структурної органічної хімії. У 1922 р. німецьким хіміком Германом Штаудінгером (Hermann Staudinger) був запропонований термін «макромолекула» для опису полімерів, згідно якого до макромолекул варто відносити молекули, молекулярна маса яких становить не менше 10000 а.о.м., чи складається більше ніж з 1000 мономерів. Це молекули, розмір яких дозволяє знехтувати його збільшенням на довжину одного мономеру, оскільки це не призводить до значної зміни фізичних властивостей молекули [2].

Полімерні матеріали, які не містять домішок, в основному не мають необхідні властивості, які б задовільнили зростаючі технологічні потреби людства: зміну потреб споживачів, екологічні проблеми та вимоги до продуктів виробництва, що збільшує попит на нові матеріали, більш досконалі за своєю структурою та властивостями [2–4]. Зважаючи на те, що основною ціллю сталого розвитку є зменшення екологічного навантаження, протягом останнього часу набирає популярності використання біорозкладних або «стійких» матеріалів для

виготовлення упаковки, оскільки вони є більш функціональними й екологічними [1, 2]. Іншим важливим фактором проєктування полімерів є збільшення життєвого циклу кінцевого продукту для зменшення шкідливого впливу на навколишнє середовище як самих полімерних матеріалів, так і супутніх продуктів їх виробництва [5]. Головним обмеженням використання біополімерів є характеристики проникності, тому альтернативою завдяки своїм фізико-механічним властивостям стають наноккомпозити [1, 6].

Додавання до полімерної матриці наповнювачів різних властивостей, складу, орієнтації та масового співвідношення домішки/матриця утворює нові матеріали, властивості яких відмінні від властивостей кожного з матеріалів окремо – полімерні композиційні матеріали (ПКМ) [7]. Наповнювачами для ПКМ можуть бути як неорганічні, так і органічні речовини, такі як целюлоза, хітозан, шовк, скловолокно, силікати, метали та їх оксиди, вуглецеві матеріали [6, 7]. Широкий спектр та велика кількість комбінацій матриця/наповнювач для досягнення необхідних властивостей ПКМ сприяє використанню цих матеріалів у багатьох галузях промисловості: будівництві, автомобілебудуванні, авіабудуванні, приладобудуванні, електроніці тощо, серед яких важливе місце займає виробництво пакувань.

Заповнення полімерної матриці наповнювачами суттєво змінює фізико-механічні властивості матеріалу, а армовані наноматеріалами полімери (наноккомпозити (ПНКМ)) демонструють кращі властивості порівняно з мікро- та макроструктурними матеріалами за рахунок більш високого відношення поверхні наночастинок до їх об'єму та малою відстанню між частинками, що збільшує адгезію між компонентами [1, 6]. Таким чином, незначна зміна кількості наповнювача призводить до значних змін експлуатаційних характеристик ПКМ, що привертає увагу до цих матеріалів [7, 8].

ПНКМ мають додаткову перевагу в кращій гомогенності фізичних властивостей ніж ПКМ, армовані волокном, оскільки останні схильні до анізотропних ефектів, викликаних односпрямованим наповненням. Це розширює межі використання наноккомпозитів у процесах адитивних технологій [4].

Найбільш використовуваним полімером у різноманітних галузях науки та техніки є поліетилен (polyethylene (ПЕ)), що обумовлено його порівняно низькою вартістю, високою міцністю, еластичністю, хімічною стійкістю, низькими паропроникністю та водопоглинанням, широким діапазоном густини, молекулярною масою, яка коливається від дуже низької до дуже високої ($6 \cdot 10^6$ а.о.м.) [9, 10]. За даними [11] 39 % пластику, що використаний лише в Європі в 2022 р., у пакувальній галузі використано (21,06 Мтонн), 26,3 % з цього обсягу становить ПЕ.

Мономер $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ є повторюваною одиницею молекули ПЕ, молекулярна будова якої зображена на рис. 1.1.

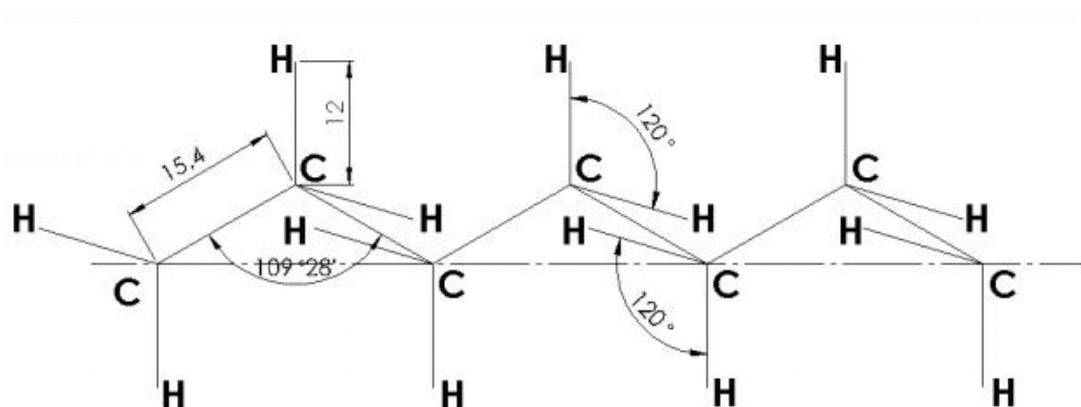


Рисунок 1.1 – Схема будови молекули поліетилену

Гомополімери ПЕ складаються виключно з молекул вуглецю та водню, проте властивості різних видів матеріалу можуть значно відрізнятися один від одного залежно від морфології хребта молекули, що впливає на щільність (і, як наслідок, на міцність, жорсткість, твердість, хімічну стійкість, ударну міцність).

Термомеханічні властивості ПЕ остаточно визначаються конфігурацією ланцюгів, основні відмінності між якими зображено на рис. 1.2.

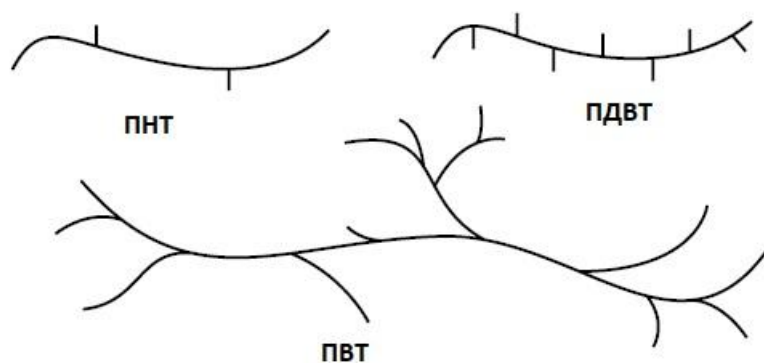


Рисунок 1.2 – Конфігурація ланцюгів молекул ПЕ [10]

Лінійні молекули характерні для поліетилену низького тиску (ПНТ), щільність якого знаходиться в межах $0,95-0,97 \text{ г/см}^3$, поліетилену високого тиску (ПВТ) зі щільністю $0,91-0,93 \text{ г/см}^3$ – розгалужені ланцюги, що забезпечують високу ударну міцність, міцність і пластичність і роблять його найкращим матеріалом для виготовлення пакувальних плівок [10].

Незважаючи на ряд переваг, ПЕ обмежений низькими значеннями модуля пружності, границі текучості та температурою плавлення. Таким чином, зміцнення ПЕ шляхом введення наночастинок розширює функціональні властивості матеріалу та спектр його застосування. Наприклад, внаслідок додавання до поліетилену нанотрубок галуазиту просоченого перманганатом калію (KMnO_4) об'ємною часткою 1 %, значно збільшує термін зберігання харчових продуктів [3, 12].

Велику роль як армуючий матеріал відіграють вуглецеві нанотрубки (ВНТ). Увагу до них привернув японський хімік Суміо Іідзіма (Sumio Iijima) у 1991 р.. Хоча про них повідомлялося і раніше та після повідомлення Іідзіми цікавість до ВНТ різко зросла [13–15]. ВНТ – це один із алотропів вуглецю, якими також є алмаз, графіт, графен, фулерен чи аморфний вуглець. Їхніми унікальними властивостями є високі значення модуля пружності, міцності на розтяг, гнучкості, коефіцієнтів електро- й теплопровідності [8, 13, 15]. Просторово-каркасна модель ВНТ та струкура і геометричні параметри решітки графенового листа зображені на рис. 1.3 та рис. 1.4 відповідно [16].

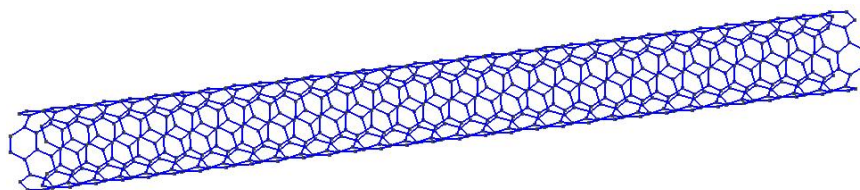


Рисунок 1.3 – Просторово-каркасна модель ВНТ [16]

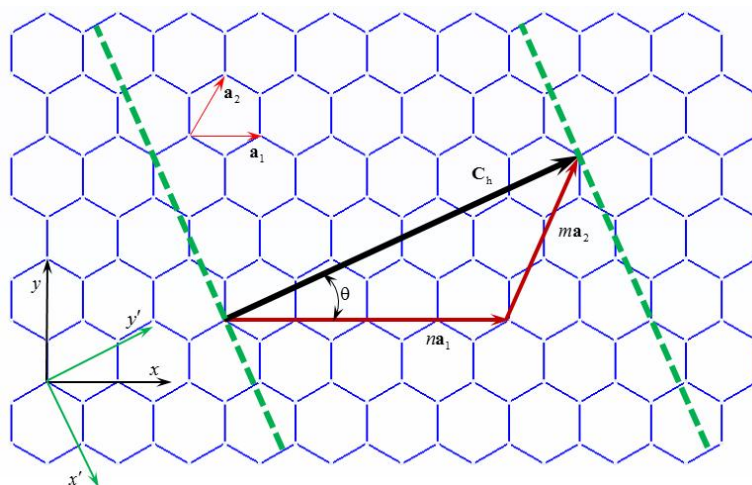


Рисунок 1.4 – Структура і геометричні параметри гексагональної решітки графенового листа [16]

Введення ВНТ в полімерну матрицю може покращити механічні, структурні та електронні властивості отриманого полімеру. Проте покращення властивостей не є гарантованим результатом, оскільки залежить від властивостей самої матриці, якості та кількості ВНТ, взаємодії між полімерною матрицею та ВНТ на яку впливає індекс хіральності (взаємне розташування атомів ВНТ), діаметр та довжина нанотрубок [15]. Можливості використання ВНТ також обмежені їх слабкою міжфазною взаємодією, що призводить до нерівномірної дисперсії ВНТ в матриці. Ефективним способом покращення зв'язку з матрицею та рівномірного розподілу в полімері є функціоналізація ВНТ. Функціоналізація ВНТ розширює можливості застосування нанотрубок у різних галузях, проте основні методи функціоналізації призводять до утворення великої кількості дефектів у структурі ВНТ і, як наслідок, значної зміни їхніх фізико-механічних властивостей [13, 15, 17].

1.2 Можливості молекулярно-динамічного моделювання для розробки полімерів

Сучасний розвиток науки і техніки потребує розробки нових полімерних та композиційних матеріалів з наперед заданими фізико-хімічними властивостями [18–20]. Армування полімерів ВНТ досліджуються як експериментально так і теоретично. 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 [21]. Експериментальні дослідження ускладнені тим, що розподіл ВНТ у полімерній матриці є доволі складним процесом через це все більш поширеним серед дослідників стає комп'ютерне моделювання, особливо для досліджень полімерних нанокомпозитів [8].

Комп'ютерне моделювання є альтернативою експериментальним методам дослідження полімерів. Можливості поєднання існуючої потужності комп'ютерів та класичних методів фізико-структурного аналізу дають можливість дослідити та краще зрозуміти поведінку складних фізичних систем на макро- та нанорозмірному рівні, а подальший аналіз отриманих результатів дають змогу створювати матеріали з прогнозованим складом і властивостями. Це значно спрощує процес розробки та дослідження нових матеріалів та сприяє розумінню динамічних процесів у матеріалах часто значно краще, ніж класичні експериментальні методи, в тому числі і у випадку дослідження фізико-механічних властивостей ПНКМ, особливо в той час, коли нанокомпозити займають значну частину ринку полімерних матеріалів.

При цьому розуміння впливу будови та поведінки молекулярних структур на формування ключових фізико-хімічних властивостей розроблюваних полімерів стає вирішальним у досягненні позитивного результату. Дослідження процесів та явищ у полімерних матеріалах на атомному рівні є джерелом важливої інформації про їх поведінку на макрорівні.

Один з альтернативних підходів 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 [21–32].

Для виконання МД моделювання розроблено значну кількість спеціалізованого програмного забезпечення (ПЗ) [22–32]. До комерційних програмних продуктів відносяться Materials Studio [22] і Schrödinger [23]. Вони надають користувачам найсучасніші інструменти для створення структур полімерів, але розроблені в їхньому середовищі молекулярні системи неможливо перенести в інші програмні продукти для МД моделювання.

Відомо, що дослідження фізико-хімічних властивостей полімерів за допомогою МД моделювання виконуються на базі врівноважених початкових конфігурацій полімерних ланцюгів, отримання яких є окремим складним завданням і зазвичай потребує значних обчислювальних і часових ресурсів [21]. Саме для одержання таких початкових конфігурацій шляхом оптимізації упаковки полімерних ланцюгів було розроблено програмне забезпечення PACKMOL [24].

З метою розширення можливостей користувачів для побудови складних полімерних структур було розроблено спеціальний веб-ресурс Polymer Builder CHARMM-GUI [21], який забезпечує узагальнений та автоматизований процес побудови врівноваженої полімерної системи і надає вхідні дані для симуляції атомістичної (всеатомної) структури для різних програм МД: CHARMM-GUI [25], LAMMPS [26], AMBER [27], GROMACS [28], NAMD [29], GENESIS [30], OpenMM [31], Desmond [32].

Для візуалізації результатів МД моделювання зазвичай використовуються в'ювери OVITO [33] та VMD [34].

Важливість методів МД для вирішення питань матеріалознавства представлено Томпсоном (Thompson) та ін. [26]. Автори [26] є головними розробниками LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator), потужного інструменту для молекулярного моделювання. Це

поширений відкритий код молекулярної динаміки, який був розроблений для паралельних розрахунків молекулярних моделей за допомогою Message Passing Interface (MPI). Це одна з основних можливостей LAMMPS, яка дає змогу прогнозувати властивості великих (до мільярдів молекул) фізичних систем або прогнозувати поведінку менших систем у широкому часовому діапазоні. Крім того, LAMMPS надає можливість адаптації вихідного коду для вирішення вузько направлених проблем або його використання як бібліотеки під час роботи з іншим програмним забезпеченням.

Використання LAMMPS для дослідження полімерів описано в роботі [35]. Лі (Li) та ін. використовували моделювання методами МД для визначення термомеханічної реакції термореактивного полімеру, що складається з епоксидної смоли та різних зшивних речовин. Великомасштабні моделі представлені різною кількістю мономерів епоксидної смоли (1024/1152) та молекул зшивного агенту (512/384). Загалом, кількість атомів у моделі становить 69 120/76 416 відповідно. Час моделювання еволюції такої системи протягом 6,0 нс становить 450 CPU-годин кластеру Хансена (Hansen) Університету Пердью (Purdue University) (чотири 12-ядерні процесори AMD Opteron 6176 [36]). Це привертає увагу до необхідності потужного обладнання для моделювання МД, проте результати атомістичного моделювання без додаткових параметрів демонструють їх доцільність за рахунок зменшення кількості експериментів і прискорення процесу розробки матеріалу.

Моделювання полімерних систем описано в дослідженні Субраманіана (Subramanian) [37], де представлено методологію моделювання крихкості нанокompозитів, важливих матеріалів на сучасному ринку. У роботі було розроблено алгоритм для поєднання низької температури та високої швидкості деформації у дослідженні енергії дисоціації зв'язку для кращого розуміння ініціації пошкодження. Результати експерименту, який тривав понад 100 год, свідчать як про ефективність МД моделювання, так і про необхідність потужної обчислювальної техніки, як було сказано раніше.

У дослідженні [38] використовується Material Studio, ще один інструмент моделювання методами МД. Дікшіт (Dikshit) та ін. у своїй роботі підкреслюють, що поведінка армувальних матеріалів повністю не вивчена, незважаючи на велику кількість експериментальних досліджень. Це свідчить про важливість аналітичних досліджень ефективних механічних властивостей нанокompозитів для розуміння властивостей армуючих матеріалів, наприклад ВНТ.

Моделювання МД використано для вивчення нековалентної взаємодії ВНТ та полімеру в роботі Летона (Leton) та ін. [39], в якій змодельовано систему обгорненого навколо ВНТ ланцюга полімеру (полістиролу, полідиметилоаміноетилметакрилат ілюструє процес функціоналізації ВНТ через нековалентне зв'язування ВНТ з полімером та залежність міцності зв'язку від кількості повторюваних одиниць мономеру, а не молекулярної маси полімеру. Моделювання системи полімер-ВНТ дає можливість відслідкувати деформацію ВНТ під дією зовнішніх сил, що значно спрощує дослідження властивостей нанокompозитів та вивчення їх поведінки.

1.3 Методологія МД

МД базується на II законі Ньютона (Newton) у вигляді [26]

$$\begin{cases} \mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2}; \\ \mathbf{F}_i = \frac{dE_{\text{total},i}}{d\mathbf{r}_i}, \end{cases} \quad i = \overline{1, N}, \quad (1.1)$$

де \mathbf{F}_i – сила, що діє на i -ту молекулу навколишніми молекулами та зовнішнім полем; m_i – маса i -ї молекули; $\mathbf{r}_i(x_i, y_i, z_i)$ – радіус-вектор положення центра маси i -ї молекули в молекулярній системі; t – час; $E_{\text{total},i}$ – повна потенційна енергія i -ї молекули; N – кількість молекул в молекулярній системі.

Диференціальний член другого порядку в (1.1) перетворюється на алгебраїчне рівняння за допомогою розкладання в ряд Тейлора (Taylor) в околі t :

$$\begin{cases} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \frac{1}{2!} \Delta t^2 \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} + \dots; \\ \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \frac{1}{2!} \Delta t^2 \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} + \dots, \end{cases} \quad (1.2)$$

де Δt – крок інтегрування за часом.

З (1.2) неважко отримати центрально-різницевий аналог вигляду

$$\frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - 2\mathbf{r}_i(t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{\Delta t^2} + O(\Delta t^2). \quad (1.3)$$

Положення в просторі i -ї молекули в момент часу $(t + \Delta t)$ визначається з використанням (1.1), (1.3) за формулою (схема Верле (Verlet))

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \mathbf{F}_i(t), \quad (1.4)$$

а швидкість переміщення i -ї молекули – за центрально-різницевим співвідношенням вигляду

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \quad (1.5)$$

Модифікацією схеми Верле є схема «velocity Verlet» (1.6) і (1.7), яка забезпечує підвищення швидкості, стабільності й точності моделювання порівняно з (1.4), (1.5):

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(t); \quad (1.6)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i} [\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t)]. \quad (1.7)$$

Подальшим вдосконаленням схеми Верле є метод стрибків (leapfrog method) (1.8) та (1.9), яка значно перевершує схему (1.6), (1.7), щодо стабільності та точності МД моделювання:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t + \Delta t/2); \quad (1.8)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}_i(t - \Delta t/2) + \frac{\Delta t}{m_i} \mathbf{F}_i(t). \quad (1.9)$$

Як наслідок, спрощений алгоритм МД для обчислення можливих траєкторій руху молекулярної системи на базі схеми «velocity Verlet» ґрунтується на наступних кроках:

- 1) Задання в момент часу $t = t_0$, $k = 0$ початкового положення $\mathbf{r}_i(t_0) = \mathbf{r}_{0i}, i = \overline{1, N}$ та швидкості руху молекул $\mathbf{v}_i(t_0) = \mathbf{v}_{0i}, i = \overline{1, N}$ молекулярної системи.
 - 2) Обчислення сил, що діють на молекули $\mathbf{F}_i(t_0), i = \overline{1, N}$ за другим рівнянням системи рівнянь (1.1).
 - 3) Приєднання граничних умов, контроль тиску й температури.
 - 4) Оцінка положення молекул на наступному часовому кроці $\mathbf{r}_i(t + \Delta t), i = \overline{1, N}$ за рівнянням (1.6).
 - 5) Оцінка швидкості молекул на наступному часовому $\mathbf{v}_i(t + \Delta t), i = \overline{1, N}$ за рівнянням (1.7).
 - 6) Продуктивні розрахунки фізичних величин та їх вивід.
 - 7) Перехід на новий часовий крок $t = t + \Delta t$, $k = k + 1$.
 - 8) Перевірка умови $k > M$. Якщо ні, то повторення процедури з кроку 2).
- Якщо так, то завершення МД моделювання.

1.4 Силові поля

Основним припущенням МД є наближення Борна-Оппенгеймера (Born–Oppenheimer) [26], що дає змогу описувати атомістичні/молекулярні системи як функцію її ядерних координат. Для цього використовують так звані силові поля.

Хімічні силові поля або міжатомні потенціали 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

врахуванням хімічних реакцій) та рівнем деталізації молекулярних систем моделей МД, до яких вони застосовуються, тощо.

За рівнем деталізації молекулярні системи поділяються на три моделі [40]: перша – модель явного атома (explicit atom (EA)), друга – об'єднаного атома (united atom (UA)) і третя – грубозерниста (coarse-grained (CG)). Модель EA найбільш повно відображає будову фізичної системи. Проте складність більшості досліджуваних молекулярних систем вимагає їхнього спрощення для розширення геометричних і часових масштабів моделювання та/або зменшення тривалості розрахунків. Модель UA полягає в об'єднанні атомів водню з пов'язаними з ними атомами інших хімічних елементів та їх відображенні в моделі як одна частинка з відповідним потенціалом взаємодії [41–44]. Таким чином вказані частинки представляють собою мономери, з'єднані через пружини, щоб утворити лінійний ланцюг. Модель CG ще більше розширює масштаби моделювання, групує кілька об'єднаних атомів, мономерів чи навіть ланцюг в одну намистину (bead) [21, 45]. Масштаби довжини намистини є однією з ключових характеристик молекулярної моделі і встановлюються згідно до цілей та завдань моделювання.

До найбільш застосовуваних для МД моделювання полімерів відносяться такі силові поля (потенціали) як Dreiding [25, 41–45], COMPASS [22, 46–50], PCFF [50–53], TraPPE [24, 51–54], CHARMM [21, 57], AIREBO [25, 58], ReaxFF [59–61].

Потенціал Dreiding – це загальне силове поле, яке використовується для прогнозування структур і динаміки органічних, біологічних і неорганічних молекул основної групи [25]. Будова силового поля Dreiding заснована загальних силових константах і геометричних параметрах, які не залежать від конкретних комбінацій атомів, залучених до зв'язку, кута або кручення [25], що дає можливість його застосування для опису взаємодії за участю атомів водню.

Повна потенційна енергія силового поля Dreiding [41–45] включає такі складові

$$E_{\text{total}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{dihedral}} + E_{\text{wdW}}, \quad (1.10)$$

де E_{bond} , E_{angle} , E_{dihedral} , E_{wdW} – потенційна енергія, що пов’язана з хімічним зв’язком, валентним кутом, двограним кутом і силами взаємодії ван дер Ваальса (van der Waals).

Функціональна форма перших трьох членів (1.10) має вигляд:

$$E_{\text{bond}} = \frac{1}{2} K_{\text{bond}} (r - r_0)^2; E_{\text{angle}} = \frac{1}{2} K_{\text{angle}} (\theta - \theta_0)^2; E_{\text{dihedral}} = \sum_{i=0}^4 K_i (\cos \varphi)^i, \quad (1.11)$$

де K_{bond} , K_{angle} і $K_i, i = \overline{0,4}$ – константи жорсткості валентного зв’язку, згинання валентного кута та кручення двогранного кута, відповідно; r , r_0 – поточна і рівноважна довжина валентного зв’язку, відповідно; θ , θ_0 – поточне і рівноважне значення кута зв’язку, відповідно; φ – двограний кут.

Енергія незв’язаної взаємодії ван дер Ваальса описується потенціалом Леннарда-Джонса (Lennard-Jones (LJ))

$$E_{\text{wdW}} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], r \leq r_{\text{cut}}, \quad (1.12)$$

де ε – глибина потенційної ями LJ; σ – відстань, на якій енергія взаємодії стає рівною нулю (діаметр LJ); r – відстань між двома частинками; r_{cut} – гранична відстань взаємодії сили ван дер Ваальса, більше якої ця взаємодія не враховується.

Силове поле COMPASS (Condensed-Phase Optimized Molecular Potential for Atomistic Simulation Studies) є оптимізованим молекулярним потенціалом конденсованої фази для досліджень атомістичного моделювання [49]. Це перше *ab initio* силове поле, яке дає змогу точно передбачати властивості газової і конденсованої фаз для широкого діапазону молекул й полімерів.

Повна потенційна енергія силового поля COMPASS [49, 50] включає такі складові

$$E_{\text{total}} = E_{\text{valence}} + E_{\text{cross-term}} + E_{\text{non-bond}}, \quad (1.13)$$

де E_{valence} , $E_{\text{cross-term}}$, $E_{\text{non-bond}}$ – потенційна енергія валентних зв’язків, перехресної і незв’язаної взаємодії, відповідно.

Функціональна форма потенційної енергії валентних зв’язків COMPASS E_{valence} складається з чотирьох компонентів:

– енергії розтягування валентного зв'язку

$$E_{\text{bond}} = \sum_b \left[K_2 (b - b_0)^2 + K_3 (b - b_0)^3 + K_4 (b - b_0)^4 \right]; \quad (1.14)$$

– енергії вигину валентного кута

$$E_{\text{angle}} = \sum_b \left[H_2 (\theta - \theta_0)^2 + H_3 (\theta - \theta_0)^3 + H_4 (\theta - \theta_0)^4 \right]; \quad (1.15)$$

– енергії повороту полімерного ланцюга на кут кручення

$$E_{\text{torsion}} = \sum_{\Theta} \left\{ V_1 [1 - \cos(\Theta - \Theta_1^0)] + V_2 [1 - \cos(2\Theta - \Theta_2^0)] + \right. \\ \left. + V_3 [1 - \cos(3\Theta - \Theta_3^0)] \right\}; \quad (1.16)$$

– енергії взаємодії Wilson поза площиною

$$E_{\text{oop}} = \sum_{\chi} K_{\chi} \chi^2, \quad (1.17)$$

де b – довжина валентного зв'язку, відповідно; Θ – кут двогранного кручення; χ – кут поза площиною; $K_i (i = \overline{2,4})$, b_0 , $H_i (i = \overline{2,4})$, θ_0 , $V_i (i = \overline{1,3})$, $\Theta_i^0 (i = \overline{1,3})$ – коефіцієнти, що підібрано на підставі розрахунків квантової механіки.

Перехресна потенційна енергія взаємодії включає такі складові [49, 50, 51]

$$E_{\text{cross-term}} = E_{\text{bond-bond}} + E_{\text{angle-angle}} + E_{\text{bond-angle}} + E_{\text{middle-bond-torsion}} + \\ + E_{\text{end-bond-torsion}} + E_{\text{angle-torsion}} + E_{\text{angle-angle-torsion}} \quad (1.18)$$

де $E_{\text{bond-bond}}$ – енергія перехресних взаємодій включали динамічні варіації між взаємодіями розтягування зв'язків між двома зв'язками; $E_{\text{angle-angle}}$ – енергія взаємодії між зв'язками між двома валентними кутами, пов'язаними із спільним вершинним атомом; $E_{\text{bond-angle}}$ – енергія взаємодії між кутом двох зв'язків і одним із його зв'язків; $E_{\text{middle-bond-torsion}}$ – енергія взаємодії розтягування-кручення між двограним кутом і одним із його середніх зв'язків; $E_{\text{end-bond-torsion}}$ – енергія взаємодії розтягування-кручення між двограним кутом і одним із його кінцевих зв'язків; $E_{\text{angle-torsion}}$ – енергія взаємодії згину-кручення між двограним кутом і одним із його валентних кутів; $E_{\text{angle-angle-torsion}}$ – енергія взаємодії згину-кручення між двограним кутом і двома його валентними кутами.

Функціональні залежності складових потенційної енергії рівняння (1.18) наведено в [49, 50, 51].

Члени потенційної енергії незв'язаної взаємодії включають електростатичну силу Кулона (Coulomb) E_{Coulomb} і силу ван дер Ваальса E_{vdW}

$$E_{\text{non-bond}} = E_{\text{Coulomb}} + E_{\text{vdW}}, \quad (1.19)$$

де $E_{\text{Coulomb}} = \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}}$; $E_{\text{vdW}} = \sum_{i>j} \left[\left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^9} \right) - \left(\frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right) \right]$; q – заряд атома; ϵ – діелектрична проникність; r_{ij} – відстані зв'язку між i -м та j -м атомами; A_{ij} , B_{ij} – коефіцієнти, що підібрано на підставі розрахунків квантової механіки.

PCFF (Polymer Consistent Force Field) відноситься до сімейства силових полів *ab initio* другого покоління [27] (CFF91, PCFF, CFF і COMPASS), які є параметризовані відносно широкого діапазону експериментальних спостережень для органічних сполук, що містять H, C, N, O, S, P, атоми та іони галогенів, катіони лужних металів й кілька біохімічно важливих катіонів двовалентних металів.

Повна потенційна енергія силового поля PCFF [52] включає такі складові

$$E_{\text{pot}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{dihedral}} + E_{\text{non-bonded}}, \quad (1.20)$$

де E_{bond} , E_{angle} , E_{dihedral} – відносяться до зв'язаної взаємодії, а $E_{\text{non-bonded}}$ – до незв'язаної.

Потенційна енергія взаємодії ковалентного зв'язку типу bond-bond визначається як [52]

$$E_{\text{bond}} = C_2(r - r_0)^2 + C_3(r - r_0)^2 + C_4(r - r_0)^2. \quad (1.21)$$

Потенційна енергія кутової взаємодії між зв'язаними атомами визначається співвідношенням [52]

$$E_{\text{angle}} = D_2(\theta - \theta_0)^2 + D_3(\theta - \theta_0)^2 + D_4(\theta - \theta_0)^2 + F(r_{ij} - r_1)(r_{jk} - r_2) + [G_1(r_{ij} - r_1) + G_2(r_{jk} - r_2)](\theta - \theta_0). \quad (1.22)$$

Потенційна енергія двогранної взаємодії між зв'язаними атомами визначається як [52]

$$\begin{aligned}
E_{\text{dihedral}} = & \sum_{n=1}^3 E_n [1 - \cos(n\phi - \phi_n)] + (r_{ij} - r_1) \sum_{n=1}^3 H_n \cos(n\phi) + (r_{kl} - r_3) \sum_{n=1}^3 I_n \cos(n\phi) + \\
& + (\theta_{ijk} - \theta_1) \sum_{n=1}^3 J_n \cos(n\phi) + (\theta_{jkl} - \theta_2) \sum_{n=1}^3 K_n \cos(n\phi) + \\
& + (r_{jk} - r_2) \sum_{n=1}^3 L_n \cos(n\phi) + F'(\theta_{ijk} - \theta_1)(\theta_{jkl} - \theta_2) \cos \phi + G'(r_{ij} - r_1)(r_{kl} - r_3)
\end{aligned} \quad (1.23)$$

де r_{ij} – відстані зв'язку між i -м та j -м атомами; θ_{jkl} – кут між трьома зв'язаними атомами; $\phi_i, i = \overline{1,3}$ – двогранні кути; $C_i, D_i, i = \overline{2,4}$, $G_i, i = \overline{1,2}$, $E_n, H_n, I_n, J_n, K_n, L_n, n = \overline{1,3}$, F, F', G' – підігнані параметрами силового поля PCFF.

Незв'язані взаємодії між атомами силового поля PCFF (1.20) включають сили ван дер Ваальса у вигляді потенціалу LJ (1.12).

Силове поле TraPPE (Transferable Potentials for Phase Equilibria) – це набір функціональних форм і параметрів взаємодії для моделювання складних хімічних систем за допомогою методів моделювання МД [58]. Для органічних молекул існує чотири основні версії силових полів: TraPPE-CG (крупнозернистий), TraPPE-UA (об'єднаний атом), TraPPE-EH (явний водень), TraPPE-pol (поляризаційний). Крім того, також існують TraPPE-SM (мала молекула) і TraPPE-zeo (цеоліти), що охоплюють CO_2 , N_2 , O_2 , NH_3 , цеоліти тощо.

Силове поле TraPPE забезпечує високу точність у прогнозуванні теплофізичних властивостей і застосовується для різних сполук та різних параметрів стану, використовується для моделювання промислових процесів [56].

У моделі TraPPE-UA – об'єданого атома група CH_x розглядається як одна частинка взаємодії або псевдоатом, розташований у центрі вуглецю.

Основна функціональна форма силового поля TraPPE (потенційна енергія) для версії з об'єднаним атомом включає ван дер Ваальса і електростатичну Кулона сили взаємодії, а також кутову та двогранну взаємодії і має вигляд [56]

$$\begin{aligned}
U(r^N) = & \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{i=j+1}^N \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\} + \\
& + \sum_{\text{angles}} \frac{k_\theta (\theta - \theta_0)^2}{2} + U_{\text{torsion}}(\phi)
\end{aligned} \quad (1.24)$$

де $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}$ – глибина ями LJ; $\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})$ – діаметр LJ; r_{ij} – відстань між частинками i і j ; q_i, q_j – часткові заряди частинок i і j ; ε_0 – електрична стала (діелектрична проникність вільного простору); θ, θ_0 – поточний і рівноважний кути зв'язку; k_θ – силова константа згину; $U_{\text{torsion}}(\phi) = c_0 + \sum_{i=1}^6 [c_i \cos(i\phi)]$ – торсійний потенціал; $c_i, i = \overline{0,6}$ – силові константи кручення (двогранної взаємодії); ϕ – двогранний кут.

На відміну від LJ, в (1.24) використовуються стандартні правила комбінування Лоренца-Берзелота (Lorentz-Bethelot) [56].

У силовому полі TraPPE зазвичай використовується фіксована довжина зв'язку, тому складова, пов'язана з розтягненням зв'язку, не входить в потенціал. Однак при цьому молекула все ще лишається напівгнучкою завдяки наявності ступенів свободи згину та кручення (1.24).

CHARMM General Force Field (CGenFF) – це органічне силове поле, явно спрямоване на імітацію молекул, схожих на ліки, у біологічному середовищі, представленому адитивними біомолекулярними силовими полями CHARMM (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics) [25].

Форма функції потенційної енергії CHARMM, яка використовується для обчислення внутрішньо-молекулярної енергії зв'язаної і незв'язаної взаємодії наведена в рівняннях (1.25) і (1.26), відповідно [57]:

$$E_{\text{internal,bonded}} = \sum_{\text{bonds}} K_b (b - b_0)^2 + \sum_{\text{bonds}} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{dihedralss}} K_\phi [1 + \cos(n\phi - \delta)] + \sum_{\text{improper dihedralss}} K_\phi (\phi - \phi_0)^2 + \sum_{\text{Urey-Bradley}} K_{UB} (r_{1,3} - r_{1,3;0})^2; \quad (1.25)$$

$$E_{\text{external,nonbonded}} = \sum_{\text{nonbonded}} \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} + \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{R_{\text{min},ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{\text{min},ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1.26)$$

де $b, b_0, \theta, \theta_0, \phi, \phi_0, r_{1,3}, r_{1,3;0}$ – поточні і рівноважні значення валентних зв'язків, кутів, двогранних кутів, неправильних двогранних кутів і 1,3-члена Юрі-Бредлі (Urey-Bradley), відповідно; r_i, δ – двогранна кратність і фаза, відповідно; $K_b, K_\theta, K_\phi,$

K_ϕ , K_{UB} – відповідні силові константи; q_i , q_j – часткові заряди атомів i та j , відповідно; ϵ_0 – електрична стала; r_{ij} – відстань між атомами i і j ; $R_{\min, ij}$ – радіус LJ.

Силове поле AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order) базується на потенціалі міжмолекулярного реактивного емпіричного зв'язку (REBO другого покоління 2002 р.) для системи атомів вуглецю та/або водню [26]. Наразі розроблено потенціал AIREBO-M, який еквівалентний AIREBO, але в ньому потенціал LJ замінено потенціалом Морзе (Morse), який побудовано на параметризованих високоякісних розрахунках квантової хімії. Це дає можливість силовому полю AIREBO-M зберігати точність при значно вищому тиску, ніж AIREBO (до 40 ГПа для поліетилену) [26].

Функціональна форма потенціалу AIREBO включає три складові [26]

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[E_{ij}^{\text{REBO}} + E_{ij}^{\text{LJ}} + \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} E_{kijl}^{\text{TORSION}} \right]. \quad (1.27)$$

Складова E_{ij}^{LJ} у (1.27) описує більш дальні взаємодії ($2 < r < r_{\text{cut}}$) і базується на формі стандартного потенціалу LJ. На інтервалі ($r < 2 \text{ \AA}$) у (1.27) використовується компонента E_{ij}^{REBO} для опису взаємодії на малих відстанях C-C, C-H та H-H. Складова $E_{kijl}^{\text{TORSION}}$ є явним потенціалом чотирьох тіл, який описує різні варіанти двогранного кута у вуглеводневих конфігураціях.

У силовому полі AIREBO так само як у TraPPE-UA не враховується складова, що пов'язана з розтягненням зв'язку.

Силове поле ReaxFF (Reactive Force-Field) є повністю реактивним гібридом між потенціалами порядку зв'язку та хімічними силовими полями [59–61]. Це перший реакційноздатний потенціал, що включає динамічне утворення зв'язків та поляризаційні ефекти. У потенціалі ReaxFF враховуються такі вклади в енергію міжатомної взаємодії як [61]: двох-, трьох- і чотиричасткові потенціали, що описують ковалентні зв'язки і залежать від обчислюваних за емпіричними формулами порядків зв'язків; член, що враховує валентність атомів; електричний та дисперсійний вклади.

Це дає можливість за допомогою ReaxFF точно моделювати як ковалентні, так і електростатичні взаємодії для різноманітних матеріалів. Енергетичний внесок у потенціал ReaxFF можна узагальнити таким чином [61]

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{over}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{wdW}} + E_{\text{Coulomb}} + E_{\text{Specific}}, \quad (1.28)$$

де E_{bond} – неперервна функція міжатомної відстані для опису енергії, пов’язаної з утворенням зв’язків між атомами; E_{over} – енергетичний штраф, що запобігає надмірній координації атомів, який базується на правилах атомної валентності (наприклад, жорсткий енергетичний штраф застосовується, якщо атом вуглецю утворює більше чотирьох зв’язків); E_{angle} , E_{tors} – енергія, що пов’язана з деформацією валентного й торсійного кутів; E_{wdW} , E_{Coulomb} – електростатичні та дисперсійні енергетичні внески, розраховані між усіма атомами, незалежно від зв’язності та порядку зв’язків; E_{Specific} – представляє специфічні для системи складові, які зазвичай не включаються в разі відсутності потреби для опису властивостей системи, характерних для неї, наприклад, неподіленої пари, кон’югації, зв’язування водню та корекції C_2 [61].

До недоліків застосування потенціалу ReaxFF можна віднести значні вимоги до обчислювальних ресурсів порівняно з іншими потенціалами.

1.5 Побудова полімерних структур. Створення врівноважених полімерних систем

Процедура побудови початкових полімерних структур порівняно з більшістю неорганічних кристалічних утворень є складним завданням, оскільки у підсумку потребує явного завдання координат атомів, зв’язків, кутів і дігедралів, а також задання коефіцієнтів попарної взаємодії відповідно до обраного силового поля тощо. У разі використання спеціалізованого ПЗ [21–25] вказана процедура може спрощуватися до вибору/завдання типу мономеру, довжини ланцюга полімеру та їх кількості, закриття кінців полімерних ланцюгів [21]. Розглянемо деякі найбільш характерні приклади побудови початкових полімерних систем.

У статті Декерса (Deckers) та ін. [46] для побудови модельних систем поліпропілену (polypropylene (ПП)) використано модуль «Amorphous Cell» Materials Studio [22] і силове поле COMPASS III. Спочатку створювалася тривимірна комірка з періодичними граничними умовами для усунення кінцевих ефектів, а далі в цю коробку додавалися полімерні ланцюги сегмент за сегментом, при цьому кожен новий сегмент враховує взаємодію з раніше розміщеними атомами. Кожна тривимірна комірка включала чотири ізотактичних РР ланцюги по 50 мономерів кожний.

У праці Ванга (Wang) та ін. [47] нанокомпозитна модельна система з періодичними граничними умовами також була розроблена за допомогою Materials Studio [22] з використанням модулів «Amorphous Cell» і «Forcite» та силового поля COMPASS II. Першим кроком було 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 був розміщений у центрі комірки. Зрештою, поліізопренові молекулярні ланцюги поступово і випадковим чином заповнювали решітку, згідно з правилами Монте Карло (Monte Carlo), доки щільність решітки не досягла теоретичного значення $0,92 \text{ г/см}^3$.

Стаття Янга (Yang) [52] присвячена дослідженню нанокомпозитних систем, у яких за матрицю обрано аморфний поліетилентерефталат (polyethylene terephthalate (ПЕТ)), а як армуючі наповнювачі використано одностінні ВНТ (ОВНТ) з хіральністю (23,0) і багатостінні ВНТ, що складаються з трьох ОВНТ з хіральністю (23,0), (14,0) і (5,0). Для побудови нанокомпозитних модельних систем також використано ПЗ Materials Studio [22] і силове поле PCFF. Для забезпечення умов щеплення до ПЕТ-матриці кожна нанотрубка була функціоналізована за допомогою етилових функціональних груп. Ковалентне щеплення нанотрубок виконано шляхом з'єднання 0, 20 або 40 атомів вуглецю з ПЕТ-матрицею. Кожна нанотрубка була змодельована з періодичними

граничними умовами вздовж поздовжнього її напрямку. Перед вбудовуванням у ПЕТ-матрицю нанотрубок виконувалася мінімізація їхньої потенційної енергії методом спряженого градієнта. Будова елементарної комірки ПЕТ-матриці включала 16 ланцюгів з 30 мономерами етилентерефталату кожний і періодичні граничні умови. Структура елементарної комірки ПЕТ також підлягала мінімізації повної потенційної енергії. Після чого ОВНТ та багатостінні ВНТ з різною кількістю поверхневих етилових функціональних груп були вбудовані в ПЕТ-матрицю для одержання трансверсально-ізотропних нанокompозитних структур елементарних комірок. Поздовжній напрямок вбудованих нанотрубок було орієнтовано по осі x декартової системи координат для нанокompозитів і нанотрубок.

