

РЕФЕРАТ

Отчет 470 с., 49 рис., 4 таблицы, 86 источников, 3 приложения.

МНОГОУРОВНЕВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, НАНОКОМПОЗИТЫ, ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, АССИМЕТРИЧНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ, АРМИРОВАНИЕ, ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ, ПРОЦЕССЫ ДЕФОРМИРОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ, СВЕРМАСШТАБНЫЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ

Объектом разработки является многоуровневая модель полимерных нанокомпозитов, основанная на атомистическом описании материала и предназначенная для расчета характеристик процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов с использованием сверхмасштабных вычислений на суперкомпьютерах.

Целями работы являются: разработка научно-технического задела в области программного обеспечения для современных высокопроизводительных вычислительных технологий (MPI, OpenMP, CUDA) для многоуровневого моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения (короткие волокна, многостенные трубы или пластинчатые включения); ускорение и оптимизация процесса разработки многокомпонентных полимерных материалов с заданными деформационно-прочностными свойствами за счет повышения точности прогнозирования структуры и свойств полимерных композитов; повышение эффективности использования современных высокопроизводительных вычислительных систем для компьютерного моделирования и проектирования новых полимерных материалов и элементов конструкций из них; Разработка методики проведения на суперкомпьютерах сверхмасштабируемых вычислений в задаче многоуровневого моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения.

Основными методами, использованными на отчетном этапе, являются: анализ и обобщение научно-технической информации; компьютерное моделирование материалов и протекающих в них процессов; методы экспериментального получения полимерных композиционных материалов и исследования их структуры.

Основные результаты, полученные на отчетном этапе: проведено исследование существующих методов многоуровневого моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, разработка математической модели и имитационной модели для многоуровневого моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных композитов, разработка алгоритма проведения масштабируемых вычислений в задачах деформирования и разрушения; разработаны математические и имитационные модели для многоуровневого моделирования полимерных нанокомпозитов; разработаны алгоритмы для проведения масштабируемых вычислений, и осуществлена их программная реализация; впервые проведено численное моделирование деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения (короткие волокна, многостенные трубы или пластиначатые включения), а также изготовлены модельные образцы полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения для верификации моделей^{1,2}.

Результаты работы предлагается использовать для проведения прикладных НИР, направленных на создание нового поколения полимерматричных композиционных материалов, армированных наноразмерными частицами (нанотрубками, волокнами, частицами), обладающих высокими физико-механическими, теплофизическими характеристиками для авиационной, космической техники, химического и нефтегазового машиностроения^{3,4}.

¹ Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики разрабатываемые математических методов, моделей и алгоритмов будут установлены на этапе 2 по результатам их верификации

² Внедрение результатов работ в рамках настоящей НИР не предусмотрено

³ Экономическая эффективность или значимость работы определяется по итогам этапа 2 НИР.

⁴ Прогнозные предположения о развитии объекта исследования будут даны на этапе 2 НИР

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ.....	8
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	9
ВВЕДЕНИЕ.....	10
1 Аналитический обзор информационных источников	14
1.1 Выводы по разделу.....	21
2 Проведение патентных исследований по ГОСТ 15.011-96.....	23
2.1 Выводы по разделу.....	26
3 Исследования существующих методов многоуровневого моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов.....	25
3.1 Выводы по разделу.....	26
4 Обоснование выбора направления и методики исследований в области моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения (короткие волокна, многостенные нанотрубки или пластинчатые включения).....	27
4.1 Выводы по разделу.....	29
5 Разработка математических моделей и имитационных моделей для многоуровневого моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных композитов.....	31
5.1 Моделирование полиэтиленовой матрицы	31
5.1.1 Физико-химические свойства полиэтилена	31
5.1.2 Стеклование полиэтилена	33
5.1.3 Механические свойства полиэтилена	36
5.1.4 Полноатомные модели для полимеров	38
5.1.5 Огрубленные (coarse-grained) модели	46
5.2 Модели углеродных включений	53
5.2.1 Модель Abell–Tersoff–Brenner	53
5.2.2 Потенциал AIREBO	56
5.2.3 Потенциал LCBOP	59
5.2.4 Семейство потенциалов ReaxFF	59

5.3 Создание начальных структур	60
5.3.1 Полимерная цепь	60
5.3.2 Углеродные нанотрубки	66
5.3.3 Модели для изучения трибологических характеристик	67
5.4 Выводы по разделу.....	69
6 Разработка алгоритмов проведения масштабируемых вычислений в задачах деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения (короткие волокна, многостенные нанотрубки или пластинчатые включения).....	70
6.1 Распараллеливание атомистических моделей.....	70
6.2 Перспективы развития аппаратного обеспечения.....	71
6.3 Программное обеспечение для реализации задач проекта.....	72
6.4 Выводы по разделу.....	75
7 Разработка программы и методики экспериментальных исследований (ПМЭИ).....	76
7.1 Выводы по разделу.....	77
8 Проведение численного моделирования деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения (короткие волокна, многостенные трубы или пластинчатые включения).....	78
8.1 Генерация структуры.....	78
8.2 Релаксация структуры.....	80
8.3 Растижение.....	82
8.4 Выводы по разделу.....	83
9 Изготовление модельных образцов полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения (короткие волокна, многостенные трубы или пластинчатые включения), для верификации результатов, полученных с использованием ПМЭИ.....	84
9.1 Методика изготовления модельных образцов.....	84
9.2 Структура модельных образцов.....	88
9.2.1 Структура модельных образцов, содержащих короткие волокна.....	89

9.2.2 Структура модельных образцов, содержащих многостенные трубы.....	93
9.2.3 Структура модельных образцов, содержащих пластинчатые включения.....	97
9.3 Выводы по разделу.....	102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	103
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	105
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Отчет о патентных исследованиях.....	114
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Программа и методики экспериментальных исследований (ПМЭИ).....	336
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Акт изготовления образцов	466

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

1. ГОСТ 15.101-98 Система разработки и постановки продукции на производство. Порядок выполнения научно-исследовательских работ.
2. ГОСТ 2.111-68 Единая система конструкторской документации. Нормоконтроль
3. ГОСТ 7.32-2001. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления
4. ГОСТ 15.011-96. Система разработки и постановки продукции на производство. Патентные исследования. Содержание и порядок проведения

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

МД	– молекулярная динамика
LAMMPS	– универсальный высокоуровневый язык описания атомистических моделей и проведения соответствующих суперкомпьютерных сверхмасштабируемых вычислений
DFT	– теория функционала (электронной) плотности (Density Functional Theory)
GPU	– графический ускоритель (Graphical Processing Unit)

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния решаемой проблемы. Достигнув по прочностным характеристикам уровня сталей и других металлических сплавов, и превосходя их по удельной прочности и коррозионной стойкости, полимерные композитные материалы могут обладать преимуществами перед традиционно использующимся ещё и по динамическим характеристикам, таким, как трещиностойкость, ударная вязкость, сопротивление усталости. Композиционные материалы способны сочетать такие недостижимые в однородном материале свойства, как, например: прочность и пластичность, износостойкость и эластичность, хорошие антифрикционные свойства и прирабатываемость трущихся поверхностей. Развитие композиционных материалов идет по пути усложнения их состава и комбинирования схем армирования. Современный полимерный композиционный материал содержит в себе сочетания практически всех классических схем наполнения, при этом широкое распространение получили дисперсно-наполненные полимеры с неравноосными хаотически или упорядоченно распределенным наполнителем.

