

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАПОЛНЕННЫХ КОРОТКИМИ, СЛУЧАЙНО ОРИЕНТИРОВАННЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ**

**Громов С.В. (Москва)**

Полимерные композиционные материалы способны сочетать такие недостижимые в однородном материале свойства, как, например: прочность и пластичность, износостойкость и эластичность, хорошие антифрикционные свойства и прирабатываемость трущихся поверхностей. Исследование свойств полимерного композиционного материала экспериментальным путем связано со значительными временными и материальными затратами. Моделирование процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов содержащих ассиметричные включения позволяет сократить количество экспериментальных испытаний [1-3].

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

Методы построения начальных структур

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

Процесс релаксации подобного рода полимерных структур требует существенного времени расчета. Характерное время переориентации отдельной составляет  $t \sim 10^{-11}$  с [4]. Таким образом, время для релаксации цепи, содержащей  $N$  звеньев, согласно модели Рауза [5] будет составлять  $T = t * N^2$ . В случае цепи из  $N=1000$  звеньев, характерное время релаксации макромолекулы может достигать  $10^{-5}$  с. В связи с этим, даже МД-расчеты с участием достаточно простого полимера, как, например, полиэтилен, требуют задания начальной конфигурации, максимально близкой к равновесной.

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

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

На первом этапе была проведена серия расчетов для определения величины средних длин С-С и С-Н связей, а также углов между ними. Для этих целей была создана короткая полиэтиленовая цепь, насчитывавшая 300 звеньев. После релаксации в течение 1 нс был проведен анализ полученной равновесной структуры. Полученные таким образом для AIREBO параметры (согласующиеся с экспериментальными и расчетными данными [6]) были использованы для последующей генерации полиэтиленовых структур, близких к равновесным.

### Секция 3. Практическое применение моделирования и инструментальных средств автоматизации моделирования, принятие решений по результатам моделирования

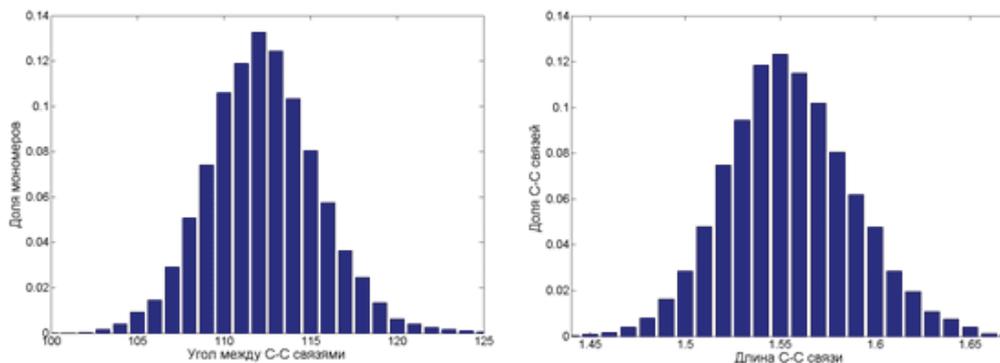


Рис.1 - Геометрические параметры полиэтилена при  $T = 300 \text{ K}$

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

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

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

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

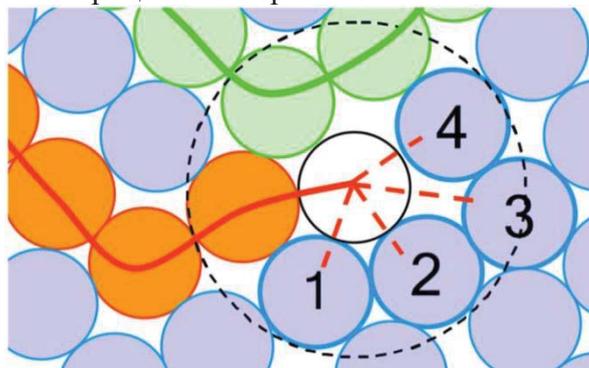


Рис.2 - Схема роста цепи. Оранжевые сферы - формирующийся полимер. Белая сфера - активный центр. Фиолетовые сферы - множество гипотетических вариантов продолжения цепи