У праці Сінгха і Кумара (Singh & Kumar) [53] для атомістичного моделювання нанокompозиту теж використано ПЗ Materials Studio [22] і силове поле PCFF. За армуючий наповнювач обрано два типи ВНТ – «крісло» («armchair») і «зигзаг» («zigzag»), а як полімерну матрицю – аморфний ПЕ.

У праці Занга (Zhang) та ін. [45] створено початкову систему ПЕ із застосуванням алгоритму випадкового розподілу Монте Карло, який дає змогу кожному мономеру розміщуватись на кожній стороні гранецентрованої кубічної решітки з постійною решітки $1,53 \text{ \AA}$. Побудована структура ПЕ містить 10 ланцюгів, кожен з яких включає 1000 мономерів. Положення першого атома в решітці обирається випадковим чином, а наступні атоми розміщуються на основі ймовірнісного покрокового способу відповідно до довжини зв'язку та незайнятих місць у комірці.

У статі Ву-Бак (Vu-Bac) та ін. [41] початкову полімерну структуру ПЕ було створено аналогічно процедурі, описаної в [45].

У праці Бао (Bao) та ін. [42] використано другий рівень деталізації молекулярної системи для отримання початкової ПЕ системи у гранецентрованій кубічній комірці з 10 молекулярними ланцюгами довжиною по 1000 частинок з періодичними граничними умовами для усунення кінцевих ефектів. Відповідно до методу UA кожна метиленова (CH_2) або метильна (CH_3) група розглядається як

одна частинка, що може заощадити дві третини обчислювального часу порівняно з моделлю явного атома ЕА. При цьому, щоб уникнути збою системи ПЕ під час моделювання через високе внутрішнє напруження, початкову щільність було встановлено приблизно на рівні $0,5 \text{ г/см}^3$, що набагато нижче реалістичної щільності ПЕ. Реалістична щільність ПЕ встановлюється у подальших розрахунках під час врівноваження початкової системи. Розмір початкової кубічної комірки відповідно до початкової щільності становив приблизно $80,06 \times 80,06 \times 80,06 \text{ Å}^3$.

У праці Яшіро (Yashiro) та ін. [62] описано процес створення наноскопічного зразка ПЕ для виконання досліджень кривої напруження-деформація під час одновісного розтягу, розмірами: паралельна частина довжиною 50 нм, квадратний поперечний переріз $26 \times 26 \text{ нм}$, зони патрона товщиною 5 нм у верхній і нижній частині зразка. Для заповнення об'єму зразка застосовано алгоритм Монте Карло, рівень деталізації молекулярної системи UA та додаткові обмеження для отримання довгих ланцюгів з понад 500 метиленових груп. У результаті отримано щільність зразка ПЕ, що відповідає масовій щільності ПВТ – $0,87 \text{ г/см}^3$. Початкова структура включає 3542 випадкових ланцюжків, 500–1500 частинок на ланцюг і загальну кількість 1 984 434 частинок. Дуже короткі ланцюги, які зазвичай спостерігаються в реальних полімерних матеріалах, усуваються, оскільки це дослідження зосереджується на поведінці довгих, масивних молекулярних ланцюгів. Також відсутні ланцюги, що з'єднують верхній і нижній патрони, тому ланцюги в області патрона мають свої кінці в корпусі або на поверхні.

У праці Сінгха і Кумара (Singh & Kumar) [51] наведено опис процедури створення атомістичної структури нанокомпозиту ВНТ-ПЕ. Спочатку було створено єдиний ланцюг молекули ПЕ, що складається зі 100 мономерів ($-\text{CH}_2-$) і первинні та функціоналізовані ВНТ (хіральне крісло (5, 5) і зигзаг (9, 0)), що мають однаковий діаметр та використовуються як зміцнюючий наповнювач нанокомпозиту. Функціоналізовані ВНТ створюються за допомогою 1 %, 3 % і 5 % функціональності, отриманої випадковим приєднанням відповідно 5, 13 і 22

молекул групи карбонової кислоти до поверхні ВНТ. Далі для побудови атомістичної моделі нанокомпозиту ВНТ-ПЕ спочатку ВНТ розміщують у центрі елементарної комірки, а ланцюги PE_{100} випадковим чином упаковують навколо ВНТ для досягнення цільової щільності $1,0 \text{ г/см}^3$.

У статі Романоса (Romanos) та ін. [54] за допомогою аморфного наповнювача створено молекулярні системи двох вільних монодисперсних лінійних ПЕ плівок. Для моделювання ланцюгів ПЕ як послідовностей кульок CH_2 використано представлення модель UA та силове поле TraPPE. Кожна плівка складалася з 2000 об'єднаних атомів. Плівка з низькою молекулярною масою містила 10 ланцюгів з 200 об'єднаними атомами на ланцюг, а плівка з високою молекулярною масою містила 5 ланцюгів з 400 об'єднаними атомами на ланцюг. У поперечних напрямках використовувалися періодичні граничні умови. Поперечний переріз плівок у цих напрямках становив $3,66 \times 3,66 \text{ нм}$, що призвело до товщини $7,32 \text{ нм}$ після об'єднання плівок.

Узагальнений та автоматизований процес побудови полімерної системи у веб-ресурсі CHARMM-GUI Polymer Builder описано у праці Чої (Choi) та ін. [21]. Наразі Polymer Builder [21, 25] надає можливість використання понад 60 різних мономерних структур та їхніх хімічних модифікацій, дає можливість створення двох рівнів деталізації молекулярної системи: явного атома ЕА і грубозернистої моделі CG. Polymer Builder використовує графічний інтерфейс користувача (graphical user interface (GUI)), що дозволяє користувачам легко перевіряти та проектувати полімерні послідовності з різними комбінаціями мономерних структур, вказуючи кількість повторів кожного мономера.

Після побудови ланцюги будь-якого полімеру нерівномірно займають простір у комірці 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 передуює продуктивному МД моделюванню та може включати такі складові: мінімізацію повної потенційної енергії системи, виконання канонічного

NVT та ізотермо-ізобаричного NPT ансамблів врівноваження, а також за потреби відпал з використанням ансамблю NPT. Розглянемо деякі з них більш детально.

Для врівноваження молекулярних структур також як і для побудови використовуються різні програмні продукти з різними варіантами релаксації систем, до яких, наприклад відносяться: вільно відкриті програмні коди LAMMPS [26], і GROMACS [28], комерційне програмне забезпечення Materials Studio [23] тощо.

У праці Декерса (Deckers) та ін. [46] використано вільно відкритий паралельний програмний код LAMMPS [26] для врівноваження молекулярної системи ПЕ з використанням силового поля Dreiding. Спочатку атомам системи було присвоєно початкові швидкості шляхом випадкового вибору за нормального закону розподілу за температури 55 К. Далі атомістична система була піддана ізобарно-ізотермічному (NPT) ансамблю за температури 55 К й тиску 2 бар протягом 30 пс. Потім систему нагрівали до 550 К у канонічному ізохорно-ізотермічному (NVT) ансамблі і далі врівноважували за температури 550 К й тиску 1 бар протягом 550 пс, використовуючи NPT ансамбль. Після цього систему повільно охолоджували від 550 К до потрібної температури моделювання (300 К) протягом 5000 пс під ансамблем NPT, щоб зняти внутрішні напруження. Швидкості охолодження були скориговані для створення початкових ПЕ систем зі щільністю 0,923, 0,924, 0,925 та 0,926 г/см³, відповідно. Нарешті, ПЕ система була врівноважена за допомогою NPT ансамблю протягом 500 пс за потрібної температури.

Для врівноваження системи ПЕ в статті Ву-Бак (Vu-Bac) та ін. [41] також використовується код LAMMPS [26] шляхом виконання таких чотирьох кроків: на першому – структура ПЕ врівноважується за $T=500$ К протягом 10^5 часових кроків ($\Delta t = 1$ фс) за допомогою термостата Носе-Гувера (Nosé-Hoover) (NVT); на другому – до структури ПЕ застосовується баростат Носе-Гувера (NPT) за температури 500 К й тиску 1 атм протягом 5×10^5 кроків за часом ($\Delta t = 1$ фс); на третьому – структура ПЕ охолоджується до потрібної температури зі швидкістю охолодження 0,4 К/пс з виконанням 5×10^5 кроків за часом ($\Delta t = 1$ фс).

За даними праці Бао (Бао) та ін. [42] початкова система ПЕ спочатку була врівноважена для досягнення найнижчого енергетичного стану з використанням коду LAMMPS [26]. Канонічний ансамбль NVT застосовувався для врівноваження системи протягом 10 пс за температури 500 К. Потім систему піддали ізобарно-ізотермічному NPT ансамблю за температури 500 К й тиску 1 бар протягом 250 пс. Для регулювання тиску використовувався баростат Берендсена (Berendsen) з ізотропним зв'язком тиску. Після цього систему повільно охолоджували від 500 К до температур (1 К, 100 К і 250 К, відповідно) зі швидкістю охолодження 1 К/пс, щоб зняти внутрішні напруження під ансамблем NPT. Систему остаточно врівноважували за потрібних температур протягом приблизно 250 пс, використовуючи ансамбль NPT, доки точність конвергенції потенційної енергії та щільності системи не досягала наперед заданих значень.

Процедура врівноваження елементарної комірки нанокompозиту ПЕ-ВНТ в статті Сінгха і Кумара (Singh & Kumar) [53] також виконана з використанням паралельного коду МД-LAMMPS [26] із застосуванням силового поля PCFF. При цьому періодичні граничні умови зберігалися вздовж напрямків осей x і y , тоді як неперіодичні граничні умови застосовувалися в напрямку z (тобто збігалися з віссю ВНТ). Спочатку потенційна енергія нанокompозиту ПЕ-ВНТ 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 63×63 Å до цільових – 50×50 Å. На кожному кроці процедури врівноваження атомів ВНТ у нанокompозиті ПЕ-ВНТ знаходилися в замороженому стані, тоді як атоми ланцюгів ПЕ переміщувалися всередину цільової елементарної комірки. Після цього нанокompозит ПЕ-ВНТ відпалювався до температури 600 К за 50 пс, а потім охолоджувався до температури 1 К за 200 пс за допомогою термостата Носе-Гувера у канонічному ансамблі NVT. Нарешті, баростат Берендсена (ансамбль NPT) використовується для врівноваження нанокompозиту ПЕ-ВНТ за температури 1 К й тиску 1 атм в напрямках осей x та y протягом 100 пс, і атоми ВНТ звільнялися від будь-яких обмежень, щоб об'єм та потенційна енергія нанокompозиту ПЕ-ВНТ були стабільними та врівноваженими.

Остаточна врівноважена щільність полімерної матриці становила $0,90 \text{ г/см}^3$, що відповідає експериментальним даним ($0,85\text{--}0,95$) г/см^3 . Подібна процедура повторювалася для створення врівноважених структур нанокompозиту за температур загартування: 100, 200, 300 і 400 K.

У дослідженнях праці Аджорі (Ajori) та ін. [58] використано код LAMMPS [26] для врівноваження атомістичних систем ВНТ/ПЕ з ковалентно приєднаними функціональними групами. Для обчислення атомних взаємодій між усіма атомами С і Н застосовується силове поле AIREBO. Врівноваження (релаксація) досліджуваних атомістичних систем виконано за фіксованої температури 300 K протягом 100 пс з кроком інтегрування за часом 0,1 фс за допомогою алгоритму термостата Носе-Гувера та ансамблю NVT (постійна кількість молекул, постійний об'єм і постійна температура). Цей процес, як вказано в [58], призводить до врівноваженої структури з мінімальним станом енергії.

У статті Декерса (Deckers) та ін. [46] процедура врівноваження структури ПП виконується у програмному середовищі Materials Studio [22] з використанням модуля «Forcite Plus» і силового поля COMPASS III. Спочатку структури ПП піддаються врівноваженню протягом 100 пс в ансамблі NVT за різних температур. Потім комірки ПП 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. Кожен цикл складається з трьох стадій нагрівання та охолодження на інтервалі температур понад $\Delta T = 50 \text{ K}$, кожна з яких має тривалість 100 фс.

Процедуру врівноваження структур чистого поліізопрену (polyisoprene (NR)) та нанокompозиту поліізопрен-графен (polyisoprene/graphene nanosheet (GNS/NR)) у праці Махбуба та Іслама (Mahboob & Islam) [48] також виконано у програмному середовищі Materials Studio [22], але з силовим полем COMPASS II. Спочатку була проведена процедура мінімізації потенційної енергії побудованих структур методом спряженого градієнта (conjugate gradient method). При цьому точність конвергенції енергії становила середньоквадратичного значення $0,00001 \text{ ккал/моль}$, а точність конвергенції сили – $0,0001 \text{ ккал/моль/Å}$. Щоб

підвищити точність результатів моделювання, моделі були додатково врівноважені шляхом виконання п'яти циклів моделювання відпалу в діапазоні температур від 150 К до 350 К. Дві системи були піддані канонічному ансамблю NVT протягом 50 пс за різних цільових температур. Після моделювання кількох циклів відпалу за високих і низьких температурах дві структури молекулярних систем були додатково розслаблені, а їхні конфігурації приведені до стабільного стану з мінімальною локальною енергією. Нарешті, дві системи були піддані ізобарно-ізотермічному ансамблю NPT за температури 298 К й тиску 101 КПа за кроку інтегрування за часом 1 фс. Остаточні щільності моделей чистого NR і композиту GNS/NR становили $0,897 \text{ г/см}^3$ і $0,959 \text{ г/см}^3$ відповідно, що узгоджується з експериментом.

У статті Романоса (Romanos) та ін. [54] для врівноваження молекулярної структури двошарової плівки ПП використано вільно відкритий програмний код GROMACS [28]. Після об'єднання двох плівок ПП була проведена мінімізація їх 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.

Характерні результати побудови врівноважених атомістичних систем наведено на рис. 1.5, 1.6.

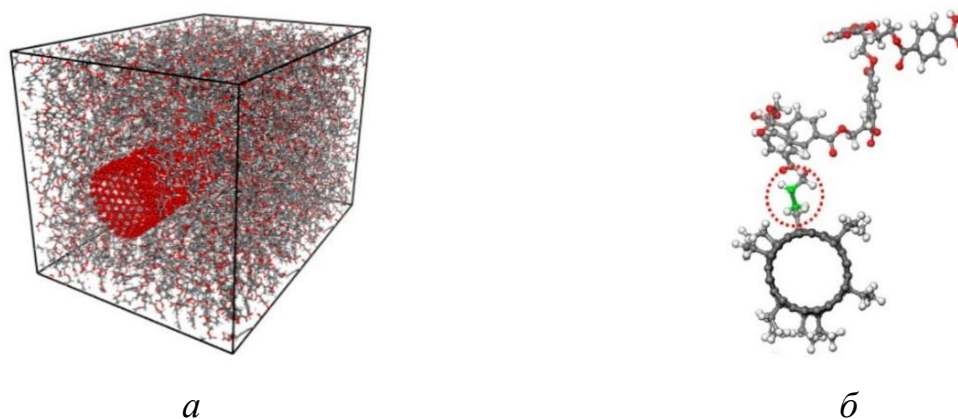


Рисунок 1.5 – Молекулярні моделі (*a*) прищепленого нанокompозиту ОБНТ/ПЕТ та (*б*) ковалентного щеплення між ОБНТ і ПЕТ [52]

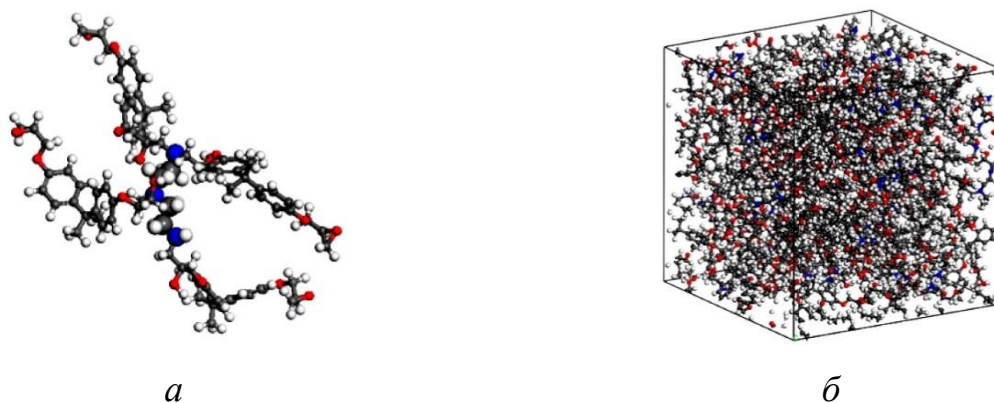


Рисунок 1.6 – Типовий зшитий епоксидний ланцюг (*a*) і аморфна комірка (*б*), що складається з 30 епоксидних ланцюгів [64]

У праці Ванга (Wang) та ін. [63] для побудови і врівноваження полімерної структури олігомеру ПЕТ використано програмний код авторської розробки та модель потенціалу анізотропного об'єднаного атома. Усі атоми молекули олігомеру ПЕТ представлено явно, за винятком водню, який зв'язано з вуглецем.

Таким чином, алгоритми побудови і врівноваження полімерних структур можуть значно відрізнятися між собою.

1.6 Результати молекулярно динамічного моделювання

Розглянемо результати МД моделювання полімерів та композитів на їх 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 (Poisson)), реологічні (пружність, пластичність, міцність, в'язкість, повзучість, релаксація напружень), трибологічні (коефіцієнт тертя і швидкість стирання). Однак, такий поділ фізичних властивостей матеріалів не є єдино можливим. Наприклад, у праці Бехруза і Шокуфара (Behrouz and Shokuhfar) [64] фізико-хімічні властивості поділяються на такі: термодинамічні (густина, потенційна енергія, ентальпія, теплоємність, ізотермічна стисливість, коефіцієнт теплового розширення), транспортні

властивості (коефіцієнт самодифузії, коефіцієнт динамічної в'язкості, коефіцієнт теплопровідності), структурні (парні кореляційні функції, мережа водневих зв'язків, радіус обертання ланцюга, відстань між кінцями ланцюга).

Окрім фізичних властивостей значний практичний інтерес також можуть представляти дослідження процесів кристалізації, синтезу та розкладання полімерних матеріалів з використанням МД моделювання.

Враховуючи значну складність розглянутих методик та алгоритмів МД моделювання та їх віріальний характер практичну цінність також може представляти їх верифікація.

1.6.1 Теплофізичні властивості

Температура склування полімерів T_g досліджується у багатьох з розглянутих наукових працях [46, 47, 50, 53, 64–68], оскільки цю величину можна отримати на етапі врівноваження за даними моделювання відпалу полімерної системи (наприклад, охолодження на інтервалі температур від розплаву до твердого стану) під ансамблем NPT та використовувати для верифікації отримуваних результатів. Температура склування служить нижньою границею робочої температури полімеру та відображає стійкість матеріалу до низьких температур. Для визначення T_g використовується 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 (рис. 1.7).

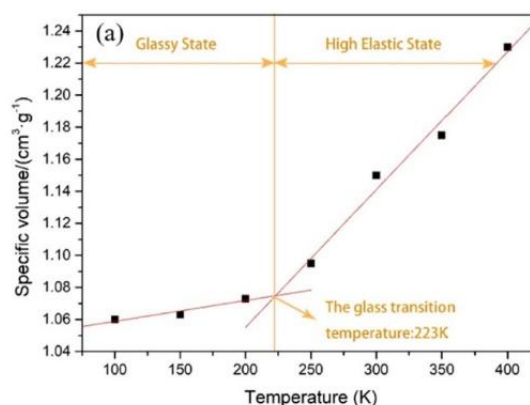


Рисунок 1.7 – До визначення T_g нанокompозиту GNS/NR [47]

Дослідження теплопровідності λ наведено у працях [47, 58, 63, 69]. Причому в праці Ванга (Q. Wang) та ін. [63], окрім теплопровідності також виконано дослідження таких властивостей як масової ізобарної теплоємності, коефіцієнта термічного розширення та багатьох інших, що відносяться до термодинамічних, транспортних та структурних властивостей матеріалів.

Результати дослідження теплопровідності нанокompозиту GNS/NR представлено в статті Ванга (Z. Wang) та ін. [47]. Для визначення теплопровідності використовується метод моделювання нерівноважної молекулярної динаміки, заснований на законі Фур'є (Fourier). Показано, що додавання листів графену збільшило величину λ матриці матеріалу з NR на 59 %. Це пов'язано з тим, що додавання GNS до внутрішньої частини матриці NR підвищує впорядкованість її структури, призводить до збільшення середнього вільного діпазону дифузії фононів та ослаблення їх розсіювання, і тим самим підвищує коефіцієнт теплопровідності усієї системи матриці NR.

У статті Аджорі (Ajoří) та ін. [58] також представлено дослідження теплопровідності поперечно-зшитих функціоналізованих вуглецевих нанотрубок за фізичної адсорбції ПЕ ланцюгів в системі ВНТ/ПЕ, що проведено за допомогою МД моделювання на базі методу Мюллера-Плейта (Muller-Plathe). Для комплексного дослідження використовуються ковалентно приєднані функціональні групи з двома типами шаблонів розподілу, а саме зіставлені та загорнуті конфігурації. Встановлено що ВНТ/ПЕ має меншу теплопровідність

порівняно з ВНТ. Крім того, показано, що теплопровідність функціоналізованих ВНТ зменшується через фізичну сорбцію ланцюгів ПЕ. Зі збільшенням масового відсотка фізично сорбованого ПЕ у ВНТ/ПЕ теплопровідність зменшується ще більше.

У праці Кленсі (Clancy) та ін. [69] наведено результати МД моделювання теплопровідності нанокомпозитів на основі епоксидних полімерів залежно від масової частки ОВНТ та щільності щеплення функціональних груп на поверхні нанотрубки. Показано, що зі збільшенням вказаних параметрів теплопровідність нанокомпозитів значно зростає (в 4 – 16 разів) порівняно з чистими епоксидними полімерами.

У працях [63, 100, 102, 124–126] для МД моделювання теплопровідності матеріалів використано рівноважний метод Гріна-Кубо та його модифікації.

У статті Ванга (Q. Wang) та ін. [63] проведено дослідження λ олігомерів ПЕТ. Показано, що оцінка коефіцієнта теплопровідності як за інтегралом Гріна-Кубо (Green-Kubo (G-K)), так і за теорією Брідгмана (Bridgman) є приблизними, але дають результати, які потрапляють у діапазон експериментальних даних.

У статті Кана і Ванга (Kang and Wang) [100] зазначено, що метод G-K на основі МД моделювання є підходом, який широко використовується. Він пов'язує теплопровідність із автокореляційною функцією теплового потоку через теорему дисипації-флуктуації та має такі переваги: слабка залежність від розміру системи та повна ангармонічність. Вказаний метод може бути застосований як до кристалічних, так і до неупорядкованих систем із довільними температурами. Наведено результати МД моделювання рідкого Ar і Si та аморфного Si на базі G-K методу за першими принципами. Показано, що розраховані значення теплопровідності добре узгоджуються з попередніми теоретичними та експериментальними результатами.

У праці Карбоньо (Carbogno) та ін. [124] представлено формулювання перших принципів методу Green-Kubo, який дає можливість точно оцінити фононну теплопровідність твердих напівпровідників та ізоляторів у рівноважному *ab initio* МД моделюванні. Запропоновано унікальне *ab initio* визначення

теплового потоку. Показано, що точна збіжність розв'язку досягається за помірних обчислювальних ресурсів за допомогою надійної, асимптотично точної схеми екстраполяції. Продemonстровано можливості запропонованої методики на прикладі теплопровідності матеріалів із надзвичайно високою та низькою теплопровідністю, а саме Si (алмазна структура) та ZrO_2 з тетрагональною структурою.

Стаття Донре (Dongre) та ін. [102] присвячена порівнянню результатів застосування методу Green-Kubo з методом гомогенної нерівноважної молекулярної динаміки (homogeneous non-equilibrium molecular dynamics (HNEMD)). На прикладі Si показано, що обидва методи добре працюють і дають значення теплопровідності у межах прийнятної невизначеності, але у випадку обчислення вакансій метод HNEMD має невелику перевагу над методом G-K за вимогами до обчислювальних ресурсів.

У статті Олівейра і Гріні (Oliveira & Greaney) [125] показано, що основним джерелом помилок методу Green-Kubo є те, що функція автокореляції потребує тривалого часу усереднення для зменшення залишкового шуму. Розроблено метод кількісної оцінки невизначеності транспортних властивостей, обчислених за допомогою формулювання G-K, який заснований на визнанні того, що інтегрований шум є випадковим блуканням. Показано, що можна вибрати такі умови інтегрування, щоб подолати систематичну помилку відсікання та мінімізувати невизначеність для заданого розподілу обчислювальних ресурсів.

У праці Вей Лв і Генрі (Wei Lv and Asegun Henry) [126] розроблено новий метод для прямого розрахунку модальних внесків у теплопровідність – модальний аналіз Гріна-Кубо (G-K modal analysis (GKMA)), який можна застосовувати до будь-якого матеріалу/групи атомів, де атоми вібрують внаслідок певного термopужного стану навколо стабільних положень рівноваги, що включає нестехіометричні сполуки, випадкові сплави, аморфні матеріали та навіть жорсткі молекули. Показано, що прогнозована залежність теплопровідності від температури для аморфного кремнію, отримана з використанням GKMA, найкраще узгоджується з експериментами на сьогоднішній день.

У статті Ванга (Q. Wang) та ін. [63] також виконано дослідження масової ізобарної теплоємності і коефіцієнта термічного розширення олігомерів ПЕТ. 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, заснованої на флуктуаціях в ансамблі NPT. У [63] для визначення вказаних властивостей використано центральню скінченно-різницевою аналог частинних похідних. Для визначення масової ізобарної теплоємності використовується співвідношення вигляду

$$c_p = \frac{H(p, T + \varepsilon) - H(p, T - \varepsilon)}{2\varepsilon}, \quad (1.29)$$

де H – ентальпія; p – тиск; T – абсолютна температура; ε – прирощення температури, яке вибирається таким чином, щоб можна було отримати статистично достовірні відмінності в ентальпії між точками стану.

Коефіцієнт термічного розширення визначається аналогічно (1.29)

$$\alpha = \frac{1}{V(p, T)} \frac{V(p, T + \varepsilon) - V(p, T - \varepsilon)}{2\varepsilon}, \quad (1.30)$$

де V – об'єм розрахункової комірки.

За результатами порівняння [63] встановлено, що отримані значення c_p і α відповідають експериментальним даним.

1.6.2 Механічні властивості

Дослідженню механічних властивостей полімерів за допомогою МД моделювання присвячено праці [47, 48, 50, 52, 53, 64, 69–74].

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) [47, 48, 64, 69], динамічний (моделювання кривої напруження-деформація) [50, 53, 70] і деформаційних флуктуацій [71].

Статичний метод оцінки механічних властивостей матеріалів базується на узагальненому законі Гука (Hooke), який описує поведінку напруження-деформація лінійно-пружних матеріалів [64, 69]. Тоді компоненти тензора четвертого рангу пружних констант матеріалу за сталої температури і деформації можна виразити з диференціальної форми закону Гука у частинних похідних

$$C_{ijkl} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \bigg|_{T, \varepsilon}, \quad (1.31)$$

де $\sigma_{ij}, i, j = \overline{1,3}$, $\varepsilon_{kl}, k, l = \overline{1,3}$ – компоненти тензорів другого рангу напруження і деформації, відповідно.

Компоненти тензора напруження визначаються за віріальним співвідношенням вигляду

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{V} \sum_k \left(m^k u_i^k u_j^k + \sum_l f_i^{kl} r_j^{kl} \right), \quad (1.32)$$

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

З використанням переходу на шестивимірний простір та врахуванням співвідношень симетрії Фогойта 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 (1.31) набуває вигляду

$$C_{ij} = \frac{\partial \langle \sigma_i \rangle}{\partial \langle \varepsilon_j \rangle} \bigg|_{T, \varepsilon}, \quad i, j = \overline{1,6}, \quad (1.33)$$

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

Алгоритм визначення C_{ij} (матриці жорсткості) включає такі етапи [69, 74]. 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 (1.31) та осереднюються з використанням даних останніх 3–10 пс кроків інтегрування за часом. Для осереднення σ_i також можна використовувати метод найменших квадратів, як це було зроблено в [69]. Остаточне значення напруження отримується як середнє між позитивним і негативним напрямками деформування одного виду. Компоненти тензора пружних констант отримуються з використанням скінченно-різницевого аналога частинної похідної (1.33) та відповідних значень напруження й деформації в деформованому й недеформованому (початковому) станах для кожного виду випробувань. Коефіцієнти Ламе (Lamé) λ і μ обчислюються з використанням матриці жорсткості C_{ij} (1.33) за формулами [64]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = \frac{1}{6}(C_{12} + C_{13} + C_{21} + C_{23} + C_{31} + C_{32}); \\ \lambda + 2\mu = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33}); \\ \mu = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}). \end{array} \right. \quad (1.34)$$

Зв'язок між технічними пружними константами і коефіцієнтами Ламе встановлюється формулами:

$$\left\{ \begin{array}{l} E = \mu \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu}; \\ \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}; \\ G = \mu; \\ K = \lambda + \frac{2}{3}\mu, \end{array} \right. \quad (1.35)$$

де E – модуль пружності; ν – коефіцієнт Пуассона; G – модуль зсуву; K – модуль об'ємної пружності.

Подібний до розглянутого алгоритм також реалізовано в LAMMPS [26] у вигляді прикладів скриптів для моделювання механічних властивостей кристалічного матеріалу – кремнію.

У праці Ванга (Z. Wang) та ін. [47] наведено результати атомістичного моделювання механічних властивостей чистого NR та нанокompозиту 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 нанокompозиту GNS/NR, який можна віднести до трансверсально-ізотропних матеріалів як багато інших композитів, армованих ВНТ, використано підхід постійної деформації та виконано їх осереднення за методом Хілла (Hill), або методом Фогойта-Реусса-Хілла (Voight-Reuss-Hill). Аналіз отриманих даних показав, що додавання GNS до матриці NR як армувального матеріалу, призводить до підвищення модуля зсуву та модуля об'ємної пружності нанокompозиту на 94,8 % та 110,1 %, відповідно.

Стаття Махбуба і Іслама (Mahboob & Islam) [48] присвячена дослідженню механічних властивостей нанокompозиту OBHT-ПЕ з аморфною ПЕ матрицею. Зокрема, за допомогою МД моделювання досліджено вплив дефектів Стоуна-Воллеса (Stone-Walles (SW)) на модуль пружності. Показано, що модуль пружності OBHT-ПЕ залежить від кількості SW дефектів, зі збільшенням кількості яких модуль пружності нанокompозиту відповідно зменшується. Особливо це стосується поздовжнього модуля пружності за об'ємної частки OBHT більшої за 13 %.

У статті Сінгха і Кумара (Singh and Kumar) та ін. [53] досліджується вплив температури на модуль пружності нанокompозиту ПЕ-ВНТ. На підставі результатів МД моделювання зроблено висновок, що незалежно від температурних умов нанокompозит, армований ВНТ більшої хіральності (тобто «armchair») нанокompозит, має більш високе значення модуля пружності. Також встановлено, що за температури фазового переходу (від склоподібного до гумоподібного стану) значення модулів пружності ПЕ матриці, нанокompозиту та його границі розділу раптово знижуються. Результати МД моделювання статті верифіковано на даних, отриманих за правилом сумішей на основі континууму.

Працю Чавла і Шарма (Chawla and Sharma) [70] присвячено вивченню впливу витягування ОВНТ з матриці ПЕ на механічні властивості нанокompозиту ОВНТ-ПЕ. Досліджуваними механічними властивостями були модуль пружності та міжфазне напруження зсуву. Показано, що у разі витягування ОВНТ з ПЕ матриці на 10 Å і 50 Å спостерігається зниження поздовжнього модуля пружності нанокompозиту на 14,3 % і 43,8 %, відповідно.

У праці Бехруза і Шокуфара (Behrouz and Shokuhfar) [64] проведено атомістичне дослідження технічних пружних констант поперечно-зшитих епоксидних полімерів з використанням різних силових полів: COMPASS, PCFF, UFF (Universal Force Field) і Dreiding. Результати порівняння з експериментальними даними показало, що потенціали COMPASS і PCFF можуть бути надійно використані для прогнозування механічних властивостей полімерів, а UFF і Dreiding є відносно прийнятними.

Стаття Кленсі (Clancy) та ін. [69] також присвячена наномасштабному моделюванню механічних властивостей (модуля пружності) різних видів епоксидної смоли залежно від температури і масової частки води. Показано, що з підвищенням температури та збільшенням частки води величина модуля пружності епоксидних полімерів зменшується.

У праці Сінгха і Кумара (Singh and Kumar) [50] досліджено ефекти впливу функціоналізації ВНТ типу «armchair» з хіральністю (5,5), (9,0) і (10,10) етилендіаміном (ethylenediamine) на їхні пружні властивості. Встановлено, що надмірна функціоналізація ВНТ значно знижує їхні механічні властивості, і це слід враховувати під час аналізу або проектування нанокompозитів.

У праці Чжена (Zheng) та ін. [72] на підставі МД моделювання показано, що відповідна функціоналізація нанотрубок за низької густини функціоналізованих атомів вуглецю різко збільшує їх міжфазний зв'язок і напруження зсуву між нанотрубками та полімерною матрицею, де хемосорбція групами $-C_6H_5-$ (до 5 % атомів вуглецю нанотрубки) збільшує напруження зсуву (модуль зсуву) приблизно на 1700 %. Крім того, це свідчить про можливість використання

функціональних нанотрубок для ефективного зміцнення інших видів матеріалів на основі полімерів.

1.6.3 Реологічні властивості

Дослідженню реологічних властивостей полімерів за допомогою МД моделювання присвячено праці [41, 42, 45, 51, 62, 73].

У працях [41, 42, 45] наведено результати МД моделювання пластичної деформації поліетилену під час випробувань на розтяг/стискання з побудовою кривих напруження-деформація. У праці Чжана (Zhang) та ін. [45] 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. 1.8), демонструють сильну залежність від режиму деформації, швидкості деформації та масової щільності. Отримані результати добре узгоджуються з даними експериментальних випробувань, включаючи поведінку руйнування, яка має пластичну природу за низької швидкості деформації і крихку за високої.

У статті Бао (Бао) та ін. [42] представлено результати числового дослідження поведінки аморфного поліетилену під час циклічного навантаження на розтяг і стискання з використанням моделі UA. Досліджено вплив довжини полімерного ланцюга, кількості ланцюгів і швидкості деформації. Показано, що петлі гістерезису, а також в'язко-пружно-пластичність поліетилену при циклічному навантаженні, прогнозовані МД моделюванням, якісно узгоджуються з експериментальними даними.

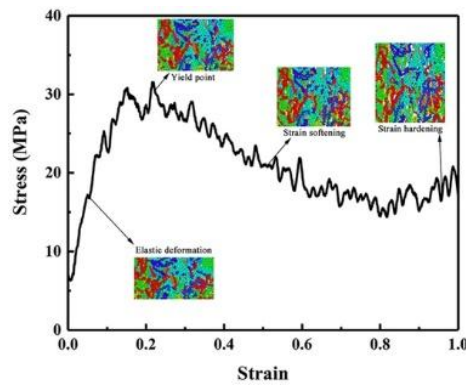


Рисунок 1.8 – Крива напруження-деформація ПЕ, підданого одновісному розтягу зі швидкістю деформації 10^6 s^{-1} , і знімки конфігурацій у критичних точках [45]

Працю Сінгха і Кумара (Singh and Kumar) [51] присвячено дослідженню міжфазної поведінки функціоналізованої вуглецевої нанотрубки поліетиленового нанокомпозиту за різних температур за допомогою МД моделювання з використанням узгодженого силового поля II покоління. Для визначення енергії міжфазної взаємодії та міжфазної міцності на зсув нанокомпозиту проведено різні випробування на висмикування ВНТ за різних температур у діапазоні 1–400 К. Показано, що для всіх значень температур і ступенів функціональності хіральність вуглецевої нанотрубки має значний вплив на енергію міжфазної взаємодії та міжфазну міцність на зсув нанокомпозиту. Відмічено раптове падіння значення енергії міжфазної взаємодії та міжфазної міцності на зсув нанокомпозиту за температури, близької до температури його склування.

У праці Яширо (Yashiro) та ін. [62] для прояснення механічної поведінки молекулярних ланцюгів в аморфних полімерах здійснено МД моделювання на наноскопічному зразку аморфного поліетилену під час одновісного розтягування. Зразок містить 3542 випадкових молекулярних ланцюгів, що складаються з 500–1500 метиленових мономерів із приблизно двома мільйонами метиленових груп. Крива напруження-деформація показує лінійну пружну залежність на початковій стадії $\epsilon_{zz} \leq 0,03$ за $\dot{\epsilon}_{zz} = 5,0 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$. 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.

1.6.4 Трибологічні властивості

Дослідженню трибологічних властивостей полімерів за допомогою МД моделювання присвячено праці [47, 74, 75].

Наприклад, у статті Ванга (Z. Wang) та ін. [47] окрім температури склування, теплопровідності та механічних властивостей, також наведено результати МД моделювання трибологічних властивостей чистого NR та нанокompозиту 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 $1,01 \times 10^{-4}$ ГПа та відносну швидкість тертя-ковзання 0,1 Å/пс за температури 298 К. Далі вся атомістична система була піддана динамічному деформуванню протягом 600 пс під ансамблем NVT для отримання файлу траєкторій, який потрібен для аналізу властивостей фрикційного зношування матеріалу. Проведений аналіз мікроскопічної інформації на поверхні тертя виявив, що атомна швидкість, концентрація атомів, температура та енергія системи на поверхні тертя між чистим NR і металевим шаром Fe мали вищі значення порівняно з нанокompозитом GNS/NR. Додавання GNS значно покращило всі вказані фактори дії на границі тертя композитної матриці GNS/NR по металу, демонструючи покращення трибологічних властивостей матриці NR за допомогою армування GNS (рис. 1.9).

Праця Сонга (Song) та ін. [74] присвячена дослідженню трибологічних та механічних властивостей політетрафторетилену (polytetrafluoroethylene (ПТФЕ)), зміцненого ВНТ, за допомогою МД моделювання. Для дослідження коефіцієнта тертя та швидкості зношування розроблено моделі тертя ковзання нанокompозиту ВНТ/ПТФЕ по металу (Cu). Результати моделювання МД показують, що середній коефіцієнт тертя політетрафторетилену в стаціонарному ковзанні по шару Cu за

нормальних умов зменшується з 0,169 до 0,127 після армування ВНТ. У статті також обговорюються внутрішні механізми покращених трибологічних і механічних властивостей політетрафторетилену та інтерпретуються з атомарної точки зору шляхом аналізу варіацій функції розподілу радіуса, відносних концентрацій і температури.

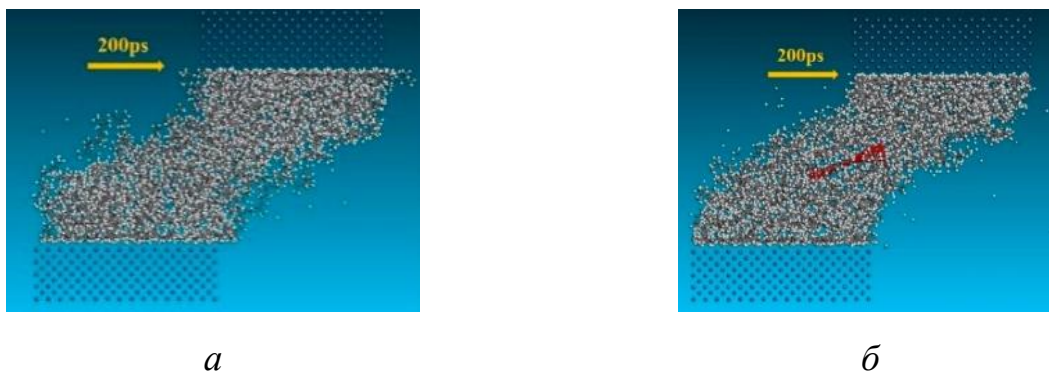


Рисунок 1.9 – Процес тертя чистого NR (а) і нанокompозиту GNS/NR (б) із шаром Fe на час моделювання 200 пс [47]

Стаття Кюй (Cui) та ін. [75] присвячена дослідження впливу типу функціональної групи та ступеня і типу функціональності бічної стінки ВНТ на трибологічні та механічні властивості нанокompозитів з матрицею нітрильного каучуку (nitrile butadiene rubber (NBR)) ВНТ/NBR з використанням наномасштабного моделювання. Для дослідження коефіцієнта тертя та швидкості стирання композитів ВНТ/NBR були створені тришарові моделі тертя за нормального навантаження. Встановлено, що серед різних поверхнево-модифікованих ВНТ мають найкращу ефективність зміцнення трибологічних властивостей ВНТ функціоналізовані амідом. Це пояснюється утворенням сильної диполь-диполь взаємодії, а також взаємодії водневих зв'язків і ван дер Ваальса і хорошою міжфазною сумісністю між ВНТ і матрицями NBR. Також показано, що ступінь функціональності бічної стінки ВНТ більший за 10 % знижує ефект посилення трибологічних властивостей нанокompозитів ВНТ/NBR.

1.6.5 Структурні та інші властивості

Дослідженню структурних та інших властивостей полімерів, наприклад таких як проникаюча дифузія, самодифузія, міжфазна адгезія, адсорбція тощо, за допомогою МД моделювання присвячено праці [46, 54, 63, 65, 76–81].

Наприклад, у праці Декерса (Deckers) та ін. [46] наведено результати вивчення проникаючої дифузії води (H_2O), перекису водню (H_2O_2) та кисню (O_2) в ізотактичному поліпропілені і водню (H_2) в ізотактичному й атактичному поліпропілені.