Современное состояние проблемы характеризуется разнородностью применяемых моделей и методов, как правило, реализуемых на отдельных масштабных уровнях. На низшем уровне используются квантовые методы и методы молекулярной динамики. На высоких уровнях – огрубленные модели. Также активно применяются экспериментальные методы, однако практический значительное количество возможных вариантов армирования делает экспериментальный подбор оптимальных вариантов композитов практически бессмысленной задачей. Аналитические способы расчета прочностных характеристик композиционных материалов в лучшем случае позволяют качественно объяснить экспериментальные зависимости свойств для композитов с относительно простым заполнением (один тип наполнителя, строго определенная ориентация наполнителя, однородная структура матрицы). Применение подобных приближений к реальным, имеющим перспективу

практического применения, материалам, является некорректным. Более того, расчеты с использованием простых моделей, пригодные для реализации с применением общедоступных вычислительных средств, также неизбежно используют ряд приближений, делающих их применение к реальным сложнонаполненным материалам не совсем адекватным. Поэтому, безусловно, **актуальной** является задача проведения многоуровневого моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов с применением суперкомпьютеров.

Основание и исходные данные для разработки темы. Основанием для выполнения настоящей поисковой научно-исследовательской работы является государственный контракт № 14.514.11.4053 от «01» марта 2013 г. Исходными данными для разработки темы являются наработки в области моделирования нанокомпозитного полимерного материала на мезоуровне и на микроуровне, программы для решения задач генерации начальных структур, переноса данных между масштабными уровнями, обработки данных, описания молекулярных и мезоскопических моделей, подготовленные модельные образцы полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения (короткие волокна, многостенные трубы, пластинчатые включения) для верификации результатов моделирования. Существует **связь данной поисковой научно-исследовательской работы с другими НИР**, выполненными Исполнителем. Наиболее близкой является НИР «Разработка методов создания сложнонаполненных высокопрочных антифрикционных композиционных материалов для космической техники» (гос. контракт № 16.513.11.3029 от «12» апреля 2011 г.).

Обоснование необходимости проведения НИР. Проведение НИР необходимо для обоснования выбора направления и методики исследований в области деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения (короткие волокна, многостенные трубы или пластинчатые включения), разработки математических и имитационных моделей для многоуровневого моделирования процессов

деформирования и разрушения полимерных композитов, а также их программной реализации.

Планируемый научно-технический уровень. Разрабатываемые математические методы, модели и алгоритмы должны быть предназначены для разработки программного обеспечения многоуровневого моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных композитов с использованием современных высокопроизводительных вычислительных технологий (MPI, OpenMP, CUDA).

На этапе № 1 проекта **проведены патентные исследования и сделаны выводы** о техническом уровне исследуемой области, о тенденциях развития исследуемой области. Установлено, что область разработки полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения, находится на достаточно высоком техническом уровне, а область компьютерного моделирования имеет достаточно **высокий научно-технический уровень**. Однако направление компьютерного моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов имеет недостаточный уровень развития, о чем свидетельствует небольшое количество патентной документации. Отмечено, что разработка объекта исследования, производимая при выполнении работ по настоящему Государственному контракту, **является актуальной**.

Целью первого этапа НИР было создание задела в области многоуровневого моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения (короткие волокна, многостенные трубы или пластинчатые включения);

Задачами отчетного этапа НИР являлись:

1) исследование существующих методов многоуровневого моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, разработка математической модели и имитационной модели для многоуровневого моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных композитов, разработка алгоритма проведения масштабируемых

вычислений в задачах деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения (короткие волокна, многостенные нанотрубки или пластинчатые включения);

2) разработка математических и имитационных моделей для многоуровневого моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов;

3) разработка алгоритмов проведения масштабируемых вычислений в задачах деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов и их программная реализация;

4) проведение численного моделирования деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения (короткие волокна, многостенные трубы или пластинчатые включения), а также изготовление модельных образцов полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения (короткие волокна, многостенные трубы или пластинчатые включения).

1 Аналитический обзор информационных источников

Изучение полимерных нанокомпозитов – одно из перспективных направлений в науке о полимерах. Это материалы, которые содержат асимметричные нановключения (например, короткие волокна, нанотрубки или пластинчатые включения) в полимерной матрице. Такие наночастицы могут существенно изменять реологические, оптические, электрические, тепловые и механические свойства полимеров. При этом на свойства системы влияет множество параметров – форма и размер наночастиц, распределение частиц в полимерной матрице, тип и сила взаимодействия мономеров и наночастиц, температура, запутывание полимерных цепочек и т.д. [1]

Полимеры, являясь по природе своей сложными высокомолекулярными соединениями, обладают иерархической структурой, включающей в себя различные уровни организации и, как следствие, требующей различных подходов на разных масштабах. Методы вычислительной физики позволяют описывать полимеры с привлечением моделей, охватывающих широкие пространственные и временные масштабы. Если на атомарном уровне это первопринципные (*ab initio*) и молекулярно-динамические расчеты то на более высоких уровнях, в микро- и мезомоделях, как правило, используются приближения сплошной среды и так называемые огрубленные («coarse-grained») модели [2–4].

Углеродные нанотрубки с момента своего открытия в 1991 привлекали внимание исследователей в различных отраслях материаловедения. Благодаря высокой жесткости и прочности, а также удивительным электрическим и теплофизическими свойствам, УНТ могут стать удачным наполнителем для нового класса композитных материалов. Взаимодействие УНТ и иных перспективных наполнителей с молекулами полимеров на данный момент освещено в обширном наборе научных публикаций. Так, в [5] было показано, что добавление УНТ в количестве 1% от массовой доли полимера может

увеличить его прочностные качества на 25%, а жесткость на 40%. В ряде теоретических [6,7] и экспериментальных [8,9] работ также было продемонстрировано улучшение свойств нанокомпозитов при наличии в них УНТ-включений.

На низшем по длине и времени уровне используются квантовые методы, методы молекулярной динамики и Монте-Карло. Эти методы предполагают наличие дискретной, атомарной структуры вещества. На более высоких уровнях, в микро- и мезомоделях используются приближения сплошной среды и так называемые огрубленные («coarse-grained») модели [2–4]. Методы МД широко применяются для моделирования нанокомпозитов, рассмотрим подробнее работы, в которых использовался метод молекулярной динамики.

С помощью методов МД в статьях [10–14] рассмотрены аспекты взаимодействия полимеров с углеродными нанотрубками. В ряде работ рассмотрены и другие виды наполнителей, например, наночастицы [15,16], фуллерены [17], а также влияние их формы [18,19], размеров [20] и ориентации [21–24] на прочностные качества нанокомпозитного материала.