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

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

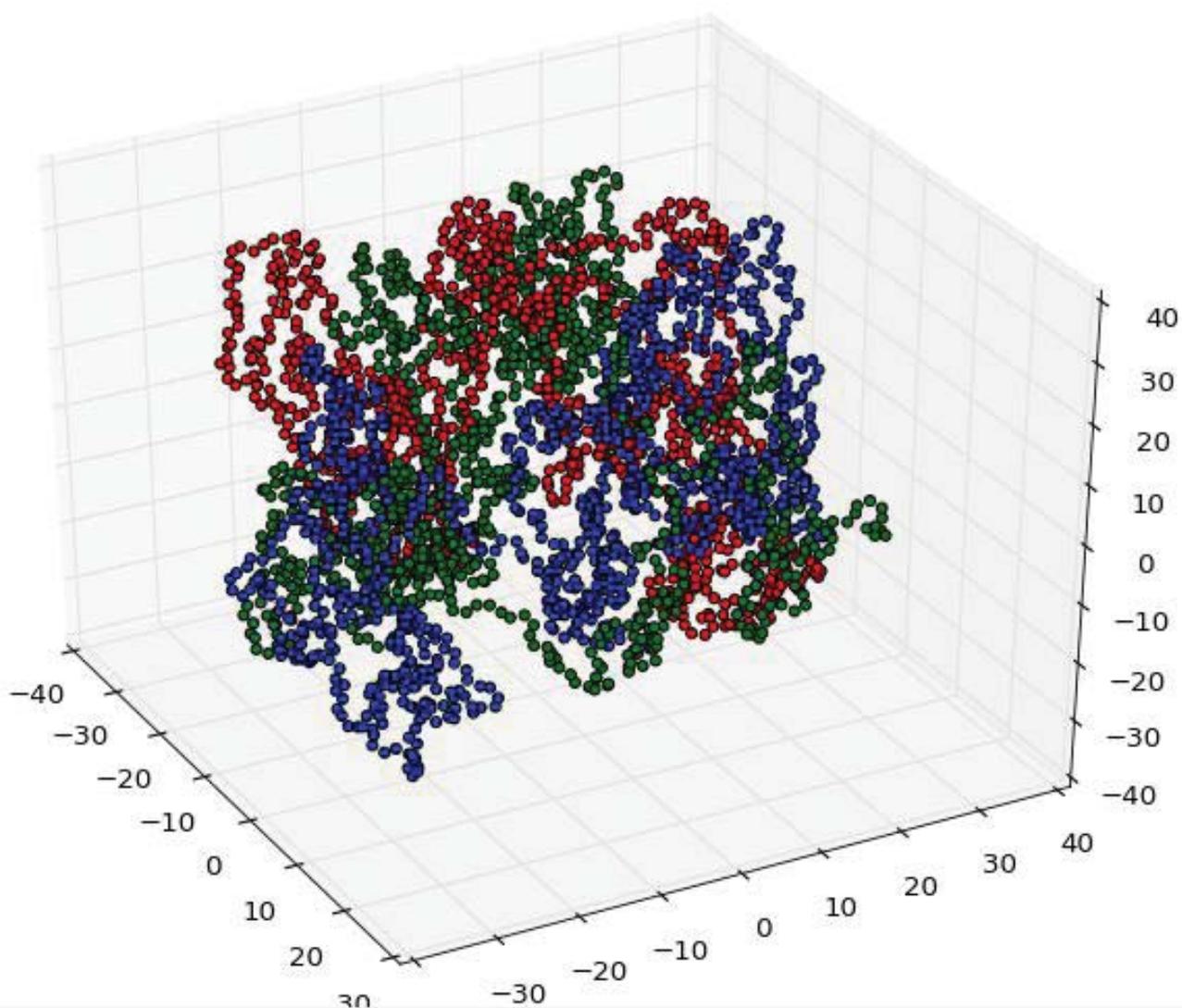


Рис.3 - Три молекулы полиэтилена, обозначенные соответственно красным, синим и зеленым.