У статті Романоса (Romanos) та ін. [54] представлено дані МД моделювання плівок ПЕ, що складаються з двох різних шарів, кожен з яких включає ланцюги різної молярної маси, які знаходяться в молекулярному контакті один з одним. Розраховано як структурні, так і динамічні властивості плівок, включаючи коефіцієнт самодифузії для ланцюгових центрів мас.

Результати МД моделювання кількох нанокомпозитних систем на основі полімерів ПЕ на основі графену наведено в праці Ріссану (Rissanou) та ін. [76]. Результати, що стосуються структурних і динамічних властивостей ПЕ-ланцюгів, представлені для різних систем і порівнюються з даними відповідної масової системи. конформаційних властивостей (тобто зморщування) графенових листів.

Працю Ванга (Q. Wang) та ін. [63] присвячено дослідженню багатьох властивостей олігофену, включаючи структурні, транспортні, термодинамічні, а в статті Лу (Lu) та ін. [65] досліджено еволюцію мікроструктури ПЕ через температуру склування.

У дослідженні Сана (Sun) та ін. [77] поліетиленові ланцюги моделювали за різних температур (400, 450, 500, 550 і 600 К) і тиску (0, 1, 10, 50 і 100 атм) за допомогою МД моделювання, і такі властивості, як мікроструктуру, координаційне число, стабільну конформацію, густину та коефіцієнт самодифузії. Показано, що у разі підвищення температури від 400 К до 600 К при 1 атм, середня відстань зв'язку збільшується з 1,5299 Å до 1,5313 Å, а координаційне число зменшується з 17,4 до 13,9, що призводить до зменшення щільності з 0,82

г/см³. до 0,72 г/см³. При цьому коефіцієнт самодифузії зростає від 0,13 нм²/нс до 0,34 нм²/нс.

У праці Нікхаха (Nikkhah) та ін. [78] за допомогою МД моделювання досліджено міжфазну адгезію між функціональними поверхнями ПЕ і графену. Міжфазне зчеплення між модифікованими поверхнями поліетилену та графену було кількісно визначено за допомогою визначення роботи W_{sep} , необхідної для поділу двох поверхонь без виникнення будь-яких явищ релаксації та дифузії. Встановлено, що введення функціональних груп на поверхню ПЕ зменшує значення W_{sep} , за винятком оксо-, аміно- та карбоксильних груп з більшою щільністю. Збільшення щільності поверхневих груп посилювало адгезію за рахунок зменшення атомної шорсткості поверхні та збільшення атомної щільності на границі розділу.

У праці Чена (Chen) та ін. [79] за допомогою МД моделювання та експериментів досліджено процеси адсорбції тетрациклінів (tetracycline) та інших сполук на ПЕ на молекулярному рівні. Виявлено, що адсорбційна поведінка тетрациклінів досягає рівноважного стану протягом 30 год.

1.6.6 Процеси кристалізації, синтезу та розкладання полімерних матеріалів

Дослідженню процесів кристалізації, синтезу та розкладання полімерних матеріалів з використанням інструментів МД моделювання присвячено праці [43, 54, 55, 60, 82].

Наприклад, у праці Лавіне (Lavine) та ін. [43] описано МД моделювання реалістичних моделей ПЕ деталізації типу об'єднаного атома UA, що зазнає одновісного розтягу з метою вивчення процесу кристалізації. Встановлено, що ізотермічна кристалізація попередньо орієнтованих систем показує очевидне збільшення щільності зародження при нижчих температурах; отримані впорядковані області є меншими та більш тісно вирівняними в напрямку орієнтації. Під час неізотермічної деформації, коли розтягування й охолодження

відбуваються одночасно, спостерігається перехід першого роду з розривами в об'ємі та глобальному параметрі порядку, коли система кристалізується.

У статті Романоса (Romanos) та ін. [54] за допомогою МД симуляції UA також досліджено кристалізацію шести ПЕ систем, кожна з яких складається з шарів розплавленого лінійного полімеру двох різних ступенів полімеризації, що чергуються, під час розтягування. Встановлено, кристалізовані макромолекули лежать у площинах, майже паралельних поверхні розділу, утворюючи кут нахилу від 20° до 24° з напрямком витягування. Довгі та короткі ланцюги спільно кристалізуються в пластинки, які є трохи більш розширеними в довголанцюгових областях.

У праці Нікола (Nicola) та ін. [55] представлено результати експериментальних досліджень та МД моделювання синтезу (полімеризації, кристалізації, явищ утворення напруження) в процесі виробництва поліетилену з використанням каталізаторів Зіглера-Натта (Ziegler-Natta) (рис. 1.10).

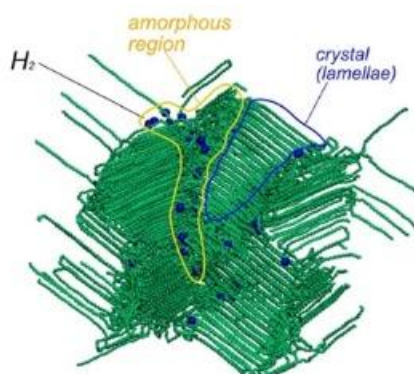


Рисунок 1.10 – Напівкристалічний ПЕ в контактi з MgCl_2 із завантаженням $0,1 \text{ M H}_2$ в процесі виробництва поліетилену. Аморфні та кристалічні домени показано контуром, щоб підкреслити різні розподіли атомів водню в полімерній матриці [55]

У статті Гонга (Hong) та ін. [59] досліджено поведінку спільного піролізу вугілля Zhundong з ПЕ і полістиролом за допомогою МД моделювання хімічних реакцій з використанням силового поля ReaxFF. Встановлено, що окремі результати моделювання піролізу добре узгоджуються з експериментальними даними. Результати моделювання спільного піролізу показують, що вугілля

сприяє первинному розкладанню поліетилену за низьких температур, але слабо впливає за високих температур. Також виявлено, що синергетичний ефект значно знижує енергію активації для спільного піролізу вугілля/ПЕ, але мало впливає на енергію активації.

У статті Конга (Kong) та ін. [60] за допомогою широкомасштабного МД моделювання ReaxFF досліджено характеристики утворення газу при піролізі зшитого ПЕ. Результати моделювання показали, що основними газоподібними продуктами є H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO . На базі МД дослідження піролізу зшитого поліетилену запропоновано методику трьох співвідношень для виявлення пошкоджень у силових кабелях. Результати числового моделювання за хімічним складом газоподібних продуктів узгоджуються з експериментом.

1.7 Багатоступеневе моделювання

Аналіз наведених джерел свідчить про те, що методи молекулярної динаміки мають ряд переваг порівняно з експериментальними дослідженнями, до яких можна віднести:

- 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.

Незважаючи на це, МД має і ряд недоліків, основними з яких є:

- необхідність глибоких знань теоретичних основ та практичного досвіду використання різноманітних методик, алгоритмів та ПЗ для МД моделювання;

- складність побудови систем та їх врівноваження, підбір параметрів віріального підходу для осереднення результатів моделювання;
- необхідність у потужних обчислювальних ресурсах навіть для вивчення молекулярних структур малого просторово-часового масштабу;
- використання спрощених силових полів для опису міжатомної взаємодії.

Використання методів МД для дослідження фізико-механічних властивостей полімерів та наноккомпозитів на їх основі відкриває широкий спектр можливостей для розуміння цих складних систем. Таким чином, дослідження фізико-механічних властивостей полімерів та ПНКМ за допомогою комп'ютерного моделювання є важливим завданням, що має велике практичне значення, а розміри цих досліджень обмежені лише потужністю обчислювальної техніки, що використовується.

Одним зі способів розширення часових та просторових границь системи з використанням МД моделювання є багатоступеневе (ієрархічне) моделювання, яке набуває різних виглядів залежно від використаних підходів чи поставлених задач [17, 83, 84].

Мурашіма (Murashima) та ін. [83] продемонстрували поєднання методів МД, представлених LAMMPS з методом скінченних елементів (MCE) на основі крупнозернистого методу Парінелло-Рахмана (Coarse-Grained Parinello-Rahman method). Запропонований ієрархічний підхід багатомасштабного моделювання продемонстровано на одновісному розтягу/стисканні та двох видах асиметричної деформації зразків полімерів. Моделі матеріалу складаються з репрезентативних зразків (representative element volume) і дрібномасштабних атомних моделей всередині кожної з них. Використання підходу MPI у LAMMPS для вирішення таких завдань підвищує обчислювальну ефективність і мінімізує вимоги до обчислювальних ресурсів, що ілюструє потенціал багатомасштабного моделювання методами МД.

У роботі [84] Ванг (Wang) та ін. проаналізувано нелінійні вібрації у композитах за допомогою багатоступеневого підходу знизу-вгору (bottom-up) з використанням трьох підходів: методів МД, мікромеханічного та безсіткового

методів. Враховуючи, що фізико-механічні властивості матеріалу можна відстежити на взаємодії атомів/молекул, а потім відобразити на макроскопічній поведінці матеріалу, можна оцінити важливість отриманих результатів.

Для визначення впливу розподілу та швидкості деформації одношарових вуглецевих нанотрубок (ОВНТ) на деформацію матеріалу використано моделювання методами MD у дослідженні [17]. Важливість роботи Цяна (Zian) та ін. полягає у використанні результатів експериментів для подальшого розрахунку та вивчення впливу функціоналізації ВНТ на механічні властивості композитів.

Багатоступеневий підхід до моделювання полімерів та ПНКМ не є розповсюдженим про що свідчить невелика кількість робіт на цю тему, проте одержані шляхом МД моделювання дані можуть бути використані для моделювання термо-пружно-пластичного стану виробів з полімерів та ПНКМ в умовах їхньої експлуатації в континуальному наближенні.

1.8 Структурна механіка

Багатоступеневий підхід в комп'ютерному моделюванні може бути реалізований в поєднанні методів молекулярної динаміки та структурної механіки. Структурна механіка є теоретичною основою феноменологічних методів дослідження фізичних систем, що ґрунтуються на класичному методі визначення усереднених компонентів тензора напруження за заданого вектору переміщень (тензора деформації) на зразках з гетерогенного матеріалу, в яких гомогенний напружено-деформований стан (НДС) здійснюється тільки в середньому [85–87]. За допомогою закону Гука отриманий тензор напружень за заданого вектору переміщень дає змогу визначити ефективні механічні властивості або тензор фізичних констант композитного матеріалу.

У найбільш повній формі математична постановка задачі НДС для композиційних матеріалів з лінійними анізотропними (ортотропними) властивостями представлена у роботі [87] і включає такі рівняння: рівноваги, геометричне рівняння у вигляді тензора малих деформацій та фізичне рівняння –

узагальнений закон Гука в оберненій формі:

$$\begin{cases} \nabla \cdot \hat{\sigma} + \rho \mathbf{b} = 0; \\ \hat{\varepsilon} = \frac{1}{2}(\mathbf{u} \nabla + \nabla \mathbf{u}); \\ \hat{\sigma} = \hat{\mathbf{C}}^4 : \hat{\varepsilon}, \end{cases} \quad (1.36)$$

де $\nabla = \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}$ – оператор Гамільтона (Hamilton), м^{-1} ; \mathbf{x} – декартові координати, м; (\cdot) – оператор скалярного добутку тензорів; $\hat{\sigma}$ – симетричний тензор напруження другого рангу, Па; ρ – щільність, $\text{кг}/\text{м}^3$; \mathbf{b} – вектор масових сил, $\text{Н}/\text{кг}$; $\hat{\varepsilon}$ – симетричний тензор пружних деформацій другого рангу; \mathbf{u} – вектор переміщення, м; $\hat{\mathbf{C}}^4$ – тензор четвертого рангу пружних констант анізотропного матеріалу, Па; $(:)$ – оператор подвійного скалярного добутку тензорів.

Граничні умови для (1.46) включають [87]:

– переміщення або закріплення

$$\mathbf{u}|_{S_u} = 0, \quad (1.47)$$

де S_u – поверхня, на якій задано вектор переміщення, м^2 ;

– симетрії

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}|_{S_{su}} = 0, \quad (1.38)$$

де \mathbf{n} – вектор зовнішньої нормалі до поверхні тіла; S_{su} – поверхня симетрії тіла, м^2 ;

– зовнішній тиск

$$(\hat{\sigma} \cdot \mathbf{n}) \cdot \mathbf{n}|_{S_p} = p, \quad (1.39)$$

де p – зовнішній тиск, який задано на поверхні S_p , Па.

У тензорній формі запису узагальнений закон Гука (обернена форма), що встановлює зв'язок між напруженням і деформацією, має вигляд [87]

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (1.40)$$

де C_{ijkl} , $i, j, k, l=1, 2, 3$ – декартовий тензор четвертого рангу пружних властивостей матеріалу, Па.

З урахуванням симетрії тензорів σ_{ij} і ε_{kl} та переходу на векторне (одноіндексне) їх представлення $\sigma_i, i = \overline{1,6}$, $\varepsilon_j, j = \overline{1,6}$, $C_{ij}, ij = \overline{1,6}$ узагальнений закон Гука (1.40) набуває вигляду [87]

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j, \quad i, j = \overline{1,6}. \quad (1.41)$$

Для матеріалів з ортотропними властивості тензор пружних констант (матриця жорсткості) C_{ij} виражається за допомогою тензора піддатливості матеріалу D_{ij} , який використовується в прямій формі закону Гука (обернений до (1.41)) [87]

$$\varepsilon_i = D_{ij} \sigma_j, \quad i, j = \overline{1,6}. \quad (1.42)$$

Декартовий тензор другого рангу піддатливості для ортотропного матеріалу можна записати в матричному вигляді [87]

$$[D] = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & 0 & 0 \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{66} \end{bmatrix}. \quad (1.43)$$

Тоді матриця жорсткості ортотропного матеріалу визначається як обернена до матриці піддатливості

$$[C] = [D]^{-1} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{bmatrix}. \quad (1.44)$$

Для ізотропного матеріалу матриця жорсткості використовується в явному вигляді [87].

У праці [87] з використанням постановки (1.36)–(1.44) проведено числові експерименти з визначення ефективних механічних властивостей зразків композиційних полімерних матеріалів в наближенні ортотропного гомогенного

середовища та отримано залежності ефективних механічних властивостей полімерних композитів від об'ємної частки армувального волокна, що потрібно для оперативного прогнозування механічних характеристик під час розробки нових матеріалів.

Висновки до розділу 1, завдання досліджень

На підставі аналізу сучасного стану досліджень фізико-хімічних властивостей полімерних матеріалів методами МД та структурної механіки моделювання можна зробити такі висновки:

1) Для дослідження фізико-механічних властивостей нанокпозиційних полімерів окрім експериментальних методів широко використовуються методи числового моделювання. Методи числового або комп'ютерного моделювання є потужними інструментами для мінімізації витрати матеріальних ресурсів та тривалості розробки нових матеріалів, зокрема наноккомпозитів. При цьому методи МД, структурної механіки та їх комбінація широко використовуються під час комп'ютерної розробки нових матеріалів. Моделювання процесів у полімерних наноккомпозитах перед їх синтезом за допомогою вказаних методів дає змогу дослідити поведінку матеріалів в наближених до реальних умов експлуатації та визначити доцільність їхнього виробництва.

2) До переваг використання МД моделювання порівняно з експериментальними дослідженнями можна віднести:

- 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.

3) Основні недоліки МД моделювання включають:

- необхідність глибоких знань теоретичних основ та практичного досвіду використання різноманітних методик, алгоритмів та ПЗ для МД моделювання;

- складність побудови систем та їх врівноваження, підбір параметрів віріального підходу для осереднення результатів моделювання;

- необхідність у потужних обчислювальних ресурсах навіть для вивчення молекулярних структур малого просторово-часового масштабу;

- використання спрощених силових полів для опису міжатомної взаємодії.

4) Для розширення часових та просторових масштабів моделювання та скорочення часу моделювання складних наноструктурних систем методи молекулярної динаміки можуть бути поєднані з іншими методами, такими як метод скінченних елементів. Показано, що використання багатоступеневого підходу до комп'ютерного моделювання полімерних та наноконпозиційних матеріалів шляхом поєднання методів молекулярної динаміки та структурної механіки сприяє зменшенню використовуваних потужностей комп'ютера та розширює часові та просторові границі досліджуваних систем через перехід від атомістичного до континуального наближення.

5) З аналізу наявних літературних джерел випливає, що наразі недостатньо досліджено вплив нефункціалізованих нанонаповнювачів з довільним їхнім розміщенням у матриці на комплекс фізико-механічних властивостей ПНКМ, потрібних для континуального моделювання термопружного стану в умовах експлуатації.

На підставі проведеного літературного огляду обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи та сформульовано її мету, яка полягає у визначенні фізико-механічних властивостей полімерів та наноконпозиційних матеріалів з полімерною матрицею та їх застосування у промисловості.

Для досягнення поставленої мети були сформульовані такі завдання:

1) Проаналізувати сучасний стан і тенденції розвитку теоретичних досліджень фізико-механічних властивостей полімерних та наноконпозиційних матеріалів (ПНКМ) методами молекулярної динаміки та структурної механіки, обґрунтувати вибір методів дослідження.

2) Виконати теоретичні дослідження механічних властивостей ПНКМ типу ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен методами молекулярної динаміки. Отримати двопараметричні залежності механічних властивостей від температури та об'ємної частки наповнювачів для оперативного прогнозування ефективних фізико-механічних властивостей полімерних наноконпозиційних матеріалів.

3) Провести теоретичні дослідження теплофізичних властивостей полімерних наноконпозиційних матеріалів типу ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен методами молекулярної динаміки. Отримати двопараметричні залежності теплофізичних властивостей від температури та об'ємної частки наповнювачів для оперативного прогнозування ефективних фізико-механічних властивостей ПНКМ.

4) На основі теорії структурної механіки сформулювати математичні моделі задач напружено-деформованого стану (НДС) для моделювання випробувань наноконпозиційних матеріалів типу ПЕ-ВНТ з функціоналізованими ВНТ у наближенні ізотропного середовища.

5) Розробити числові моделі для розв'язання задач НДС для визначення ефективних механічних властивостей ПНКМ типу ПЕ-ВНТ з функціоналізованими ВНТ різної довжини. Дослідити сіткову збіжність розроблених числових моделей методом подвійного перерахунку. Виконати числові експерименти з визначення ефективних механічних властивостей полімерних наноконпозиційних матеріалів.

6) Виконати верифікацію отриманих даних з фізико-механічних властивостей ПЕ і полімерних наноконпозиційних матеріалів.

7) Розробити рекомендації щодо використання полімерних наноконпозиційних матеріалів у промисловому виробництві та пакувальній індустрії.

2 ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІЕТИЛЕНУ ТА ПНКМ ТИПУ ПЕ-ВНТ І ПЕ-ГРАФЕН МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

2.1 Побудова молекулярних систем

Механічні властивості поліетилену добре досліджені на макроскопічному рівні [88], проте молекулярні механізми, які визначають поведінку матеріалу все ще потребують більш детального вивчення через обмеженість можливостей експериментальних методів. З іншого боку, механічні властивості полімерних композиційних матеріалів сильно залежать від ряду факторів, серед яких одним із найважливіших є розподіл наповнювача в полімерній матриці, що для деяких матеріалів важко піддається контролю і ускладнює вивчення властивостей композитів [89]. ПНКМ зазвичай розробляють під конкретно поставлені цілі, проте наноексперименти є дорогими і можуть лише оцінити якість виготовленого композиту, але не виявити механізми зміцнення або визначити спосіб оптимізації механічних властивостей [90].

Вирішення цих проблем вимагає використання сучасних методів математичного моделювання та обчислювальної хімії, в тому числі методів молекулярної динаміки, які були обрані для проведення цього дослідження.

Для створення початкових молекулярних систем застосовано веб-платформу CHARMM-GUI [21, 91–93], що значно спрощує процес побудови та мінімізує можливість виникнення помилок. На її основі розроблено початкові молекулярні моделі ланцюгів поліетилену різної довжини та моделі ПЕ з додаванням різної кількості (1, 3) ВНТ «armchair» хіральністю (6, 6), діаметром $d = 8,13 \text{ \AA}$ та довжиною $l = 49,24 \text{ \AA}$ та листа графену з розмірами $40,5 \times 40,5 \text{ \AA}$ і $64,1 \times 64,1 \text{ \AA}$. Для подальшої компоновки моделей нанокompозиту використано програмне забезпечення Packmol [24], що дає змогу розміщувати молекули у великі системи заздалегідь визначеної форми і розмірів та додавати окремі елементи у визначений об'єм молекулярної моделі і записувати файл координат атомів у форматі *.pdb (Protein Data Bank). Для конвертації файлів *.pdb молекулярної системи в файл вихідних даних для

моделювання в LAMMPS [26] застосовано програму VMD (Visual Molecular Dynamics) [34] разом з плагіном Topotools [94], призначеним для роботи з топологією молекулярних систем, однією з функцій якого є підтримка різних форматів файлів даних.

Для виконання МД моделювання створено початкові конфігурації молекулярних систем, описаних моделлю об'єднаного атома та силового поля Dreiding (Додаток А) [95, 101]. Перша з них – це чистий ПЕ, що складається з 10 ланцюгів по 1000 мономерів $[-CH_2-CH_2-]$.

Наступні дві початкові конфігурації молекулярні системи є моделями полімерного нанокompозиту ПЕ-ВНТ з різною кількістю ВНТ у полімерній матриці. Вказані початкові моделі містять 10 ланцюгів ПЕ $[-CH_2-CH_2-]_{1000}$ з різною кількістю ВНТ: у першій з них – 1 ВНТ в кубічній комірці моделі, а в другій – 3 ВНТ.

Матриці початкових молекулярних систем ПЕ-графен також включали по 10 ланцюгів із 1000 мономерів $[-CH_2-CH_2-]$. У одній з початкових моделей нанокompозиту розмір листа графену становить $40,5 \times 40,5 \text{ \AA}$, а в іншій – $64,1 \times 64,1 \text{ \AA}$.

Приклади початкових конфігурацій молекулярних систем кубічних зразків ПЕ та нанокompозитів ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен в наближенні моделі UA наведено на рис. 2.1.

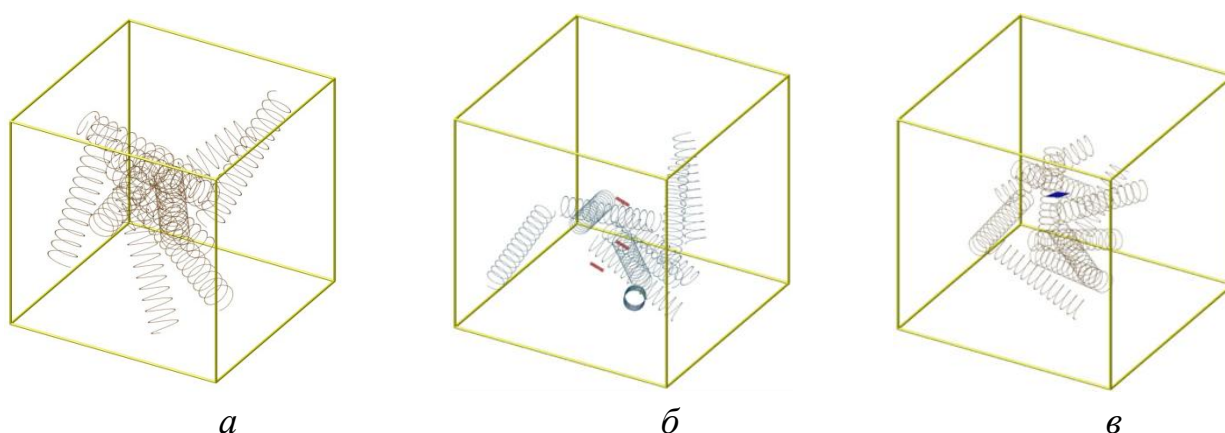


Рисунок 2.1 – Початкові конфігурації молекулярних систем зразків ПЕ та нанокompозитів ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен (ПЕ – 10 ланцюгів $[-CH_2-CH_2-]_{1000}$ у вигляді спіралей): *a* – ПЕ; *б* – ПЕ-ВНТ: 3 ВНТ «armchair» (6, 6), $d = 8,13 \text{ \AA}$, $l = 49,24 \text{ \AA}$; *в* – ПЕ-графен з листом графену – $64,1 \times 64,1 \text{ \AA}$ [96]

У всіх конфігураціях молекулярних систем (рис. 2.1) використано нефункціоналізовані ВНТ та листи графену з довільним розміщенням у матриці ПЕ, в яких взаємодія з молекулами матриці відбувається лише завдяки силам ван дер Ваальса [93, 99].

2.2 Врівноваження молекулярних моделей

Моделювання врівноваження початкових моделей молекулярних систем ПЕ і нанокомпозитів типу ПЕ-ВНТ та ПЕ-графен (рис. 2.1) здійснювалося з використанням вільно відкритого програмного коду LAMMPS [26] та проведено за алгоритмом [101]. Врівноваження здійснювалося за допомогою ізохорно-ізотермічного (NVT) та ізобарно-ізотермічного (NPT) ансамблів на сервері Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2690 0 @ 2.90GHz 16 Core протягом 24 CPU год, що відповідає реальному часу 3 нс. Для досягнення рівноважного стану моделі піддавалися нагріванню до 500 K під ансамблем NVT з кроком інтегрування за часом 0,5 фс та поетапно охолоджувалася до 200 K з кроком 30 K протягом 2,5 нс та урівноважувалися (термолізувалися) за потрібних температур під NPT ансамблем протягом 500 пс. У результаті за описаною процедурою було отримано врівноважені (термолізовані) молекулярні конфігурації ПЕ, ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен за температур (275, 300, 325) K.

Після врівноваження щільність моделі ПЕ за температури 300 K становила $\rho = 0,876 \text{ г/см}^3$ (рис. 2.2, а).

За температури 300 K щільність першої моделі нанокомпозиту ПЕ-ВНТ становила 887 г/см^3 (рис. 2.2, б), а другої – $0,904 \text{ г/см}^3$ (рис. 2.2, в) [6].

При визначенні об'ємної частки ВНТ у ПЕ-ВНТ товщина стінки ВНТ armchair (6, 6) приймалися рівною $3,4 \text{ Å}$ [93].

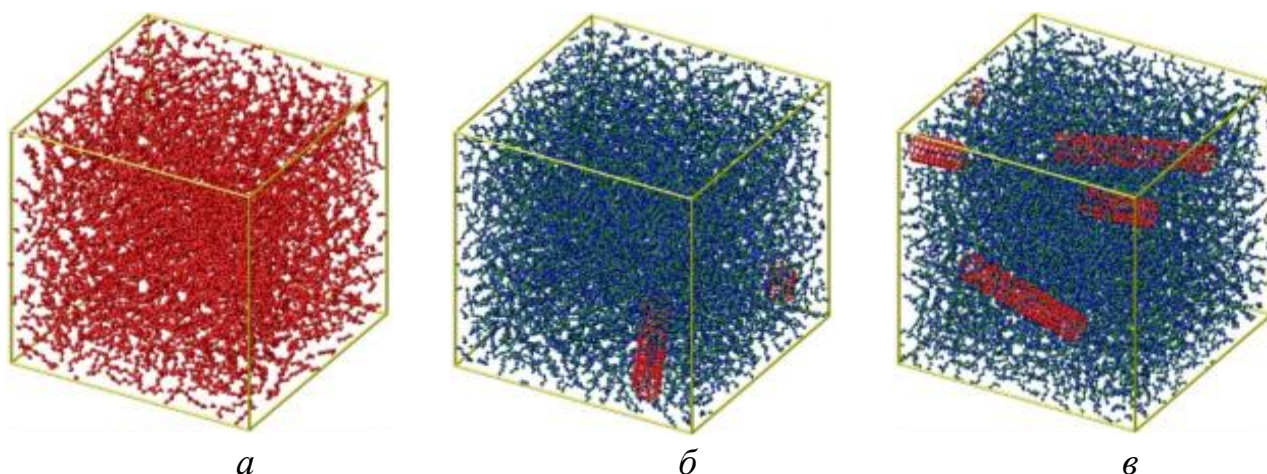


Рисунок 2.2 – Термалізовані молекулярні моделі при 300 К:

a – ПЕ ; *б* – ПЕ-ВНТ ($\alpha = 0,69 \%$); *в* – ПЕ-ВНТ ($\alpha = 2,08 \%$) [93]

Щільність молекулярних моделей нанокompозитів ПЕ-графен після врівноваження за температури 300 К становила: для моделі з розмірами листа графену $40,5 \times 40,5 \text{ \AA}$ та об'ємною часткою графену в полімерній матриці $\alpha = 0,55 \%$, $\rho = 0,886 \text{ г/см}^3$; для моделі з включенням листа графену $64,1 \times 64,1 \text{ \AA}$ та $\alpha = 1,36 \%$, $\rho = 0,900 \text{ г/см}^3$. Врівноважені молекулярні конфігурації нанокompозитів ПЕ-графен з різною часткою наповнювача (α) за температури 300 К наведено на рис. 2.3 [99].

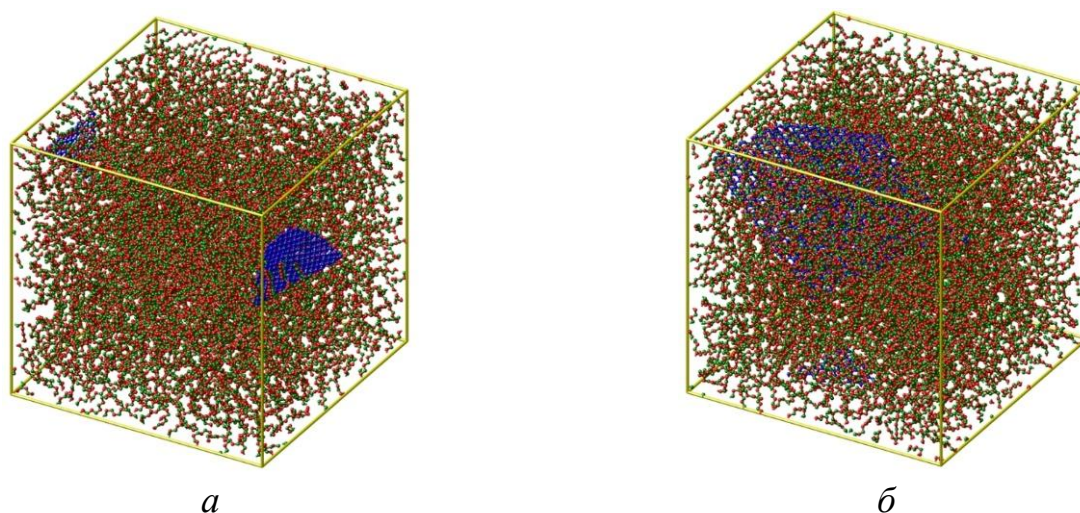


Рисунок 2.3 – Врівноважені молекулярні конфігурації моделей нанокompозитів типу ПЕ-графен за температури 300 К: *a* – лист графену $40,5 \times 40,5 \text{ \AA}$, $\alpha = 0,55 \%$;

б – лист графену $64,1 \times 64,1 \text{ \AA}$, $\alpha = 1,36 \%$ [99]

При визначенні об'ємної частки графену в ПЕ-графен товщина графенового листа приймалася рівною 1,8 Å [97, 99].

Отримані після врівноваження моделі були використані для розрахунків механічних властивостей цих матеріалів за допомогою LAMMPS [26].

2.3 Визначення ефективних механічних властивостей ПНКМ

МД моделювання механічних властивостей врівноважених молекулярних систем (рис. 2.2, 2.3) також як і їх врівноваження проведено на сервері Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2690 0 @ 2.90GHz 16 Cores. Тривалість розрахунків одного варіанту з використанням 8 Cores становить (7–14,5) год CPU залежно від виду моделювання та конфігурації молекулярної системи (ПЕ, ПЕ-ВНТ, ПЕ-графен) [93, 99].

2.3.1 Результати МД моделювання ефективних механічних властивостей ПЕ-ВНТ та їх порівняння з ПЕ

Результати МД моделювання пружно-пластичної деформації нанокompозитів ПЕ-ВНТ ($\alpha = 0,69; 2,08 \%$) під час одновісного розтягу за трьома нормальними напрямками з побудовою кривих напруження-деформація за швидкості деформації 10^9 c^{-1} і різної температури наведено на рис. 2.4.

Порівняння даних МД моделювання пружно-пластичної деформації чистого ПЕ і нанокompозиту ПЕ-ВНТ ($\alpha = 2,08 \%$) осереднених за нормальними напрямками за швидкості деформації 10^9 c^{-1} і температури 300 К наведено на рис. 2.5.

За даними МД моделювання кривих напруження-деформація під час одновісного розтягу за трьома нормальними напрямками визначено ефективні механічні властивості ПЕ і нанокompозиту ПЕ-ВНТ з використанням співвідношень ортотропного наближення:

- модуль пружності

$$E = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \langle E_i \rangle, \quad (2.1)$$

де $\langle E_i \rangle = \left\langle \frac{\sigma_i}{\varepsilon_i} \right\rangle, i = 1, 2, 3$ – осереднений модуль пружності під час одновісного розтягу в нормальному напрямку i на інтервалі деформації 0,02 – 0,05; σ_i, ε_i – напруження і деформація в нормальному напрямку i відповідно;

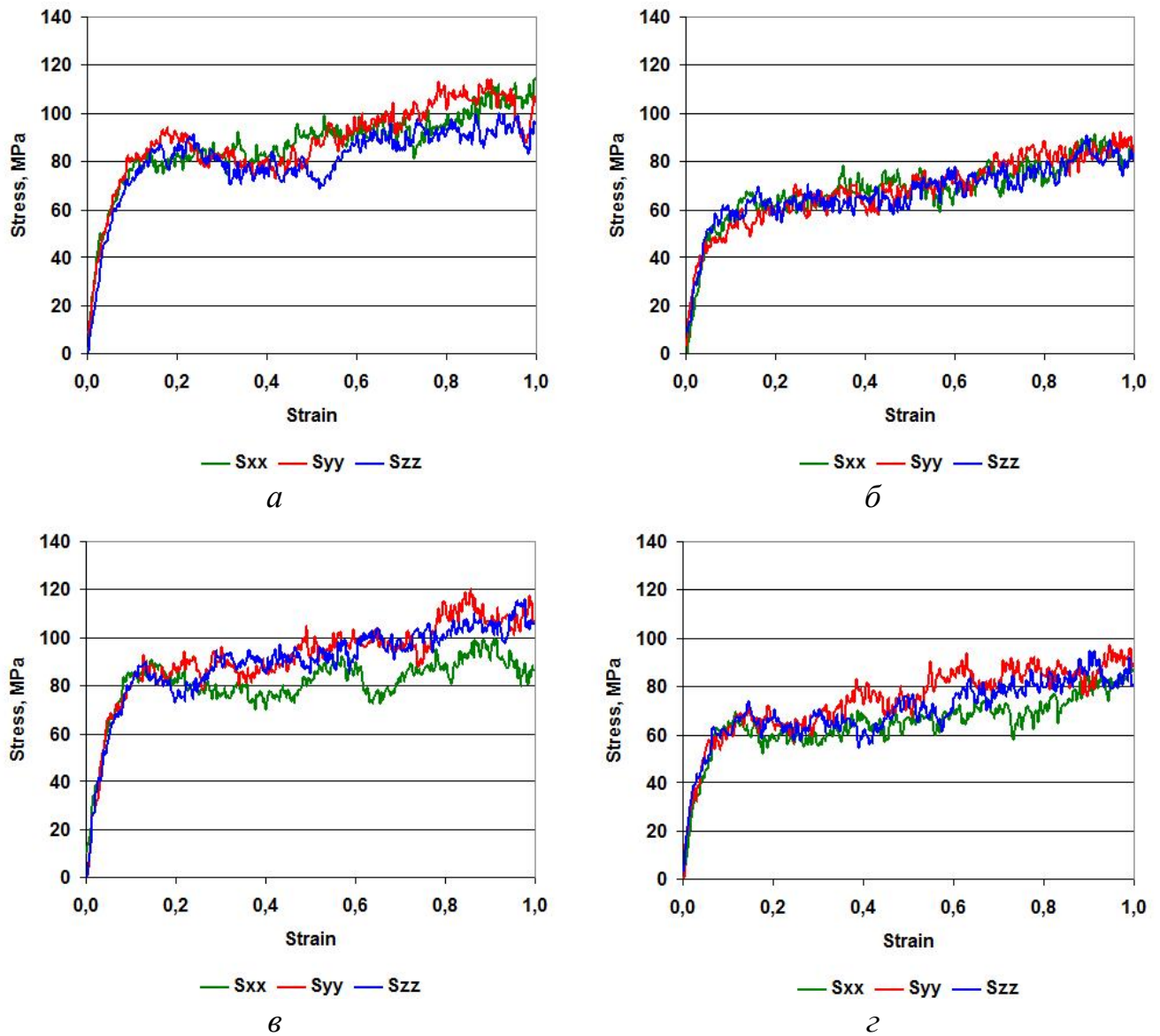


Рисунок 2.4 – Криві напруження-деформація нанокомпозитів ПЕ-ВНТ ($\alpha = 0,69$; 2,08 %), підданих одновісному розтягу за трьома нормальними напрямками за різної температури зі швидкістю деформації 10^9 c^{-1} : *a, б* – ПЕ-ВНТ ($\alpha = 0,69 \%$); *в, г* – ПЕ-ВНТ ($\alpha = 2,08 \%$); *a, в* – 275 К; *б, г* – 300 К

– коефіцієнт Пуассона

$$\nu = \frac{1}{6} \sum_{i \neq j} \left\langle \frac{\varepsilon_j}{\varepsilon_i} \right\rangle, i, j = 1, 2, 3, \quad (2.2)$$

де ε_j , ε_i – поперечна і повздовжня деформації відповідно;

– модуль зсуву

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)}. \quad (2.3)$$

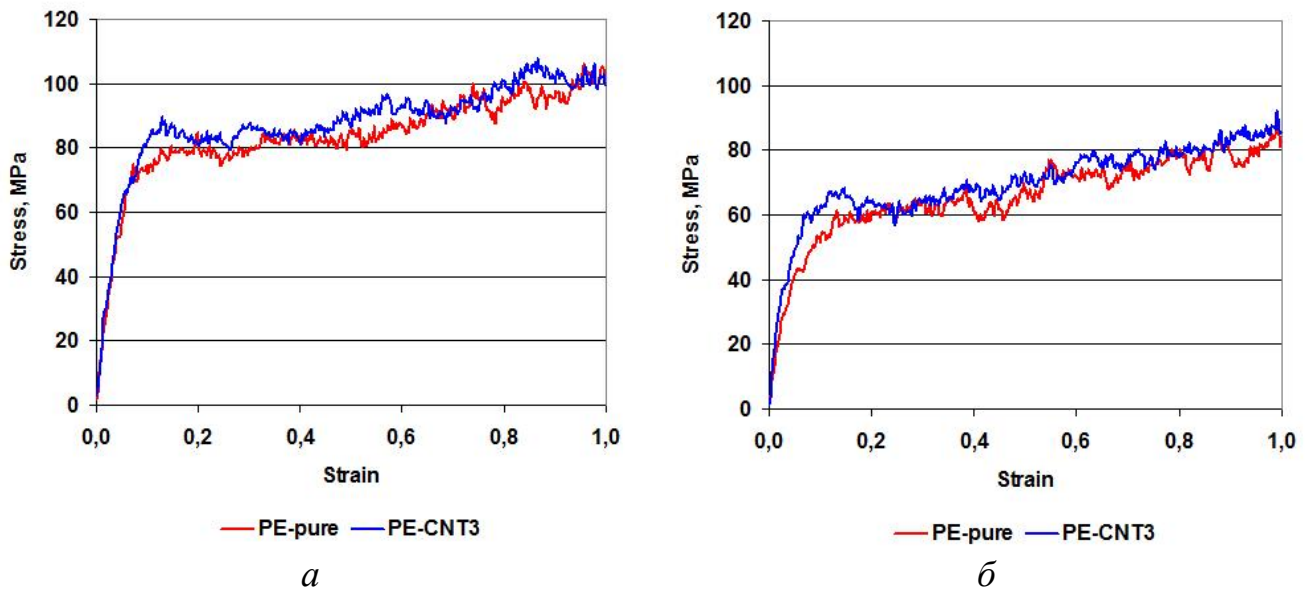


Рисунок 2.5 – Порівняння осереднених за трьома нормальними напрямками кривих напруження-деформація ПЕ і нанокompозиту ПЕ-ВНТ ($\alpha = 2,08 \%$) за швидкості деформації 10^9 c^{-1} і різних температур: *a* – 275 К; *б* – 300 К

Верифікація результатів МД моделювання механічних властивостей ПЕ з літературними даними наведено в табл. 2.1.

Результати верифікації молекулярної моделі ПЕ показують, що отримані дані МД моделювання або збігаються з літературними даними [93, 98, 103–106]. Це обґрунтовує можливість за тими ж алгоритмами отримання достовірних даних з механічних властивостей нанокompозитів ПЕ-ВНТ та ПЕ-графен.

Температурні залежності ефективних механічних властивостей нанокompозитів ПЕ-ВНТ ($\alpha = 0,69; 2,08 \%$), визначені за формулами (2.1)–(2.3), наведено на рис. 2.6.