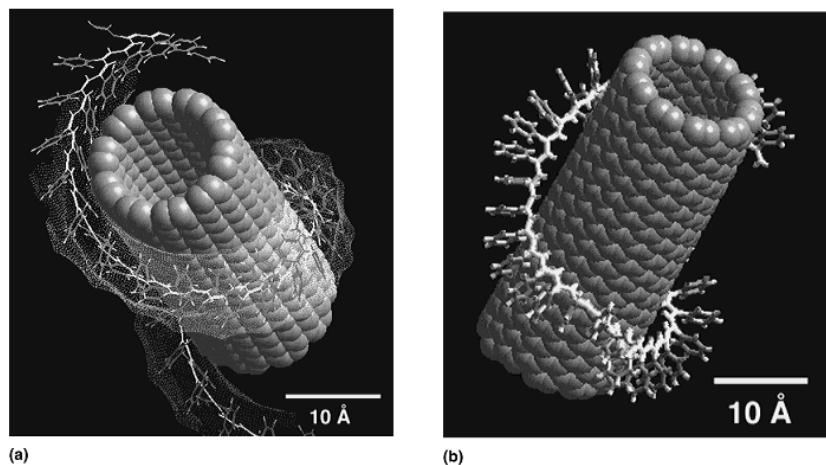


Рисунок 1 - Обертывание полифенилацетилена вокруг нанотрубки [10]

В работе [10] методом молекулярной механики исследована энергия связывания нанотрубок и полимеров, показано, что поверхностная энергия связывания слабо коррелирует с адгезией в реальных композитах. Основную роль играет морфология полимера, его способность формировать спиральные

структуры вокруг нанотрубки (рисунок 1). Этот результат был ранее показан в работе [11], в ней также отмечено, что адгезия полимера к нанотрубке сильно зависит от её хиральности (рисунок 2).

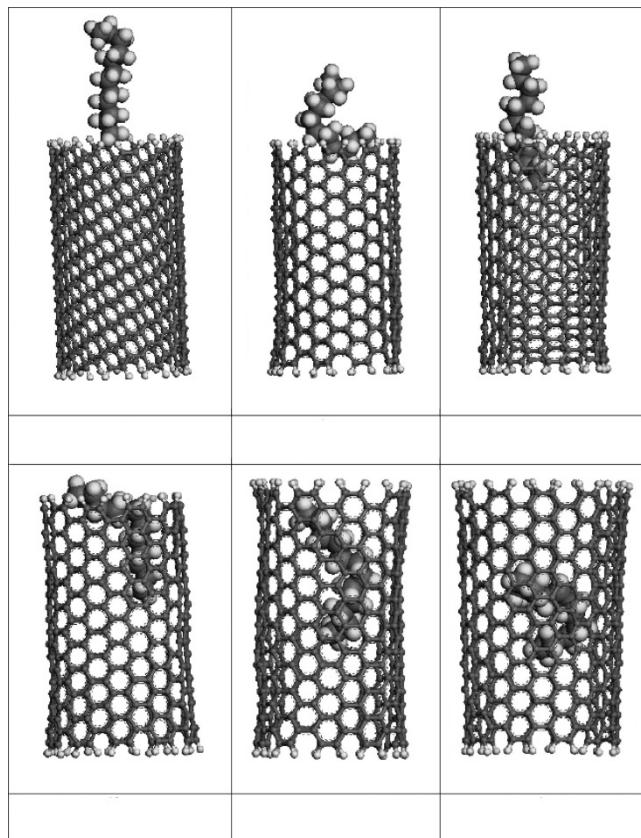


Рисунок 2 - Заполнение нанотрубки молекулой полиэтилена [11]

В [13,14] исследовано извлечении нанотрубок, а также переплетенных нанотрубок из полимерной матрицы (рисунок 3). Изучена сила трения в таком процессе, показано что отдельные нанотрубки сильнее взаимодействуют с полимером, чем переплетенные.

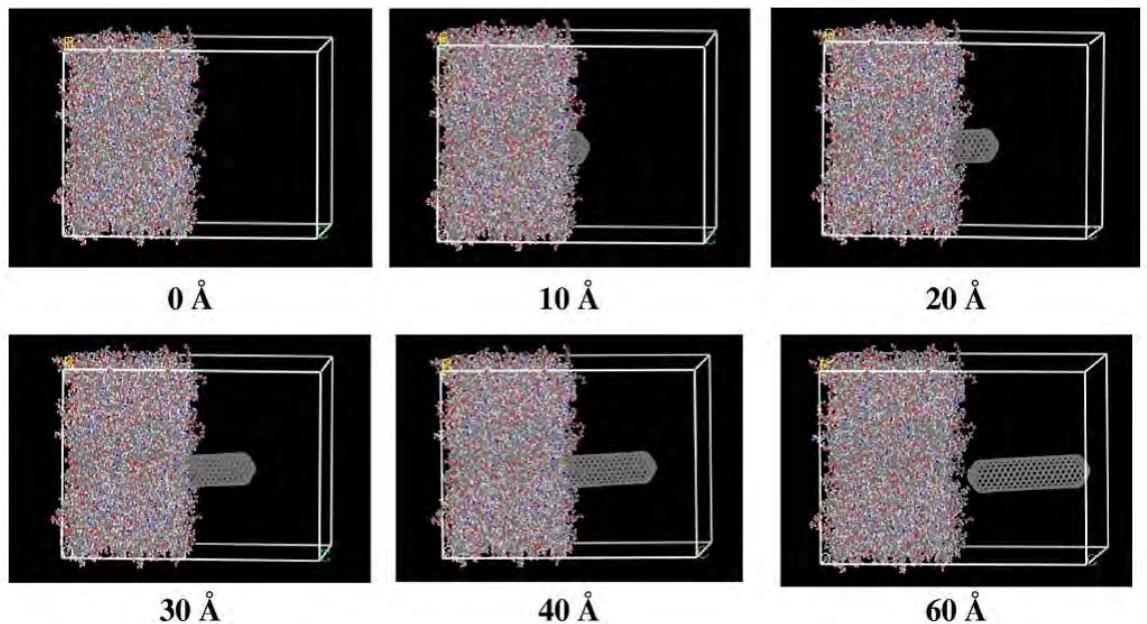


Рисунок 3 - Извлечение нанотрубки из полимера [14]

В работах [15,16] изучено взаимодействие двух сферических наночастиц, погруженных в полимерную матрицу. Авторы установили, что взаимодействие наночастиц между собой гораздо слабее взаимодействия полимеров. Радиальная функция распределения наночастица-наночастица показывает, что слабое взаимодействие с полимером ($\varepsilon_{np}=1$) приводит к агломерации частиц. Увеличение притяжения ведет к адсорбции полимерных цепей на поверхности частиц и к их разделению (рисунок 4).

В [18] исследовано влияние формы наночастиц на механические свойства полимерных нанокомпозитов. Показано, что наибольшее упрочнение дают сферические наночастицы с размером порядка размера мономера, а также наночастицы в форме волокон. Аналогичный расчёт был сделан в работе [19] для наночастиц в форме волокон.

В работе [25,26] исследованы молекулярные механизмы увеличения прочности полимерной матрицы при добавлении наночастиц сферической формы. На рисунок 5 показана нормированная работа разрушения, которая повышается при увеличении суммарной площади поверхности наночастиц и

увеличении взаимодействия между наночастицами и полимером (Рисунок 6), что означает увеличение прочности нанокомпозита.

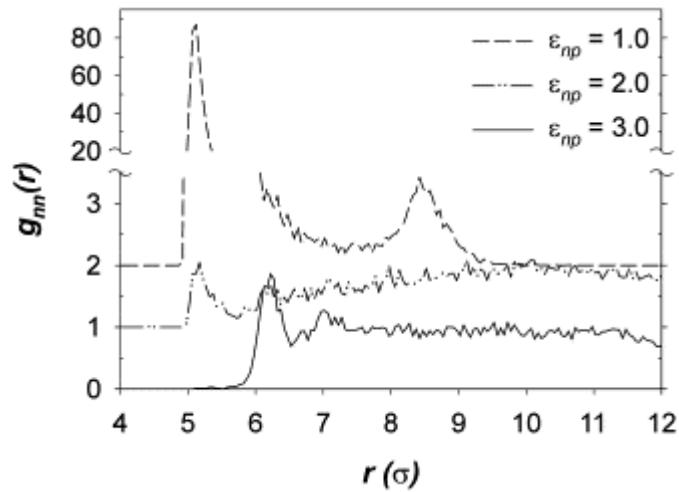


Рисунок 4 - Радиальная функция распределения наночастица-наночастица [15]

В [17] также показано, что добавление фуллеренов в полимер существенно улучшает его упругие свойства, которые увеличиваются с уменьшением размера фуллерена. При этом важную роль в таком эффекте играет уплотнение полимера вокруг наночастицы.