Каждая цепь состоит из 1000 мономеров

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

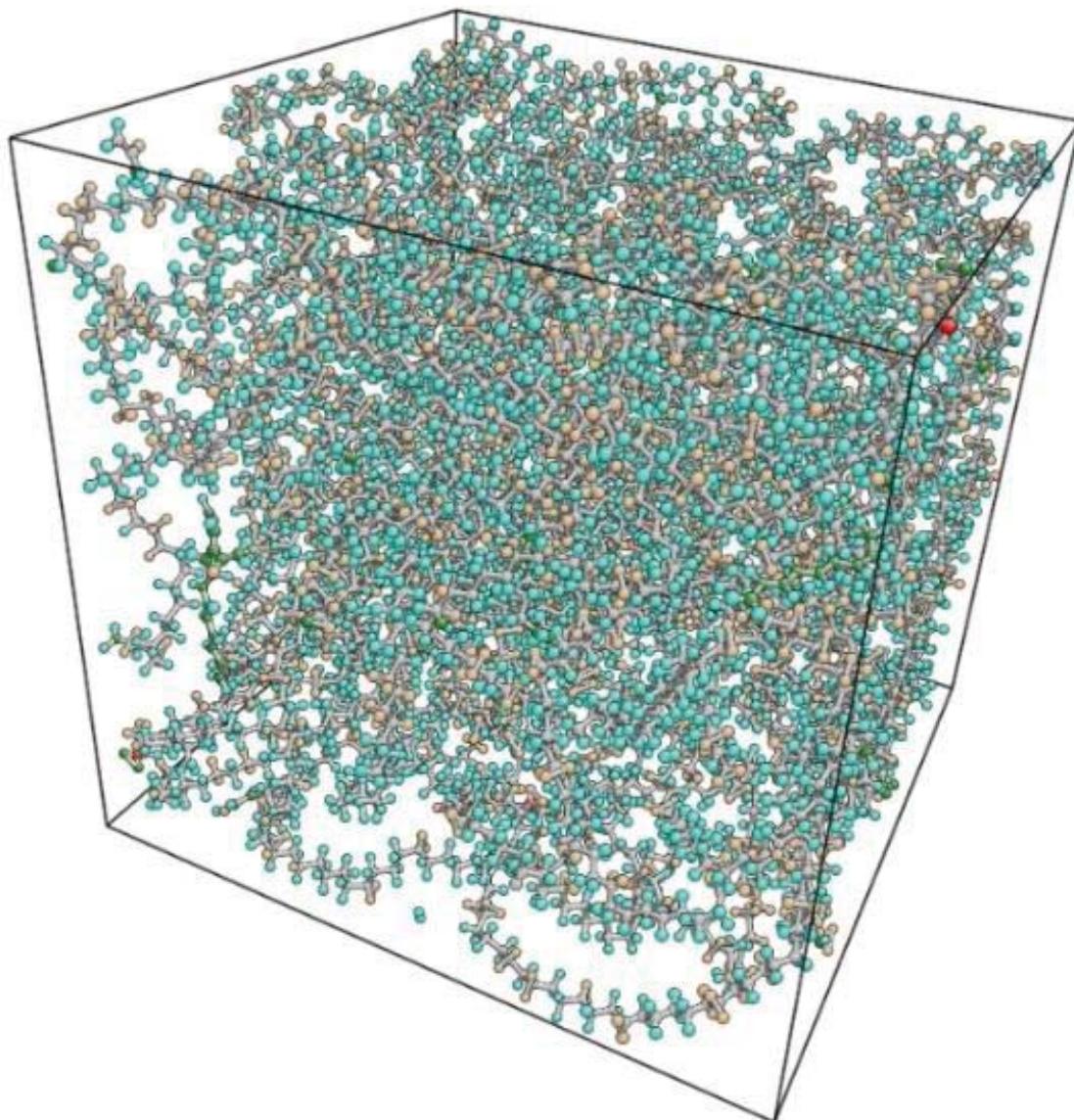


Рис.4 - Полимеры в ходе МД-расчета при  $T = 300$  К в ячейке с периодическими граничными условиями

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

В отличие от REBO, AIREBO – эмпирический реакционный потенциал с увеличенным радиусом сферы межатомного взаимодействия до  $10 \text{ \AA}$ , максимально сохраняя при этом оригинальную структуру REBO для короткодействующих взаимодействий.