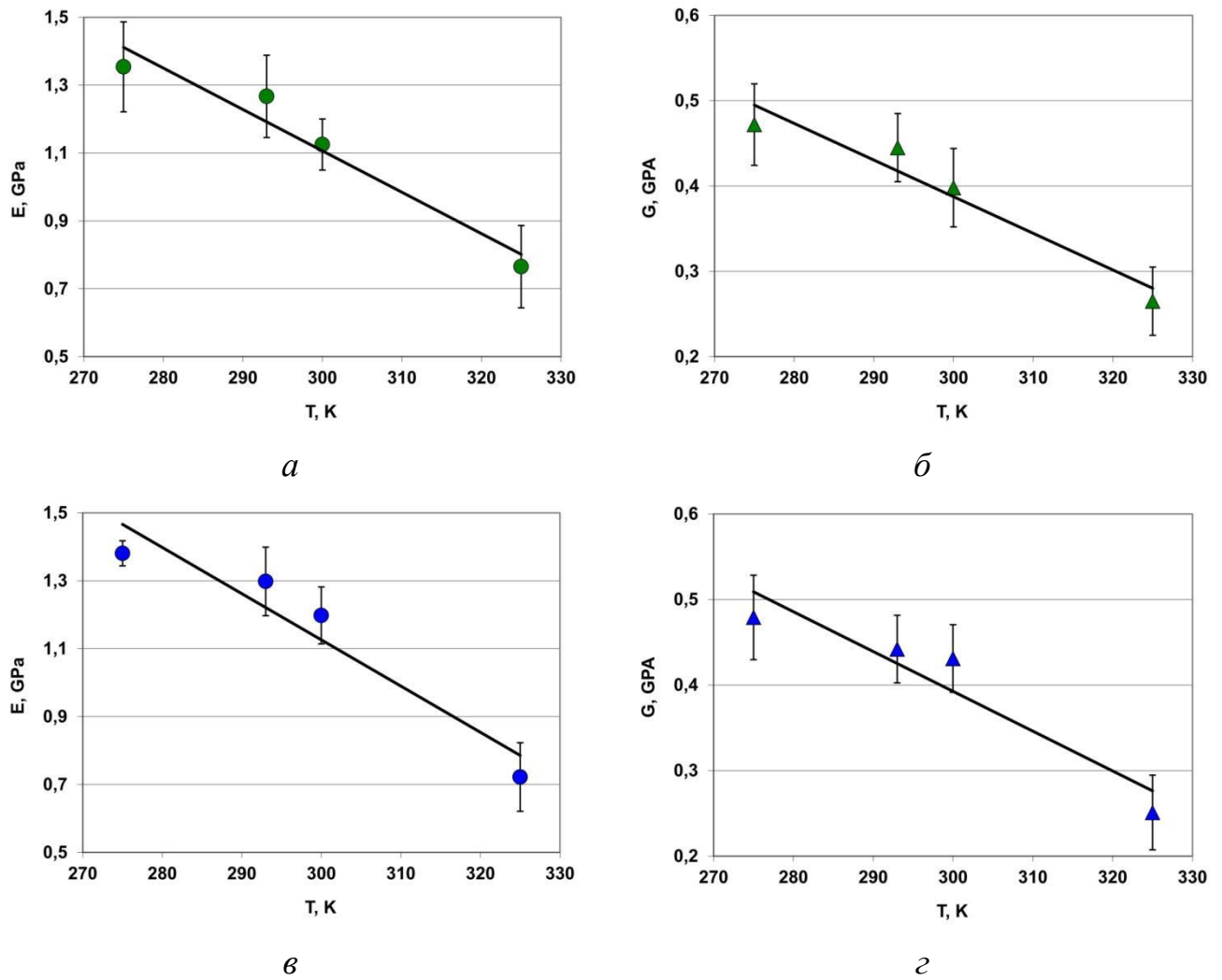


Рисунок 2.6 – Ефективні механічні властивості композиту ПЕ-ВНТ залежно від частки наповнювача і температури зі значеннями стандартного відхилення: *a*, *в* – модуль пружності; *б*, *г* – модуль зсуву; *a*, *б* – ($\alpha = 0,69\%$); *в*, *г* – ($\alpha = 2,08\%$)

Функціональні залежності ефективних механічних властивостей нанокompозиту ПЕ-ВНТ від температури на інтервалі (275–325) К (лінії тренду і коефіцієнти кореляції (рис. 2.6)):

– модуль пружності

$$\alpha = 0,69\% - E(T) = -0,00118T + 4,615, r = 0,992,$$

$$\alpha = 2,08\% - E(T) = -0,0132T + 5,054, r = 0,969;$$

– модуль зсуву

$$\alpha = 0,69\% - G(T) = -0,00414T + 1,62, r = 0,987,$$

$$\alpha = 2,08\% - G(T) = -0,00456T + 1,755, r = 0,948.$$

Таблиця 2.1 – Порівняння результатів МД моделювання механічних властивостей ПЕ з літературними даними за температури 293 К

Властивість	Поточні дані	[103]	[104]	[105]	[103, 105]	[45]	[101]
Модуль пружності, ГПа	1,081	1	0,8	0,158–1,103	0,8–1,1	–	–
Модуль зсуву, ГПа	0,376	0,75	0,37	0,47	–	–	–
Коефіцієнт Пуассона	0,436	–	0,448	0,46	–	–	–
Границя текучості, МПа:							
при $\nu=10^9 \text{ с}^{-1}$ і $T=100 \text{ К}$;	172	–	–	–	–	–	173
при $\nu=10^9 \text{ с}^{-1}$ і $T=250 \text{ К}$;	97	–	–	–	–	–	95
при $\nu=10^{10} \text{ с}^{-1}$ і $T=300 \text{ К}$.	107	–	–	–	–	112,6	–

Порівняння ефективних механічних та теплофізичних властивостей ПЕ і нанокомпозитів ПЕ-ВНТ ($\alpha = 0,69; 2,08 \%$) наведеного в табл. 2.2 і на рис. 2.7.

Таблиця 2.2 – Порівняння ефективних фізико-механічних властивостей ПЕ і нанокомпозиту ПЕ-ВНТ при 293 К

Матеріал (поточні дані)	E , ГПа	G , ГПа	ν	σ_T , МПа за $\nu = 1 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$
ПЕ $\rho = 0,879 \text{ г/см}^3$	1,081 $\pm 0,081$	0,376 $\pm 0,029$	0,436 $\pm 0,039$	61,3
ПЕ-ВНТ (1 ВНТ) $\alpha = 0,69 \%$ $\rho = 0,889 \text{ г/см}^3$	1,164 $\pm 0,075$	0,407 $\pm 0,046$	0,453 $\pm 0,108$	68,9
ПЕ-ВНТ (3 ВНТ) $\alpha = 2,08 \%$ $\rho = 0,908 \text{ г/см}^3$	1,193 $\pm 0,084$	0,419 $\pm 0,039$	0,429 $\pm 0,039$	73,9

На графіках порівняння температурних залежностей механічних властивостей чистого нанокомпозиту ПЕ-ВНТ і ПЕ спостерігається ріст значень механічних властивостей композиту ПЕ-ВНТ порівняно з чистим ПЕ. Так, наприклад, модуль пружності ПЕ-ВНТ при $\alpha = 2,08 \%$ порівняно з чистим ПЕ (рис. 2.7, а) збільшується на 6,2 % при 275 К та на 25,2 % при 300 К. Границя текучості

ПЕ-ВНТ порівняно з ПЕ також підвищується: на 13,8 % при 275 К і на 8,8 % при 300 К для $\alpha = 2,08$ % і швидкості деформації 10^9 с^{-1} (рис. 2.5).

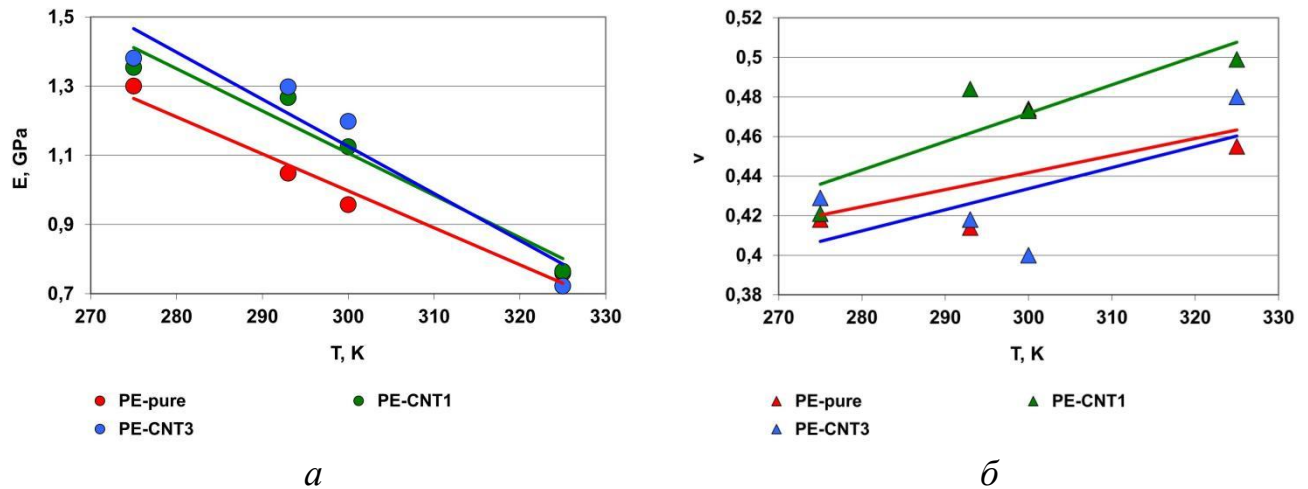


Рисунок 2.7 – Порівняння ефективних механічних властивостей ПЕ і нанокompозитів ПЕ-ВНТ ($\alpha = 0,69; 2,08$ %): a – модуль пружності; b – коефіцієнт Пуассона

З використанням даних наведених на рис. 2.6 у програмі Mathcad отримано функціональні нелінійні двопараметричні залежності механічних властивостей ПЕ-ВНТ від температури та об'ємної частки наповнювача вигляду [93].

$$F(T, \alpha) = \sum_{i=1}^5 k_i T^{n_i} \alpha^{m_i}, \quad (2.4)$$

де T – абсолютна температура, К; α – об'ємна частка CNT, %; k_i , n_i , m_i – коефіцієнти (табл. 2.3).

Таблиця 2.3 – Числові значення коефіцієнтів формули (2.4) для ПЕ-ВНТ

i	E , ГПА			ν		
	k_i	n_i	m_i	k_i	n_i	m_i
1	-0.00110	1	1	$1.791 \cdot 10^{-4}$	1	1
2	-0.04638	0	2	-0.0254	0	2
3	0.47454	0	1	0.0449	0	1
4	4.33963	0	0	0.1659	0	0
5	-0.01133	1	0	$7.0489 \cdot 10^{-4}$	1	0

Графіки двопараметричних залежностей механічних властивостей ПЕ-ВНТ від температури та об'ємної частки наповнювача наведено на рис. 2.8.

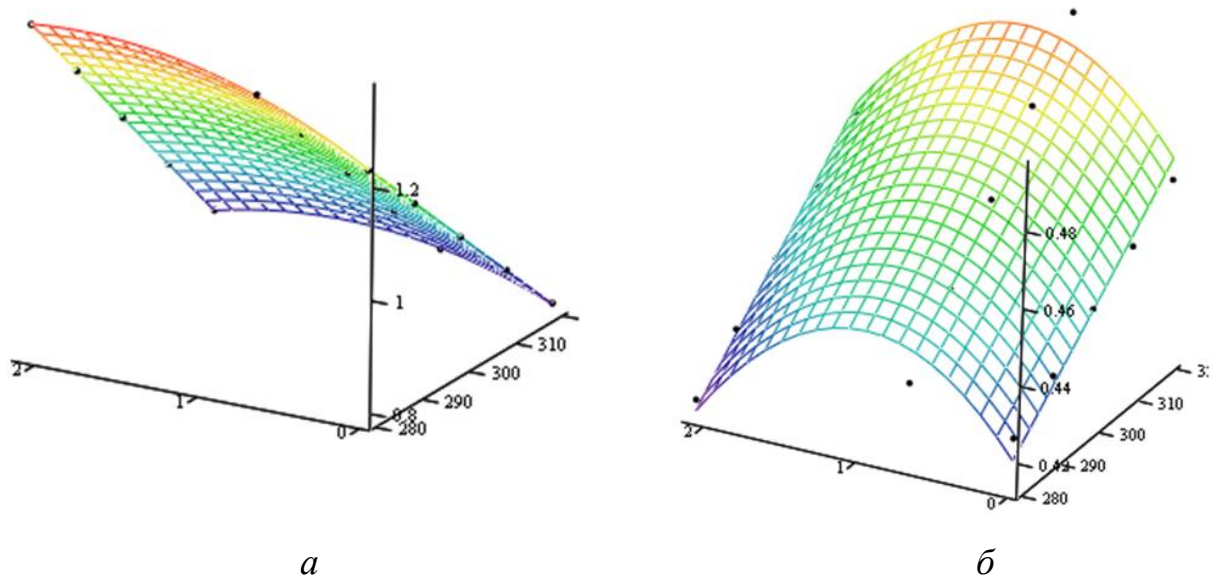


Рисунок 2.9 – Двопараметричні нелінійні залежності механічних властивостей ПЕ-ВНТ від температури та об’ємної частки наповнювача:

a – модуль пружності; b – коефіцієнт Пуассона

Отримані залежності (2.4) (табл. 2.3) потрібні для оперативного прогнозування механічних властивостей ПЕ-ВНТ у діапазоні зміни температур (280 – 320) К та об’ємної частки наповнювачів (0 – 2,0) %, що дає змогу під час розробки нових композиційних матеріалів не виконувати достатньо складні й тривалі числові експерименти на базі МД моделювання.

2.3.2 Результати МД моделювання ефективних механічних властивостей ПЕ-графен та їх порівняння з ПЕ

Результати МД моделювання пружно-пластичної деформації нанокомпозитів ПЕ-графен ($\alpha = 0,55; 1,36$ %) під час одновісного розтягу за трьома нормальними напрямками з побудовою кривих напруження-деформація за швидкості деформації 10^9 с^{-1} і різної температури наведено на рис. 2.10 [99].

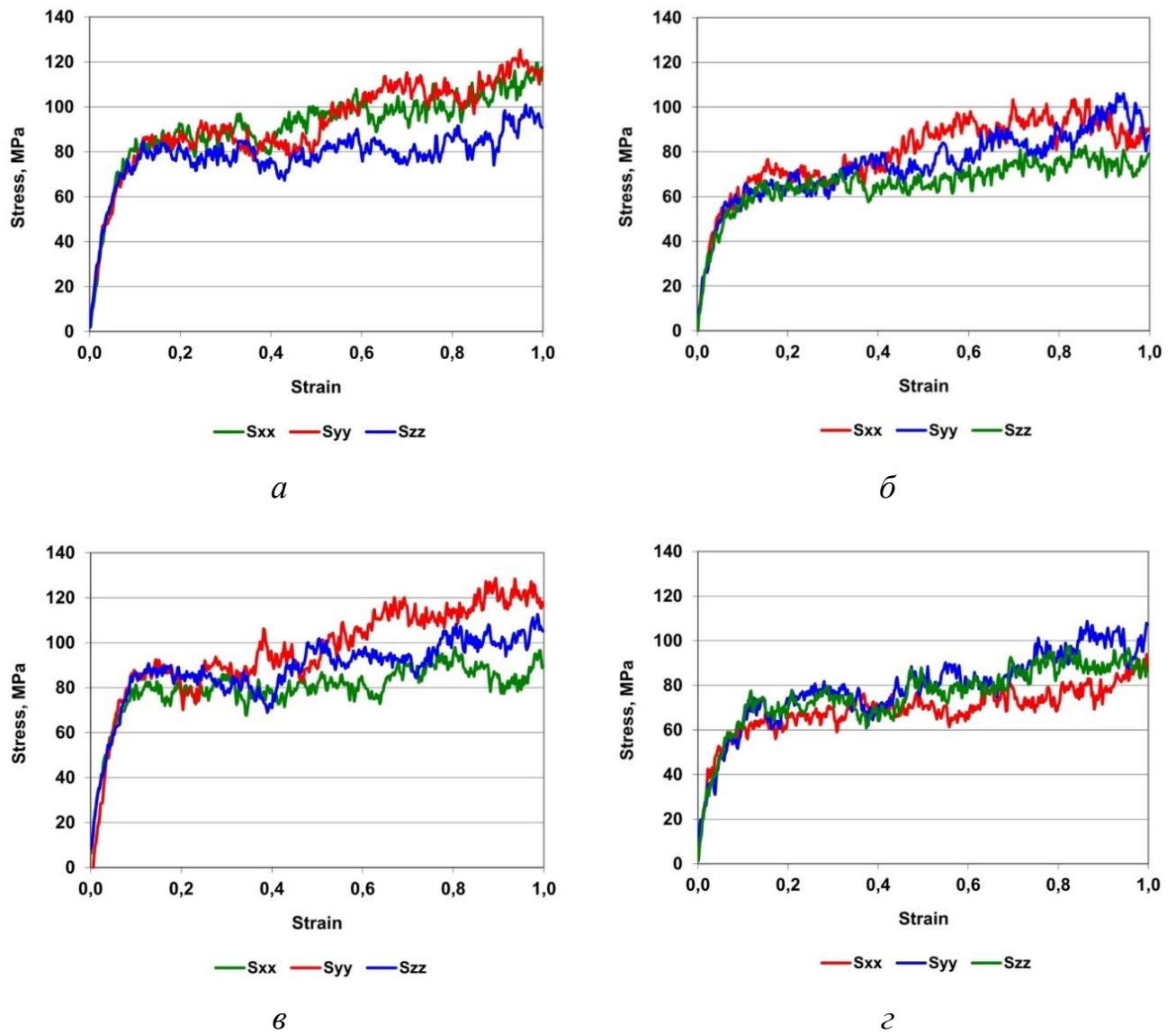


Рисунок 2.10 – Криві напруження-деформація нанокомпозитів ПЕ-графен ($\alpha = 0,55; 1,36 \%$), підданих одновісному розтягу за трьома нормальними напрямками за різної температури зі швидкістю деформації 10^9 с^{-1} :
a, б – ПЕ-графен ($\alpha = 0,55 \%$); *в, г* – ПЕ-графен ($\alpha = 1,36 \%$); *a, в* – 275 К; *б, г* – 293 К

Порівняння даних МД моделювання пружно-пластичної деформації ПЕ і ПЕ-графен ($\alpha = 1,36 \%$) осереднених за нормальними напрямками за швидкості деформації 10^9 с^{-1} і температури 293 К наведено на рис. 2.11 [99].

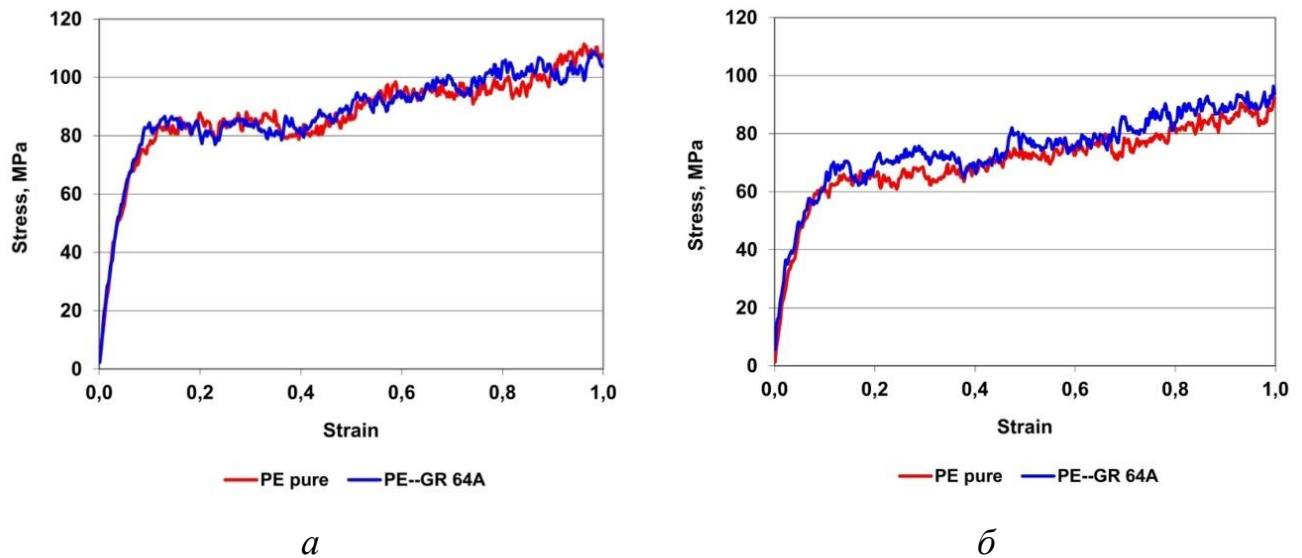


Рисунок 2.11 – Порівняння осереднених за трьома нормальними напрямками кривих напруження-деформація ПЕ і нанокompозитів ПЕ-графен ($\alpha = 1,36\%$) за швидкості деформації 10^9 c^{-1} і різних температур: *a* – 275 К; *б* – 293 К

За даними МД моделювання кривих напруження-деформація під час одновісного розтягу за трьома нормальними напрямками визначено ефективні механічні властивості нанокompозиту ПЕ-графен з використанням співвідношень ортотропного наближення (2.1)–(2.3).

Температурні залежності ефективних механічних властивостей нанокompозитів ПЕ-графен ($\alpha = 0,55; 1,36\%$), визначені за формулами (2.1)–(2.3), наведено на рис. 2.12 [99].

Функціональні залежності ефективних механічних властивостей нанокompозиту ПЕ-графен від температури на інтервалі (275–325) К (лінії тренду і коефіцієнти кореляції (рис. 2.12)) [99]:

– модуль пружності

$$\alpha = 0,55\% - E(T) = -0,0122T + 4,712, r = 0,996,$$

$$\alpha = 1,36\% - E(T) = -0,0134T + 5,083, r = 0,999;$$

– модуль зсуву

$$\alpha = 0,55\% - G(T) = -0,00445T + 1,705, r = 0,998,$$

$$\alpha = 1,36\% - G(T) = -0,00485T + 1,829, r = 0,999.$$

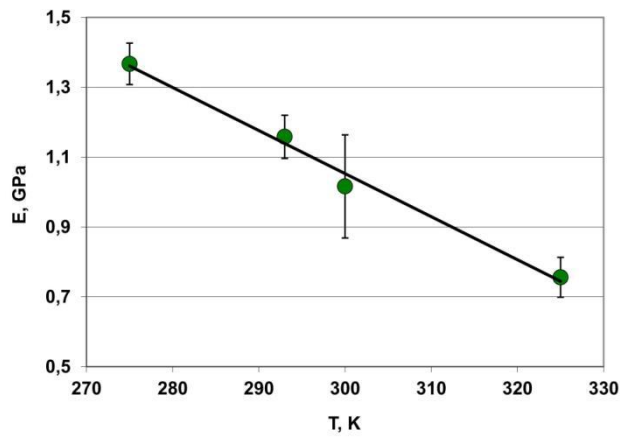
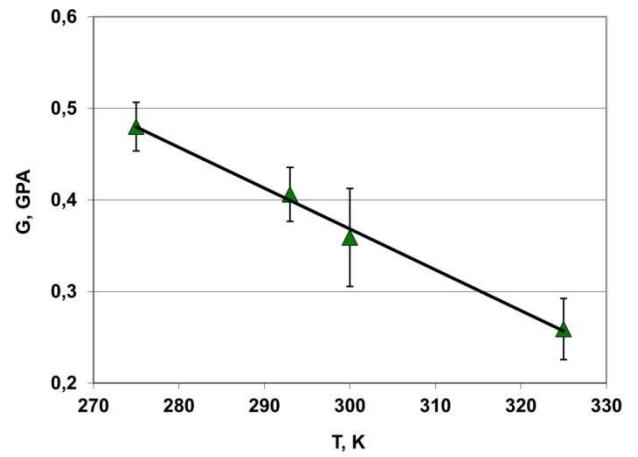
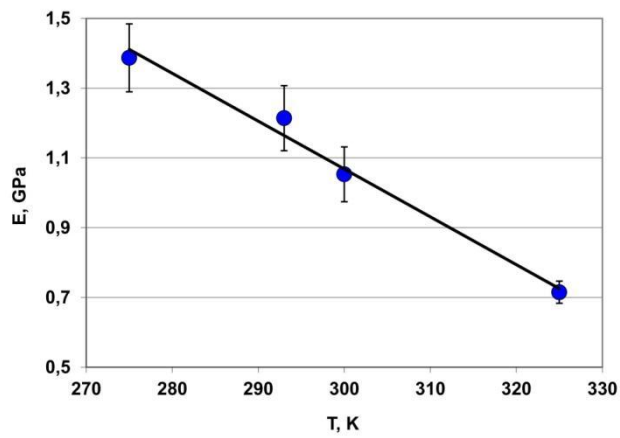
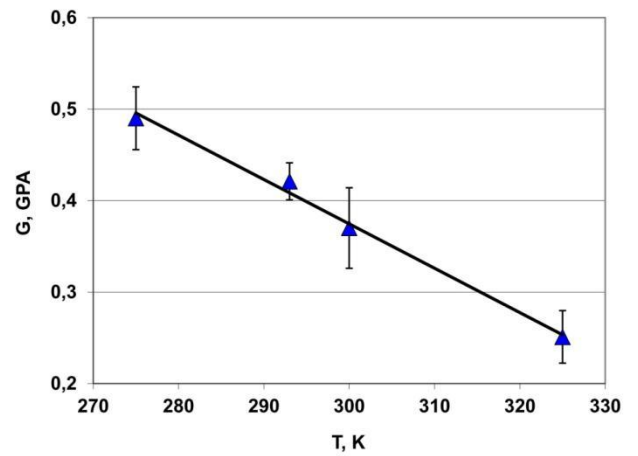
*a**б**в**г*

Рисунок 2.12 – Ефективні механічні властивості нанокompозиту ПЕ-графен залежно від частки наповнювача і температури зі значеннями стандартного відхилення: *a, в* – модуль пружності; *б, г* – модуль зсуву; *a, б* – $\alpha = 0,55\%$;

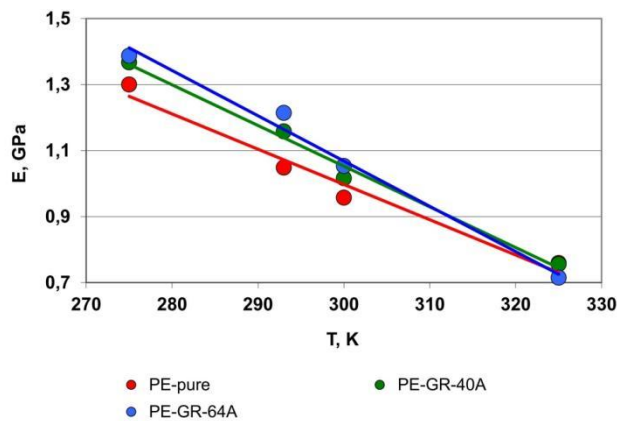
в, г – $\alpha = 1,36\%$

Порівняння ефективних фізико-механічних властивостей ПЕ і нанокompозиту ПЕ-графен при 293 К наведено в табл. 2.4 [99].

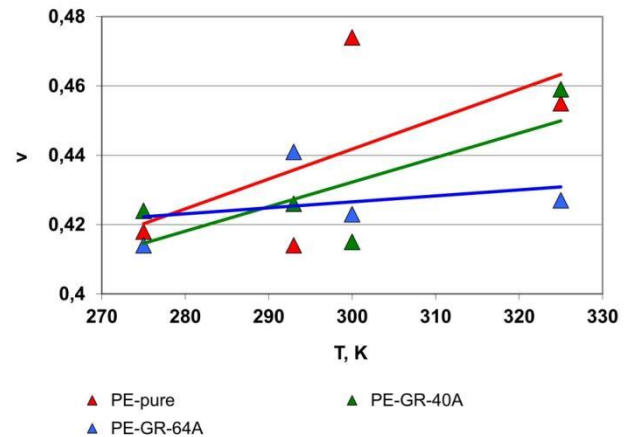
Порівняння ефективних механічних властивостей ПЕ і нанокompозитів ПЕ-графен ($\alpha = 0,55; 1,36\%$) наведено на рис. 2.13 [99].

Таблиця 2.4 – Порівняння ефективних механічних властивостей ПЕ і
нанокомпозиту ПЕ-графен при 293 К

Матеріал (поточні дані)	E , ГПа	G , ГПа	ν	σ_T , МПа за $\nu = 1 \times 10^9 \text{с}^{-1}$
ПЕ $\rho = 0,879 \text{ г/см}^3$	1,081 $\pm 0,081$	0,376 $\pm 0,029$	0,436 $\pm 0,039$	61,3
ПЕ-графен $\alpha = 0,55 \%$ $\rho = 0,891 \text{ г/см}^3$	1,132 $\pm 0,062$	0,399 $\pm 0,029$	0,427 $\pm 0,113$	66,9
ПЕ-графен $\alpha = 1,36 \%$ $\rho = 0,905 \text{ г/см}^3$	1,146 $\pm 0,093$	0,408 $\pm 0,020$	0,425 $\pm 0,122$	68,5



а



б

Рисунок 2.13 – Порівняння ефективних механічних властивостей нанокомпозитів ПЕ-графен ($\alpha = 0,55; 1,36 \%$) і ПЕ: а – модуль пружності; б – коефіцієнт Пуассона

Порівняння температурних залежностей механічних властивостей нанокомпозиту ПЕ-графен з ПЕ показує ріст значень механічних властивостей нанокомпозиту ПЕ-графен порівняно з чистим ПЕ. Так, наприклад, на інтервалі температур (275 – 315) К модуль пружності нанокомпозиту ПЕ-графен перевищує відповідні значення чистого ПЕ: на 6,7 % при 275 К і на 6,0 % при 300 К, а при 325 К – навпаки зменшується на 5,4 %. Границя текучості ПЕ-графен порівняно з ПЕ також підвищується: на 8,9 % при 275 К і на 11,7 % при 300 К для $\alpha = 1,36 \%$ і швидкості деформації 10^9с^{-1} (рис. 2.11).

З використанням даних наведених на рис. 2.13 у програмі Mathcad отримано функціональні нелінійні двопараметричні залежності механічних властивостей ПЕ-графен від температури та об'ємної частки наповнювача вигляду (2.4), коефіцієнти яких наведено в табл. 2.5.

Таблиця 2.5 – Числові значення коефіцієнтів формули (2.4) для ПЕ-графен

i	E , ГПа			ν		
	k_i	n_i	m_i	k_i	n_i	m_i
1	-0,00188	1	1	$-5,116 \cdot 10^{-4}$	1	1
2	-0,05009	0	2	$8,199 \cdot 10^{-3}$	0	2
3	0,66594	0	1	0,1311	0	1
4	4,31679	0	0	0,1721	0	0
5	-0,01111	1	0	$8,990 \cdot 10^{-4}$	1	0

Графіки двопараметричних залежностей механічних властивостей ПЕ-графен від температури та об'ємної частки наповнювача наведено на рис. 2.14 [99].

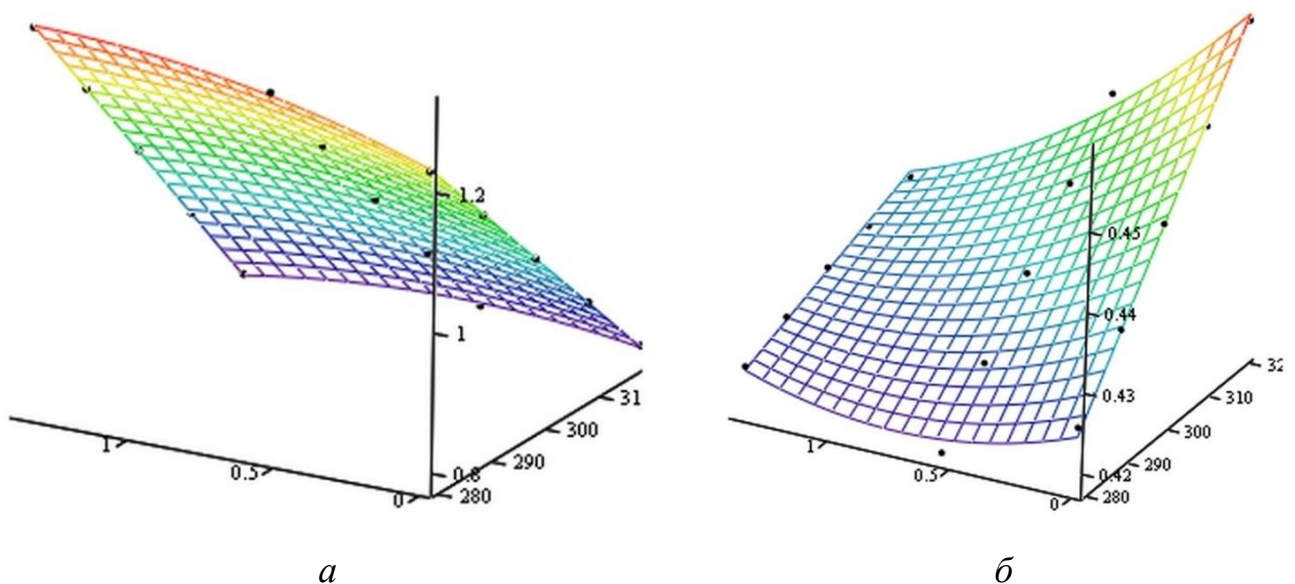


Рисунок 2.14 – Двопараметричні нелінійні залежності механічних властивостей ПЕ-графен від температури та об'ємної частки наповнювача:

a – модуль пружності; b – коефіцієнт Пуассона

Отримані залежності (рис. 2.13, 2.14) потрібні для оперативного прогнозування механічних властивостей ПЕ-графен у діапазоні зміни температур (280 – 320) К та об'ємної частки графену (0 – 1,5) %.

Висновки до розділу 2

1) З використанням програми LAMMPS здійснено моделювання врівноваження початкових конфігурацій молекулярних моделей ПЕ, ПЕ-ВНТ та ПЕ-графен за допомогою ізохорно-ізотермічного та ізобарно-ізотермічного ансамблів у продовж 3 нс з кроком інтегрування за часом 0,5 фс. У результаті отримано врівноважені молекулярні структури з такими параметрами: перша – чистий ПЕ, що складається з 10 ланцюгів $(-C_2H_4-)_{1000}$ щільністю $0,876 \text{ г/см}^3$ за температури 300 К; друга і третя – це наноккомпозит ПЕ-ВНТ з матрицею з 10 ланцюгів $(-C_2H_4-)_{1000}$ та з об'ємною часткою ВНТ $\alpha = 0,69 \%$ і $\alpha = 2,08 \%$ і щільністю $\rho = 0,887 \text{ г/см}^3$ і $\rho = 0,904 \text{ г/см}^3$ за температури 300 К, відповідно; четверта та п'ята – наноккомпозит ПЕ-графен з об'ємною часткою графену $\alpha = 0,55 \%$ і $\alpha = 1,36 \%$ і щільністю $\rho = 0,886 \text{ г/см}^3$ і $\rho = 0,900 \text{ г/см}^3$ за температури 300 К, відповідно.

2) Отримані врівноважені моделі використано для моделювання пружно-пластичної деформації під час одновісного розтягу за трьома нормальними напрямками з побудовою кривих напруження-деформація за швидкості деформації 10^9 с^{-1} та температур 275, 300 і 325 К. На підставі цих даних отримано комплекс механічних властивостей полімеру ПЕ та наноккомпозитів ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен, що включають: модуль пружності, коефіцієнт Пуассона, модуль зсуву та границю текучості.

3) Результати верифікації молекулярної моделі ПЕ показали, що отримані дані МД моделювання або збігаються з наявними літературними даними, або наближені до них. Це обґрунтовує можливість отримання за тими ж алгоритмами достовірних даних з механічних властивостей наноккомпозитів ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен.

4) Отримані дані МД моделювання механічних властивостей нанокompозитів ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен було осереднено на заданих часових проміжках, що показало збіжність з літературними даними та сприяє отриманню достовірних даних механічних властивостей описаних нанокompозитів.

5) За результатами порівняння механічних властивостей нанокompозиту ПЕ-ВНТ з ПЕ встановлено, що модуль пружності ПЕ-ВНТ при $\alpha = 2,08 \%$ порівняно з чистим ПЕ збільшується на $6,2 \%$ при 275 K та на $25,2 \%$ при 300 K . Границя текучості ПЕ-ВНТ порівняно з ПЕ також підвищується: на $13,8 \%$ при 275 K і на $8,8 \%$ при 300 K для $\alpha = 2,08 \%$ і швидкості деформації 10^9 c^{-1} .

6) Встановлено, що на інтервалі температур ($275\text{--}315$) K модуль пружності нанокompозиту ПЕ-графен перевищує відповідні значення ПЕ: на $6,7 \%$ при 275 K і на $6,0 \%$ при 300 K , а при 325 K – навпаки зменшується на $5,4 \%$. Границя текучості ПЕ-графен порівняно з ПЕ також підвищується: на $8,9 \%$ при 275 K і на $11,7 \%$ при 300 K для $\alpha = 1,36 \%$ і швидкості деформації 10^9 c^{-1} .

7) Отримано нелінійні двопараметричні залежності механічних властивостей ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен у діапазоні зміни температур ($280\text{--}320$) K та об'ємної частки наповнювачів ($0\text{--}2,0$) $\%$ і ($0\text{--}1,5$) $\%$ відповідно, що дає змогу під час розробки нових композиційних матеріалів не виконувати достатньо складні й тривалі числові експерименти на базі МД моделювання.

8) Одержані дані з комплексу механічних властивостей дадуть змогу виконувати моделювання пружно-пластичного стану виробів з нанокompозиту ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен в умовах експлуатації в континуальному наближенні.

З ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ З ПОЛІЕТИЛЕНОВОЮ МАТРИЦЕЮ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

3.1 Визначення теплопровідності ПЕ та наноккомпозитів ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен

3.1.1 Методологія

Метод Гріна-Кубо є рівноважним підходом МД, за яким тензор другого рангу теплопровідності ґратки $\hat{\lambda}$ визначається за флуктуаційно-дисипаційною теоремою (3.1), в якій поєднується середнє значення за ансамблем автокореляції теплового потоку з теплопровідністю [100, 102]

$$\hat{\lambda} = \frac{1}{k_B T^2 V} \int_0^\infty \langle \mathbf{J}(t) \otimes \mathbf{J}(0) \rangle dt, \quad (3.1)$$

де k_B – стала Больцмана; t – час; V і T – об'єм і температура системи; \mathbf{J} – вектор теплового потоку; $\langle \rangle$ – оператор середнього значення величини; \otimes – оператор тензорного множення; \wedge – означає тензор другого рангу.

У разі переважно ізотропної неупорядкованої системи для визначення ефективної теплопровідності враховуються лише діагональні члени $\hat{\lambda}$ [100, 102], тобто

$$\lambda_{\text{eff}} = \frac{1}{3} \text{tr}(\hat{\lambda}), \quad (3.2)$$

де $\text{tr}()$ – оператор сліду тензора.

3.1.2 Моделювання теплопровідності

Для моделювання теплопровідності молекулярних систем ПЕ, ПЕ-ВНТ та ПЕ-графен з використанням вільно відкритого програмного коду LAMMPS

врівноваження їхніх початкових конфігурацій (див. рис. 2.1) проводилось за дещо іншим алгоритмом. При цьому процес врівноваження також включав декілька етапів (див. розділ 2) і виконувався за періодичних граничних умов [100, 102]. На першому етапі початкові конфігурації піддавались мінімізації енергії з використанням методу спряженого градієнта. Далі за температури 500 К задавались початкові швидкості атомам, а потім здійснювалося врівноваження в ансамблі NVE за сталого об'єму і енергії разом з термостатом Ланжевїна (Langevin) за температури 500 К впродовж 200 пс з кроком інтегрування за часом 1 фс. Затим, для збільшення початкової щільності молекулярних систем (від $\rho = 0,001 \text{ г/см}^3$ до $(0,6 - 0,7) \text{ г/см}^3$) виконувалось всебічне стискання кубічної комірки молекулярних систем за термостата Носе-Гувєра (ізохорно-ізотермічного ансамблю – NVT) за температури 500 К впродовж 500 пс з кроком інтегрування 1 фс. Після цього здійснювався відпал за баростата Носе-Гувєра (ізобарно-ізотермічного ансамблю – NPT) за температури 500 К і тиску 1 атм упродовж 500 пс з кроком інтегрування 0,5 фс. Потім структури охолоджувались під ансамблем NPT за тиску 1 атм до потрібних температур зі швидкістю $(0,3 - 0,45) \text{ К/пс}$ впродовж 500 пс з кроком інтегрування 0,5 фс. Затим молекулярні структури додатково врівноважувались під ансамблем NPT за певної температури й тиску 1 атм упродовж 500 пс з кроком інтегрування 0,5 фс. У результаті за описаною процедурою було отримано врівноважені (термолізовані) молекулярні конфігурації ПЕ, ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен за температур $(275, 300, 325, 350) \text{ К}$.

Для виконання продуктивної симуляції використано модифікований скрипт LAMMPS (*in.heatflux.lmp*) [26], у якому реалізовано метод G-K [26, 100]. Моделювання теплопровідності за певної температури й тиску 1 атм здійснювалось під ансамблем NVE за періодичних граничних умов з кроком інтегрування 0,2 фс упродовж 200 пс для кожного варіанту розрахунків.

МД моделювання теплопровідності проведено на сервері Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2690 0 @ 2.90GHz 16 Cores. Тривалість розрахунків одного варіанту з використанням 4 Cores становить $(12-17)$ год CPU залежно від конфігурації молекулярної системи (ПЕ, ПЕ-ВНТ, ПЕ-графен).

3.1.3 Результати МД моделювання ефективної теплопровідності ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен та їх порівняння з ПЕ

При моделюванні теплопровідності ПЕ і нанокомпозитів типу ПЕ-ВНТ, ПЕ-графен з довільним розміщенням наповнювачів вказані матеріали розглядалися як умовно ортотропні і тому для визначення їхньої λ_{eff} можна скористатися формулою (3.2) [96].

Температурні залежності ефективної теплопровідності чистого ПЕ і нанокомпозитів ПЕ-ВНТ, ПЕ-графен, отриманих за допомогою МД моделювання методом G-K, наведено на рис. 3.1.

Функціональні залежності ефективної теплопровідності ПЕ, ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен від температури на інтервалі (275–325) К (лінії тренду і коефіцієнти кореляції (рис. 3.1)) мають вигляд [96]:

- ПЕ – $\lambda_{\text{eff}}(T) = -0,502 \cdot 10^{-3}T + 0,545$, $r = 0,906$;
- ПЕ-ВНТ – $\alpha = 0,69 \%$ – $\lambda_{\text{eff}}(T) = -0,481 \cdot 10^{-3}T + 0,594$, $r = 0,997$;
- ПЕ-ВНТ – $\alpha = 2,08 \%$ – $\lambda_{\text{eff}}(T) = -0,129 \cdot 10^{-2}T + 0,951$, $r = 0,964$;
- ПЕ-графен – $\alpha = 1,36 \%$ – $\lambda_{\text{eff}}(T) = -0,843 \cdot 10^{-3}T + 0,858$, $r = 0,864$.

Верифікація отриманих даних теплопровідності ПЕ шляхом порівняння поточних даних з експериментом показала, що різниця між експериментом і даними МД моделювання становить: за температури 275 К – $\delta_\lambda = 4,9 \%$, а за 350 К – $\delta_\lambda = 0,8 \%$ і залежність ефективної теплопровідності має спадаючий характер з ростом температури як і в експерименті. Це свідчить про достовірність отриманих результатів МД моделювання.