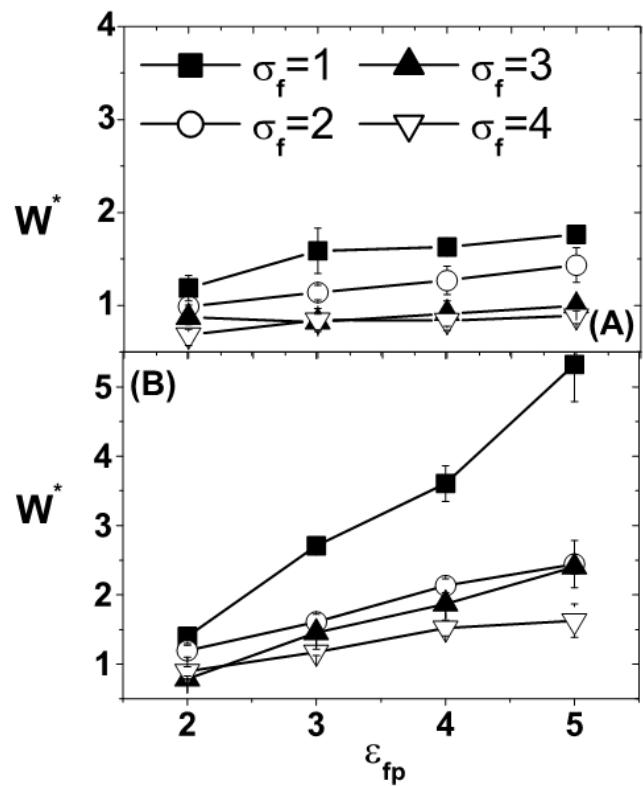


Рисунок 5 - Работа разрушения как функция размера наночастиц включения σ и притяжения между наночастицами и полимером ε . Графики соответствуют разным температурам [25]

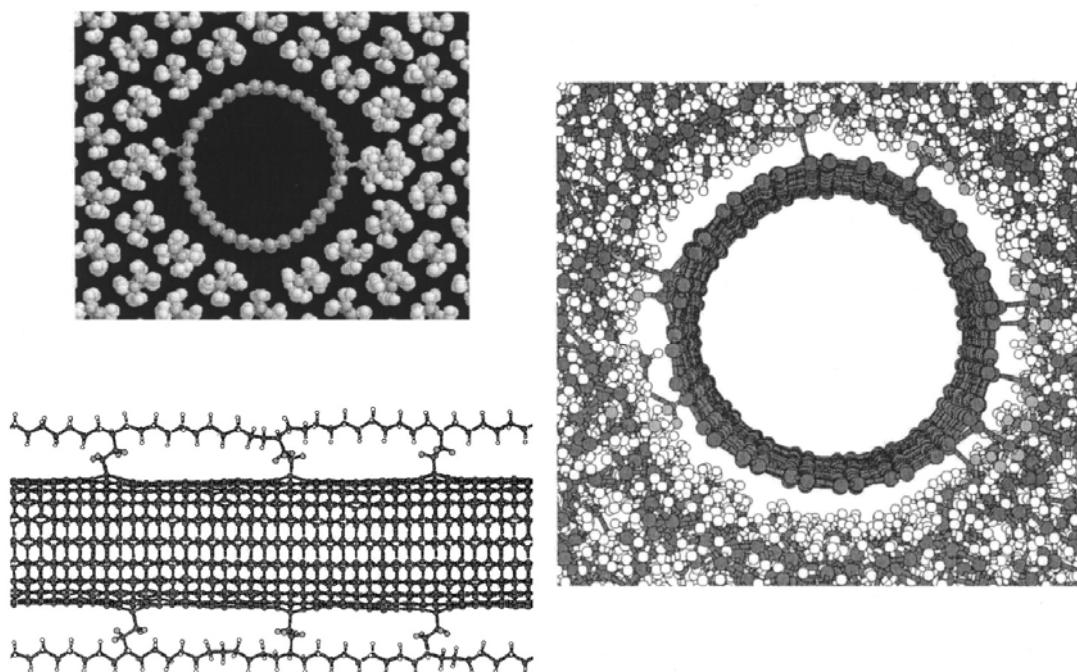


Рисунок 6 - Нанотрубка в аморфной матрице полимера [26]

Известно, что свойства нанокомпозитов сильно зависят от ориентации [21–24]. В работе [27] показано, что добавка нанотрубок к полиэтилену приводит к повышению температуры стеклования T_g , а также его коэффициента объемного теплового расширения (на 18% ниже T_g и на 40% выше T_g) и коэффициента диффузии выше этой температуры. При этом увеличение коэффициента диффузии вдоль оси нанотрубки на 30% больше увеличения перпендикулярно оси.

В [20] исследованы механические свойства полимерных нанокомпозитов при добавлении нанотрубок разного размера. Наибольшее увеличение жесткости наблюдается при продольном растяжении нанокомпозитов с длинными нанотрубками, в системе с короткими нанотрубками такого эффекта не наблюдается. При поперечном растяжении системы с длинными и короткими нанотрубками ведут себя одинаково.

В работе [28] метод молекулярной механики использовался для исследования межфазных сдвиговых напряжений в системе полимер–нанотрубка. Они оказались на порядок выше напряжений в композитах с микроволокнами.

В [29] установлено, что длина нанотрубок и конфигурация полиэтилена играет большую роль в растяжении и разрыве нанокомпозита. В кристаллическом полиэтилене с длинными нанотрубками прочность на разрыв и жесткость немного увеличиваются, в аморфном полиэтилене увеличение гораздо больше. Однако в аморфном полиэтилене с короткими нанотрубками, наоборот, происходит уменьшение модуля Юнга и прочности на разрыв. Рисунок 7 демонстрирует процесс растяжения нанокомпозита. В [30] данный результат был подтвержден для аморфного полиэтилена, в том числе и экспериментально.

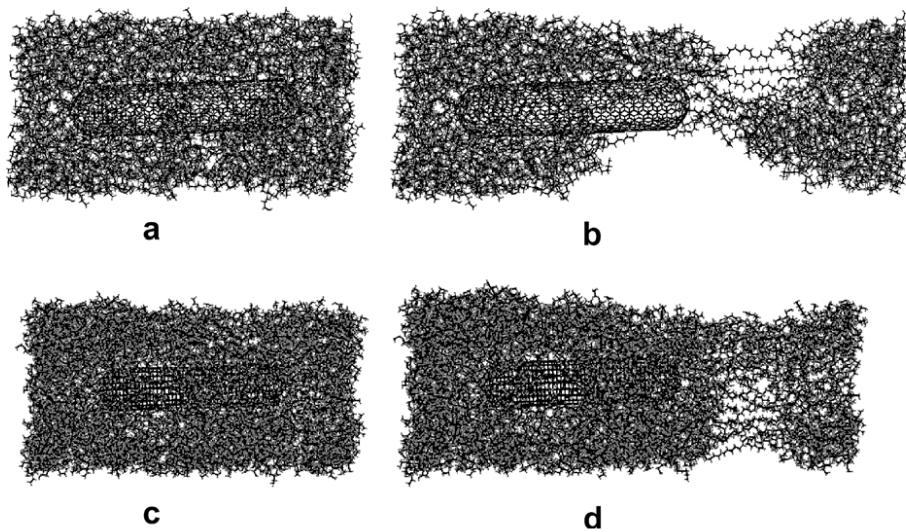


Рисунок 7 - Растижение полимерного нанокомпозита [29]

Методы огрубления были использованы в [31–35] для описания упругих свойств наноматериалов с привлечением макро моделей.