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

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

Генерация включений - углеродных нанотрубок

### Секция 3. Практическое применение моделирования и инструментальных средств автоматизации моделирования, принятие решений по результатам моделирования

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

Проведение молекулярно-динамического расчета

С помощью методов, описанных выше, была построена модель нанокompозитного материала, представляющая собой матрицу на основе молекулы полиэтилена с включениями в виде трех многостенных углеродных нанотрубок. Продольные размеры нанотрубок равны 45 Å, диаметры составляют от 15 до 22 Å. Молекула полимера состоит из 2500 мономеров. Её суммарная масса равна 35000 а.е.м. Финальная плотность нанокompозита равна 1000 кг/м<sup>3</sup>, что согласуется с типичными экспериментальными значениями, лежащими в интервале 700 - 1700 кг/м<sup>3</sup>. Расчетная ячейка кубической формы с периодическими граничными условиями насчитывает около 12000 атомов (рис. 5).

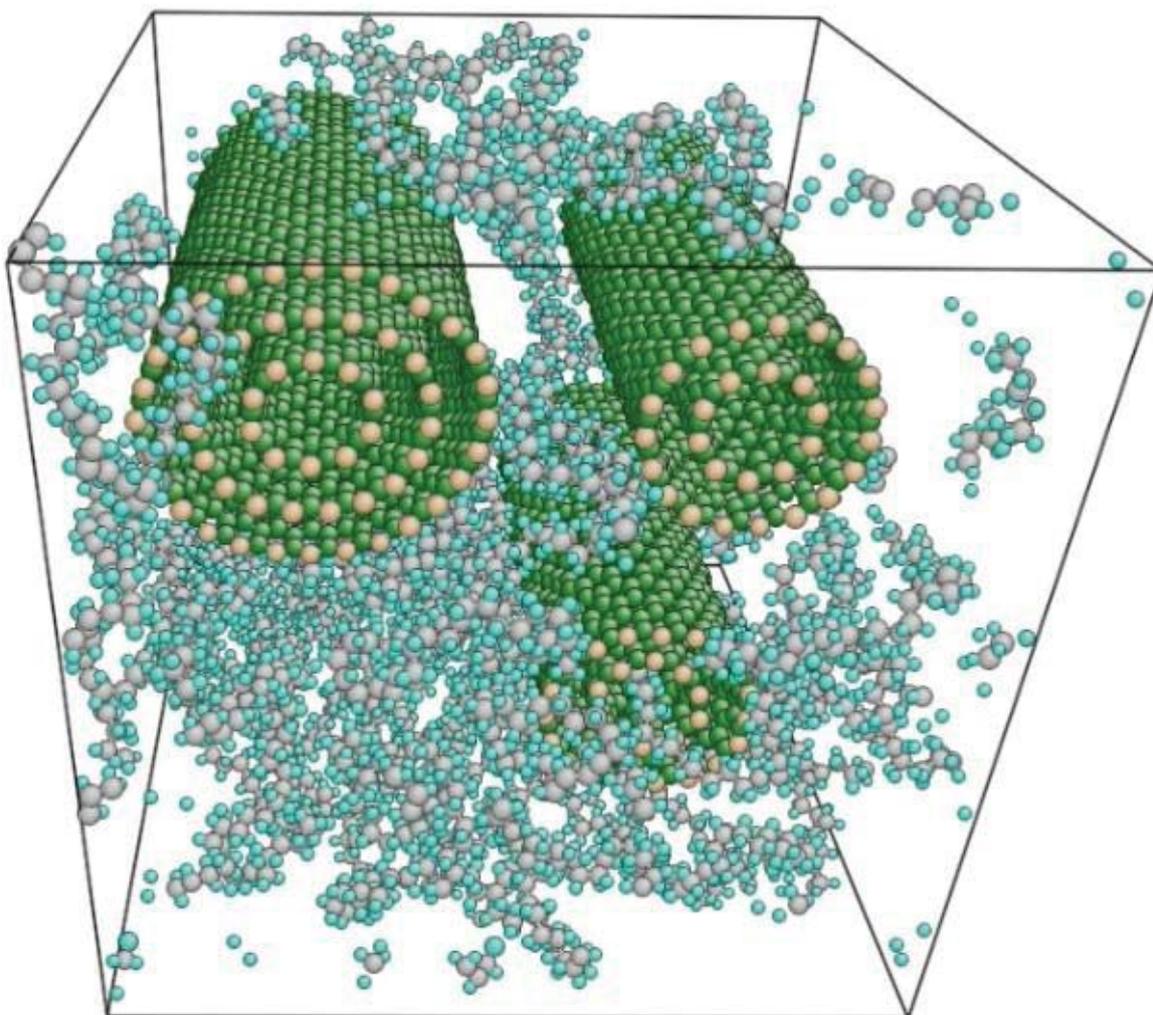


Рис.5 - Итоговая конфигурация расчетной ячейки перед проведением молекулярно-динамического расчета. Размеры ячейки 60x60x60 Å

На первом этапе с помощью термостата Нозе-Хувера происходит нагрев системы при постоянном объеме до заданной температуры (NVT ансамбль), равной в нашем случае 300

### Секция 3. Практическое применение моделирования и инструментальных средств автоматизации моделирования, принятие решений по результатам моделирования

К. Вывод информации о координатах и скоростях отдельных атомов позволяет на данном этапе проверить правильность задания начальной структуры и целостность полимерной цепи.

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

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

На финальном этапе начинается равномерное растяжение расчетной ячейки вдоль заданной оси. На этом этапе использовался микроканонический ансамбль (NVE), таким образом, полная энергия системы сохранялась. Ячейка растягивалась вдоль направления, параллельного осям симметрии углеродных нанотрубок. Величина растяжения составляла 300% (см. рисунки 6 и 7).