Теплопровідність ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен зростає зі збільшенням об'ємної частки ВНТ і графену порівняно з ПЕ (рис. 3.1): ПЕ-ВНТ – на 13,8 % при 0,69 % і на 43,7 % при 2,08 % за 293 К; ПЕ-графен – на 13,6 % при 0,55 % і на 53,5 % при 1,36 % за 293 К. Це пов'язано з тим, що наявність ВНТ або графену в ПЕ матриці підвищує впорядкованість молекулярної структури, що призводить до збільшення

середнього вільного пробігу фононів та зменшення інтенсивності їхнього розсіювання [58].

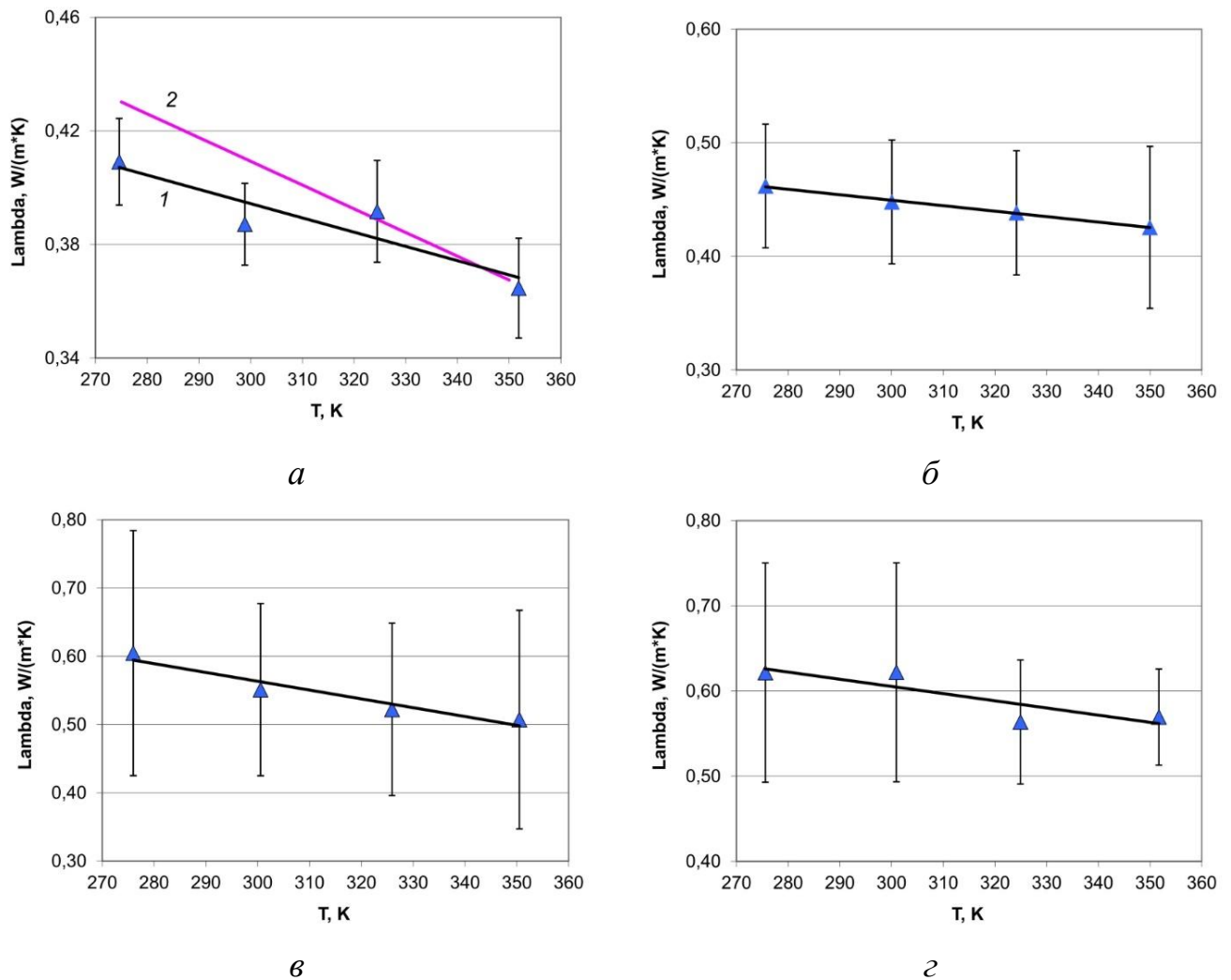


Рисунок 3.1 – Температурні залежності ефективної теплопровідності поліетилену та композиційних матеріалів на його основі зі значеннями стандартного відхилення: *а* – ПЕ:І – МД моделювання, 2 – експеримент [108];
б – ПЕ-ВНТ (об’ємна частка ВНТ – $\alpha = 0,69\%$); *в* – ПЕ-ВНТ – $\alpha = 2,08\%$;
г – ПЕ-графен – $\alpha = 1,36\%$ [96]

Температурні залежності нормальних складових ефективної теплопровідності поліетилену та композиційних матеріалів на його основі представлено на рис. 3.2.

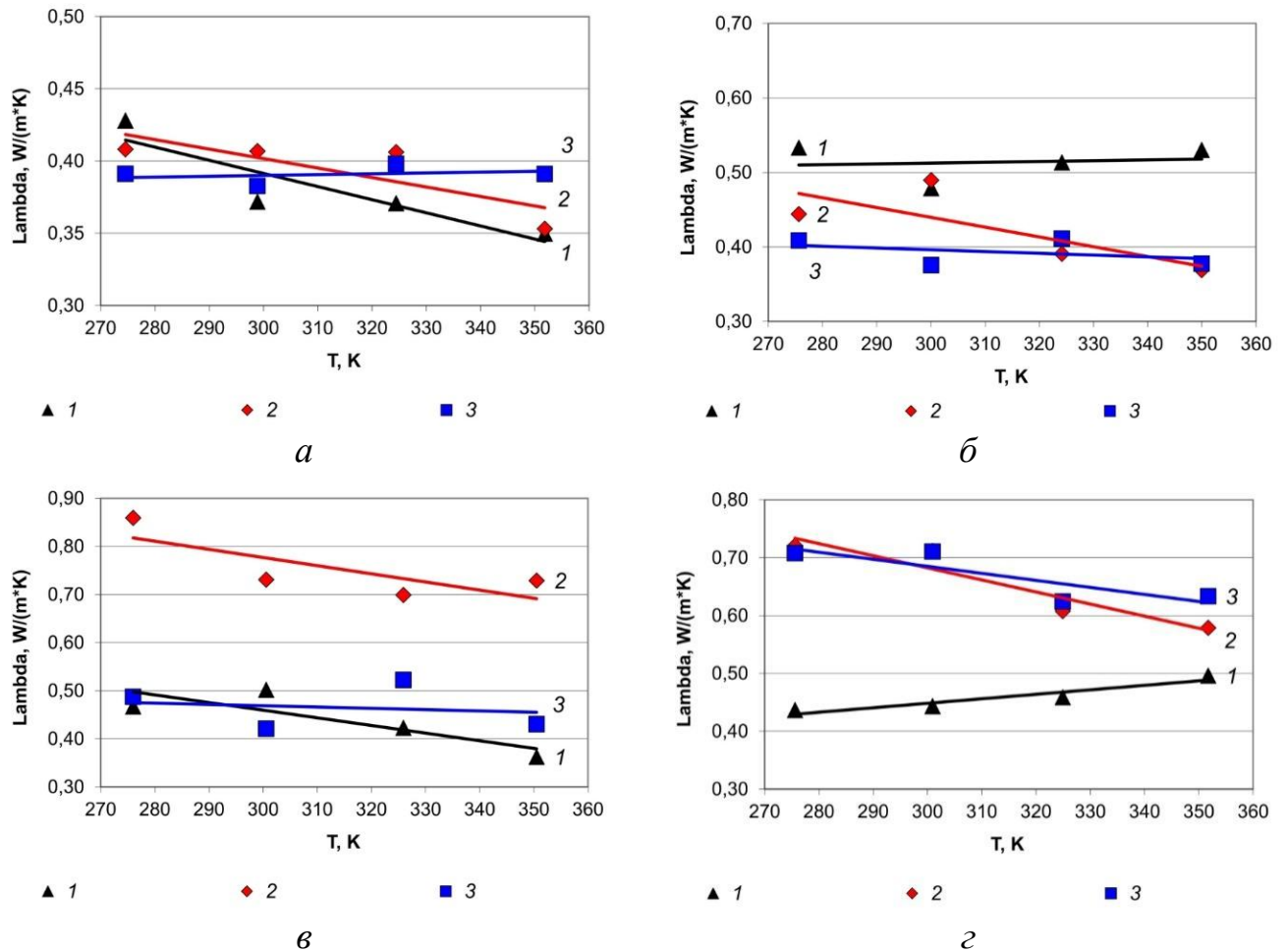


Рисунок 3.2 – Температурні залежності нормальних складових ефективної теплопровідності поліетилену та композиційних матеріалів на його основі:
a – ПЕ; *б* – ПЕ-ВНТ (об'ємна частка ВНТ – $\alpha = 0,69\%$); *в* – ПЕ-ВНТ – $\alpha = 2,08\%$;
з – ПЕ-графен – $\alpha = 1,36\%$; 1) – λ_{11} ; 2) – λ_{22} ; 3) – λ_{33} [96]

На рис. 3.2 видно, що розбіжність між графіками $\lambda_{ii}(T)$, $i = 1, 2, 3$ зростає зі збільшенням об'ємної частки наповнювача α , який має значно більшу теплопровідність порівняно з ПЕ.

На підставі порівняння ефективної теплопровідності чистого ПЕ і нанокompозитів ПЕ-ВНТ та ПЕ-графен (рис. 3.1, 3.2) встановлено, що додавання вуглецевих нанотрубок і листів графену збільшує величину λ_{eff} матриці з ПЕ на (44 – 54) % за температури 293 К і за об'ємної частки ВНТ 2,08 % і графену – 1,36 %, відповідно. Це пов'язано з тим, що наявність нанодомішок у матриці ПЕ підвищує впорядкованість її структури, призводить до збільшення середнього

вільного діапазону дифузії фононів та ослаблення їх розсіювання, і тим самим підвищує теплопровідність нанокompозитів ПЕ-ВНТ та ПЕ-графен.

Залежності ефективної теплопровідності полімерних нанокompозитів ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен від об'ємної частки наповнювачів наведено на рис. 3.3. Для побудови графіка залежності $\lambda_{\text{eff}}(\alpha)$ ПЕ-графен додатково проведено моделювання теплопровідності за об'ємної частки графену $\alpha = 0,55\%$.

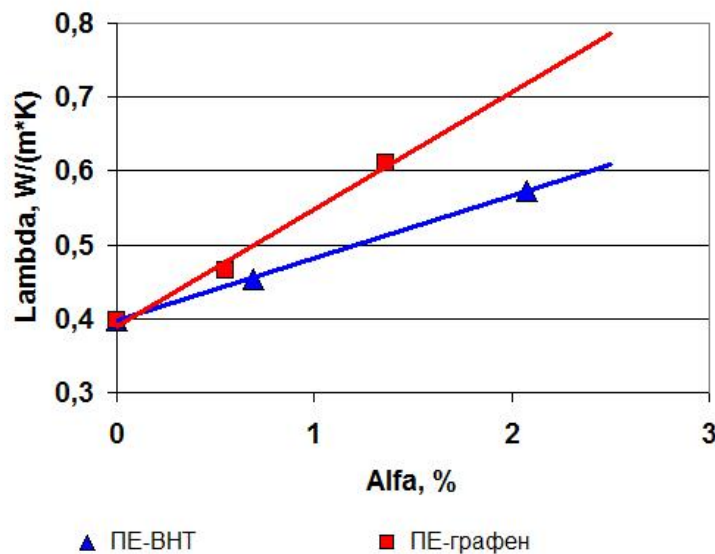


Рисунок 3.3 – Залежності ефективної теплопровідності полімерних нанокompозитів ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен від об'ємної частки наповнювачів за температури 293 К

Функціональні залежності ефективної теплопровідності полімерних нанокompозитів ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен від об'ємної частки наповнювачів за температури 293 К (лінії тренду і коефіцієнти кореляції (рис. 3.3)) мають вигляд:

- ПЕ-ВНТ – $\lambda_{\text{eff}}(\alpha) = 0,0845\alpha + 0,397, r = 0,999$;
- ПЕ-графен – $\lambda_{\text{eff}}(\alpha) = 0,158\alpha + 0,39, r = 0,995$.

Отримані залежності $\lambda_{\text{eff}}(\alpha)$ потрібні для оперативного прогнозування ефективної теплопровідності полімерних композитів ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен в межах зміни об'ємної частки наповнювачів до (2 – 2,5) % і за температури 293 К,

що дає змогу під час розробки нових композиційних матеріалів не виконувати достатньо складні і тривалі числові експерименти на базі МД моделювання.

Оскільки теплопровідність графену є значно більшою за теплопровідність одношарової ВНТ ($\lambda_{\text{графен}} = 4840\text{--}5300 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)} > \lambda_{\text{ВНТ}} = 3350 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$) [108], тому ефективна теплопровідність ПЕ-графен значно швидше зростає зі збільшенням об'ємної частки наповнювача порівняно з ПЕ-ВНТ (рис. 3.3). Так, наприклад при $\alpha = 1,0 \%$ ефективна теплопровідність ПЕ-графен більша за теплопровідність ПЕ-ВНТ на 14 %, а при $\alpha = 1,5 \%$ – на 20 %, відповідно.

У програмі Mathcad з використанням даних наведених на рис. 3.3 також отримано функціональні нелінійні двопараметричні залежності теплопровідності ПЕ-ВНТ та ПЕ-графен від температури та об'ємної частки наповнювача вигляду (2.4) (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Числові значення коефіцієнтів формули (2.4) для теплопровідності ПЕ-ВНТ та ПЕ-графен [96]

ПЕ-ВНТ $\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$				ПЕ-графен $\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$		
i	k_i	n_i	m_i	k_i	n_i	m_i
1	$-4,1428 \cdot 10^{-4}$	1	1	$-1,8034 \cdot 10^{-4}$	1	1
2	$6,1957 \cdot 10^{-4}$	0	2	0,0157	0	2
3	0,2047	0	1	0,1229	0	1
4	0,4645	0	0	0,5077	0	0
5	$-9,1769 \cdot 10^{-5}$	1	0	$-3,0729 \cdot 10^{-4}$	1	0
6	$-4,7619 \cdot 10^{-7}$	2	0	$-2,3809 \cdot 10^{-7}$	2	0

Графіки двопараметричних залежностей теплопровідності ПЕ-ВНТ та ПЕ-графен від температури та об'ємної частки наповнювача наведено на рис. 3.3.

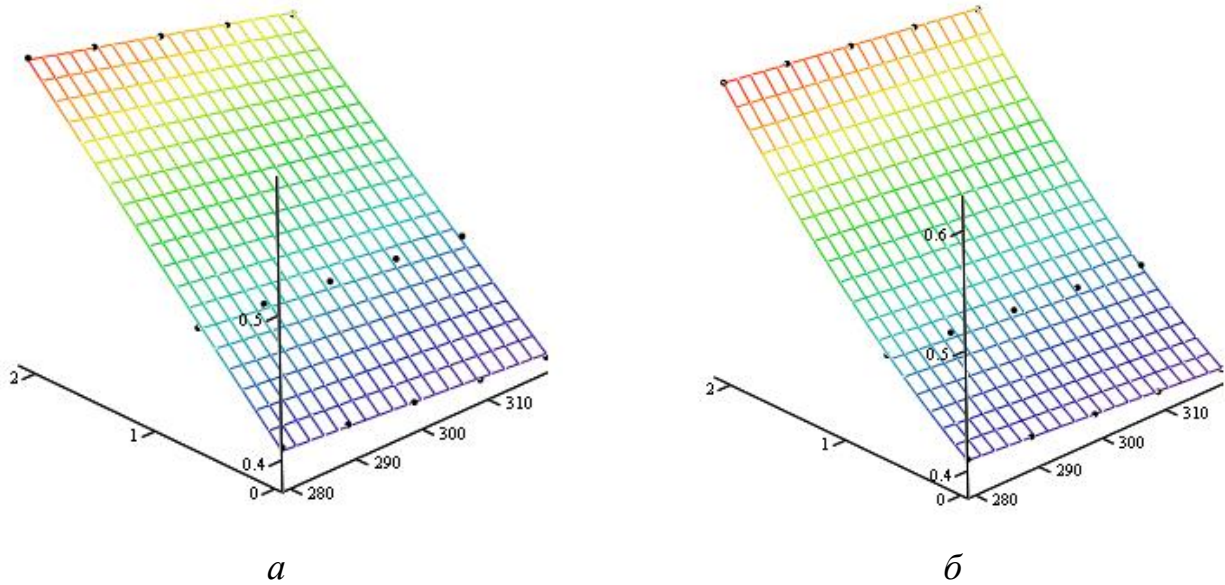


Рисунок 3.5 – Двопараметричні нелінійні залежності теплопровідності ПЕ-ВНТ та ПЕ-графен від температури та об'ємної частки наповнювача:

a – ПЕ-ВНТ; *б* – ПЕ-графен

Для порівняння результатів МД моделювання теплопровідності нанокompозитів з відповідними даними, отриманими за аналітичними (теоретичними) залежностями, використано три формули: логарифмічне рівняння Лічтенекера (Lichtenecker) [109], рівняння Нільсена (Nielsen) [110] і формула Максвела-Айкена (Maxwell-Aiken) [107, 110]. Аналітичні залежності Фогойта (Voight) і Реусса (Reuss) [88] не розглядаються, оскільки вони дають занадто завищені і занижені значення, відповідно.

Відомо, що теплопровідність двофазних систем з дисперсною високопровідною фазою, до яких і відносяться полімерні композиційні матеріали, описується рівнянням Лічтенекера [109], яке має вигляд

$$\lg \lambda_{\text{eff}} = (1-\alpha) \lg \lambda_m + \lg \lambda_f, \quad (3.3)$$

де α – об'ємна частка наповнювача; λ_m – теплопровідність полімерної матриці; λ_f – теплопровідність наповнювача.

Рівняння Нільсена для визначення теплопровідності композиційних матеріалів, в якому враховується геометричні розміри частинок наповнювача, має вигляд [110]

$$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_m} = \frac{1 + AB\alpha}{1 - A\psi\alpha}, \quad (3.4)$$

де $A = f(L/d)$ – функція геометричних параметрів частинок наповнювача; L , d – довжина і діаметр частинок, відповідно; $\psi = 1 + \frac{1 - \alpha_{\text{max}}}{\alpha_{\text{max}}^2} \alpha$; α_{max} – максимальна об’ємна частка частинок наповнювача за їх найбільш щільному упакуванні.

Формула Максвела-Айкена відноситься до найпростішої моделі ізольованих сферичних включень наповнювача, які рівномірно розподілені в матриці, і також використовується для опису теплопровідності композиційних матеріалів [107, 110]

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_m \frac{\lambda_f + 2\lambda_m - 2\alpha(\lambda_m - \lambda_f)}{\lambda_f + 2\lambda_m + \alpha(\lambda_m - \lambda_f)}. \quad (3.5)$$

Результати порівняння даних МД моделювання ефективної теплопровідності нанокомпозитів з відповідними даними, отриманими за теоретичними залежностями (6)–(8) наведено в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Порівняння результатів МД моделювання ефективної теплопровідності нанокомпозитів ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен з відповідними даними, отриманими за аналітичними залежностями за температури 293 К

Матеріал	λ_{eff} , Вт/(м·К) (поточні дані)	$\lambda_{\text{eff}}/\delta_\lambda$, Вт/(м·К)/% (рівняння Лічтенекера [109])	$\lambda_{\text{eff}}/\delta_\lambda$, Вт/(м·К)/% (рівняння Нільсена [110])	$\lambda_{\text{eff}}/\delta_\lambda$, Вт/(м·К)/% (формула Максвела-Айкена [107, 110])
ПЕ-ВНТ– $\alpha = 0,69\%$	0,453	0,426/5,9	0,410/9,6	0,408/9,9
ПЕ-ВНТ – $\alpha = 2,08\%$	0,572	0,483/15,6	0,433/24,2	0,425/25,7
ПЕ-графен– $\alpha = 0,55\%$	0,452	0,421/6,9	—	—
ПЕ-графен– $\alpha = 1,36\%$	0,611	0,455/25,5	—	—

При цьому були використані такі значення параметрів (3.3)–(3.5): для ПЕ-ВНТ – $\lambda_m = 0,4 \text{ Вт/(м·К)}$, $\lambda_f = 3350 \text{ Вт/(м·К)}$ [108], $\alpha = 0,69; 2,08 \%$; для ПЕ-графен – $\lambda_m = 0,4 \text{ Вт/(м·К)}$, $\lambda_f = (4840 - 5300) \text{ Вт/(м·К)}$ [108], $\alpha = 0,55; 1,36 \%$.

Порівняння даних МД моделювання ефективної теплопровідності ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен з відповідними даними розрахованими за теоретичними залежностями для композиційних матеріалів (див. табл. 3.2) показало, що теоретичні залежності дають занижені на (6 – 26) % значення ефективної теплопровідності порівняно з МД моделюванням. При цьому розбіжність між значеннями теплопровідності зростає зі збільшенням об'ємної частки ВНТ. Це також підтверджується даними роботи [110], в якій наведено порівняння експериментальних і теоретичних даних з ефективної теплопровідності полімерних композиційних матеріалів та показано, що теоретичні залежності дають занижені на (11 – 66) % значення порівняно з експериментом. Отже, достовірні дані з ефективної теплопровідності полімерних композиційних матеріалів можна отримати лише експериментальним шляхом, або МД моделюванням, яке є значно менш затратним порівняно з експериментом.

3.2 Визначення масової ізобарної теплоємності та коефіцієнта лінійного температурного розширення ПЕ та ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен

При виконанні МД моделювання ефективної ізобарної теплоємності та коефіцієнта лінійного температурного розширення (КЛТР) використано описані в п. 2.2 врівноважені молекулярні моделі фізичних систем ПЕ, ПЕ-ВНТ та ПЕ-графен.

Для визначення вказаних ефективних теплофізичних властивостей ПЕ і нанокompозитів ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен використано центрально-різницеві аналоги похідних [63]. За вказаною методикою масова ізобарна теплоємність (c_p) визначається за формулою [99]

$$c_p = k \frac{\langle h_{i+1} \rangle - \langle h_{i-1} \rangle}{\langle T_{i+1} \rangle - \langle T_{i-1} \rangle}, i = \overline{2, n-1}, \quad (3.6)$$

де $\langle h_i \rangle$ – середнє значення ентальпії за час відпалу молекулярної системи під баростатом Носе-Гувєра (ізобарно-ізоцермічного ансамблю – NPT) за середньої температури $\langle T_i \rangle$ і середнього тиску 1 атм упродовж 300 пс з кроком інтегрування 0,5 фс; $k = 4,184 \cdot 10^6 / m_{ms}$ – коефіцієнт переходу від системи одиниць Real [26] до SI; m_{ms} – атомна маса молекулярної системи; n – кількість температур відпалу молекулярної системи під ансамблем NPT на інтервалі (270 – 320) К з кроком 10 К.

КЛТР (β) визначається за формулою [99]

$$\beta = \frac{1}{\langle L_i \rangle} \frac{\langle L_{i+1} \rangle - \langle L_{i-1} \rangle}{\langle T_{i+1} \rangle - \langle T_{i-1} \rangle}, i = \overline{2, n-1}, \quad (3.7)$$

де $\langle L_i \rangle$ – середнє значення лінійного розміру кубічного зразка молекулярної системи за час відпалу під баростатом Носе-Гувєра NPT за середньої температури $\langle T_i \rangle$ і середнього тиску 1 атм упродовж 300 пс з кроком інтегрування за часом 0,5 фс.

МД моделювання теплофізичних властивостей за вказаним алгоритмом також проведено на сервері Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2690 0 @ 2.90GHz 16 Cores. Тривалість розрахунків одного варіанту з використанням 4 Cores становить (10–15) год CPU залежно від конфігурації молекулярної системи (ПЕ, ПЕ-ВНТ, ПЕ-графен).

Температурні залежності ефективних теплофізичних властивостей нанокмполітів ПЕ-ВНТ ($\alpha = 0,69; 2,08 \%$), визначені за формулами (3.6)–(3.7), наведено на рис. 3.6.

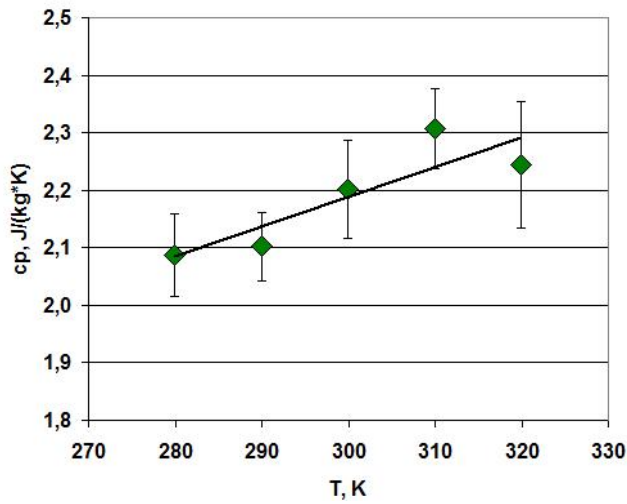
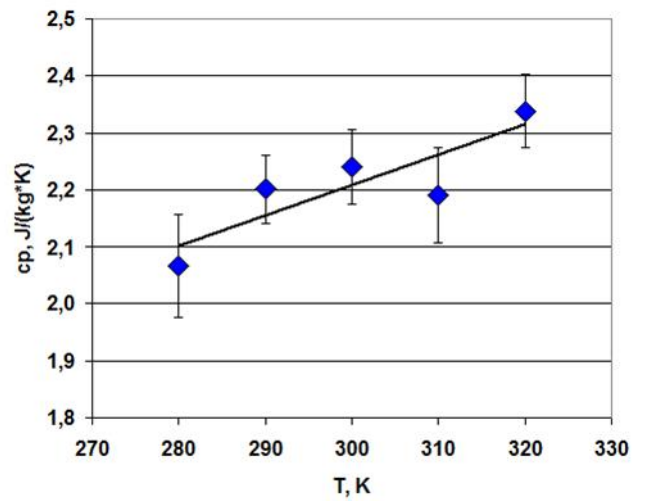
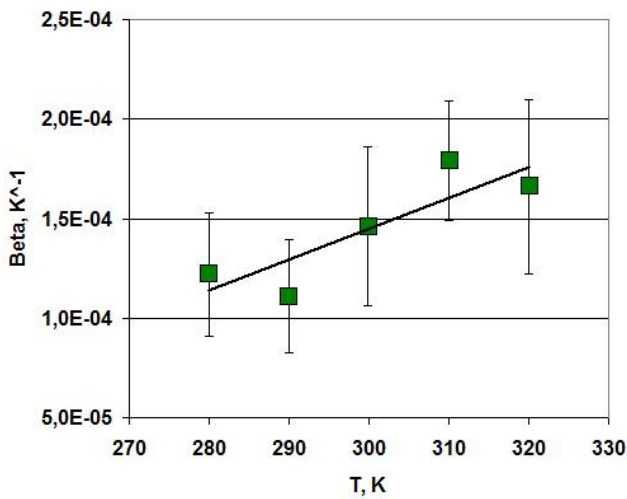
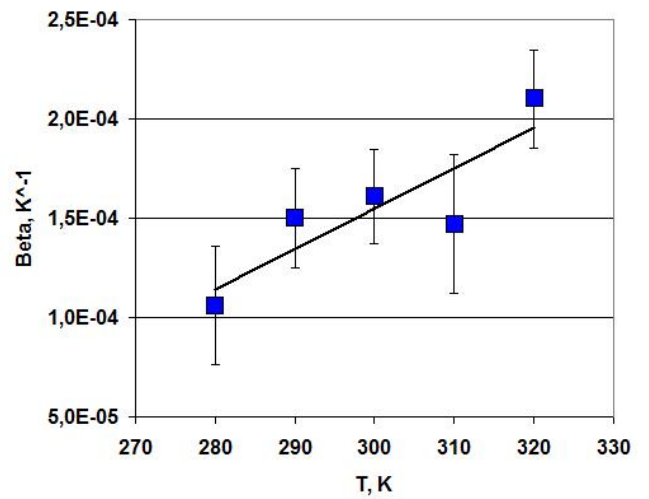
*a**б**в**г*

Рисунок 3.6 – Ефективні теплофізичні властивості нанокompозиту ПЕ-ВНТ залежно від частки наповнювача і температури зі значеннями стандартного відхилення: *a, б* – масова ізобарна теплоємність ; *в, г* – КЛТР; *a, в* – ($\alpha = 0,69\%$); *б, г* – ($\alpha = 2,08\%$) [99]

Температурні залежності ефективних теплофізичних властивостей нанокompозитів ПЕ-графен ($\alpha = 0,55; 1,36\%$), визначені за формулами (3.6)–(3.7), наведено на рис. 3.7.

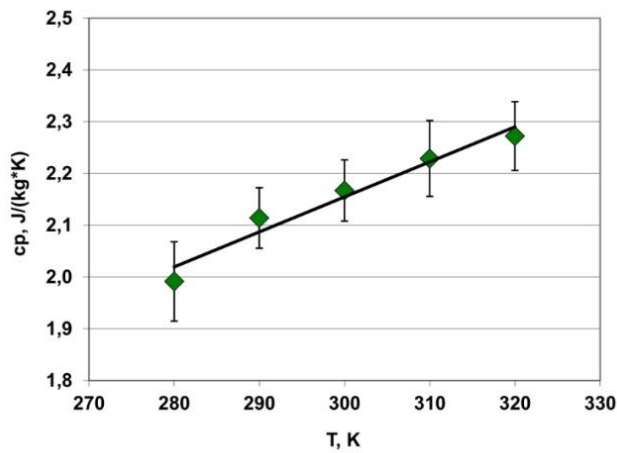
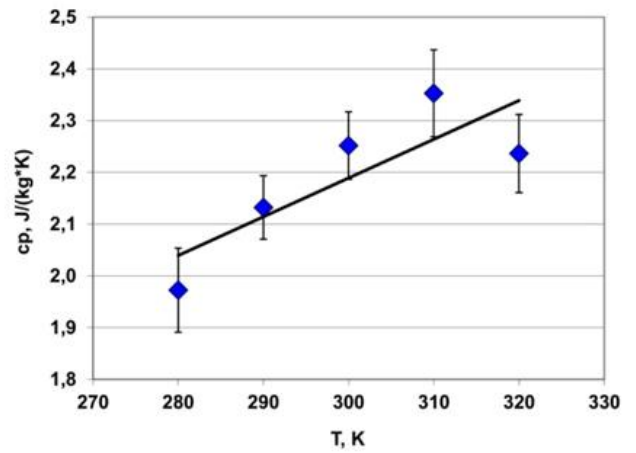
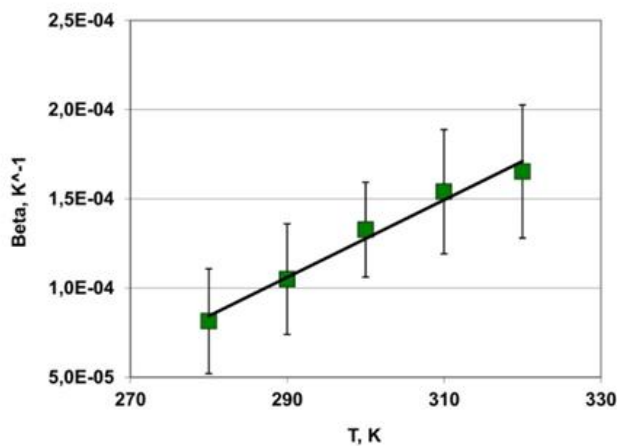
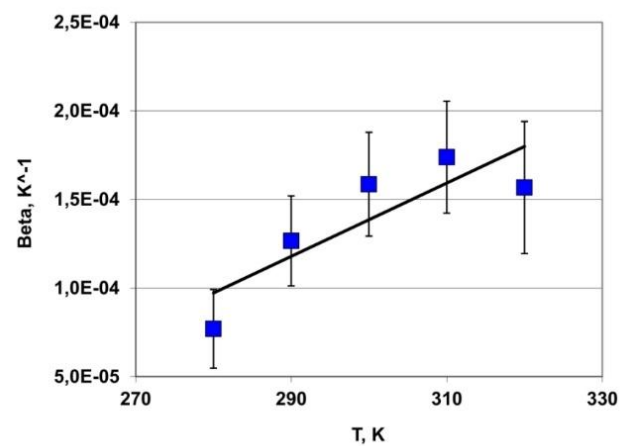
*a**б**в**г*

Рисунок 3.7 – Ефективні теплофізичні властивості нанокompозиту ПЕ-графен залежно від частки наповнювача і температури зі значеннями стандартного відхилення: *a, б* – масова ізобарна теплоємність ; *в, г* – КЛТР; *a, в* – ($\alpha = 0,55 \%$); *б, г* – ($\alpha = 1,36 \%$) [99]

Порівняння отриманих теплофізичних властивостей ПЕ з нанокompозитом ПЕ-ВНТ ($\alpha = 0,69; 2,08 \%$) та ПЕ з нанокompозитами ПЕ-графен ($\alpha = 0,55; 1,36 \%$) наведено на рис. 3.8.

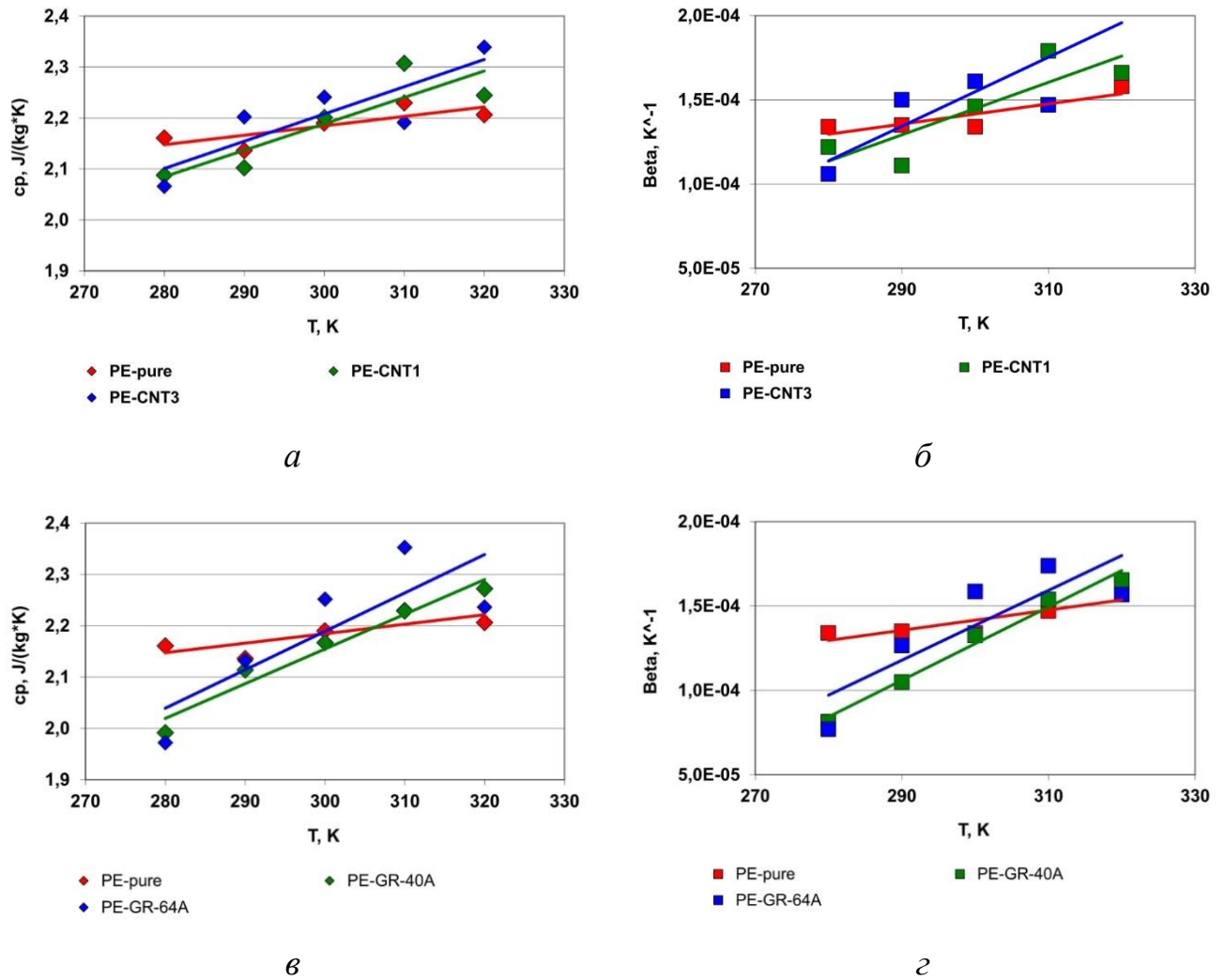


Рисунок 3.8 – Порівняння ефективних теплофізичних властивостей ПЕ і ПЕ-ВНТ ($\alpha = 0,69$; 2,08 %) та ПЕ і ПЕ-графен ($\alpha = 0,55$; 1,36 %): *a*, *б* – ПЕ-ВНТ; *в*, *г* – ПЕ-графен; *a*, *в* – масова ізобарна теплоємність; *б*, *г* – КЛТР [99]

Функціональні залежності ефективних теплофізичних властивостей ПЕ і нанокмполітів ПЕ-ВНТ та ПЕ-графен від температури на інтервалі (280–320) К (лінії тренду і коефіцієнти кореляції (рис. 3.6–3.8)):

– масова ізобарна теплоємність ПЕ

$$c_p(T) = 1,8 \cdot 10^{-3} T + 1,63, r = 0,787;$$

– КЛТР ПЕ

$$\beta(T) = 6,0 \cdot 10^{-7} T - 3,84 \cdot 10^{-5}, r = 0,887;$$

– масова ізобарна теплоємність ПЕ-ВНТ

$$\alpha = 0,69 \% - c_p(T) = 5,18 \cdot 10^{-3} T + 0,633, r = 0,89,$$

$$\alpha = 2,08 \% - c_p(T) = 5,35 \cdot 10^{-3} T + 0,630, r = 0,67;$$

– КЛТР ПЕ-ВНТ

$$\alpha = 0,69 \% - \beta(T) = 1,56 \cdot 10^{-6} T - 3,23 \cdot 10^{-4}, r = 0,941,$$

$$\alpha = 2,08 \% - \beta(T) = 2,05 \cdot 10^{-6} T - 4,60 \cdot 10^{-4}, r = 0,695;$$

– масова ізобарна теплоємність ПЕ-графен

$$\alpha = 0,55 \% - c_p(T) = 6,76 \cdot 10^{-3} T + 0,125, r = 0,978,$$

$$\alpha = 1,36 \% - c_p(T) = 7,49 \cdot 10^{-3} T + 0,057, r = 0,82;$$

– КЛТР ПЕ-графен

$$\alpha = 0,55 \% - \beta(T) = 2,17 \cdot 10^{-6} T - 5,23 \cdot 10^{-4}, r = 0,991,$$

$$\alpha = 1,36 \% - \beta(T) = 2,07 \cdot 10^{-6} T - 4,82 \cdot 10^{-4}, r = 0,85.$$

На графіках порівняння температурних залежностей теплофізичних властивостей молекулярних моделей чистого ПЕ та нанокompозиту ПЕ-ВНТ з об'ємною часткою ВНТ $\alpha = 2,08 \%$ (рис. 3.8, а, б) спостерігається, що масова ізобарна теплоємність (c_p) і КЛТР (β) нанокompозиту ПЕ-ВНТ збільшуються з ростом температури порівняно з ПЕ на інтервалі температур більше 300 К: c_p – на 3,4 % при 310 К та на 4,9 % при 320 К; β – на 18,8 % при 310 К та на 27,5 % при 320 К. При 280 К значення масової ізобарної теплоємності ПЕ-ВНТ ($\alpha = 2,08 \%$) порівняно з ПЕ менші на 1,6 % і КЛТР – також менші, але на 12,2 %.

Графіки лінійних температурних залежностей масової ізобарної теплоємності і КЛТР нанокompозитів ПЕ-графен мають зростаючі залежності і перетинають відповідні графіки ПЕ на інтервалі (300–310) К залежно від об'ємної частки графену (рис. 3.8, в, г). За температури 280 К значення c_p ПЕ-графен порівняно з ПЕ менші на (5 – 6) %, а при 320 К – навпаки, більші на (3,1 – 5,3) %. При 280 К значення КЛТР ПЕ-графен порівняно з ПЕ менші на (25 – 35) %, а при 320 К – більші на (11 – 17) %.

Порівняння числових значень комплексу досліджених теплофізичних властивостей досліджених молекулярних моделей ПЕ та ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен за кімнатних температур, отриманих за допомогою МД моделювання, наведено в табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Порівняння теплофізичних властивостей ПЕ і нанокompозитів
ПЕ-ВНТ та ПЕ-графен за температури 293 К

Матеріал (поточні дані)	c_p , Дж/(кг·К)	$\beta \cdot 10^{-4}$, К ⁻¹
ПЕ $\rho = 0,879$ г/см ³	2,17±0,079	1,37±0,26
ПЕ-ВНТ $\alpha = 0,69$ %, $\rho = 0,889$ г/см ³	2,15±0,058	1,34±0,40
ПЕ-ВНТ $\alpha = 2,08$ %, $\rho = 0,908$ г/см ³	2,17±0,065	1,40±0,24
ПЕ-графен $\alpha = 0,55$ %, $\rho = 0,891$ г/см ³	2,10±0,058	1,12±0,31
ПЕ-графен $\alpha = 1,36$ %, $\rho = 0,905$ г/см ³	2,14±0,061	1,24±0,25

У програмі Mathcad з використанням даних наведених на рис. 3.8 отримано функціональні нелінійні двопараметричні залежності теплофізичних властивостей ПЕ-ВНТ та ПЕ-графен від температури та об'ємної частки наповнювача вигляду (2.4) (табл. 3.4).