1.1 Выводы по разделу

Анализ приведенных работ показывает, что методы классической молекулярной динамики, совмещенные с последующим привлечением огрубленных моделей, позволяют производить исследования микроструктуры нанокомпозитов и с достаточной точностью оценивать их макромасштабные свойства, связанные с прочностью данных материалов и влиянием на нее широкого спектра факторов. Можно сделать вывод о том, что анализ литературных источников показывает значительный объем накопленного опыта по моделированию полимерных нанокомпозитов на основе атомистических и многомасштабных подходов. Основными компонентами моделей являются:

- а) Модели структуры материала, которые должны качественно и/или количественно соответствовать рассматриваемому материалу;
- б) Модели потенциалов межатомного и/или межчастичного взаимодействия, точность которых определяет конченую точность расчетов;

- в) Методы построения огрубленных мезоскопических моделей, позволяющих расширить доступные для атомистического моделирования пространственно временные масштабы до условий типичных экспериментов;
- г) Методы моделирования деформации материала, используемые при изучении отклика материала на внешнюю нагрузку.

2 Проведение патентных исследований по ГОСТ 15.011-96

Отчет о по определению технического уровня и выявлению тенденций развития в области компьютерного моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения приведен в Отчете о патентных исследованиях (приложение А). Выполнен отбор патентных документов мирового фонда, определяющих технический уровень и тенденции развития в областях компьютерного моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения и разработки полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения.

2.1 Выводы по разделу

Сделаны следующие выводы о техническом уровне исследуемой области:

- 1) наибольшая изобретательская активность в области компьютерного моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, а также в области разработки полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения за период с 1993 по 2013 года выявлена в США, далее следуют Россия и Германия;
- 2) лидером по числу патентов в области поиска является немецкая компания Basf Ag.

Сделаны следующие выводы о тенденциях развития исследуемой области:

- 1) построенные на основе кумулятивного динамического ряда кривые динамики изобретательской активности, с учетом анализа распределения выявленной патентной информации в России, США, Германии, Франции, Японии, Китае и Корее по годам ее публикации за период с 1993 по 2013 годы, имеют волнообразный характер с растущей в целом интенсивностью патентования, что свидетельствует о положительных тенденциях развития

области поиска;

2) тенденции развития по научно-техническим направлениям объекта исследования характеризует также количественное распределение патентной документации по техническим задачам, решаемым в выявленных источниках патентной информации:

3) большинство изобретений в области компьютерного моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов направлено на достижение технических задач по расширению возможностей исследования деформационных и прочностных характеристик материалов;

4) большинство изобретений в области разработки полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения направлено на достижение технических задач по увеличению комплекса физико-механических свойств полимерных композиционных материалов.

На основе проведенных патентных исследований установлено, что:

- а) Область разработки полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения, находится на достаточно высоком техническом уровне;
- б) Область компьютерного моделирования имеет в общем достаточно высокий технический уровень. Однако направление компьютерного моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов имеет недостаточный уровень развития, о чем свидетельствует небольшое количество патентной документации.

При этом можно сделать вывод, что разработка объекта исследования, производимая при выполнении работ по настоящему Государственному контракту, является актуальной.

3 Исследования существующих методов многоуровневого моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов

Условно можно выделить два класса многоуровневых методов: «последовательные» и «параллельные» (рисунок)

В первой группе методов проводят серии взаимосвязанных расчетов на разных уровнях, при этом, результаты, полученные на одном уровне, используются для построения модели на другом. Подобные расчеты были проведены в работах [36, 37]. Авторы устанавливали параметры взаимодействия в мезоскопической модели, используя значения энергии, полученные в ходе МД-расчёта. В [38] аналогичный подход использовался для связи МД и метода конечных элементов, а в [39] для связи МД и метода диссипативной динамики частиц.

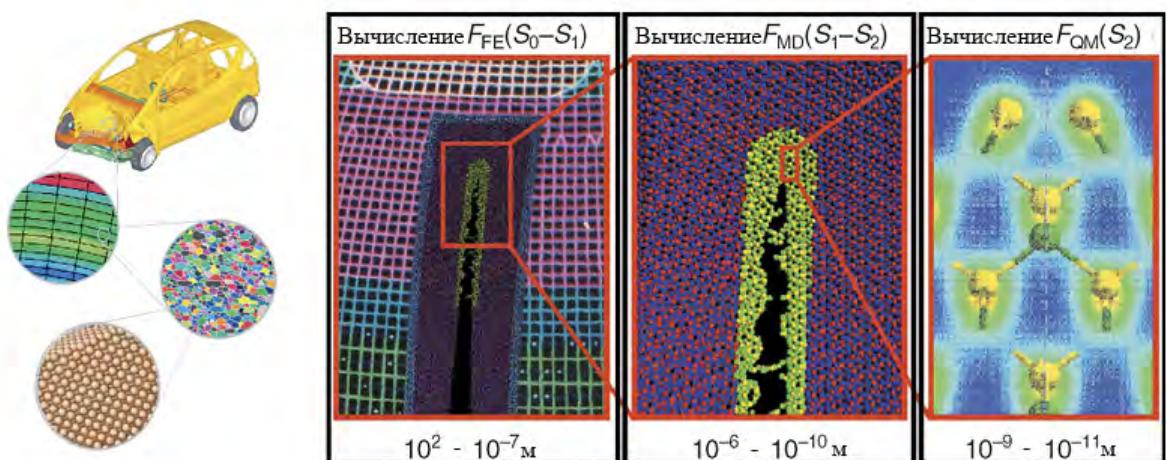


Рисунок 8 - Два класса многоуровневых методов: «последовательные» (слева) и «параллельные» (справа) [40]

В другой группе строится комбинированная модель, в которой параллельно представлены сразу несколько масштабов. Например, крупные

элементы системы рассчитываются методами конечных элементов, более мелкие – методами молекулярной динамики и квантовыми методами.

Для большинства приложений основным принципом построения многомасштабных моделей является первый из указанных вариантов. Отклик материала на внешнее воздействие раскладывается на основе теоретико-физических соображений на элементарные процессы, соответствующие различным пространственно-временным масштабам. Для моделирования на каждом из масштабов разрабатываются свои модели, алгоритмы и программное обеспечение. Связь масштабов обеспечивается передачей параметров (data flow). Это могут быть константы материала, распределения скоростей и т.п. Комбинированные «параллельные» модели, в свою очередь, используются относительно редко в тех случаях, когда модель требует одновременного учета разных пространственных масштабов при одном и том же временном масштабе.

3.1 Выводы по разделу

Исследования существующих методов многоуровневого моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов показали, что, построение иерархии элементарных процессов на различных масштабных уровнях и их объединение на основе расчета определенных параметров (data flow) является магистральным направлением развития математического моделирования в материаловедении и лежит в основе работ по данному проекту.