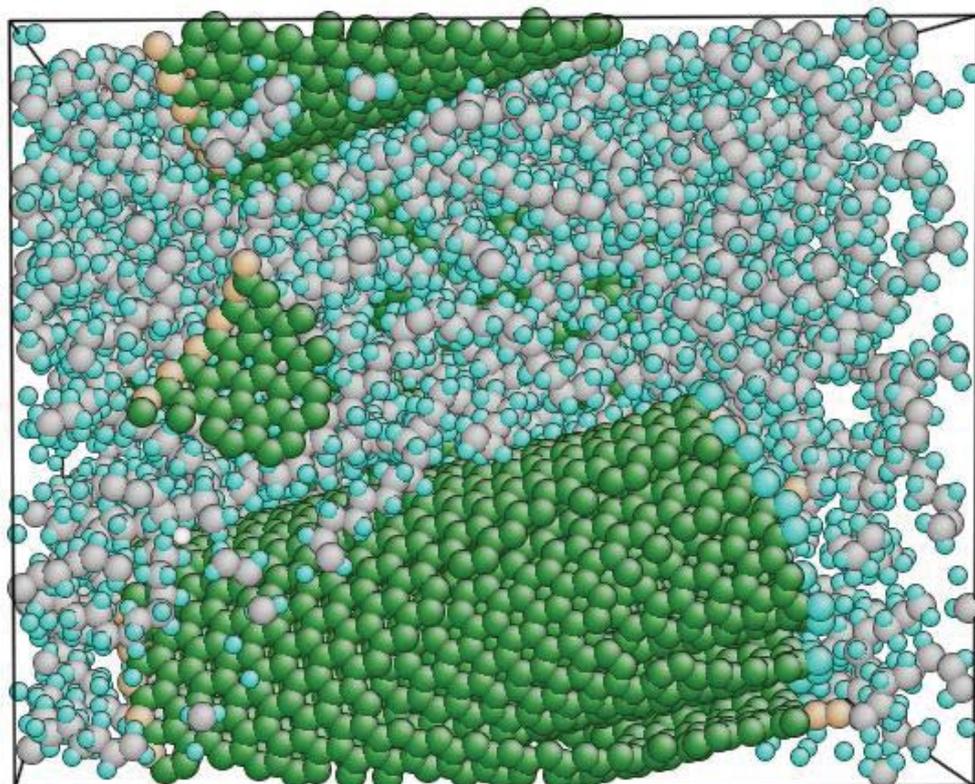


Рис.6 - Конфигурация расчетной ячейки перед началом растяжения

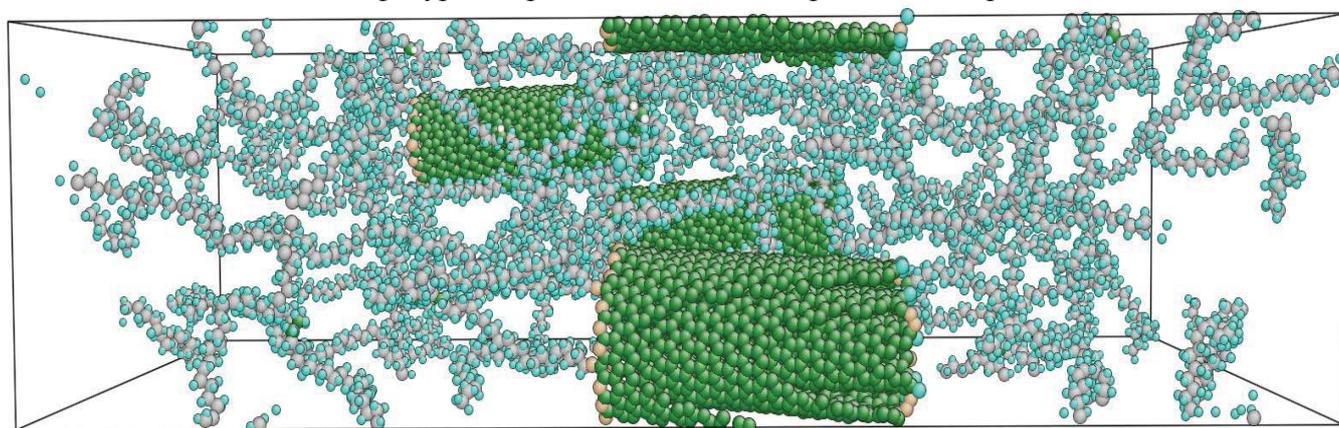


Рис.7 - Расчетная ячейка после трехкратного растяжения

Проведенные вычислительные эксперименты позволяют судить о возможности перенесения разработанной схемы на последующие мезоуровни, в частности, о возможности построения огрубленной многоуровневой (coarse-grained) модели разрушения нанокомпозита. Для

### **Секция 3. Практическое применение моделирования и инструментальных средств автоматизации моделирования, принятие решений по результатам моделирования**

---

единичных МД-расчетов характерное число атомов в системе может превышать несколько сотен тысяч, что потенциально позволяет включить в расчетную ячейку ансамбль более крупных многостенных углеродных нанотрубок произвольной пространственной конфигурации и заметно увеличить размер полимера.

#### **Литература**

1. Lomov S.V., I. Verpoest, C. Hahn, D.S. Ivanov, and B. Verleye, Meso-level textile composites simulations: open data exchange and scripting. *Journal of Composite Materials*, 2014, 48: 621-637.
2. Tang, Aslani, Swolfs, Bullegas, Pinho, Lomov, and Gorbatiikh. "Staggered Ply Discontinuities for Tailoring the Tensile Behavior of Hybrid Carbon Fiber/self-reinforced Polypropylene Composites: A Study of Pattern Parameters." *Composites Part A* 125 (2019): *Composites Part A*, October 2019, Vol.125. Web.
3. Mesquita, Swolfs, Lomov, and Gorbatiikh. "Ply Fragmentation in Unidirectional Hybrid Composites Linked to Stochastic Fibre Behaviour: A Dual-scale Model." *Composites Science and Technology* 181 (2019): 107702. Web.
4. Binder K., Paul W. Monte Carlo simulations of polymer dynamics: Recent advances // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer*. 1997. P. 1–31.
5. Rouse P.E. A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers // *The Journal of Chemical Physics*. 1953. Vol. 21, № 7. P. 1272.
6. Hossain D. et al. Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene // *Polymer*. Elsevier Ltd, 2010. Vol. 51, № 25. P. 6071–6083.
7. Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J. a. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // *The Journal of Chemical Physics*. 2000. Vol. 112, № 14. P. 6472.