Таблиця 3.4 – Числові значення коефіцієнтів формули (2.4) для масової ізобарної і КЛТР ПЕ-ВНТ та ПЕ-графен

ПЕ-ВНТ							ПЕ-графен						
c_p , Дж/(кг·К)				β , К ⁻¹			c_p , Дж/(кг·К)				β , К ⁻¹		
i	k_i	n_i	m_i	k_i	n_i	m_i	i	k_i	n_i	m_i	k_i	n_i	m_i
1	1,4588·10 ⁻³	1	1	6,4404·10 ⁻⁷	1	1	1	4,367·10 ⁻³	1	1	9,831·10 ⁻⁷	1	1
2	3,8304·10 ⁻³	0	2	1,2611·10 ⁻⁶	0	2	2	4,025·10 ⁻³	0	2	2,867·10 ⁻⁵	0	2
3	-0,4344	0	1	-1,895·10 ⁻⁴	0	1	3	-1,3123	0	1	-3,363·10 ⁻⁴	0	1
4	1,3518	0	0	-9,751·10 ⁻⁵	0	0	4	1,8989	0	0	-1,505·10 ⁻⁴	0	0
5	2,7759·10 ⁻³	1	0	7,8277·10 ⁻⁷	1	0	5	9,521·10 ⁻⁴	1	0	9,595·10 ⁻⁷	1	0

Графіки двопараметричних залежностей теплофізичних властивостей ПЕ-ВНТ та ПЕ-графен від температури та об'ємної частки наповнювача наведено на рис. 3.9.

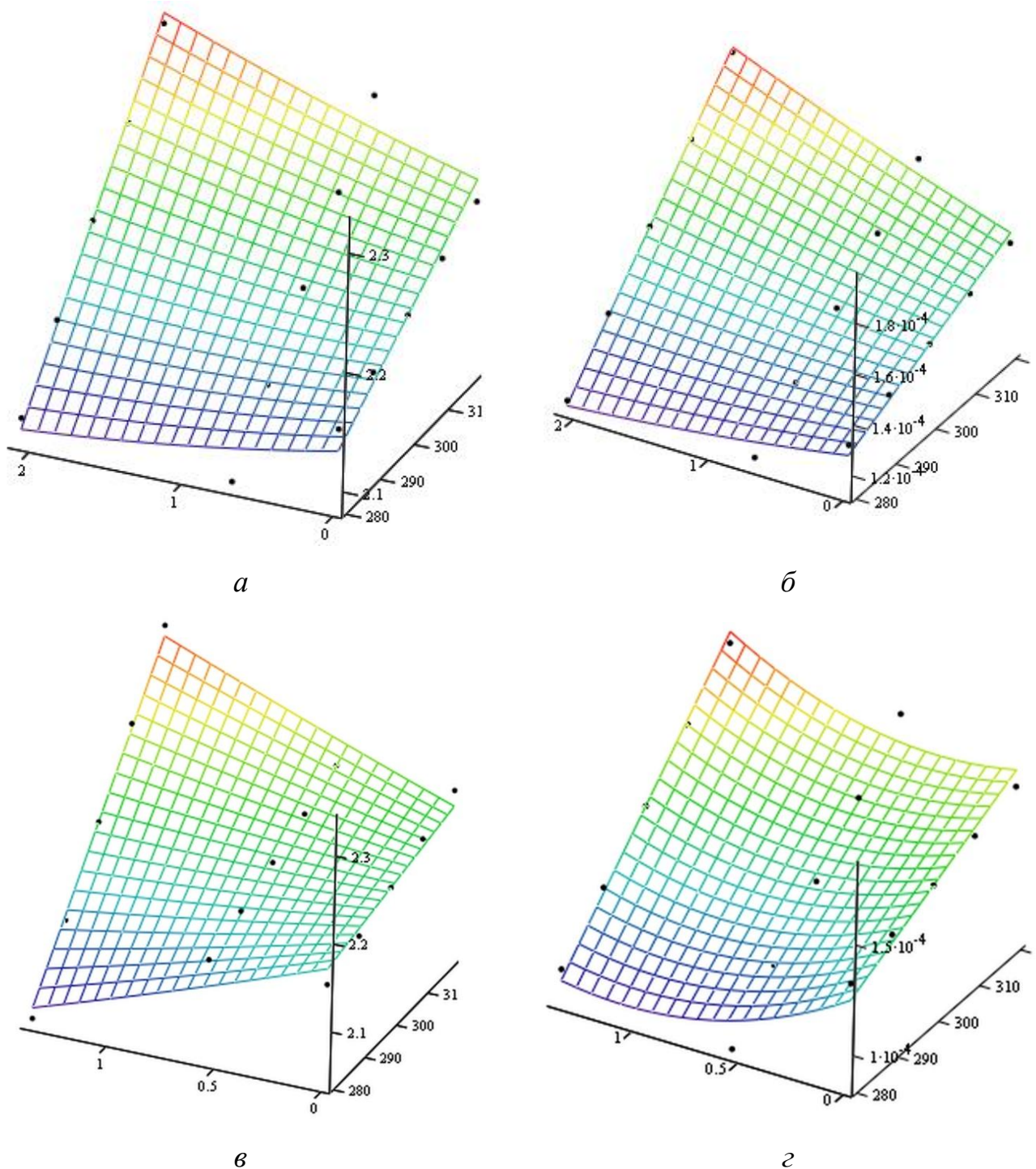


Рисунок 3.9 – Двопараметричні нелінійні залежності теплофізичних властивостей

ПЕ-ВНТ та ПЕ-графен від температури та об'ємної частки наповнювача:

а, б – ПЕ-ВНТ; *в, г* – ПЕ-графен; *а, в* – масова ізобарна теплоємність; *б, г* – КЛТР

Отримані залежності (рис. 3.5, 3.9) потрібні для оперативного прогнозування теплофізичних властивостей ПЕ-ВНТ та ПЕ-графен у діапазоні зміни температур (280 – 320) К та об'ємної частки наповнювачів (0 – 2,5) %, що

дає змогу під час розробки нових композиційних матеріалів не виконувати достатньо складні й тривалі числові експерименти на базі МД моделювання.

3.3 Температура склування ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен

З використанням результатів МД моделювання відпалу молекулярних систем ПЕ, ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен під ансамблем NPT також визначено температури склування вказаних матеріалів на підставі аналізу їхніх функціональних залежностей зміни об'єму від температури ($V(T)$) [48]. При цьому для побудови дотичних до графіків $V(T)$ у периферійних точках на інтервалі (250–330) К використано точні аналітичні залежності. Графіки залежності температури склування ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен від частки наповнювача наведено на рис. 3.10.

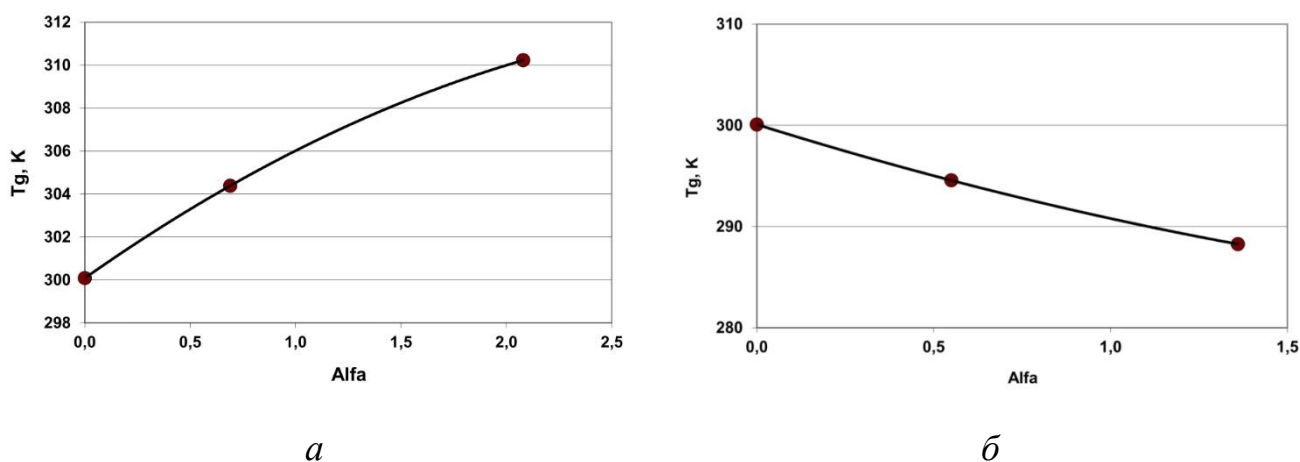


Рисунок 3.10 – Залежність температури склування нанокompозитів ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен від частки наповнювача:

$$a - \text{ПЕ-ВНТ} - T_g(\alpha) = -0,977T^2 + 6,909T + 300,08, \quad R^2 = 1,0;$$

$$b - \text{ПЕ-графен} - T_g(\alpha) = 1,661T^2 - 10,949T + 300,08, \quad R^2 = 1,0$$

Зниження температури склування ПЕ-графен з ростом частки наповнювача порівняно зчистим ПЕ (див. рис. 3.10, б) можна пояснити тим, що листи графену в

нанокомпозиті призводять до розриву зв'язку між ланцюгами ПЕ і тим самим спричинюють зниження температури склування. У разі ПЕ-ВНТ вказаний ефект не спостерігається, тобто температура склування як і передбачалось підвищується з ростом частки наповнювача (див. рис. 3.10, а).

Порівняно з експериментальними даними, результати МД моделювання температури склування полімерів і ПНКМ дають значно вищі значення, що пов'язано зі значно більшою швидкістю охолодження/нагрівання зразків під час моделювання аніж при експериментальних дослідженнях [51].

Висновки до розділу 3

1) З використанням програми LAMMPS проведено молекулярно-динамічне моделювання теплофізичних властивостей полімеру ПЕ та нанокомпозитів ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен, що включають: теплопровідність, масову ізобарну теплоємність, КЛТР та температуру склування.

МД моделювання теплопровідності молекулярних систем ПЕ і нанокомпозитів ПЕ-ВНТ, ПЕ-графен за різної об'ємної частки наповнювача на інтервалі температур (275 – 350) К здійснено на базі методу Гріна-Кубо. Верифікація отриманих даних теплопровідності ПЕ шляхом порівняння поточних даних з експериментом показала, що різниця між експериментом і даними МД моделювання становить: за температури 275 К – $\delta_\lambda = 4,9 \%$, а за 350 К – $\delta_\lambda = 0,8 \%$ і залежність $\lambda_{\text{eff}}(T)$ має спадаючий характер з ростом температури як і в експерименті. Це свідчить про достовірність отриманих результатів МД моделювання.

2) Виконано порівняння даних МД моделювання ефективної теплопровідності ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен з відповідними даними розрахованими за теоретичними залежностями для композиційних матеріалів. Встановлено, що теоретичні залежності дають занижені на (6 – 26) % значення ефективної теплопровідності порівняно з МД моделюванням. При цьому розбіжність між значеннями теплопровідності зростає зі збільшенням об'ємної частки ВНТ. Це

також підтверджується даними роботи, в якій наведено порівняння експериментальних і теоретичних даних з ефективною теплопровідністю полімерних композиційних матеріалів і встановлено що, розбіжність між цими даними становить (11 – 66) %. Отже, достовірні дані з ефективною теплопровідністю полімерних композиційних матеріалів можна отримати лише експериментальним шляхом, або МД моделюванням, яке є значно менш затратним порівняно з експериментом.

3) Встановлено, що додавання вуглецевих нанотрубок і листів графену збільшує величину ефективною теплопровідності матриці з ПЕ на (44 – 54) % за температури 293 К і за об'ємної частки ВНТ 2,08 % і графену – 1,36 %, відповідно. Це пов'язано з тим, що наявність нанодомішок у матриці ПЕ підвищує впорядкованість її структури, призводить до збільшення середнього вільного діапазону дифузії фононів та ослаблення їх розсіювання, і тим самим підвищує теплопровідність нанокомпозитів ПЕ-ВНТ та ПЕ-графен.

4) За результатами порівняння теплофізичних властивостей властивостей молекулярних моделей чистого ПЕ та нанокомпозиту ПЕ-ВНТ ($\alpha = 2,08$ %) встановлено, на інтервалі температур більше 300 К: масова ізобарна теплоємність ПЕ-ВНТ збільшується на 3,4 % при 310 К і на 4,9 % при 320 К; коефіцієнт лінійного температурного розширення також підвищується на 18,8 % при 310 К та на 27,5 % при 320 К. При 280 К значення масової ізобарної теплоємності ПЕ-ВНТ ($\alpha = 2,08$ %) порівняно з ПЕ менші на 1,6 % і КЛТР – також менші, але на 12,2 %.

5) Встановлено, що на інтервалі температур (275 – 315) К графіки лінійних температурних залежностей масової ізобарної теплоємності і КЛТР ПЕ-графен мають зростаючі залежності і перетинають відповідні графіки ПЕ на інтервалі (300 – 310) К залежно від об'ємної частки графену. За температури 280 К значення c_p ПЕ-графен порівняно з ПЕ менші на (5 – 6) %, а при 320 К – навпаки більші на (3,1 – 5,3) %. При 280 К значення КЛТР ПЕ-графен порівняно з ПЕ менші на (25 – 35) %, а при 320 К – більші на (11 – 17) %.

6) Отримані дані було осереднено на заданих часових проміжках, що показало збіжність з літературними даними та сприяє отриманню достовірних даних теплофізичних властивостей нанокompозитів типу ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен.

7) Отримано нелінійні двопараметричні залежності теплофізичних властивостей ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен (теплопровідності, масової ізобарної теплоємності та КЛТР) у діапазоні зміни температур (280 – 320) К та об'ємної частки наповнювачів (0 – 2,5) %, що дає змогу під час розробки нових композиційних матеріалів не виконувати достатньо складні й тривалі числові експерименти на базі МД моделювання.

8) З використанням результатів МД моделювання відпалу молекулярних систем ПЕ, ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен під ансамблем NPT визначено температури склування вказаних матеріалів на підставі аналізу їхніх функціональних залежностей зміни об'єму від температури. Встановлено, що для нанокompозитів ПЕ-ВНТ з ростом частки наповнювача температура склування підвищується, а для нанокompозитів ПЕ-графен навпаки зменшується.

Порівняно з експериментальними даними, результати МД моделювання температури склування полімерів і ПНКМ дають значно вищі значення, що пов'язано зі значно більшою швидкістю охолодження/нагрівання зразків під час моделювання аніж при експериментальних дослідженнях

9) Одержані дані з теплофізичних властивостей разом з механічними дадуть змогу виконувати моделювання термо-пружно-пластичного стану виробів з нанокompозитів ПЕ-ВНТ та ПЕ-графен в умовах експлуатації в континуальному наближенні.

4 ВИЗНАЧЕННЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ТИПУ ПЕ-ВНТ МЕТОДАМИ СТРУКТУРНОЇ МЕХАНІКИ

4.1 Математична постановка задачі

Математична постановка задачі напружено-деформованого стану (НДС) наноконпозиційних матеріалів, що використана в цьому дослідженні, наведена в роботах [87, 112], відповідно до якої система диференціальних рівнянь задачі статичної пружності композиційного матеріалу з анізотропними властивостями включає рівняння рівноваги, геометричне рівняння – тензор малих деформацій та фізичне рівняння – закон Гука [113]:

$$\begin{cases} \sigma_{ij,j} + \rho b_i = 0; \\ \varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i}); \\ \sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl}, \end{cases} \quad (4.1)$$

де σ_{ij} , $i, j = 1, 2, 3$ – компоненти симетричного тензора напруження другого рангу, Па; $\sigma_{ij,j}$, $i, j = 1, 2, 3$ – частинна похідна тензора напруження по координатах, Па/м; ρ – щільність, кг/м³; b_i , $i = 1, 2, 3$ – компоненти вектора масових сил, наприклад, гравітаційних, Н/кг; ε_{ij} , $i, j = 1, 2, 3$ – компоненти симетричного тензора другого рангу пружних деформацій; u_i , $i = 1, 2, 3$ – компоненти вектора переміщень, м; $u_{i,j}$, $i, j = 1, 2, 3$ – частинна похідна вектора переміщення по координатах; C_{ijkl} , $i, j, k, l = 1, 2, 3$ – компоненти тензора четвертого рангу пружних констант анізотропного матеріалу, який включає 81 компоненту, Па.

У разі ізотропних властивостей компонентів композиційних матеріалів закон Гука набуває узагальненої форми вигляду

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} = \frac{E}{1+\nu} \left(\varepsilon_{ij} + \frac{\nu}{1-2\nu} \delta_{ij} \varepsilon_{kk} \right) \quad (4.2)$$

де E – модуль пружності, Па; ν – коефіцієнт Пуасона; $\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{при } i = j; \\ 0 & \text{при } i \neq j, \end{cases}$ – символ

Кroneckera (Kronecker).

Граничні умови для (4.1):

– переміщення або защемлення

$$u_i|_{S_u} = d_i \vee u_i|_{S_u} = 0, \quad i = 1, 2, 3, \quad (4.3)$$

де S_u – поверхня (або точка поверхні), на якій задано переміщення або закріплення, м²; $d_i, i = 1, 2, 3$ – вектор переміщення на поверхні тіла S_u ;

– симетрії

$$n_i u_i|_{S_{su}} = 0, \quad i = 1, 2, 3, \quad (4.4)$$

Де $n_i, i = 1, 2, 3$ – компоненти вектора зовнішньої нормалі до поверхні тіла; S_{su} – поверхня симетрії тіла, м²;

– зовнішній тиск

$$(\sigma_{ij} n_j) n_i|_{S_p} = p, \quad i = 1, 2, 3, \quad (4.5)$$

де p – зовнішній тиск, який задано на поверхні S_p , Па.

З урахуванням симетрії тензорів σ_{ij} і ε_{kl} та переходу на векторне (одноіндексне) їх представлення $\sigma_i, i = \overline{1,6}$, $\varepsilon_j, j = \overline{1,6}$, $c_{ij}, ij = \overline{1,6}$ узагальнений закон Гука в оберненій формі (4.2) набуває вигляду [87, 112]

$$\sigma_i = c_{ij} \varepsilon_j, \quad i, j = \overline{1,6}. \quad (4.6)$$

Система рівнянь (4.1)–(4.6) є повним формулюванням задачі напружено-деформованого стану наноконпозиційних матеріалів в ізотропному наближенні.

4.2 Параметри геометричних моделей наноконполітів ПЕ-ВНТ

Для визначення механічних властивостей наноконполітів потрібно виконати серію числових випробувань, що включає три випробування на розтяг у

нормальних напрямках (x , y , z) та три випробування на зсув у тангенціальних напрямках (xy , yz , xz) репрезентативних зразків ПЕ-ВНТ, що наведено на рис. 4.1 [113].

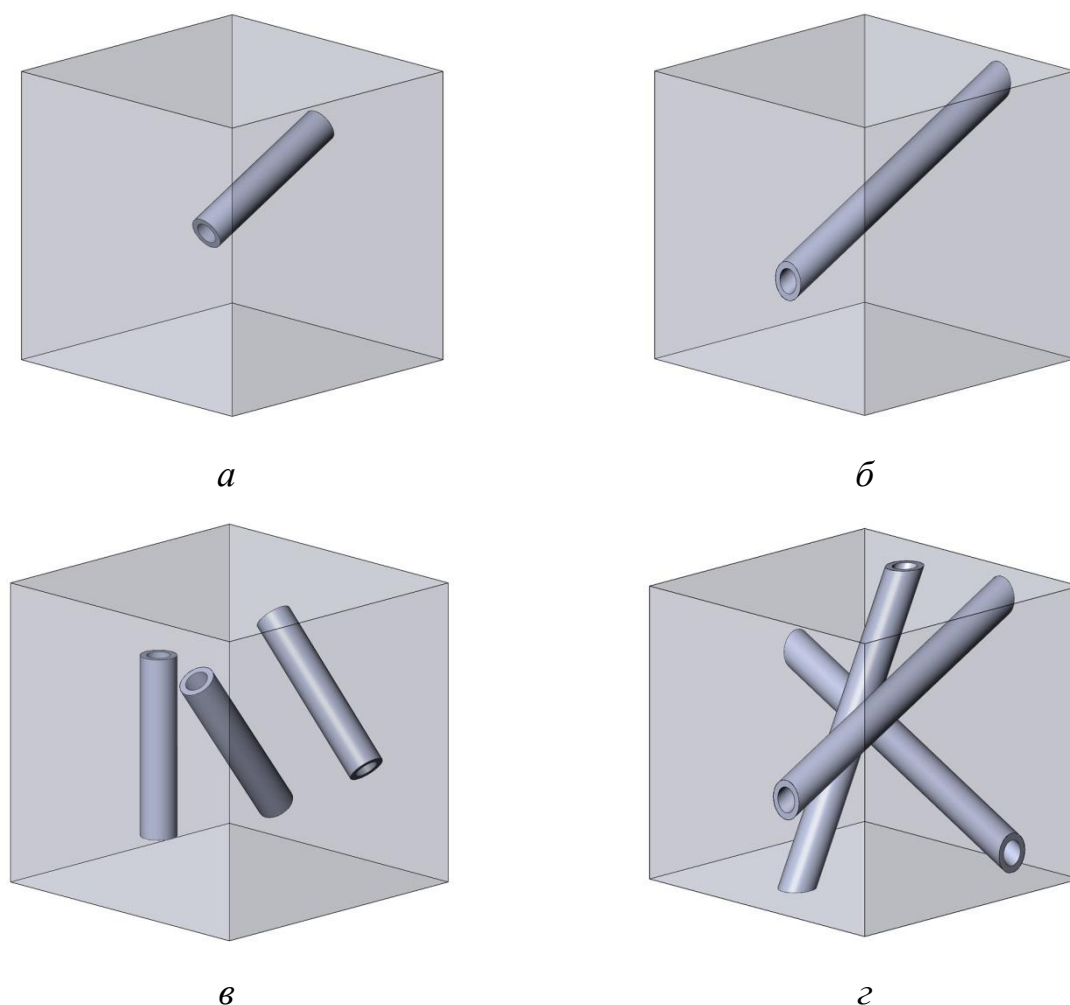


Рисунок 4.1 – Геометричні моделі репрезентативних кубічних зразків ПЕ-ВНТ

для числового моделювання: a – об’ємна частка ВНТ $\alpha = 0,69$ %;

$б - \alpha = 1,25$ %; $в - \alpha = 2,06$ %; $г - \alpha = 3,75$ %;

$L = 81,7 \text{ \AA}$ – довжина сторони кубічних зразків

Властивості компонентів нанокompозитів ПЕ-ВНТ отримано за допомогою методів молекулярної динаміки на попередньому етапі дослідження, описаному в [93, 98, 113], мають за температури 293 К такі значення:

- для матриці (ПЕ) – $E = 1,081$ ГПа, $\nu = 0,436$;
- для наповнювача (ВНТ) – $E = 999,46$ ГПа, $\nu = 0,19$;

Для функціоналізованих ВНТ прийнято $E = 487,7$ ГПа за [114], $\nu = 0,19$.

При цьому для переходу на наномасштабний рівень використовувався множник 10^9 . Розмір комірки кожного з репрезентативних зразків, представлених на рис. 4.1 становить $8,17 \times 8,17 \times 8,17$ нм, а ВНТ – «armchair» хіральністю (6, 6), діаметр якої становить $d = 0,813$ нм [113].

4.3 Методики визначення механічних констант

Для визначення механічних констант гетерогенних матеріалів за результатами числового моделювання НДС зразків ПЕ-ВНТ (див. рис. 4.1) виконується осереднення отриманих тензорів напруження і деформації за об'ємом у кожному з шести числових випробувань [87]:

$$\langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{V} \int_V \sigma_i dV, \quad \langle \varepsilon_i \rangle = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon_i dV, \quad i = \overline{1,6}, \quad (4.7)$$

де $\langle \rangle$ – середнє значення величини; σ_i, ε_i – компоненти тензорів напруження та деформації, відповідно; V – об'єм репрезентативної комірки.

З використанням узагальненого закону Гука в оберненій формі, записаного для осереднених величин [87, 113]

$$\langle \sigma_j \rangle = \langle c_{ij} \rangle \langle \varepsilon_j \rangle, \quad i, j = \overline{1,6}, \quad (4.8)$$

визначаються усереднені компоненти матриці жорсткості c_{ij} , $i, j = \overline{1,6}$ на підставі шести числових експериментів за такими співвідношеннями

$$\langle c_{ij} \rangle = \frac{\langle \sigma_j \rangle}{\langle \varepsilon_j \rangle}, \quad i, j = \overline{1,6}. \quad (4.9)$$

Для визначення ефективних механічних властивостей нанокомпозитів ПЕ-ВНТ за даними числового моделювання НДС зразків (див. рис. 4.1) використано дві методики: перша побудована на співвідношеннях Кленсі (Clancy) та Франкланда (Frankland) [69], а друга – на теорії Хілла [47, 85].

4.3.1 Співвідношення Кленсі та Франкланда

За методикою [69] для знаходження ефективних значень модуля пружності E та коефіцієнта Пуассона ν спочатку обчислюються коефіцієнти Ламе λ і μ з використанням матриці жорсткості c_{ij} , $i, j = \overline{1,6}$ за формулами:

$$\mu = \frac{4a - 2b + 3c}{33}, \quad (4.10)$$

$$\lambda = \frac{2a + c - 15\mu}{6}, \quad (4.11)$$

де $a = c_{11} + c_{22} + c_{33}$, $b = c_{12} + c_{13} + c_{21} + c_{23} + c_{32}$, $c = c_{44} + c_{55} + c_{66}$.

Зв'язок між ефективними значеннями технічних пружних констант і коефіцієнтами Ламе λ і μ встановлюється формулами:

$$\begin{cases} E_{\text{eff}} = \mu \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu}, \\ \nu_{\text{eff}} = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}. \end{cases} \quad (4.12)$$

4.3.2 Співвідношення Хілла

За теорією Хілла [47] спочатку визначаються найбільші і найменші значення об'ємного модуля та модуля зсуву за Фогойта та Реуса відповідно:

$$\begin{cases} 9K_V = (c_{11} + c_{22} + c_{33}) + 2(c_{12} + c_{23} + c_{31}); \\ 15G_V = (c_{11} + c_{22} + c_{33}) - (c_{12} + c_{23} + c_{31}) + 3(c_{44} + c_{55} + c_{66}), \end{cases} \quad (4.13)$$

$$\begin{cases} \frac{1}{K_R} = (s_{11} + s_{22} + s_{33}) + 2(s_{12} + s_{23} + s_{31}); \\ \frac{15}{G_R} = 4(s_{11} + s_{22} + s_{33}) - 4(s_{12} + s_{23} + s_{31}) + 3(s_{44} + s_{55} + s_{66}), \end{cases} \quad (4.14)$$

де K_V , G_V , K_R , G_R – усереднені значення об'ємного модуля та модуля зсуву за Фогойтом та Реуссом відповідно; s_{ij} , $i, j = \overline{1,6}$ – матриця піддатливості.

Матриця піддатливості визначається співвідношенням

$$[s] = [c]^{-1}. \quad (4.15)$$

За теорією Хілла найближче до експериментальних значень модулів є середнє арифметичне двох граничних значень модулів [48]:

$$K = \frac{K_R + K_V}{2}, \quad (4.16)$$

$$G = \frac{G_R + G_V}{2}. \quad (4.17)$$

З отриманих значень K та G визначаються ефективні значення модуля пружності та коефіцієнта Пуассона з лінійної системи рівнянь вигляду:

$$\begin{cases} E_{\text{eff}} = 3K(1 - 2\nu); \\ \nu_{\text{eff}} = \frac{E}{2G} - 1. \end{cases} \quad (4.18)$$

Для порівняння отриманих механічних властивостей ПЕ-ВНТ за формулами (4.10)–(4.12) і (4.13)–(4.18) можна скористатися теоретичними залежностями Фогойта та Реусса. Припускаючи, що матеріал знаходиться під дією сталої деформації та сталого напруження, для визначення граничних значень модуля пружності E можуть бути використані аналітичні співвідношення Фогойта (4.19) та Реусса (4.20) [85, 87]:

$$E_{\text{eff}}^V = \sum_{i=1}^n E_i \alpha_i \quad (4.19)$$

$$E_{\text{eff}}^R = \left[\sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i}{E_i} \right]^{-1} \quad (4.20)$$

де E_i – модуль пружності i -го матеріалу нанокompозиту; α_i – об'ємна частка i -го матеріалу у складі нанокompозиту; n – кількість компонент нанокompозиту.

4.4 Результати числового моделювання

Враховуючи те, що при функціоналізації ВНТ модуль пружності може зменшитися вдвічі, але при цьому забезпечується хороший контакт з полімерною матрицею, то для дослідження механічних властивостей нанокompозиту ПЕ-ВНТ

з довільним розподілом наповнювача в матриці було використано методи структурної механіки з абсолютним контактом між поверхнями двох фаз нанокомпозиційного матеріалу. Для цього було застосовано метод скінченних елементів з використанням програмного забезпечення ANSYS Mechanical APDL [115].

Серія з шести числових експериментів для кожного зразка (див. рис. 4.1) включає випробування на розтяг і зсув (див. п. 4.2), що різняться між собою заданням відповідних граничних умов та визначенням компонентів матриці жорсткості (4.9) [87].

1) Розтяг у напрямку x або 1:

- на площинах $x_1 = 0$ і $x_2 = 0$ – задаються умови симетрії;
- на площині $x_1 = L_1$ – переміщення по $u_1 = L_1 \varepsilon$;
- на площині $x_2 = L_2$ – закріплення по $u_2 = 0$;
- на площинах $x_3 = 0$ і $x_3 = L_3$ – закріплення по $u_3 = 0$,

де $L_1 = L_2 = L_3 = L$; $\varepsilon = 10^{-3}$ – деформація.

При цьому вектор середніх деформацій має вигляд –
 $\langle \varepsilon \rangle = [\langle \varepsilon_1 \rangle \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0]^T$.

На підставі отриманих значень $\langle \sigma_1 \rangle$, $\langle \sigma_2 \rangle$ і $\langle \varepsilon_1 \rangle$ (4.7) визначаються $\langle c_{11} \rangle$ і $\langle c_{12} \rangle = \langle c_{21} \rangle$ за співвідношеннями (4.9)

$$\langle c_{11} \rangle = \frac{\langle \sigma_1 \rangle}{\langle \varepsilon_1 \rangle}, \quad \langle c_{12} \rangle = \frac{\langle \sigma_2 \rangle}{\langle \varepsilon_1 \rangle}. \quad (4.21)$$

2) Розтяг у напрямку y або 2:

- на площинах $x_1 = 0$ і $x_2 = 0$ – умови симетрії;
- на площині $x_1 = L_1$ – переміщення по $u_1 = 0$;
- на площині $x_2 = L_2$ – закріплення по $u_2 = L_2 \varepsilon$;
- на площинах $x_3 = 0$ і $x_3 = L_3$ – закріплення по $u_3 = 0$.

При цьому вектор середніх деформацій має вигляд –
 $\langle \varepsilon \rangle = [0 \ \langle \varepsilon_2 \rangle \ 0 \ 0 \ 0 \ 0]^T$.

За результатами розрахунків напруження за числовим експериментом у напрямку y і навантаженням $\langle \varepsilon_2 \rangle$ визначаються $\langle c_{22} \rangle$ і $\langle c_{23} \rangle = \langle c_{32} \rangle$ за співвідношеннями (4.9)

$$\langle c_{22} \rangle = \frac{\langle \sigma_2 \rangle}{\langle \varepsilon_2 \rangle}, \quad \langle c_{23} \rangle = \frac{\langle \sigma_3 \rangle}{\langle \varepsilon_2 \rangle}. \quad (4.22)$$

3) Розтяг у напрямку z або 3:

- на площинах $x_1 = 0$ і $x_2 = 0$ – умови симетрії;
- на площині $x_1 = L_1$ – закріплення по $u_1 = 0$;
- на площині $x_2 = L_2$ – закріплення по $u_2 = 0$;
- на площині $x_3 = 0$ – задається закріплення по $u_3 = 0$;
- на площині $x_3 = L_3$ – задається переміщення по $u_3 = L_3 \varepsilon$.

При цьому вектор середніх деформацій має вигляд – $\langle \varepsilon \rangle = [0 \ 0 \ \langle \varepsilon_3 \rangle \ 0 \ 0 \ 0]^T$.

За результатами розрахунків напруження за числовим експериментом у напрямку z і навантаженням $\langle \varepsilon_3 \rangle$ визначаються $\langle c_{13} \rangle = \langle c_{31} \rangle$ і $\langle c_{33} \rangle$ за співвідношеннями (4.9)

$$\langle c_{13} \rangle = \frac{\langle \sigma_1 \rangle}{\langle \varepsilon_3 \rangle}, \quad \langle c_{33} \rangle = \frac{\langle \sigma_3 \rangle}{\langle \varepsilon_3 \rangle}. \quad (4.23)$$

4) Зсув у площині xy або 12:

- на площинах $x_1 = 0$ і $x_2 = 0$ – закріплення по $u_2 = 0$;
- на площині $x_2 = 0$ – закріплення по $u_1 = 0$;
- на площині $x_2 = L_2$ – переміщення по $u_1 = L_1 \varepsilon$;
- на площинах $x_3 = 0$ і $x_3 = L_3$ – закріплення по $u_3 = 0$.

При цьому вектор середніх деформацій має вигляд – $\langle \varepsilon \rangle = [0 \ 0 \ 0 \ \langle \varepsilon_4 \rangle \ 0 \ 0]^T$.

За результатами розрахунків напруження за числовим експериментом у напрямку xy і навантаженням $\langle \varepsilon_4 \rangle$ визначаються визначається $\langle c_{44} \rangle$ за співвідношенням (4.9)

$$\langle c_{44} \rangle = \frac{\langle \sigma_4 \rangle}{\langle \varepsilon_4 \rangle}. \quad (4.24)$$

5) Зсув у площині yz або 23:

- на площинах $x_1 = 0$ і $x_1 = L_1$ – закріплення по $u_1 = 0$;
- на площині $x_2 = 0$ – закріплення по $u_3 = 0$;
- на площині $x_2 = L_2$ – переміщення по $u_3 = L_3 \varepsilon$;
- на площинах $x_3 = 0$ і $x_3 = L_3$ – закріплення по $u_2 = 0$.

При цьому вектор середніх деформацій має вигляд –
 $\langle \varepsilon \rangle = [0 \ 0 \ 0 \ 0 \ \langle \varepsilon_5 \rangle \ 0]^T$.

За результатами розрахунків напруження за числовим експериментом у напрямку yz і навантаженням $\langle \varepsilon_5 \rangle$ визначається $\langle c_{55} \rangle$ за співвідношенням (4.9)

$$\langle c_{55} \rangle = \frac{\langle \sigma_5 \rangle}{\langle \varepsilon_5 \rangle}. \quad (4.25)$$

6) Зсув у площині xz або 13:

- на площині $x_1 = 0$ – закріплення по $u_3 = 0$;
- на площині $x_1 = L_1$ – переміщення по $u_3 = L_3 \varepsilon$;
- на площинах $x_2 = 0$ і $x_2 = L_2$ – закріплення по $u_2 = 0$;
- на площинах $x_3 = 0$ і $x_3 = L_3$ – закріплення по $u_1 = 0$.

При цьому вектор середніх деформацій має вигляд –
 $\langle \varepsilon \rangle = [0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ \langle \varepsilon_6 \rangle]^T$.

За результатами розрахунків напруження за числовим експериментом у напрямку xz і навантаженням $\langle \varepsilon_6 \rangle$ визначається $\langle c_{66} \rangle$ за співвідношенням (4.9)

$$\langle c_{66} \rangle = \frac{\langle \sigma_6 \rangle}{\langle \varepsilon_6 \rangle}. \quad (4.26)$$

Для оцінки достовірності результатів числового моделювання виконано дослідження сіткової збіжності методом подвійного перерахунку. Встановлено, що за даними числового моделювання похибка визначення модуля пружності не перевищує 0,2 %, а коефіцієнта Пуассона – 0,023 %.

Результати порівняння ефективних механічних властивостей нанокompозитів ПЕ-ВНТ, отриманих за даними числового моделювання НДС та аналітичними залежностями наведено в табл. 4.1 [113].

Таблиця 4.1 – Ефективні механічні властивості нанокompозитів ПЕ-ВНТ залежно від об'ємної частки та довжини ВНТ за температури 293 К

Кількість ВНТ/довжина/ α	Кленсі, Франкланд [70]			Хілл [48]			Реусс [88, 48]	Фогойт [88, 48]
	E_{eff}	G_{eff}	ν_{eff}	E_{eff}	G_{eff}	ν_{eff}	E_{eff}	E_{eff}
1/ 4,92 нм/ 0,69 %	1,112	0,432	0,435	1,113	0,388	0,434	1,077	4,405
3/ 4,92 нм/ 2,06 %	1,182	0,413	0,432	1,172	0,409	0,433	1,092	11,074
1/ 8,17 нм/ 1,25 %	1,387	0,487	0,422	1,254	0,439	0,430	1,083	7,165
3/ 8,17 нм/ 3,75 %	1,965	0,699	0,404	1,607	0,565	0,421	1,112	19,355

Результати порівняння ефективних механічних властивостей нанокompозитів ПЕ-ВНТ, отриманих за допомогою МСЕ та МД моделювання за температури 293 К наведено на рис. 4.2 [113].

Аналіз отриманих результатів показує, що:

– у разі коротких ВНТ (див. рис. 4.1 а, в), коли ВНТ знаходяться всередині репрезентативних зразків, ефективні значення модуля пружності та коефіцієнта Пуассона нанокompозитів ПЕ-ВНТ, отримані за методиками [69] і [47], практично збігаються між собою (див. табл. 4.1). Різниця між E_{eff} при $\alpha = 0,69\%$ становить 0,1 %, а при $\alpha = 2,06\%$ – 0,8 %;

– у випадку довгих ВНТ (див. рис. 4.1 б, г), коли ВНТ перетинають границі репрезентативних зразків, ефективні механічні властивості ПЕ-ВНТ суттєво відрізняються між собою. Різниця між значеннями E_{eff} при $\alpha = 1,25\%$ становить 9,5 %, а при $\alpha = 3,75\%$ – 18,2 %;

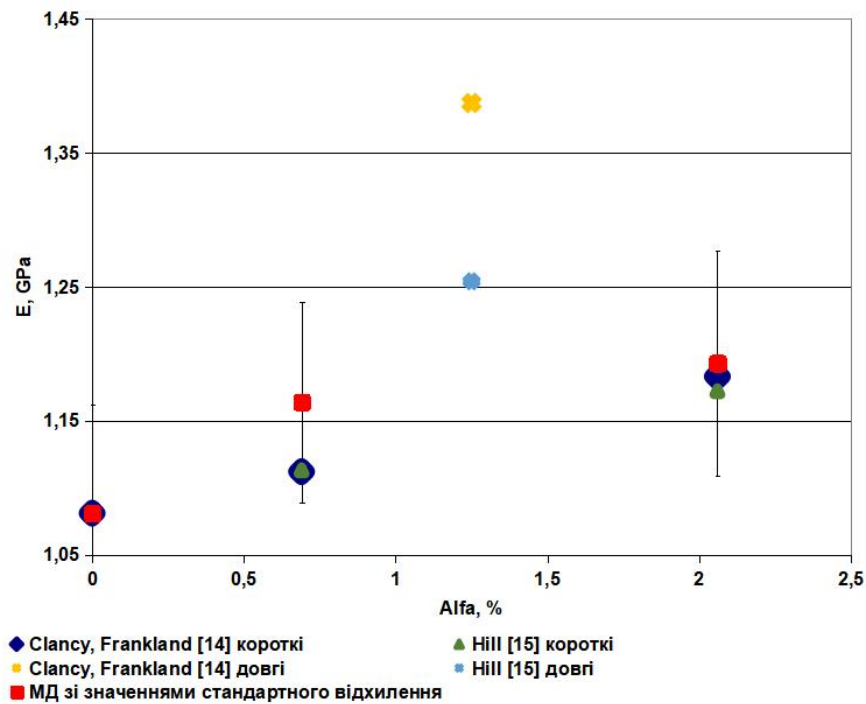


Рисунок 4.2 – Порівняння ефективних механічних властивостей
нанокомпозитів ПЕ-ВНТ [113]

– аналітичні залежності за Реуссом у разі коротких ВНТ (див. рис. 4.1 *а, в*) дають наближені значення модуля пружності до відповідних значень розрахованих за допомогою МСЕ, в той час як за аналітичними залежностями Фогойта отримано значно завищені дані. Тому, для оперативного визначення модуля пружності ПЕ-ВНТ можна скористатися аналітичною залежністю Реусса для коротких ВНТ;

– функціоналізація ВНТ у наноккомпозиті ПЕ-ВНТ не призводить до підвищення модуля пружності (див. рис. 4.2), що може бути пов'язано зі значним, більше ніж у два рази, зменшенням модуля пружності функціоналізованих ВНТ.

– використання довгих ВНТ для армування поліетилену значно більше сприяє збільшенню модуля пружності аніж об'ємна частка наповнювача (див. рис. 4.2), що пов'язано з наявністю вакансій (дефектів) у кристалічній структурі ВНТ, які при взаємодії з молекулами поліетилену чи іншого полімеру мають значно менший вплив на деформацію довгих ВНТ ніж коротких, а, відповідно і на ефективність їхнього використання як наповнювача в наноккомпозитах.

Висновки до розділу 4

1) З використанням МСЕ, реалізованого в програмі ANSYS Mechanical APDL, виконано дослідження ефективних механічних властивостей нанокompозитів ПЕ-ВНТ з довільним розташуванням функціоналізованих ВНТ в полімерній матриці та різної довжини.

2) У випадку, коли довжина ВНТ не перевищує розмірів репрезентативного зразка, використані методики оцінки ефективних значень механічних властивостей нанокompозитів ПЕ-ВНТ з різною об'ємною часткою ВНТ дають збіжні результати: різниця між E_{eff} при $\alpha = 0,69 \%$ становить $0,1 \%$, а при $\alpha = 2,06 \%$ – $0,8 \%$.

3) Для довгих ВНТ, які перетинають границі репрезентативних зразків, використані методики дають значно більшу різницю між отриманими значеннями E_{eff} : при $\alpha = 1,25 \%$ становить $9,5\%$, а при $\alpha = 3,75 \%$ – $18,2 \%$.