4 Обоснование выбора направления и методики исследований в области моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения (короткие волокна, многостенные нанотрубки или пластинчатые включения)

Изучение полимерных нанокомпозитов – одно из перспективных направлений в науке о полимерах. Это материалы, которые содержат асимметричные нановключения (например, короткие волокна, нанотрубки или пластинчатые включения) в полимерной матрице. Такие наночастицы могут существенно изменять реологические, оптические, электрические, тепловые и механические свойства полимеров. При этом на свойства системы влияет множество параметров – форма и размер наночастиц, распределение частиц в полимерной матрице, тип и сила взаимодействия мономеров и наночастиц, температура, запутывание полимерных цепочек и т.д. [1]

При этом получение и улучшение таких материалов зачастую основано на эмпирических законах. Поэтому компьютерное моделирование играет большую роль в развитии и предсказании свойств полимерных нанокомпозитов. Основной целью в компьютерном материаловедении является предсказание новых материалов и их свойств. При этом использование существующих вычислительных ресурсов не позволяет исследовать одним методом весь возможный диапазон длин и времен. Для этого используются многоуровневые методы, когда результаты, полученные на одном уровне длин и времен, используются для построения модели на другом. В частности, для полимерных нанокомпозитов основной задачей является предсказание иерархических структур и их поведения на масштабах длин, отличающихся на 5-6 порядков и на масштабах по времени, отличающихся на 12-13 порядков (рисунок 8).

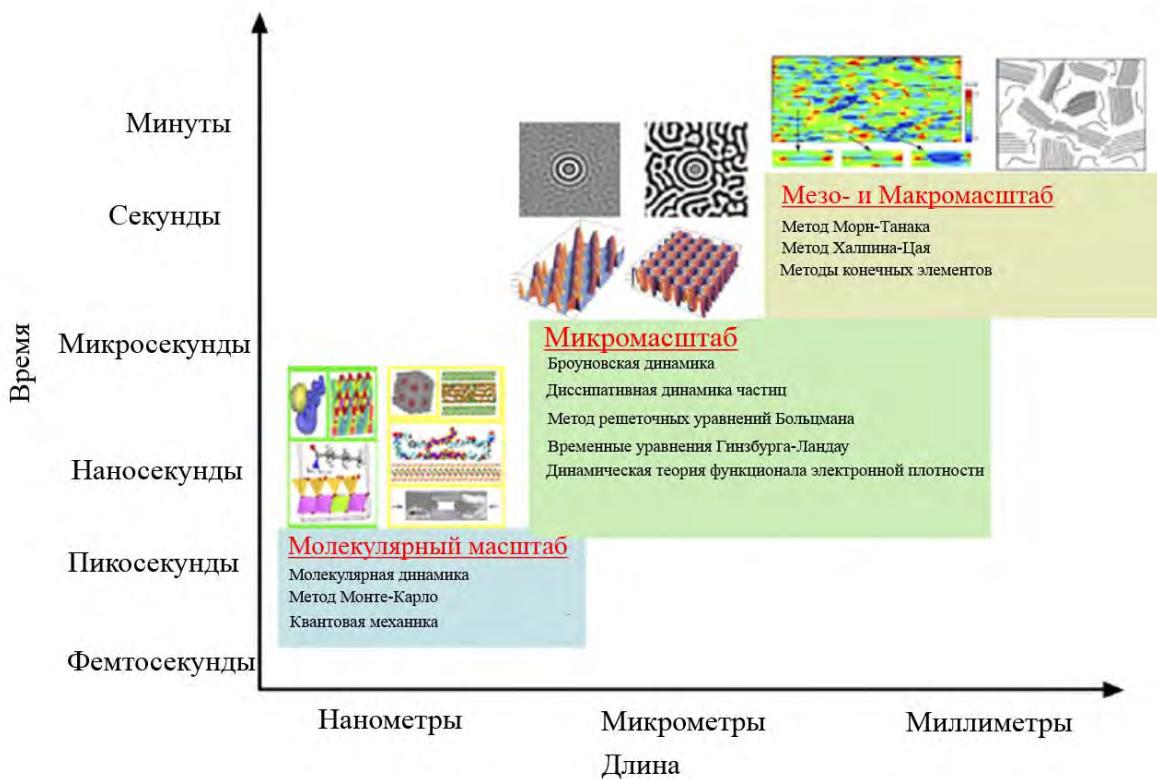


Рисунок 8 - Методы моделирования полимерных нанокомпозитов на разных масштабах [40]

В основе метода молекулярной динамики (МД), наиболее часто используемого для моделирования нанокомпозитов, лежит численное интегрирование классических уравнений движения Ньютона для системы N частиц: $\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{m}_i \ddot{\mathbf{a}}_i$. Траектория движения отдельных атомов рассчитывается на основе эмпирических и полуэмпирических потенциалов взаимодействия. Физические свойства системы рассчитываются по формулам статистической физики, путем усреднения по числу частиц и времени.

Методы Монте-Карло (МК) основаны на теории вероятностей и в большинстве случаев основаны на вычислении многомерных интегралов по пространству элементарных событий. Основным недостатком таких методов является отсутствие динамики системы, однако они позволяют быстро проводить релаксацию макромолекулярных соединений. [41]

Первопринципные, или *ab initio* методы, основаны на теории функционала плотности. Они включают решение уравнений Шредингера для электронов в самосогласованном потенциале других электронов и ядер. Эти методы являются наиболее точными, так как не включают подгоночных параметров, однако требуют значительных вычислительных ресурсов и в настоящее время применяются только для систем с небольшим числом атомов.

В мезо- и макро моделях составные части нанокомпозитов представлены в упрощённой геометрии, межфазные явления не учитываются. Некоторые из этих моделей успешно применялись для моделирования термомеханических свойств, упругих свойств и модуля Юнга. [31–35]

Обоснование выбора направления и методики исследований в области моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов основано на многомасштабной иерархии физических процессов, в своей совокупности описывающих отклик материала на внешнее воздействие (рисунок 8). Данную иерархию элементарных процессов необходимо прослеживать до атомистического уровня классических и квантовых моделей межатомного и межмолекулярного взаимодействия, т.к. только в этом случае создаваемые многомасштабные модели будут способны учитывать нюансы изменения свойств материала при изменении деталей его структуры.

4.1 Выводы по разделу

В результате проведенного обоснования выбора направления и методики исследований было показано, что необходимость прослеживать многомасштабную иерархию физических процессов, в своей совокупности описывающих отклик материала на внешнее воздействие, до атомистического уровня классических и квантовых моделей межатомного и межмолекулярного взаимодействия, является ключевым вопросом современного материаловедения, связанного теснейшим образом с областью нанотехнологий

и управлением свойствами материала путем изменения деталей его атомного строения. При огрублении атомистического уровня путем введения некоторых усредненных параметров и характеристик теряется возможность описывать подобные детали. Например, важным элементом модели деформирования полимерного нанокомпозита является адекватное описание адгезии и трения армирующего материала (углеродных нанотрубок и других включений) с полимерной матрицей. Описание адгезии и трения в свою очередь зависит от наличия функциональных групп на поверхности углеродных структур. Их последовательный учет требует анализа деталей межатомного взаимодействия на квантово-механическом уровне описания электронной структуры. Ценность подобного последовательного с физической точки зрения подхода определяется тем, что основанные на нем многоуровневые модели могут иметь не только описательную, но и прогностическую силу, что чрезвычайно важно для решения задачи о создании материале с заданными свойствами и для разработки его состава *in silico*.