4) Для оперативного прогнозування ефективних значень модуля пружності використано теоретичні залежності Фогойта та Реусса, які дають граничні значення величини. Проте, у випадку наповнення короткими ВНТ аналітичні залежності за Реуссом дають значення модуля пружності близькі до відповідних значень розрахованих за допомогою МСЕ, тоді як за аналітичними залежностями Фогойта отримано значно завищені дані. Тому, для оперативного визначення модуля пружності ПЕ-ВНТ можна скористатися аналітичною залежністю Реусса для коротких ВНТ.

5) На підставі порівняння отриманих значень з результатами молекулярно-динамічного моделювання нанокompозитів ПЕ-ВНТ з об'ємною часткою ВНТ $\alpha \leq 2,08 \%$, визначено, що функціоналізація коротких ВНТ у нанокompозиті ПЕ-ВНТ не призводить до підвищення модуля пружності, що може бути пов'язано зі значним, більше ніж у два рази, зменшенням модуля пружності функціоналізованих ВНТ.

6) При порівнянні модуля пружності зразків поліетилену армованого короткими та довгими ВНТ, визначено, що армування довгими ВНТ сприяє збільшенню модуля пружності на 14,8 % (у 1,17 разів) при об'ємній частці ВНТ меншій на 0,81 % через наявність вакансій, які з'являються в структурі ВНТ при їх функціоналізації та значно більше впливають на властивості коротких ВНТ ніж довгих.

5 РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ВИКОРИСТАННЯ ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ У ПРОМИСЛОВОМУ ВИРОБНИЦТВІ ТА ПАКУВАЛЬНІЙ ІНДУСТРІЇ

5.1 Застосування ПЕ-ВНТ для виробництва водопровідних труб

Для перевірки ефективності застосування ПЕ-ВНТ для виробництва водопровідних труб обрано продукцію фірми Metzer [116], що відповідає ISO 4427-2 (рис. 5.1).



Рисунок 5.1 – Поліетиленові труби для водопостачання виробництва
фірми Metzer [116]

Ефективність застосування нанокompозиту ПЕ-ВНТ замість ПЕ у трубах для водопостачання визначалась за допомогою відповідних порівняльних розрахунків напружено-деформованого стану з використання математичної постановки задачі НДС (4.1)–(4.5). При цьому запас міцності F_s водопровідних труб оцінювався за формулою

$$F_s = \frac{[\sigma_T]}{\sigma_{\text{eqvM}}}, \quad (5.1)$$

де $\sigma_{\text{eqvM}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2}$ – еквівалентні напруження за

Мізесом, Па; $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \sigma_3$ – компоненти вектора головних напружень, Па.

Для порівняльних розрахунків НДС обрано серію водопровідних труб ПЕ 100 з такими технічними характеристиками [116]: відношення внутрішнього до зовнішнього діаметрів – $d_1/d_2 = 90/110$ мм; номінальний тиск – 16 бар (1,6 МПа).

За даними [116] показники запасу міцності ПЕ труб варіюються залежно від сфери використання та робочого тиску. Наприклад, для водопровідних труб цей показник становить від 1,25, а для системи газопостачання – 3,15.

Механічні властивості ПЕ і ПЕ-ВНТ, що використано при моделюванні НДС водопровідних труб, наведено в табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Механічні властивості ПЕ і ПЕ-ВНТ за температури 293 К отримані за допомогою МД моделювання (див. табл. 2.2) та з літературних даних [117]

Матеріал	E , ГПа	ν	σ_T , МПа за $\nu=1 \times 10^6/1 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$
ПЕ $\rho = 0,879 \text{ г/см}^3$ *)	1,081 $\pm 0,081$	0,436 $\pm 0,039$	25/61,3
ПЕ-ВНТ (3 ВНТ) $\alpha = 2,08 \%$ $\rho = 0,908 \text{ г/см}^3$	1,193 $\pm 0,084$	0,429 $\pm 0,039$	30,15/73,9

Примітка. *) ρ – щільність; α – об’ємна частка ВНТ; E – модуль пружності; ν – коефіцієнт Пуассона.

Геометрична модель фрагменту водопровідної труби з врахуванням умов симетрії та схема навантаження представлені на рис. 5.2.

Результати порівняльних розрахунків НДС водопровідних труб з ПЕ і ПЕ-ВНТ наведено на рис. 5.3.

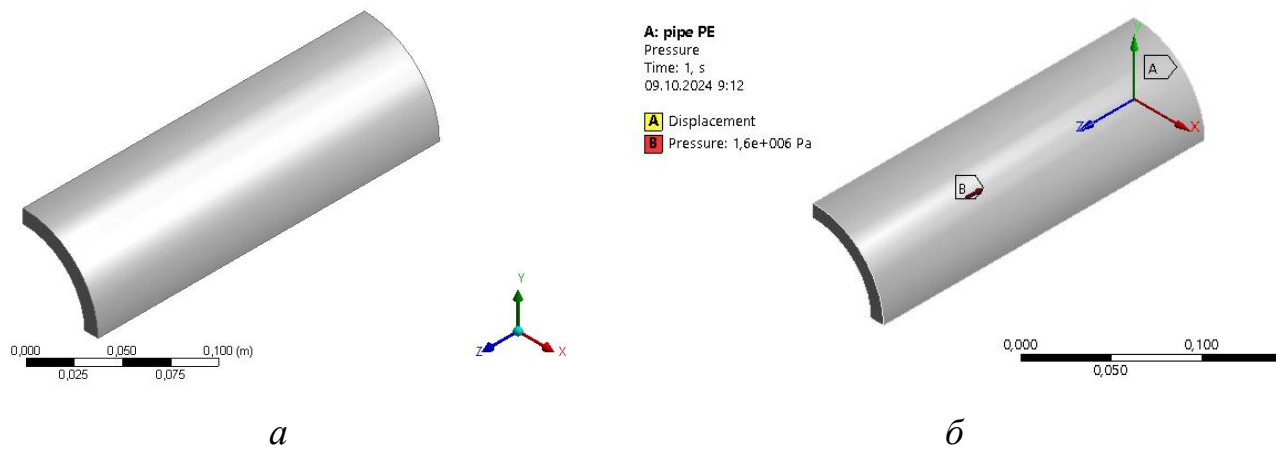


Рисунок 5.2 – Геометрична модель фрагменту водопровідної труби з врахуванням умов симетрії та схема навантаження: *a* – геометрична модель фрагменту труби; *б* – схема навантаження труби

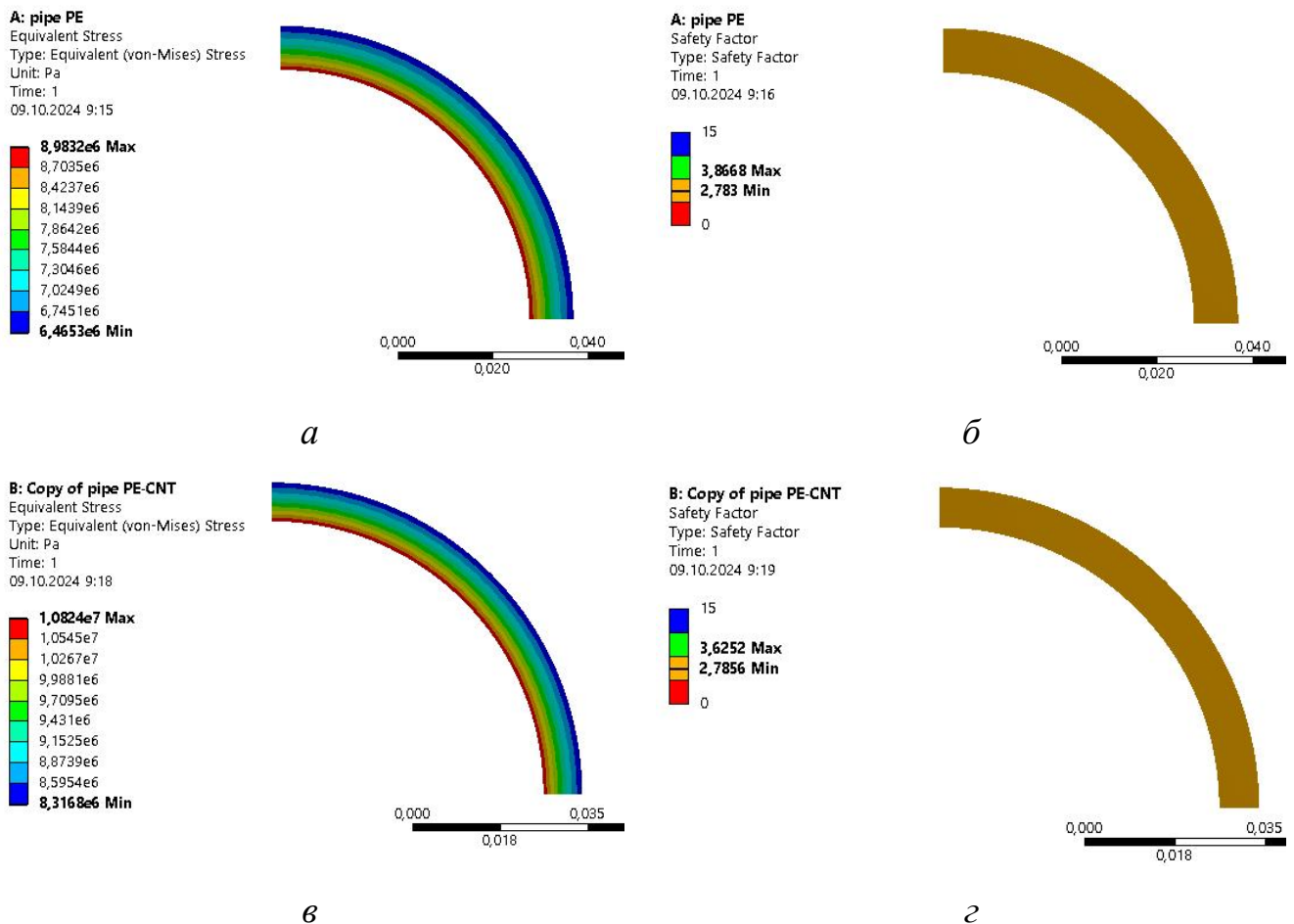


Рисунок 5.3 – Результати порівняльних розрахунків НДС водопровідних труб з ПЕ і ПЕ-ВНТ: *a*, *б* – ПЕ, $d_1/d_2 = 90/110$ мм; *в*, *г* – ПЕ-ВНТ, $d_1/d_2 = 93,5/110$ мм; *a*, *в* – еквівалентні напруження за Мізесом; *б*, *г* – запас міцності

Отже, у разі використання ПЕ-ВНТ для виробництва водопровідної труби можна зменшити товщину її стінки на 1,75 мм і за рахунок економії матеріалу на кожні 1000 м труби додатково виготовляти 160,4 погонних метрів труби.

Також виконано розрахунки НДС водопровідної труби з ПЕ-ВНТ при $d_1/d_2 = 90/110$ мм з метою визначення можливості підвищення номінального тиску в трубі, за результатами яких встановлено, що номінальний тиск у водопровідній трубі можна підвищити на 3 бар до 19 бар.

Таким чином, у разі заміни матеріалу водопровідних труб з ПЕ на ПЕ-ВНТ ($\alpha = 2,08 \%$) можна або зменшити товщину стінки труби на 1,75 мм (на 17,5 %), або підвищити номінальний тиск води в трубі з 16 бар до 19 бар (на 18,7 %).

5.2 Застосування ПЕ-ВНТ для виробництва ємностей для зберігання хімікатів

Ефективність застосування нанокompозиту ПЕ-ВНТ в процесах виготовлення тари з полімерних композиційних матеріалів перевірено на прикладі ємностей для зберігання хімікатів [118].

ПЕ низького тиску є стійким до дії хімікатів, що сприяє його застосуванню майже в кожній галузі. Умови виробництва та експлуатації цих ємностей визначаються за стандартами ISO 9001 та окремими стандартами щодо транспортування хімікатів на суші, по морю та авіатранспортом [118].



Рисунок 5.4 – Ємність для зберігання хімікатів [118]:

Для даної ємності за прийнятого коефіцієнта запасу міцності $k=1,15$ виконано порівняльний розрахунок за використання різних матеріалів ємності – ПЕ та ПЕ-ВНТ. Товщина стінки ємності становить 5 мм. Механічні властивості ПЕ і ПЕ-ВНТ наведено в табл. 5.1.

Геометрична модель ємності з врахуванням умов симетрії та схема навантаження представлені на рис. 5.5.

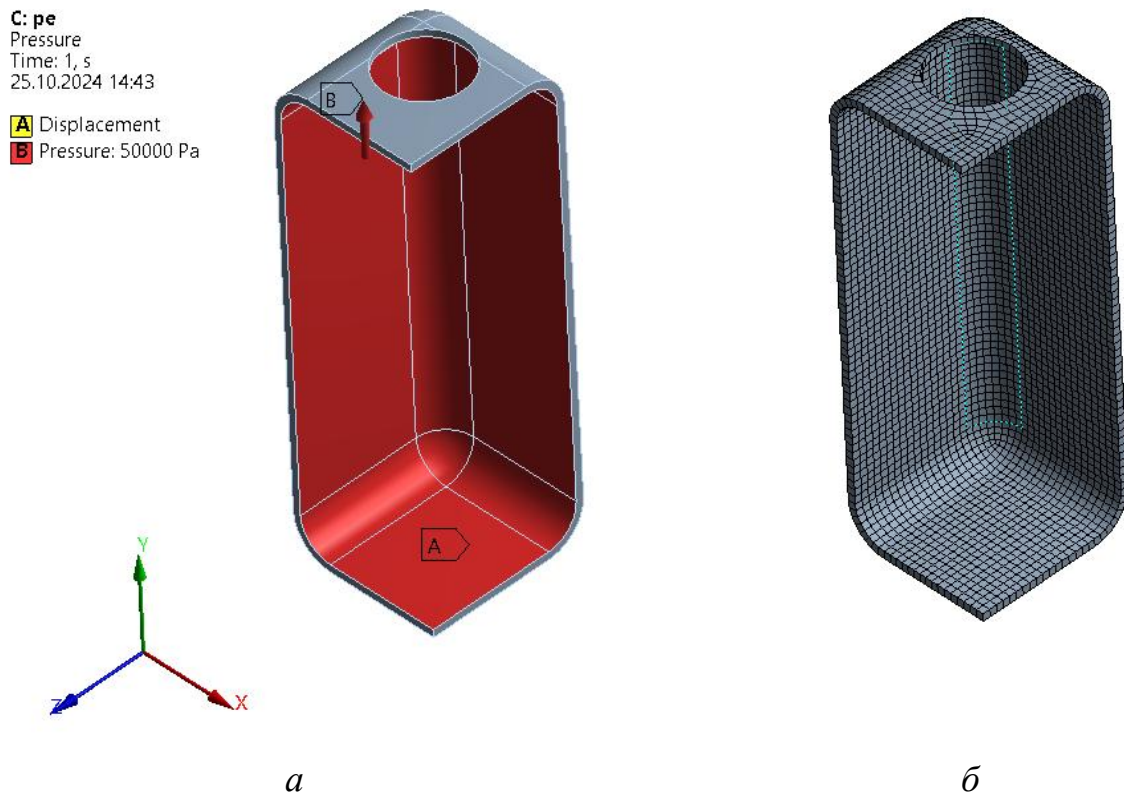


Рисунок 5.5 – Геометрична модель ємності з врахуванням умов симетрії і схема навантаження (а) та дискретизація (б):

кількість вузлів – 22874, скінченних елементів – 3182

Результати порівняльних розрахунків НДС ємності з ПЕ і ПЕ-ВНТ наведено на рис. 5.6.

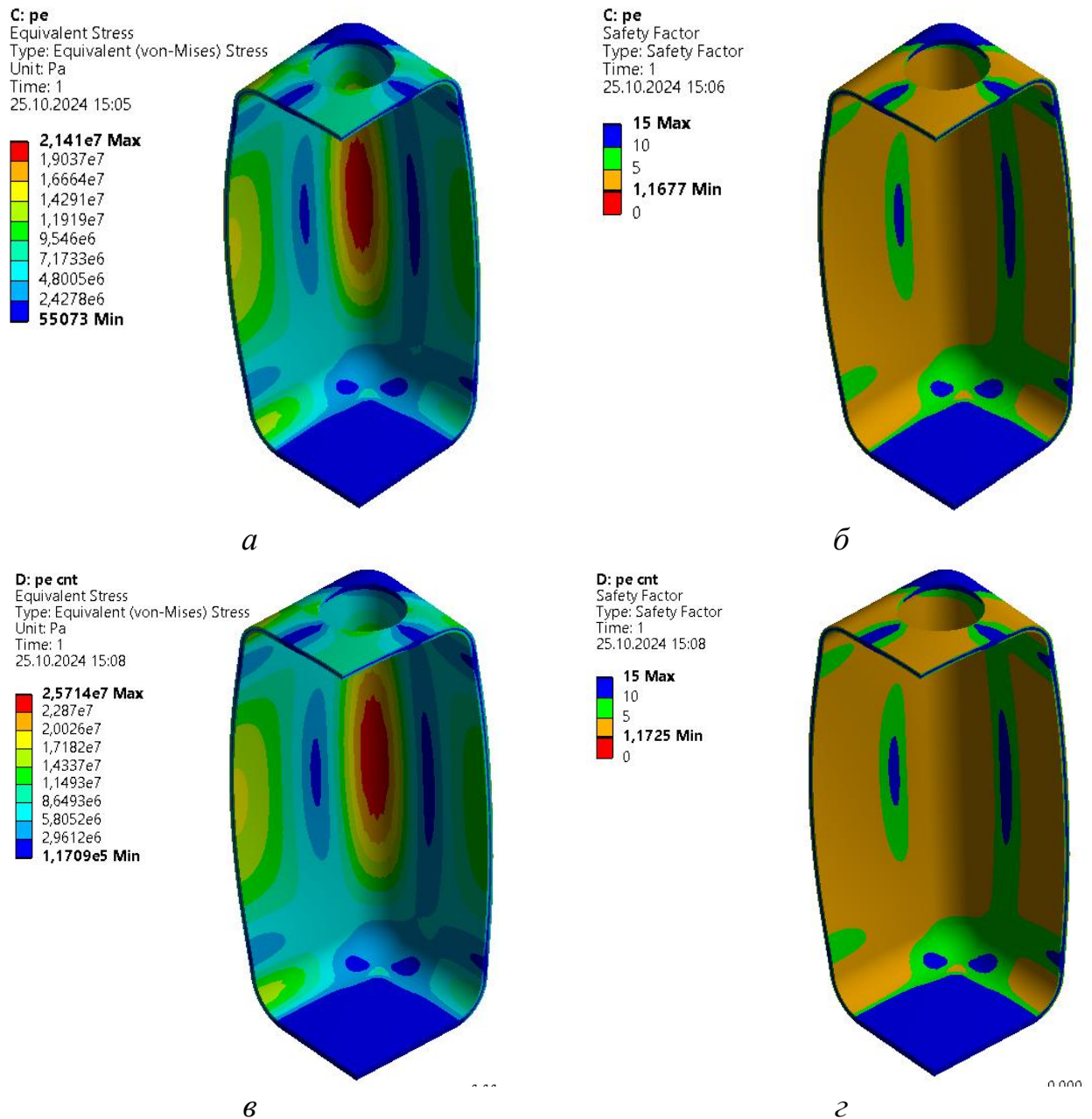


Рисунок 5.6 – Результати порівняльних розрахунків НДС ємності з ПЕ і ПЕ-ВНТ:

a, б – ПЕ; *в, г* – ПЕ-ВНТ; *a, в* – еквівалентні напруження за Мізесом;

б, г – запас міцності

Аналіз результатів розрахунку НДС показує, що у разі використання наномодифікованого поліетилену для виготовлення ємності, запас міцності за використання ПЕ-ВНТ дає змогу зменшити товщину стінки ємності на 0,35 мм (економія за об'ємом використаного матеріалу становить 8,45 %).

Таким чином за рахунок економії матеріалу на кожні 1000 ємностей можна додатково виготовити 92 ємності.

5.3 Спосіб тривимірного друку композиційних виробів

Пропонований спосіб також належить до матеріалів і засобів для перероблення вуглецевмісних матеріалів, наприклад сипкого графіту, у виробу й може бути використаний для адитивного виготовлення виробів з вуглецевмісних матеріалів за допомогою 3D-принтерів [120].

Відомий спосіб тривимірного друку виробів, виготовлених з гомогенного полімерного матеріалу, за якого зазначений матеріал переводять у в'язкотекучий стан, після чого одержаний розплав друкують за допомогою 3D-принтера, є також патент № UA140036U [121].

Найближчим за технічною суттю до пропонованого технічного рішення є спосіб тривимірного друку виробів, виготовлених з матеріалу на основі зв'язуючого й наповнювача, за якого зв'язуюче переводять у в'язкотекучий стан, змішують з наповнювачем, після чого одержаний композиційний матеріал друкують за допомогою 3D-принтера, при цьому як зв'язуюче використовують термопластичний полімер, а як наповнювач – армувальне волокно, також є патент № 15 UA131264U [122].

На відміну від аналога, що розглянуто, використання в перероблюваному матеріалі наповнювача у вигляді армувального волокна дає змогу поліпшити експлуатаційні властивості одержуваних виробів. Проте зазначений спосіб не може бути використаний для виготовлення виробів з ізотропного вуглецевмісного матеріалу, який забезпечує виробам високу міцність, електропровідність і хімічну стійкість [123].

В основу пропонованого способу поставлено задачу вдосконалити спосіб тривимірного друку виробів, виготовлених з матеріалу на основі зв'язуючого й наповнювача, у якому його нова реалізація забезпечує одержання виробів з

ізотропного вуглецевмісного матеріалу, який характеризується високою міцністю, електропровідністю й хімічною стійкістю [123].

Поставлена задача вирішується тим, що в способі тривимірного друку виробів, виготовлених з матеріалу на основі зв'язуючого й наповнювача, за якого зв'язуюче переводять у в'язкотекучий стан, змішують з наповнювачем, після чого одержаний композиційний матеріал друкують за допомогою 3D-принтера, згідно з технічним рішенням, як наповнювач композиційного матеріалу використовують частинки вуглецевмісного матеріалу, наприклад графіту, а як зв'язуюче – кам'яновугільний та/або нафтовий пек, при цьому частинки вуглецевмісного матеріалу одержують його попереднім подрібненням [123].

Використання як наповнювача перероблюваного композиційного матеріалу частинок вуглецевмісного матеріалу, наприклад графіту, а як зв'язуючого – кам'яновугільного та/або нафтового пеку, забезпечує одержання виробів з ізотропного вуглецевмісного матеріалу, який характеризується високою міцністю, електропровідністю й хімічною стійкістю. Такими виробами можуть бути зокрема електроконтактні прокладки заготовок електродної колони, складеної для їх графітування в печі прямого нагрівання за методом Кастнера (Castner) [123].

Крім того, використання зазначених компонентів для процесу одержання відповідних виробів за допомогою 3D-принтера, на відміну від традиційного методу пресування аналогічного композиційного матеріалу з наступним випалюванням пресованих виробів, дає змогу виготовляти вироби за безвідходною технологією [123].

Зазначений спосіб реалізують таким чином [123]:

Спочатку призначений для наповнення перероблюваної композиції вуглецевмісний матеріал подрібнюють, у результаті чого одержують частинки наповнювача – вуглецевмісного матеріалу – необхідних розмірів і форми [123].

Після цього зв'язуюче перероблюваного композиційного матеріалу (кам'яновугільний та/або нафтовий пек) переводять у в'язкотекучий стан, змішують з наповнювачем (вуглецевмісним матеріалом, зокрема графітом), після

чого одержаний композиційний матеріал друкують за допомогою 3D-принтера у виріб, наприклад електроконтактну прокладку заготовок електродної колони, складеної для їх графітування в печі прямого нагрівання за методом Кастнера [123].

Змінюючи характеристики зв'язуючого й наповнювача, навіть під час друку [123], можна змінювати склад та/або структуру перероблюваного композиційного матеріалу в різних місцях друкованого виробу, надаючи при цьому йому потрібних експлуатаційних властивостей.

Також запропоновано для 3D-друку методом пошарового наплавлення використовувати прутки з нанокompозиту ПЕТГ-ВНТ (де РПЕТГ модифікація поліетилентерефталату з додаванням гліколю (polyethylene terephthalate glycol-modified (PETG)), що є більш міцним і термостійким, ніж звичайний ПЕТ). Використання прутка ПЕТГ-ВНТ буде сприяти поліпшенню механічних властивостей 3D-друкованих виробів порівняно з ПЕТГ і, зокрема, пакувальної тари, виготовленої просторовим друком, та покращенню адгезії між шарами стренги у виробках.

Висновки до розділу 5

1) У разі заміни матеріалу водопровідних труб з ПЕ на ПЕ-ВНТ з об'ємною часткою 2,0 % можна або зменшити товщину стінки труби на 1,75 мм (на 17,5 %) і за рахунок економії матеріалу на кожні 1000 м труби додатково виготовляти 160,4 м труби, або підвищити номінальний тиск води в трубі з 16 бар до 19 бар (на 18,7 %).

2) У разі заміни матеріалу ємності для зберігання хімікатів з ПЕ на ПЕ-ВНТ з об'ємною часткою 2,0 % можна зменшити товщину стінки ємності на 0,35 мм (8,46 %) і за рахунок економії матеріалу при виготовленні кожних 1000 ємностей додатково виготовити 92 ємності.

3) За результатами наукових досліджень розроблено технічне рішення, що захищено патентом України на корисну модель № 147783U, який стосується способу тривимірного друку виробів.

4) Запропоновано для 3D-друку методом пошарового наплавлення використовувати прутки з нанокompозиту ПЕТГ-ВНТ (де ПЕТГ модифікація поліетилентерефталату з додаванням гліколю, що є більш міцним і термостійким, ніж звичайний ПЕТ). Використання прутка ПЕТГ-ВНТ буде сприяти поліпшенню механічних властивостей 3D-друкованих виробів порівняно з ПЕТГ і, зокрема, пакувальної тари, виготовленої просторовим друком, та покращенню адгезії між шарами стренги у виробках.

ВИСНОВКИ

Головний результат дисертації – вирішення важливої науково-технічної задачі дослідження фізико-механічних властивостей полімерних та нанокompозиційних матеріалів методами молекулярної динаміки і структурної механіки, що необхідно перед їхнім синтезом для прогнозування ефективності використання в наближених до реальних умов експлуатації.

1) У результаті проведеного аналізу сучасного стану досліджень фізико-механічних властивостей полімерних та композиційних матеріалів показано, що методи числового моделювання є потужними інструментами для мінімізації витрати матеріальних ресурсів та тривалості розробки нових матеріалів, зокрема нанокompозитів.

Встановлено, що наразі недостатньо досліджено вплив нефункціоналізованих нанонаповнювачів з довільним їхнім розміщенням у матриці на комплекс фізико-механічних властивостей ПНКМ, потрібних для континуального моделювання термо-пружно-пластичного стану в умовах експлуатації. Моделювання процесів у полімерах та полімерних нанокompозитах перед їхнім синтезом за допомогою вказаних методів дає змогу дослідити поведінку матеріалів в наближених до реальних умовах експлуатації та визначити доцільність їхнього виробництва, що обумовлюється такими перевагами:

- можливістю дослідження фізичних властивостей матеріалів на атомістичному рівні;
- можливістю дослідження та розуміння динамічних процесів, рідкісних, короткочасних та довготривалих явищ на атомістичному рівні;
- можливістю відстеження та контролю параметрів процесу та фіксування найменших структурних та хімічних змін молекулярних систем;

– можливістю відображення динаміки та еволюції систем у часі для розуміння основних механізмів фізичних процесів, властивостей матеріалу та кінетики реакцій;

– значно менших затратах матеріальних ресурсів особливо під час розробки нових матеріалів.

Показано, що використання багатоступеневого підходу до комп'ютерного моделювання полімерних та наноконпозиційних матеріалів шляхом поєднання методів молекулярної динаміки та структурної механіки сприяє зменшенню використовуваних потужностей комп'ютера та розширює часові та просторові границі досліджуваних систем через перехід від атомістичного до континуального наближення.

2) З використанням програми LAMMPS проведено МД моделювання фізико-механічних властивостей ПЕ. Результати верифікації молекулярної моделі ПЕ показали, що отримані дані МД моделювання або збігаються з наявними літературними даними, або наближені до них. Це обґрунтовує можливість отримання за тими ж алгоритмами достовірних даних з фізико-механічних властивостей наноконпозиційних матеріалів типу ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен.

3) Проведено теоретичні дослідження механічних властивостей наноконпозиційних матеріалів типу ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен методами молекулярної динаміки. Встановлено, що при додаванні ВНТ до полімеру модуль пружності ПЕ-ВНТ (за об'ємної частки ВНТ $\alpha = 2,08 \%$) порівняно з чистим ПЕ збільшується на 6,2 % при 275 К та на 25,2 % при 300 К. Границя текучості ПЕ-ВНТ (при $\alpha = 2,08 \%$) порівняно з ПЕ також підвищується: на 13,8 % при 275 К і на 8,8 % при 300 К і швидкості деформації 10^9 с^{-1} .

На інтервалі температур (275 – 315) К модуль пружності наноконпозиційного матеріалу ПЕ-графен (за об'ємної частки графену $\alpha = 1,36 \%$) перевищує відповідні значення ПЕ: на 6,7 % при 275 К і на 6,0 % при 300 К, а при 325 К – навпаки зменшується на 5,4 %. Границя текучості ПЕ-

графен (при $\alpha = 1,36 \%$) порівняно з ПЕ також підвищується: на $8,9 \%$ при 275 K і на $11,7 \%$ при 300 K і швидкості деформації 10^9 c^{-1} .

4) З використанням програми LAMMPS проведено молекулярно-динамічне моделювання теплофізичних властивостей нанокомпозиційних матеріалів типу ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен, що включають: теплопровідність, масову ізобарну теплоємність, КЛТР та температуру склування.

Встановлено, що додавання вуглецевих нанотрубок і листів графену збільшує величину ефективної теплопровідності матриці з ПЕ на $(44 - 54) \%$ за температури 293 K і за об'ємної частки ВНТ $2,08 \%$ і графену – $1,36 \%$, відповідно. Це пов'язано з тим, що наявність нанодомішок у матриці ПЕ підвищує впорядкованість її структури, призводить до збільшення середнього вільного діапазону дифузії фононів та ослаблення їх розсіювання, і тим самим підвищує теплопровідність нанокомпозиційних матеріалів типу ПЕ-ВНТ та ПЕ-графен.

Виконано порівняння даних МД моделювання ефективної теплопровідності ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен з відповідними даними розрахованими за теоретичними залежностями для композиційних матеріалів. Встановлено, що теоретичні залежності дають занижені на $(6 - 26) \%$ значення ефективної теплопровідності порівняно з МД моделюванням. При цьому розбіжність між значеннями теплопровідності зростає зі збільшенням об'ємної частки ВНТ.

За результатами порівняння теплофізичних властивостей властивостей молекулярних моделей чистого ПЕ та нанокомпозиційного матеріалу типу ПЕ-ВНТ (при $\alpha = 2,08 \%$) встановлено, що на інтервалі температур більше 300 K : масова ізобарна теплоємність ПЕ-ВНТ збільшується на $3,4 \%$ при 310 K і на $4,9 \%$ при 320 K ; КЛТР також підвищується на $18,8 \%$ при 310 K та на $27,5 \%$ при 320 K . При 280 K значення масової ізобарної теплоємності ПЕ-ВНТ (при $\alpha = 2,08 \%$) порівняно з ПЕ менші на $1,6 \%$ і КЛТР – також менші, але на $12,2 \%$.

Встановлено, що на інтервалі температур $(275 - 315) \text{ K}$ графіки лінійних температурних залежностей масової ізобарної теплоємності і КЛТР ПЕ-графен мають зростаючі залежності і перетинають відповідні графіки ПЕ на інтервалі

(300–310) К залежно від об'ємної частки графену. За температури 280 К значення масової ізобарної теплоємності ПЕ-графен порівняно з ПЕ менші на (5 – 6) %, а при 320 К – навпаки більші на (3,1 – 5,3) %. При 280 К значення КЛТР ПЕ-графен порівняно з ПЕ менші на (25 – 35) %, а при 320 К – більші на (11 – 17) %.

5) Отримано нелінійні двопараметричні залежності механічних та теплофізичних властивостей ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен у діапазоні зміни температур (280–320) К та об'ємної частки наповнювачів (0 – 2,0) % і (0 – 1,5) % відповідно, що дає змогу під час розробки нових композиційних матеріалів не виконувати достатньо складні й тривалі числові експерименти на базі МД моделювання. Вказаний комплекс властивостей потрібен для моделювання термо-пружно-пластичного стану виробів з нанокompозитів ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен в умовах експлуатації в континуальному наближенні.

6) З використанням результатів МД моделювання відпалу молекулярних систем ПЕ, ПЕ-ВНТ і ПЕ-графен під ансамблем NPT визначено температури склування вказаних матеріалів на підставі аналізу їхніх функціональних залежностей зміни об'єму від температури. Встановлено, що для нанокompозиційних матеріалів типу ПЕ-ВНТ з ростом частки наповнювача температура склування підвищується, а для нанокompозитів ПЕ-графен навпаки зменшується.

Порівняно з експериментальними даними, результати МД моделювання температури склування полімерів і ПНКМ дають значно завищені значення, що пов'язано зі значно більшою швидкістю охолодження/нагрівання зразків під час МД моделювання аніж при експериментальних дослідженнях

7) Сформульовано математичні та розроблено відповідні числові моделі задач НДС для моделювання випробувань ПНКМ типу ПЕ-ВНТ з функціоналізованими ВНТ у наближенні ізотропного середовища.

8) Виконано дослідження ефективних механічних властивостей нанокompозитів ПЕ-ВНТ з різною об'ємною часткою та довільним розташуванням в полімерній матриці функціоналізованих ВНТ різної довжини.

Досліджено сіткову збіжність розроблених числових моделей методом подвійного перерахунку. Встановлено, що за даними числового моделювання похибка визначення модуля пружності не перевищує 0,2 %, а коефіцієнта Пуассона – 0,023 %.

Для визначення ефективних механічних властивостей нанокompозитів ПЕ-ВНТ за даними числового моделювання НДС зразків використано дві методики, які дають збіжні результати для коротких ВНТ: різниця між значеннями ефективного модуля пружності при $\alpha = 0,69$ % становить 0,1%, а при $\alpha = 2,06$ % – 0,8 %.

На підставі порівняння отриманих значень з результатами молекулярно-динамічного моделювання нанокompозитів ПЕ-ВНТ з об'ємною часткою ВНТ $\alpha \leq 2,08$ %, визначено, що функціоналізація коротких ВНТ у нанокompозиті ПЕ-ВНТ не призводить до підвищення модуля пружності, що може бути пов'язано зі значним, більше ніж у два рази, зменшенням модуля пружності функціоналізованих ВНТ через наявність вакансій, які з'являються в структурі ВНТ при їх функціоналізації та значно більше впливають на властивості коротких ВНТ ніж довгих.

При порівнянні модуля пружності зразків поліетилену армованого короткими та довгими ВНТ, визначено, що армування довгими ВНТ сприяє збільшенню модуля пружності на 14,8 % (у 1,17 разів) за об'ємної частки ВНТ меншої на 0,81 %.

9) Розроблено інструменти у вигляді математичних моделей, методик теоретичних досліджень фізико-механічних властивостей полімерних матеріалів методами молекулярної динаміки і структурної механіки та розрахунку пакувань, в яких застосовуються полімерні нанокompозиційні матеріали.

10) Розроблено рекомендації щодо використання полімерних нанокompозиційних матеріалів у промисловому виробництві та пакувальній індустрії. Визначено ефективність застосування нанокompозиту ПЕ-ВНТ замість ПЕ у трубах для водопостачання та ємностях для зберігання хімікатів за

допомогою відповідних порівняльних розрахунків напружено-деформованого стану.

Результати числового моделювання показали, що у разі заміни матеріалу водопровідних труб з ПЕ на ПЕ-ВНТ з об'ємною часткою 2,0 % можна або зменшити товщину стінки труби ($d_1/d_2 = 90/110$ мм) на 1,75 мм (на 17,5 %) і за рахунок економії матеріалу на кожні 1000 м труби додатково виготовляти 160,4 м труби, або підвищити номінальний тиск води в трубі з 16 бар до 19 бар (на 18,7 %).

У разі заміни матеріалу ємності для зберігання хімікатів можна зменшити товщину стінки ємності на 0,35 мм і за рахунок економії матеріалу при виготовленні кожних 1000 ємностей додатково виготовити 92 ємності.

11) Запропоновано для 3D-друку методом пошарового наплавлення використовувати прутки з нанокompозиту ПЕТГ-ВНТ (де ПЕТГ модифікація поліетилентерефталату з додаванням гліколю, що є більш міцним і термостійким, ніж звичайний ПЕТ). Використання прутка ПЕТГ-ВНТ буде сприяти поліпшенню механічних властивостей 3D-друкованих виробів порівняно з ПЕТГ і, зокрема, пакувальної тари, виготовленої просторовим друком, та покращенню адгезії між шарами стренги у виробках.

12) Результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальний процес кафедри хімічного, полімерного і силікатного машинобудування КПІ ім. Ігоря Сікорського під час викладання дисциплін «Дослідження та інжиніринг пакувального обладнання», «Прикладні проблеми механіки суцільних середовищ», «Наукова робота за темою магістерської дисертації» для спеціальності 131 – «Прикладна механіка», спеціалізації «Інжиніринг пакування та пакувального обладнання».

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. J. Wróblewska-Krepsztul, T. Rydzkowski, G. Borowski, M. Szczypiński, T. Klepka and V. K. Thakur, “Recent progress in biodegradable polymers and nanocomposite-based packaging materials for sustainable environment”, *Int. J. Polym. Anal. Characterization*, vol. 23, № 4, p. 383–395, квіт. 2018. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1080/1023666x.2018.1455382>.
2. *Polymer Science and Engineering*. Washington, D.C.: Nat. Acad. Press, 1994. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.17226/2307>.
3. M. Nasreen Taj, B. DarukaPrasad, N. Rama Rao, H. Nagabhushana, K. S. Anantharaju and M. V. Murugendrappa, “Polymer - silicate nanocomposites: Package material for nanodevices as an EMI shielding”, *Mater. Today: Proc.*, vol. 46, p. 6017–6021, 2021. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.1159>.
4. A. Al Rashid, S. A. Khan, S. G. Al-Ghamdi and M. Koç, “Additive manufacturing of polymer nanocomposites: Needs and challenges in materials, processes, and applications”, *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 14, p. 910–941, Sep. 2021. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.016>.
5. R. Wever and J. Vogtländer, “Eco-efficient Value Creation: An Alternative Perspective on Packaging and Sustainability”, *Packag. Technol. Sci.*, vol. 26, № 4, p. 229–248, Jun. 2012. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/pts.1978>.
6. S. K. Vimala Bharathi, P. Murugesan, J. A. Moses and C. Anandharamakrishnan, “Recent Trends in Nanocomposite Packaging Materials”, *y Innovative Food Processing Technologies*. Elsevier, 2021, p. 731–755. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100596-5.23027-8>.
7. Н.А. Гаврилюк, Г.П. Приходько та М.Т. Картель, «Одержання та властивості нанокомпозитів на основі термопластичних полімерів, наповнених вуглецевими нанотрубками (огляд)», *Поверхня*, вип. 6(21), p. 206-240, Вер. 2014.

8. K. Islam, S. Saha and A. K. M. Masud, “Molecular dynamics simulation of the mechanical properties of CNT-polyoxymethylene composite with a reactive forcefield”, *Mol. Simul.*, vol. 46, № 5, p. 380–387, Jan. 2020. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1080/08927022.2020.1711904>.
9. W. U. Khan, M. K. Bahar, H. Mazhar, F. Shehzad and M. A. Al-Harthi, “Recent advances in nitride-filled polyethylene nanocomposites”, *Adv. Composites Hybrid Mater.*, vol. 6, № 6, Dec. 2023. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s42114-023-00802-5>.
10. C. A. Harper, *Modern plastics handbook*. New York: McGraw-Hill, 2000.
11. “The Plastics Transition • Plastics Europe”. Plastics Europe. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://plasticseurope.org/changingplasticsforgood/the-plastics-transition/>.
12. J. Joung, A. Boonsiriwit, M. Kim and Y. S. Lee, “Application of ethylene scavenging nanocomposite film prepared by loading potassium permanganate-impregnated halloysite nanotubes into low-density polyethylene as active packaging material for fresh produce”, *LWT*, vol. 145, p. 111309, Jun. 2021. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111309>.
13. I.-Y. Jeon, D. Wook, N. Ashok and J.-B. Baek, “Functionalization of Carbon Nanotubes”, y *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites*. InTech, 2011. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.5772/18396>.
14. S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, vol. 354, № 6348, p. 56–58, Nov. 1991. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
15. D. Aztatzi-Pluma, E. O. Castrejón-González, A. Almendarez-Camarillo, J. F. J. Alvarado and Y. Durán-Morales, “Study of the Molecular Interactions between Functionalized Carbon Nanotubes and Chitosan”, *J. Physical Chemistry C*, vol. 120, № 4, p. 2371–2378, Jan. 2016. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08136>.
16. A. Karvatskii, I. Mikulionok, T. Lazarev and K. Korolenko, “About definition of the elasticity module of single-walled carbon nanotubes by methods of structural

- mechanics”, *Mechanics Adv. Technol.*, vol. 85, № 1, p. 13–25, Apr. 2019. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.20535/2521-1943.2019.85.153877>.
17. W.-M. Qian et al., “Investigation on the effect of functionalization of single-walled carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy glass composites: Experimental and molecular dynamics simulation”, *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 12, p. 1931–1945, May 2021. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.104>.
 18. Z. Li, Z. Shen, Y. Pei, S. Chao and Z. Pei, “Covalently bridged pillararene-based polymers: structures, synthesis, and applications”, *Chem. Commun.*, 2023. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/d2cc05594e>.
 19. G. U. Chyr and J. M. DeSimone, “Review of high-performance sustainable polymers in additive manufacturing”, *Green Chem.*, 2022. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/d2gc03474c>.
 20. A. Ghorai and S. Banerjee, “Phosphorus-containing aromatic polymers: Synthesis, structure, properties and membrane-based applications”, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 138, p. 101646, Mar. 2023. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2023.101646>.
 21. Y. K. Choi et al., “CHARMM-GUI Polymer Builder for Modeling and Simulation of Synthetic Polymers”, *J. Chem. Theory Computation*, vol. 17, № 4, p. 2431–2443, Apr. 2021. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c00169>.
 22. “Materials Studio”. Dassault Systèmes. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://www.3ds.com/products-services/biovia/products/molecular-modeling-simulation/biovia-materials-studio/>.
 23. “Schrödinger - Physics-based Software Platform for Molecular Discovery & Design”. Schrödinger. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://www.schrodinger.com/>.