5 Разработка математических моделей и имитационных моделей для многоуровневого моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных композитов

5.1 Моделирование полиэтиленовой матрицы

5.1.1 Физико-химические свойства полиэтилена

Молекула полиэтилена (ПЭ) $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n\text{H}_2$ представляет длинную цепь из атомов углерода, к каждому из которых присоединено по два атома водорода. В зависимости от метода изготовления получаются макромолекулы с различной степенью разветвления, плотностью и молекулярным весом. Поэтому ПЭ подразделяется на несколько групп:

- а) полиэтилен сверхвысокой молекулярной массы (UHMWPE),
- б) полиэтилен сверхнизкой молекулярной массы (ULMWPE или PE-BOCK),
- в) полиэтилен высокой молекулярной массы (HMWPE),
- г) полиэтилен высокой плотности (HDPE),
- д) полиэтилен высокой плотности с поперечными связями (HDXLPE),
- е) полиэтилен с поперечными связями (PEX или XLPE),
- ж) полиэтилена средней плотности (MDPE),
- и) линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE),
- л) полиэтилен низкой плотности (LDPE),
- л) полиэтилен очень низкой плотности (ПЭОНП),
- м) хлорированный полиэтилен (CPE).

Существенные свойства всех типов полиэтилена:

- 1) малая плотность (легче воды),
- 2) очень хорошая химическая стойкость,
- 3) очень незначительное водопоглощение,

- 4) непроницаемость для водяного пара,
- 5) высокая вязкость, гибкость, растяжимость и эластичность в интервале температур от -70 до $+100$ $^{\circ}\text{C}$,
- 6) хорошая прозрачность,
- 7) легкая перерабатываемость всеми пригодными для термопластов методами,
- 8) очень хорошая свариваемость.

Наиболее часто встречаются:

- a) Полиэтилен низкой плотности (LDPE) – ПЭ со сравнительно сильно разветвленной макромолекулой и низкой плотностью ($0,916\text{--}0,935$ $\text{г}/\text{см}^3$). Процесс его изготовления протекает при очень высоком давлении от 100 до 300мПа и температуре $100\text{--}300$ $^{\circ}\text{C}$, поэтому обозначается так же, как полиэтилен высокого давления (ПЭВД).
- б) Полиэтилен высокой плотности (HDPE) – ПЭ с линейной макромолекулой и относительно высокой плотностью ($0,960$ $\text{г}/\text{см}^3$). Это полиэтилен, называемый также полиэтиленом низкого давления (ПЭНД), его получают полимеризацией со специальными катализаторными системами.

Для создания полимерной матрицы в композитных материалах часто используется полиэтилен сверхвысокой молекулярной массы (UHMWPE). UHMWPE является полиэтиленом с молекулярной массой в несколько миллионов, обычно между 3.1 и 5.7 миллионов. Высокий молекулярный вес делает его очень жестким материалом. Но он также приводит к менее эффективной упаковке цепочек в твердой структуре, что выражается в меньшей плотности ($0.930\text{--}0.935$ $\text{г}/\text{см}^3$), чем, например, у полиэтилена высокой плотности.

От других типов полиэтилена сверхвысокомолекулярный полиэтилен отличается следующими свойствами:

- a) повышенной жесткостью и исключительно высокой ударной прочностью,

- б) повышенным сопротивлением к абразивному воздействию (высокой износостойкостью),
- в) низким коэффициентом трения, сравнимым с коэффициентом трения для фторопластов,
- г) высокой стойкостью в агрессивных средах (коррозионной стойкостью) и повышенной стойкостью,
- д) возможностью эксплуатации при низких температурах (высокой морозостойкостью),
- е) способностью к волокнообразованию и возможностью получения сверхпрочных нитей, превышающих по своим прочностным показателям нити из всех известных материалов.

5.1.2 Стеклование полиэтилена

Для аморфных полимеров в зависимости от температуры характерны три различных состояния – стеклообразное, высокоэластичное (твёрдые агрегатные состояния) и вязкотекучее (жидкое агрегатное состояние). Температурные области существования различных физических состояний определяются по зависимости какого-либо свойства от температуры.

Для стеклообразного состояния аморфных полимеров характерны небольшие упругие деформации с высокими значениями модуля упругости E от 2.2 до 5 ГПа. Эти деформации связаны с небольшим изменением расстояний между атомами и валентных углов основной цепи [42].

Несмотря на внешнее сходство, стеклование не является фазовым переходом в прямом смысле. При стекловании свойства вещества меняются не скачкообразно, а постепенно в некоторой области температур, охватывающей примерно 10 – 20 °С. Поэтому температура стеклования это не точка, а средняя температура этой области.

Наибольшее распространение получили методы определения температуры стеклования полимеров, основанные на изменении следующих свойств вещества [43]:

- а) удельного объема;
- б) теплоемкости;
- в) модуля упругости;
- г) деформации.

Температура стеклования зависит от темпа охлаждения: чем больше скорость уменьшения температуры, тем выше температура стеклования. Обычно температура стеклования полимеров изменяется приблизительно на 3°C при изменении скорости охлаждения на порядок, и лишь в отдельных случаях на 10-15°C. Бартеневым была предложена следующая формула для расчета температуры стеклования при различных темпах охлаждения [43]:

$$\frac{1}{T_c} = C_1 \left(1 - 0,031 \cdot \log \left| \frac{dT}{dt} \right| \right), \quad (1)$$

где C_1 – константа материала, $|dT/dt|$ – модуль скорости изменения температуры в °C/с.

С увеличением молекулярного веса полимера температура стеклования повышается сначала очень быстро, потом медленнее, а затем достигает постоянного значения. Для аппроксимации этой зависимости было предложено два соотношения [43]:

$$T_c = T_c^\infty - \frac{k}{M}, \quad (2)$$

,

где T_c – температура стеклования полимера данного молекулярного веса M , T_c^∞ – предельное значение температуры стеклования полимера, которое достигается при бесконечно большой длине цепи, k и k' – постоянные.

Молекулярный вес, при котором достигается постоянство температуры стеклования, зависит от кинетической гибкости цепи полимера. Кинетическая гибкость характеризует скорость процесса перехода цепной молекулы из одной конформации в другую. Она зависит от величины потенциального барьера

вращения в цепи (т.е. от химического строения), от ее длины (молекулярной массы), степени сетчатости полимера и от температуры [44]. Полиэтилен, как карбоцепной полимер с неполярными боковыми заместителями, имеет невысокий барьер вращения и характеризуется высокой кинетической гибкостью.

У полимеров с очень гибкими цепями T_c приобретает постоянное значение, начиная с $M=1000$. У полимеров, цепи которых обладают малой кинетической гибкостью, температура стеклования становится постоянной при $M=12000 - 40000$ и выше [42].

Возрастание времени релаксации и резкое понижение интенсивности движения молекул в области температуры стеклования приводит к тому, что при стекловании фиксируется неравновесная конформационная структура молекул: как следствие свойства стеклообразного полимера могут изменяться во времени, например, удельный объем. Из-за того, что полимерные молекулы представляют собой длинные цепочки атомов (подвижные кинетические элементы (сегменты) также имеют большие размеры), полимерные стекла являются менее плотноупакованными и имеют больший свободный объем, чем их низкомолекулярные аналоги [45].

Доля свободного объема в стеклообразных полимерах связана с химическим строением макромолекул, т.е. с их гибкостью. Чем меньше размер сегмента, тем легче при стекловании осуществляются их перемещения, тем более плотноупакованной и близкой к равновесной оказывается конформационная структура цепей.