24. “Packmol - Initial configurations for Molecular Dynamics”. M3G - Institute of Chemistry - UNICAMP. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://m3g.github.io/packmol/>.
25. S. Jo, T. Kim, V. G. Iyer and W. Im, “CHARMM-GUI: A web-based graphical user interface for CHARMM”, J. Comput. Chemistry, vol. 29, № 11, p. 1859–1865, Mar. 2008. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/jcc.20945>.
26. A. P. Thompson et al., “LAMMPS - A flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales”, Comput. Phys. Commun., vol. 271, p. 108171, Sept. 2021. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>.
27. D. A. Case et al., “AmberTools”, J. Chem. Inf. Model., жовт. 2023. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.3c01153>.
28. S. Páll et al., “Heterogeneous parallelization and acceleration of molecular dynamics simulations in GROMACS”, J. Chem. Phys., vol. 153, № 13, p. 134110, Oct. 2020. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/5.0018516>.
29. “NAMD - Scalable Molecular Dynamics”. Theoretical and Computational Biophysics Group. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <http://www.ks.uiuc.edu/Research/namd/>.
30. C. Kobayashi et al., “GENESIS 1.1: A hybrid-parallel molecular dynamics simulator with enhanced sampling algorithms on multiple computational platforms”, J. Comput. Chemistry, vol. 38, № 25, p. 2193–2206, Jul. 2017. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/jcc.24874>.
31. “OpenMM”. OpenMM. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://openmm.org/>.
32. “Desmond | Schrödinger Life Science”. Schrödinger. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://www.schrodinger.com/products/desmond>.
33. “OVITO - Scientific data visualization and analysis software”. OVITO. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://www.ovito.org/>.

34. “VMD - Visual Molecular Dynamics”. Theoretical and Computational Biophysics Group. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>.
35. C. Li, E. Coons and A. Strachan, “Material property prediction of thermoset polymers by molecular dynamics simulations”, *Acta Mech.*, vol. 225, № 4-5, p. 1187–1196, Feb. 2014. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s00707-013-1064-2>.
36. “Hansen”. RCAC. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://www.rcac.purdue.edu/compute/hansen>.
37. N. Subramanian, B. Koo, A. Rai ta A. Chattopadhyay, “Molecular dynamics-based multiscale damage initiation model for CNT/epoxy nanopolymers”, *J. Mater. Sci.*, vol. 53, № 4, p. 2604–2617, Oct. 2017. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1733-y>.
38. M. Dikshit, G. Nair, V. Pathak and A. Srivastava, “Investigation Of Mechanical Properties Of Graphene Reinforced Epoxy Nanocomposite Using Molecular Dynamics”, *Mater. Phys. Mechanics*, vol. 42, p. 224–233, Jul. 2019. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.18720/MPM.4222019_9.
39. S. Leton, M. Shabeer Ahmad ta J. Joonkyung, “Molecular Dynamics Simulation Study on the Carbon Nanotube Interacting with a Polymer”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 33,3, p. 1, Jan. 2012. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.3.1>.
40. C. Chen et al., “A comparison of united atom, explicit atom, and coarse-grained simulation models for poly(ethylene oxide)”, *J. Chem. Phys.*, vol. 124, № 23, p. 234901, Jun. 2006. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.2204035>.
41. N. Vu-Bac, P. M. A. Areias and T. Rabczuk, “A multiscale multisurface constitutive model for the thermo-plastic behavior of polyethylene”, *Polymer*, vol. 105, p. 327–338, Nov. 2016. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.10.039>.

42. 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, p. 121968, Jan. 2020. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121968>.
43. M. S. Lavine, N. Waheed and G. C. Rutledge, “Molecular dynamics simulation of orientation and crystallization of polyethylene during uniaxial extension”, *Polymer*, vol. 44, № 5, p. 1771–1779, Mar. 2003. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1016/s0032-3861\(03\)00017-x](https://doi.org/10.1016/s0032-3861(03)00017-x).
44. M. Zojaji, A. Hydarinasab, S. H. Hashemabadi and M. Mehranpour, “Rheological behaviour of shear thickening fluid of graphene oxide and SiO₂ polyethylene glycol 400-based fluid with molecular dynamic simulation”, *Mol. Simul.*, pp. 1–9, Jan. 2021. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1080/08927022.2021.1872786>.
45. Y. Zhang, L. Qiao, J. Fan, S. Xue and P. B. Jar, “Molecular dynamics simulation of plastic deformation in polyethylene under uniaxial and biaxial tension”, *Proc. Institution Mech. Engineers, Part L: J. Mater.: Des. Appl.*, vol. 236, № 2, p. 389–403, Oct. 2021. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1177/14644207211045821>.
46. 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”, *J. Polym. Res.*, vol. 29, № 11, Oct. 2022. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03304-y>.
47. Z. Wang et al., “Molecular Dynamics Simulation of the Thermomechanical and Tribological Properties of Graphene-Reinforced Natural Rubber Nanocomposites”, *Polymers*, vol. 14, № 23, p. 5056, Nov. 2022. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/polym14235056>.
48. M. Mahboob and M. Zahabul Islam, “Molecular dynamics simulations of defective CNT-polyethylene composite systems”, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 79, p. 223–229, Nov. 2013. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.05.042>.

49. K. Sharma, K. Sen Kaushalyayan and M. Shukla, “Pull-out simulations of interfacial properties of amine functionalized multi-walled carbon nanotube epoxy composites”, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 99, p. 232–241, Mar. 2015. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.12.023>.
50. P. K. Singh, K. Sharma, A. Kumar and M. Shukla, “Effects of functionalization on the mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes: A molecular dynamics approach”, *J. Composite Mater.*, vol. 51, № 5, p. 671–680, Jul. 2016. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1177/0021998316649781>.
51. A. Singh and D. Kumar, “Temperature effects on the interfacial behavior of functionalized carbon nanotube–polyethylene nanocomposite using molecular dynamics simulation”, *Proc. Institution Mech. Engineers, Part N: J. Nanomaterials, Nanoeng. Nanosyst.*, vol. 233, № 1, p. 3–15, Dec. 2018. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1177/2397791418817852>.
52. S. Yang, “Understanding Covalent Grafting of Nanotubes onto Polymer Nanocomposites: Molecular Dynamics Simulation Study”, *Sensors*, vol. 21, № 8, p. 2621, Apr. 2021. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/s21082621>.
53. A. Singh and D. Kumar, “Effect of temperature on elastic properties of CNT-polyethylene nanocomposite and its interface using MD simulations”, *J. Mol. Model.*, vol. 24, № 7, Jun. 2018. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s00894-018-3716-6>.
54. N. Romanos, G. Megariotis and D. N. Theodorou, “Molecular Dynamics Simulations of Polyethylene Bilayers”, *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 1730, № 1, p. 012039, Jan. 2021. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1730/1/012039>.
55. A. De Nicola, V. Touloupidis, V. Kanellopoulos, A. R. Albunia and G. Milano, “A Combined Experimental and Molecular Simulation Study on Stress Generation Phenomena During Ziegler-Natta Poly-ethylene Catalyst Fragmentation Process”, *Nanoscale Adv.*, 2022. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/d2na00406b>.

56. “TraPPE: Transferable Potentials for Phase Equilibria Force Field”. TraPPE: Transferable Potentials for Phase Equilibria Force Field. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <http://trappe.oit.umn.edu/>.
57. K. Vanommeslaeghe et al., “CHARMM general force field: A force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force fields”, *J. Comput. Chemistry*, p. NA, 2009. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/jcc.21367>.
58. 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”, *Proc. Institution Mech. Engineers, Part C: J. Mech. Eng. Sci.*, p. 095440622110424, Aug. 2021. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1177/09544062211042405>.
59. D. Hong, P. Li, T. Si and X. Guo, “ReaxFF simulations of the synergistic effect mechanisms during co-pyrolysis of coal and polyethylene/polystyrene”, *Energy*, vol. 218, p. 119553, Mar. 2021. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119553>.
60. J. Kong, K. Zhou, X. Ren, Y. Chen, Y. Li and P. Meng, “Insight into gaseous product distribution of cross-linked polyethylene pyrolysis using ReaxFF MD simulation and TG-MS”, *J. Analytical Appl. Pyrolysis*, vol. 169, p. 105847, Jan. 2023. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105847>.
61. T. P. Senftle et al., “The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions”, *npj Comput. Mater.*, vol. 2, № 1, Mar. 2016. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.11>.
62. 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”, *Int. J. Mech. Sci.*, vol. 45, № 11, p. 1863–1876, Nov. 2003. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2003.11.001>.

63. Q. Wang, D. J. Keffer, S. Petrovan and J. B. Thomas, “Molecular Dynamics Simulation of Poly(ethylene terephthalate) Oligomers”, *J. Physical Chemistry B*, vol. 114, № 2, p. 786–795, Jan. 2010. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/jp909762j>.
64. Arab, Behrouz and Shokuhfar, A., “Molecular Dynamics Simulation of Cross-Linked Epoxy Polymers: the Effect of Force Field on the Estimation of Properties”, *Journal of Nano- and Electronic Physics*. Vol. 5, №1, 2013. [Online]. Available: https://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2013/1/articles/jnep_2013_V5_01013.pdf
65. H. Lu, Z. Zhou, T. Hao, X. Ye and Y. Ne, “Temperature Dependence of Structural Properties and Chain Configurational Study: A Molecular Dynamics Simulation of Polyethylene Chains”, *Macromol. Theory Simul.*, vol. 24, № 4, p. 335–343, Apr. 2015. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/mats.201500007>.
66. Y.-Z. Sheng, H. Yang, J.-Y. Li and M. Sun, “Predicting glass transition temperature of polyethylene/graphene nanocomposites by molecular dynamic simulation”, *Chem. Res. Chin. Univ.*, vol. 29, № 4, p. 788–792, May 2013. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s40242-013-2443-x>.
67. Q. Yang, X. Chen, Z. He, F. Lan and H. Liu, “The glass transition temperature measurements of polyethylene: determined by using molecular dynamic method”, *RSC Adv.*, vol. 6, № 15, p. 12053–12060, 2016. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/c5ra21115h>.
68. S. Javan Nikkhah, M. R. Moghbeli and S. M. Hashemianzadeh, “Investigation of the interface between polyethylene and functionalized graphene: A computer simulation study”, *Current Appl. Phys.*, vol. 15, № 10, p. 1188–1199, Oct. 2015. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2015.07.007>.
69. T. Clancy, S.-J. Frankland and J. Hinkley, “Prediction of Material Properties of Nanostructured Polymer Composites Using Atomistic Simulations”, in *50th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Struct., Structural Dyn., Mater. Conf.*, Palm Springs,

- California. Reston, Virginia: Amer. Inst. Aeronaut. Astronaut., 2009. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.2514/6.2009-2385>.
70. R. Chawla and S. Sharma, “Molecular dynamics simulation of carbon nanotube pull-out from polyethylene matrix”, *Composites Sci. Technol.*, vol. 144, p. 169–177, May 2017. Accessed: Oct. 8, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.03.029>.
 71. S. Thomas, K. M. Ajith, S. U. Lee and M. C. Valsakumar, “Assessment of the mechanical properties of monolayer graphene using the energy and strain-fluctuation methods”, *RSC Adv.*, vol. 8, № 48, p. 27283–27292, 2018. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/c8ra02967a>.
 72. Q. Zheng, D. Xia, Q. Xue, K. Yan, X. Gao and Q. Li, “Computational analysis of effect of modification on the interfacial characteristics of a carbon nanotube–polyethylene composite system”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, № 6, p. 3534–3543, Jan. 2009. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.09.077>.
 73. Y. Zhang et al., “Load transfer of graphene/carbon nanotube/polyethylene hybrid nanocomposite by molecular dynamics simulation”, *Composites Part B: Eng.*, vol. 63, p. 27–33, Jul. 2014. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.03.009>.
 74. J. Song, H. Lei and G. Zhao, “Improved mechanical and tribological properties of polytetrafluoroethylene reinforced by carbon nanotubes: A molecular dynamics study”, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 168, p. 131–136, Oct. 2019. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.05.058>.
 75. J. Cui, J. Zhao, S. Wang, Y. Wang and Y. Li, “Effects of carbon nanotubes functionalization on mechanical and tribological properties of nitrile rubber nanocomposites: Molecular dynamics simulations”, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 196, p. 110556, Aug. 2021. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110556>.
 76. A. Rissanou, A. Power and V. Harmandaris, “Structural and Dynamical Properties of Polyethylene/Graphene Nanocomposites through Molecular Dynamics Simulations”,

- Polymers, vol. 7, № 3, p. 390–417, Feb. 2015. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/polym7030390>.
77. C. Sun, C. Hou and Y. Zhang, “Molecular dynamic simulation of polyethylene chain at different temperatures and pressures”, *Sustain. Energy Technol. Assessments*, vol. 52, p. 102096, Aug. 2022. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102096>.
 78. S. J. Nikkhah, M. R. Moghbeli and S. M. Hashemianzadeh, “Interfacial adhesion between functionalized polyethylene surface and graphene via molecular dynamic simulation”, *J. Mol. Model.*, vol. 21, № 5, Apr. 2015. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s00894-015-2665-6>.
 79. Y. Chen, J. Li, F. Wang, H. Yang and L. Liu, “Adsorption of tetracyclines onto polyethylene microplastics: A combined study of experiment and molecular dynamics simulation”, *Chemosphere*, vol. 265, p. 129133, Feb. 2021. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129133>.
 80. S. Iwata, H. Uehara and T. Takada, “Computational study on acetophenone in amorphous polyethylene”, *J. Mol. Model.*, vol. 23, № 10, Sep. 2017. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3447-0>.
 81. C. Peng, F. Zeng, B. Yuan and Y. Wang, “An MD simulation study to the indentation size effect of polystyrene and polyethylene with various indenter shapes and loading rates”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 492, p. 579–590, Oct. 2019. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.173>.
 82. X. Liu et al., “Study of high density polyethylene (HDPE) pyrolysis with reactive molecular dynamics”, *Polym. Degradation Stability*, vol. 104, p. 62–70, Jun. 2014. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.022>.
 83. T. Murashima, S. Urata and S. Li, “Coupling finite element method with large scale atomic/molecular massively parallel simulator (LAMMPS) for hierarchical multiscale simulations”, *Eur. Physical J. B*, vol. 92, № 9, Sep. 2019. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1140/epjb/e2019-100105-9>.

84. J. F. Wang, J. P. Yang, L. h. Tam and W. Zhang, “Effect of CNT volume fractions on nonlinear vibrations of PMMA/CNT composite plates: A multiscale simulation”, *Thin-Walled Struct.*, vol. 170, p. 108513, Jan. 2022. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.tws.2021.108513>.
85. А. В. Морозов, “Чисельне визначення ефективних пружних характеристик тривимірноармованого волокнистого композиційного матеріалу”, *Aerosp. technic technol.*, № 8, p. 121–129, серп. 2020. Дата звернення: 9 жовт. 2024. [Онлайн]. Доступно: <https://doi.org/10.32620/akt.2020.8.16>.
86. J. R. M, *Mechanics of Composite Materials*. Taylor Francis Group, 2018.
87. В.В. Соловей, А.Я. Карвацький, Т.В. Лазарєв, І.О. Мікульонок та І.В. Омельчук, “Визначення механічних властивостей 3d-друкованих полімерних виробів методами структурної механіки”, *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*. Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження», № 2, p. 16–32, черв. 2021. Дата звернення: 9 жовт. 2024. [Онлайн]. Доступно: <https://doi.org/10.20535/2617-9741.2.2021.235853>.
88. P. M. Visakh and M. J. M. Morlanes, “Polyethylene-Based Blends, Composites and Nanocomposites: State-of-the-Art, New Challenges and Opportunities”, у *Polyethylene-Based Blends, Composites and Nanocomposites*. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2015, p. 1–19. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/9781118831328.ch1>.
89. J. Liu and L. Zhang, “Computational simulation in elastomer nanocomposites”, у *Progress in Rubber Nanocomposites*. Elsevier, 2017, p. 523–555. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100409-8.00015-2>.
90. Z. Yuan, Z. Lu, M. Chen, Z. Yang and F. Xie, “Interfacial properties of carboxylic acid functionalized CNT/polyethylene composites: A molecular dynamics simulation study”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 351, p. 1043–1052, жовт. 2015. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.039>.
91. Y. K. Choi et al., “CHARMM-GUI Nanomaterial Modeler for Modeling and Simulation of Nanomaterial Systems”, *J. Chem. Theory Computation*, vol. 18, № 1,

- p. 479–493, Dec. 2021. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c00996>.
92. N. R. Kern, J. Lee, Y. Kyo Choi and W. Im, “CHARMM-GUI multicomponent assembler for modeling and simulation of complex multicomponent systems”, *Biophysical J.*, vol. 121, № 3, p. 529a, Feb. 2022. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2021.11.2789>.
93. І.В. Омельчук та А.Я. Карвацький, “Визначення фізико-механічних властивостей поліетилену та полімерних нанокмполімерів методами молекулярної динаміки”, *Вісник Хмельницького національного університету. Серія: Технічні науки*, vol. 335, № 3(1), p. 158–165, трав. 2024. Дата звернення: 9 жовт. 2024. [Онлайн]. Доступно: <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2024-335-3-23>.
94. A. Kohlmeyer, J. Vermaas and E. Braun. “Akohlmey/topotools: Release 1.9”. Zenodo. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.5281/zenodo.598373>.
95. S. L. Mayo, B. D. Olafson and W. A. Goddard, “DREIDING: a generic force field for molecular simulations”, *J. Physical Chemistry*, vol. 94, № 26, p. 8897–8909, Dec. 1990. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/j100389a010>.
96. І.В. Омельчук та А.Я. Карвацький, “Визначення теплопровідності композиційних матеріалів з поліетиленовою матрицею методами молекулярної динаміки”, *Зб. наук. пр. Нац. ун-ту кораблебудування ім. адмірала Макарова*, vol. 2, № 495, p. 17–26, 2024. Дата звернення: 9 жовт. 2024. [Онлайн]. Доступно: [https://doi.org/10.15589/znp2024.2\(495\).3](https://doi.org/10.15589/znp2024.2(495).3).
97. C. J. Shearer, A. D. Slattery, A. J. Stapleton, J. G. Shapter and C. T. Gibson, “Accurate thickness measurement of graphene”, *Nanotechnology*, vol. 27, № 12, p. 125704, Feb. 2016. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/12/125704>.
98. І.В. Омельчук та А.Я. Карвацький, “Застосування молекулярно-динамічного моделювання для визначення фізико-хімічних властивостей полімерних та

- композитних матеріалів на їх основі”, Вісник Вінницького політехнічного інст., vol. 172, № 1, p. 128–137, 2024. Дата звернення: 9 жовт. 2024. [Онлайн]. Доступно: <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2024-172-1-128-137>.
99. І.В. Чолак, А.Я. Карвацький, “Прогнозування фізичних властивостей нанокompозитів на основі поліетилену методами молекулярної динаміки”. Технічні науки та технології, 3 (37), 89–100, 2024. Дата звернення: 22 лист. 2024. [Онлайн]. Доступно: [https://doi.org/10.25140/2411-5363-2024-3\(37\)-89-100](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2024-3(37)-89-100).
 100. J. Kang and L.-W. Wang, “First-principles Green-Kubo method for thermal conductivity calculations”, Physical Rev. B, vol. 96, № 2, Jul. 2017. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/physrevb.96.020302>.
 101. D. Hossain, M. A. Tschopp, D. K. Ward, J. L. Bouvard, P. Wang and M. F. Horstemeyer, “Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene”, Polymer, vol. 51, № 25, p. 6071–6083, Nov. 2010. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.10.009>.
 102. B. Dongre, T. Wang and G. K. H. Madsen, “Comparison of the Green–Kubo and homogeneous non-equilibrium molecular dynamics methods for calculating thermal conductivity”, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., vol. 25, № 5, p. 054001, May 2017. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/1361-651x/aa6f57>.
 103. “High density Polyethene | Designerdata”. Welcome to DesignerData | Designerdata. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://designerdata.nl/materials/plastics/thermo-plastics/high-density-polyethene>.
 104. “Polymer Properties Database”. Polymer Properties Database. Accessed: Nov. 29, 2023. [Online]. Available: <https://polymerdatabase.com/home.html>.
 105. “The Engineering ToolBox”. The Engineering ToolBox. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://www.engineeringtoolbox.com/>.
 106. “Thermoplastics - Sheets and Blocks | Röchling EN”. Röchling | Röchling EN. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://www.roechling.com/industrial/products/thermoplastics-semi-finished-products/sheets-and-blocks>.

107. В.В. Лукашова, І. О. Мікульонюк та Л. Б. Радченко, Екструзія пінополімерів : монографія. Київ : НТУУ «КПІ». 2011. 175 с.
108. О.М. Васілевський та Д.М. Компанець, “Аналіз методів вимірювання теплопровідності графену”, Вісн. Інж. акад. України, vol. 3, p. 167–170, 2016. [Онлайн]. Доступно: <http://ir.lib.vntu.edu.ua/handle/123456789/14243>.
109. Мамуня Є.П., Левченко В.В., Паращенко І.М. та Лебедєв Є.В., “Теплопровідність і електропровідність полімер-металевих композитів з 1D структурою наповнювача, сформованою в магнітному полі”, Полімер. журн., vol. 38, № 1, p. 3–17, 2016. [Онлайн]. Доступно: <http://nbuv.gov.ua/UJRN>.
110. Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський та Л.В. Базюк, “Теплофізичні властивості композиційних матеріалів на основі ароматичного полііміду, наповнених графітами”, Полімер. журн., vol. 27, № 4, p. 272–277, 2005. [Онлайн]. Доступно: <https://elar.khmnpu.edu.ua/handle/123456789/2846>.
111. А. В. Морозов, “Визначення ефективних пружних характеристик односпрямованого композиційного матеріалу”, Вчені зап. ТНУ ім. В.І. Верн. Серія: техн. науки, vol. 1, № 2, p. 44–51, 2020. [Онлайн]. Доступно: <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2020.2-1/07>.
112. S. Leleka, A. Karvatskii, I. Mikulionok, O. Ivanenko and I. Omelchuk, “Mathematical Modeling of Technological Regulations of Furnace Equipment for Carbon Graphite Electrode Production”, Advanced Manufacturing Processes V. Cham: Springer Nat. Switz., 2023, p. 286–295. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/978-3-031-42778-7_26.
113. І.В. Чолак, “Визначення механічних властивостей полімерних композиційних матеріалів методами структурної механіки”, Herald of Khmelnytskyi National University. Technical sciences. Vol. 341, no. 5, P. 162–167, 2024. Дата звернення: 22 лист. 2024. [Онлайн]. Доступно: <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2024-341-5-25>.
114. A. H. Esbati and S. Irani, “Mechanical properties and fracture analysis of functionalized carbon nanotube embedded by polymer matrix”, Aerosp. Sci.

- Technol., vol. 55, p. 120–130, Aug. 2016. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ast.2016.05.023>.
115. T. J. M та M. K. Thompson, ANSYS Mechanical APDL for Finite Element Analysis. Elsevier Sci. Technol. Books, 2017.
 116. Water Pipes - High/Low Density Polyethylene (HDPE/LDPE) Pipes. Accessed: Oct. 9, 2024. [Online]. Available: <https://etp.ua/ua/articles/polietilenovyye-truby-osnovnyye-kharakteristiki-klassifikatsiya-markirovka>.
 117. Industrial | Röchling EN. Röchling | Röchling EN. Accessed: Nov. 22, 2023. [Online]. Available: <https://www.roechling.com/industrial/>.
 118. “Bergamaschi”. Bergamaschi. Accessed: Oct. 25, 2024. [Online]. Available: <https://bergamaschi.it/en/>.
 119. А.Я. Карвацький, І.В. Омельчук, І.О. Мікульонок та В.М. Витвицький, “Дослідження властивостей полімерів методами молекулярної динаміки з використанням LAMMPS (огляд)”, Вісник НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. № 4, Грудень, С. 17–28, 2020. DOI:10.20535/2617-9741.4.2020.219780.
 120. Пат. № 147700U Україна, МПК (2021.01) В29С 64/10(2017.01) В33У 10/00. Спосіб тривимірного друку виробів / І.О. Мікульонок, А.Я. Карвацький, р. В. Лелека, В.В. Соловей ; заявник і патентовласник – КПІ ім. Ігоря Сікорського. № u202100800; заявл. 22.02.2021; опубл. 02.06.2021, Бюл. № 22/2021.
 121. Пат. № 140036U Україна, МПК(2017.01) В29С 64/20. Екструзійна головка / І.О. Мікульонок ; заявник і патентовласник – КПІ ім. Ігоря Сікорського. № u201906262; заявл. 05.06.2019; опубл. 10.02.2020, Бюл. № 2/2020.
 122. Пат. № 131264U Україна, МПК В29С 47/60 (2006.01). Екструдер пристрою для тривимірного друку армованих полімерних виробів / В. О. Олексішен, О. Є. Колосов, О. Л. Сокольський, В. В. Соловей – № u 2018 07436 ; заявл. 03.07.2018; опубл. 10.01.2019, Бюл. № 1/2019.
 123. Пат. № 147783 U Україна, МПК (2017.01) В29С 64/10. Спосіб тривимірного друку виробів / А.Я. Карвацький, І.О. Мікульонок, С.В. Лелека, В.В. Соловей,

- I.B. Омельчук ; заявник і патентовласник – КПІ ім. Ігоря Сікорського. № u202100801; заявл. 22.02.2021; опубл. 09.06.2021, Бюл. № 23/2021.
124. C. Carbogno, R. Ramprasad and M. Scheffler, “Ab Initio Green-Kubo Approach for the Thermal Conductivity of Solids”, *Physical Rev. Lett.*, v. 118, № 17, Apr. 2017. Accessed: Dec. 6, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.118.175901>.
 125. L. d. S. Oliveira and P. A. Greaney, “Method to manage integration error in the Green-Kubo method”, *Physical Rev. E*, v. 95, № 2, Feb. 2017. Accessed: Dec. 6, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1103/physreve.95.023308>.
 126. W. Lv and A. Henry, “Direct calculation of modal contributions to thermal conductivity via Green–Kubo modal analysis”, *New J. Phys.*, v. 18, № 1, p. 013028, Jan. 2016. Accessed: Dec. 6, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/18/1/013028>.
 127. S. P. B. Sousa, T. Peixoto, R. M. Santos, A. Lopes, M. d. C. Paiva and A. T. Marques, “Health and Safety Concerns Related to CNT and Graphene Products, and Related Composites”, *J. Composites Sci.*, v. 4, № 3, p. 106, Aug. 2020. Accessed: Dec. 7, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/jcs4030106>.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

ПАРАМЕТРИ СИЛОВОГО ПОЛЯ DREIDING

Повна потенційна енергія силового поля Dreiding [26, 96, 101] включає такі складові

$$E_{\text{total}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{dihedral}} + E_{\text{vdW}}, \quad (\text{A.1})$$

де E_{bond} , E_{angle} , E_{dihedral} , E_{vdW} – потенційна енергія, що пов'язана з хімічним зв'язком, валентним кутом, двограним кутом і силами взаємодії ван дер Ваальса, відповідно.

Функціональна форма перших трьох членів (A.1) має вигляд:

$$\begin{aligned} E_{\text{bond}} &= K_b (r - r_0)^2, K_b = \frac{1}{2} k_b; \\ E_{\text{angle}} &= K_\theta (\theta - \theta_0)^2, K_\theta = \frac{1}{2} k_\theta; \\ E_{\text{dihedral}} &= \sum_{i=0}^4 K_i (\cos \varphi)^i, \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

де k_b , k_θ і $K_i, i = \overline{0,4}$ – константи жорсткості валентного зв'язку, згинання валентного кута та кручення двогранного кута, відповідно; r, r_0 – поточна і рівноважна довжина валентного зв'язку, відповідно; θ, θ_0 , – поточне і рівноважне значення кута зв'язку, відповідно; φ – двограний кут.

Енергія незв'язаної взаємодії ван дер Ваальса описується потенціалом Леннарда-Джонса (Lennard-Jones (LJ))

$$E_{\text{vdW}} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], r \leq r_{\text{cut}}, \quad (\text{A.3})$$

де ε – глибина потенційної ями LJ; σ – відстань, на якій енергія взаємодії стає рівною нулю (діаметр LJ); r – відстань між двома частинками; r_{cut} – гранична відстань взаємодії сили ван дер Ваальса, більше якої ця взаємодія не враховується.

Функціональна форма силового поля Dreiding та значення його параметрів, що використано в поточній роботі, наведено у табл. А.1. Рівняння (А.3)–(А.5) та значення коефіцієнтів (табл. А.1) наведено у формі, що використовується в LAMMPS.

Таблиця А.1 – Функціональна форма силового поля та параметри потенціалу Dreiding [26, 96] для МД моделювання поліетилену та нанокompозитів на його основі

Тип взаємодії	Форма	Параметри (система одиниць real)
Довжина зв'язку	$E_{\text{bond}} = K_b (r - r_0)^2$	CH ₂ –CH ₂ $K_b = 350 \text{ kcal/mol/\AA}^2$, $r_0 = 1,53 \text{ \AA}$ C–C $K_b = 469 \text{ kcal/mol/\AA}^2$, $r_0 = 1,4 \text{ \AA}$
Кут зв'язку	$E_{\text{angle}} = K_\theta (\theta - \theta_0)^2$	CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ $K_b = 60 \text{ kcal/mol/rad}^2$, $\theta_0 = 109,5^\circ$ C–C–C $K_b = 63 \text{ kcal/mol/rad}^2$, $\theta_0 = 120^\circ$
Двогранний кут	$E_{\text{dihedral}} = \sum_{i=1,n} K_i \cos^{i-1}(\phi), n = 5$	CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ $K_1 = 1,736$; $K_2 = -4,49$; $K_3 = 0,776$; $K_4 = 6,99$; $K_5 = 0,0 \text{ kcal/mol}$ C–C–C–C $K_1 = 0,0$; $K_2 = 7,25$; $K_3 = 0,0$; $K_4 = 0,0$; $K_5 = 0,0 \text{ kcal/mol}$
Незв'язана взаємодія	$E_{\text{vdW}} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], r \leq r_{\text{cut}}$	CH ₂ $\epsilon = 0,112 \text{ kcal/mol}$, $\sigma = 4,01 \text{ \AA}$ C $\epsilon = 0,066 \text{ kcal/mol}$, $\sigma = 3,4 \text{ \AA}$

ДОДАТОК Б
ДОКУМЕНТИ, ЩО ПІДТВЕРДЖУЮТЬ ВПРОВАДЖЕННЯ
РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

проректор з навчальної роботи Національного
технічного університету України «Київський
політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»


Тетяна ЖЕЛЯСКОВА
« 11 » листопада 2024 р.



АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів дисертаційної роботи Чолак Ірини Володимирівни
на тему «Визначення фізичних властивостей полімерних і композиційних
матеріалів методами молекулярної динаміки і структурної механіки»,
що представлено на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Цим актом засвідчується, що дисертаційна робота аспірантки кафедри хімічного, полімерного і силікатного машинобудування Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Чолак Ірини Володимирівни «Визначення фізичних властивостей полімерних і композиційних матеріалів методами молекулярної динаміки і структурної механіки», що представлена на здобуття наукового ступеня доктора філософії, відповідає напряму наукових досліджень КПІ ім. Ігоря Сікорського і безпосередньо пов'язана з навчальним процесом.

Результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі кафедри хімічного, полімерного і силікатного машинобудування КПІ ім. Ігоря Сікорського під час викладання дисциплін для магістрів спеціальності «131 – Прикладна механіка», що навчаються за ОНП «Прикладна механіка» і ОПП «Інжиніринг пакування та пакувального обладнання»: «Наукова робота за темою магістерської дисертації», «Механіка суцільних середовищ», «Дослідження та інжиніринг пакувального обладнання».

До наукових результатів дисертаційної роботи Чолак І. В., що використані в освітньому процесі – (ОНП 131: *Наукова робота за темою магістерської дисертації. Частина 2.pdf* – *Лекція №3, Комп'ютерний практикум 2.2*; ОПП 131: – *Механіка суцільних середовищ.pdf* – *Лекція №7, Комп'ютерний практикум 5*) https://cpsm.kpi.ua/Doc/Syllabus/Syllabus_131_Magistr_2024_Ukr.rar, відносяться:

1) Розвинуто підхід до визначення ефективних фізико-механічних властивостей (механічних та теплофізичних) полімерних наноконпозиційних матеріалів (ПНКМ) на основі числового аналізу зразків представницького об'єму методами молекулярної та структурної (континуальної) механіки. Вказані властивості потрібні для розв'язання нелінійних задач термо-пружно-пластичності механіки суцільних середовищ.

2) Теоретичні дослідження ефективних механічних та теплофізичних властивостей ПНКМ, що включають модулі пружності й зсуву, коефіцієнт

Пуассона, границю текучості, коефіцієнт лінійного температурного розширення, масову ізобарну теплоємність і теплопровідність.

3) Двопараметричні залежності для прогнозування ефективних фізико-механічних властивостей ПНКМ, що потрібні для оперативного визначення властивостей нанокompозитів залежно від температури та об'ємної частки наповнювачів та розв'язання нелінійних задач механіки суцільних середовищ.

До практичних результатів дисертаційної роботи Чолак І. В., що використані в освітньому процесі (ОПП 131: – *Механіка суцільних середовищ.pdf* – *Лекція №7, Комп'ютерний практикум 5; Дослідження та інжиніринг пакувального обладнання.pdf* – *Лекція №6, Комп'ютерний практикум 9*) https://cpsm.kpi.ua/Doc/Syllabus/Syllabus_131_Magistr_2024_Ukr.rar, відносяться:

1) Розроблено числові моделі для розв'язання задач НДС для визначення ефективних механічних властивостей ПНКМ з різним ступенем армування та довільним розміщенням функціоналізованих ВНТ в поліетиленовій матриці. Для оцінки достовірності результатів числового моделювання виконано дослідження сіткової збіжності методом подвійного перерахунку. Встановлено, що за даними числового моделювання похибка визначення модуля пружності не перевищує 0,2 %, а коефіцієнта Пуассона – 0,023 %.

2) Виконано верифікацію отриманих даних з фізико-механічних властивостей ПЕ і ПНКМ.

3) Розроблено рекомендації щодо впровадження ПНКМ в пакувальну індустрію та промислове виробництво.

Впровадження результатів дисертаційної роботи в освітній процес забезпечується математичними моделями, методиками теоретичних досліджень фізико-механічних властивостей полімерних матеріалів методами молекулярної динаміки і структурної механіки, розрахунку пакувань та пакувального обладнання, в яких застосовуються полімерні нанокompозиційні матеріали.

Впровадження матеріалів дисертаційної роботи дає змогу студентам отримати, поглибити, систематизувати й закріпити досвід математичного моделювання, а також розрахунку й дослідження пакувань та пакувального обладнання із застосуванням полімерних нанокompозиційних матеріалів.

Декан інженерно-хімічного факультету,
д.т.н., професор



Євген ПАНОВ

Завідувач кафедри хімічного, полімерного і
силікатного машинобудування,
д.т.н., доцент



Олександр СОКОЛЬСЬКИЙ

ДОДАТОК В

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Праці, в яких представлені основні наукові результати

1. Омельчук (Чолак) І. В., Карвацький А. Я. Застосування молекулярно-динамічного моделювання для визначення фізико-хімічних властивостей полімерних та композитних матеріалів на їхній основі // *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2024. № 1. С. 128–137. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2024-172-1-128-137> (Входить до наукометричних баз Index Copernicus International, Google Scholar).

2. Омельчук (Чолак) І.В., Карвацький А.Я.. Визначення фізико-механічних властивостей поліетилену та полімерних нанокompозитів методами молекулярної динаміки. *Вісник Хмельницького національного університету. Серія: Технічні науки*. 2024. Т. 335, № 3(1). С. 158–165. URL: <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2024-335-3-23>. (Входить до наукометричних баз Index Copernicus International, Google Scholar).

3. Омельчук (Чолак) І.В., Карвацький А.Я. Визначення теплопровідності композиційних матеріалів з поліетиленовою матрицею методами молекулярної динаміки. *Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування*. 2024. № 2 (495). С. 17–26. URL: [https://doi.org/10.15589/znp2024.2\(495\).3](https://doi.org/10.15589/znp2024.2(495).3). (Входить до наукометричних баз Crossref, BASE, Google Scholar).

4. Чолак І.В. Визначення механічних властивостей полімерних композиційних матеріалів методами структурної механіки. *Вісник Хмельницького національного університету. Серія: Технічні науки*. 2024. Т. 341, № 5, С. 162–167. URL: <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2024-341-5-25>. (Входить до наукометричних баз Index Copernicus International, Google Scholar).

5. Чолак, І.В., & Карвацький, А.Я.. Прогнозування фізичних властивостей нанокompозитів на основі поліетилену методами молекулярної динаміки. *Технічні науки та технології*. 2024. 3 (37), 89–100. URL:

[https://doi.org/10.25140/2411-5363-2024-3\(37\)-89-100](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2024-3(37)-89-100).

(Входить до

наукометричних баз Google Scholar, Index Copernicus, Уран, ResearchBib, BASE, WorldCat, CrossRef, Open Ukrainian Citation Index (OUCI), The Lens)

Патенти на винахід, патенти на корисну модель

1. Спосіб тривимірного друку виробів: пат. № 147783 У Україна, МПК (2017.01) B29C 64/10 / А.Я. Карвацький, І.О. Мікульонок, С.В. Лелека, В.В. Соловей, І.В. Омельчук (Чолак); заявник і патентовласник – КПІ ім. Ігоря Сікорського. № u202100801; заявл. 22.02.2021; опубл. 09.06.2021, Бюл. № 23/2021.

Праці, які підтверджують апробацію результатів дисертації

1. Mathematical Modeling of Technological Regulations of Furnace Equipment for Carbon Graphite Electrode Production Leleka, S., Karvatskii, A., Mikulionok, I., Ivanenko, O., Omelchuk (Cholak), I. *Lecture Notes in Mechanical Engineering*, 2024, с. 286–295. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-031-42778-7_26 (Входить до наукометричних баз SCOPUS, EI Compendex, and INSPEC).

2. Омельчук (Чолак) І.В., Карвацький А.Я.. Використання методу Гріна-Кубо для визначення теплопровідності полімерних наноконпозиційних матеріалів. *Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки* : збір. доп. XIX Всеукр. наук. прак. конф., 13–14 червн. 2024 р., Київ. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2024. С. 28–30. URL: <https://cpsm.kpi.ua/conf/materiali-konferentsiji.html>.

3. Омельчук (Чолак) І.В., Карвацький А.Я.. Числове моделювання фізичних властивостей зразків полімеру та полімерного наноконполиту молекулярного масштабу методами молекулярної динаміки. *Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки* : збір. доп. XVIII Всеукр. наук. прак. конф., 20–21 грудня. 2023 р., Київ. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. С. 8–11. URL: <https://cpsm.kpi.ua/conf/materiali-konferentsiji.html>.

4. Омельчук (Чолак) І.В., Карвацький А.Я.. Оцінка фізико-механічних властивостей поліетилену методами молекулярної динаміки. *Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки* : збір. доп. XVII Всеукр. наук. прак. конф., 14–15 червня. 2023 р., Київ. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. С. 22–25. URL: <https://cpsm.kpi.ua/conf/materiali-konferentsiji.html>.

5. Омельчук (Чолак) І.В., Карвацький А.Я.. Використання методів комп'ютерного моделювання для дослідження механічних властивостей поліетилену. *Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки* : збір. доп. XVI Всеукр. наук. прак. конф., 12–13 грудня. 2022 р., Київ. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. С. 4–5. URL: <https://cpsm.kpi.ua/conf/materiali-konferentsiji.html>.

6. Омельчук (Чолак) І.В., Карвацький А.Я.. Використання методів комп'ютерного моделювання для дослідження поведінки полімерів, армувальних компонентів та композитних матеріалів на їх основі. *Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки* : збір. доп. XV Всеукр. наук. прак. конф., 15–16 червня. 2022 р., Київ. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. С. 34–35. URL: <https://cpsm.kpi.ua/conf/materiali-konferentsiji.html>.

7. Омельчук (Чолак) І.В., Соловей В.В. Числова оцінка можливості застосування наномодифікованих полімерів для виготовлення балонів для зберігання скрапленого газу. *Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки* : збір. доп. XIII Всеукр. наук. прак. конф., 7–8 червня. 2021 р., Київ. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. С. 65–66. URL: <https://cpsm.kpi.ua/conf/materiali-konferentsiji.html>.

8. Омельчук (Чолак) І.В., Карвацький А.Я.. Визначення густини поліетилену методами молекулярної динаміки з використанням LAMMPS. *Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки* : збір. доп. XII Всеукр. наук. прак. конф., 10–11 грудня. 2020 р., Київ.

Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. С. 27. URL:
<https://cpsm.kpi.ua/conf/materiali-konferentsiji.html>.

Праці, які додатково відображають результати дисертації

1. Карвацький, А. Я., Омельчук (Чолак), І. В., Мікульонок, І. О., & Витвицький, В. М. (2020). Дослідження властивостей полімерів методами молекулярної динаміки з використанням LAMMPS (огляд). *Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”*. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження, (4), 17–28. DOI:10.20535/2617-9741.4.2020.219780. (Входить до наукометричних баз DOAJ, Ulrich's Periodicals Directory, WorldCat, Google Scholar, OpenAIRE, J-Gate, BASE).

2. Соловей, В. В., Карвацький, А. Я., Лазарєв, Т. В., Мікульонок, І. О., & Омельчук (Чолак), І. В. (2021). Визначення механічних властивостей 3d-друкованих полімерних виробів методами структурної механіки. *Вісник НТУУ “КПІ імені Ігоря Сікорського”*. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження, (2), 16–32. DOI: 10.20535/2617-9741.2.2021.235853. (Входить до наукометричних баз DOAJ, Ulrich's Periodicals Directory, WorldCat, Google Scholar, OpenAIRE, J-Gate, BASE).