Температура стеклования полиэтилена существенно зависит от его структуры. Для наиболее распространенных типов полиэтилена она составляет примерно:

- 1) для полиэтилена низкой плотности -125°C [45];
- 2) для полиэтилена высокой плотности -80°C [46];
- 3) для полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы -122°C [47].

5.1.3 Механические свойства полиэтилена

Широкое использование полимерных материалов в технике в значительной мере обусловлено их ценными механическими свойствами и особенно большой прочностью в сочетании со способностью к большим обратимым деформациям. Такое сочетание свойств зависит от их специфического строения – наличием двух видов связей, резко различающихся энергией и длиной (прочных химических связей между атомами в цепи и более слабых межмолекулярных связей между цепями) [43].

Для иллюстрации деформационных свойств часто используют деформационную кривую растяжения (зависимость σ от ε –Рисунок 9). Наиболее существенные различия наблюдаются для кривых растяжения стеклообразного аморфного полимера, деформируемого при температурах выше и ниже температуры хрупкости. При $T < T_{xp}$ его разрушению предшествуют малые обратимые деформации, т.е. он ведет себя как упругое тело (кривая 1) [42].

При $T_c > T > T_{xp}$ (кривая 2 на Рисунок 9) в начале деформации полимер ведет себя как упругое тело, деформация полностью обратима. Далее рост напряжения деформируемого образца замедляется (может наблюдаться его спад) и деформация развивается при постоянном напряжении. Это свидетельствует о начале развития необратимой деформации. Максимальное значение напряжения, соответствующее области перехода из обратимой деформации в необратимую, называется пределом текучести σ_1 . Резкое падение напряжения после достижения предела текучести называется деформационным размягчением. Деформации образца при постоянном напряжении могут иметь обратимую (обусловленную перемещением сегментов макромолекул под действие внешнего напряжения) и необратимую составляющие. Явление возникновения больших обратимых деформаций в полимерных стеклах называется вынужденной эластичностью. Деформация вынужденной эластичности необратима при $T < T_c$, и лишь при $T > T_c$ образец

восстанавливает свои размеры полностью или частично, в зависимости от текучести полимера.

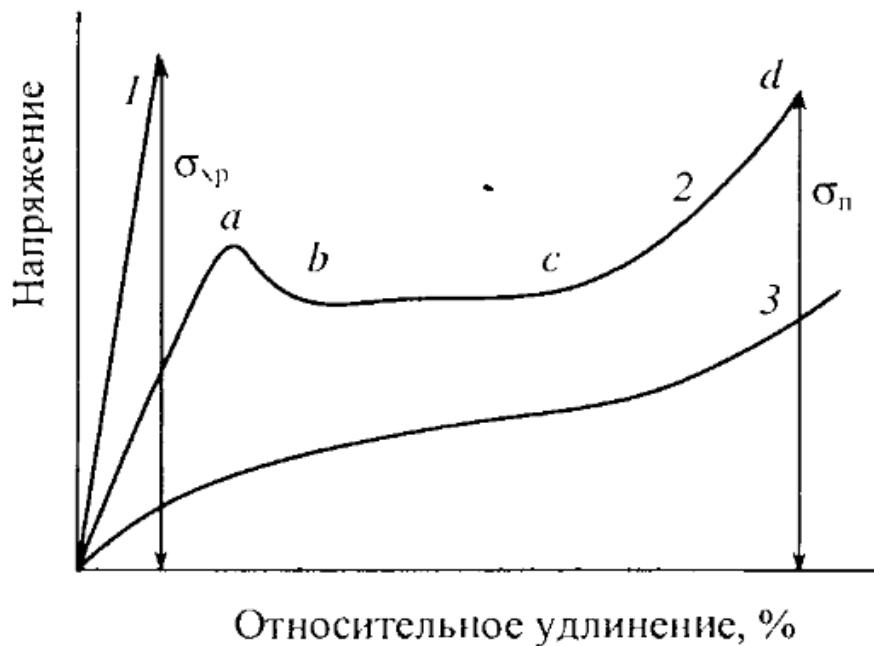


Рисунок 9 - Характерная диаграмма напряжение-деформация для полиэтилена

Предел текучести, модуль упругости при изгибе, твердость полиэтилена возрастают с уменьшением числа коротких боковых цепей в макромолекуле и повышением степени кристалличности и плотности полимера. Прочность при растяжении, относительное удлинение, температура хрупкости, стойкость к растрескиванию под напряжением и ударная вязкость в большей степени определяются величиной молекулярной массы, чем степенью кристалличности [48].

Термопластичный полиэтилен используется в качестве полимерной основы композиционных самосмазывающихся материалов благодаря своей низкой адгезионной способности, достаточно высокой механической прочности, химической инертности и хорошей технологичности. Наибольшее применение получил полиэтилен низкого давления (ПЭНД), имеющий более упорядоченную структуру макромолекул, более высокие степень

криSTALLичности (75-85%), плотность, механическую прочность, модуль упругости при изгибе и теплостойкость.

Для улучшения триботехнических характеристик в ПЭНД вводят фторопласт-4, гексафторэтилен, дисульфид молибдена, графит, пентапласт, поликарбоамид, металлы.

В таблице 1 приведены основные физико-механические и триботехнические характеристики ПЭНД [49].

Таблица 1 - Характеристики ПЭНД

Плотн ость, кг/м ³	Прочн ость, МПа	Относительное удлинение, %	Модуль упругости при растяжении, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ³	Твердость НВ, кг/мм ²	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Интенсивность изнашивания, ·10 ⁻⁹	Коэф-фициент трения
0,95	24÷42	50÷12000	650÷750	2÷120	49÷60	0,42÷0,44	1,75	0,1÷0,15

Экспериментальные исследования композиционных материалов на основе полиэтилена показывают, что повышение износстойкости у большинства композиций не сопровождается улучшением механических свойств, а в ряде случаев прочность и модуль Юнга снижаются при резком повышении износстойкости. У изделий из материала с волокнистым наполнителем значительно повышается размерная стабильность, а при использовании в качестве наполнителей металлических порошков резко увеличиваются теплопроводность, электропроводность и некоторые другие характеристики.

5.1.4 Полноатомные модели для полимеров

Потенциал донор-водород-акцептор [50] наиболее часто встречается в литературе по моделированию полимеров и композитов из-за своей

универсальности, простоты вычисления и возможности сравнения с другими авторами. Ее используют для прогнозирования структуры и динамики органических, биологических и главных групп неорганических молекул.

Отличительной идеей является использование общих силовых постоянных и геометрических параметров, основанных на простых соображениях гибридизации, вместо отдельных силовых постоянных и геометрических параметров, зависящих от конкретной комбинации атомов с учетом особенностей связи, валентных и торсионных углов. Таким образом, все длины связей выводятся из атомных радиусов, и есть только по одной силовой постоянной для длины связи, валентного угла и шесть постоянных для торсионных барьеров. Параметры определены для всех возможных комбинаций атомов, и новые атомы могут достаточно просто добавляться в данное силовое поле.

Элементами в силовом поле DREIDING являются типы атомов. Атомы одного типа являются тождественными. Каждый тип атомов характеризуется 5 мнемоническими символами:

а) первые два символа соответствуют химическому обозначению (например, N_ - азот, Te - теллур), где элементы, обозначающиеся одной буквой, имеют после нее подчеркивание;

б) третий символ указывает тип гибридизации или геометрии: 1 - линейная молекула (sp гибридизация), 2 - тригональная (sp^2) и 3 - тетраэдрическая (sp^3). Кроме того, если атом с sp^2 гибридизацией участвует в резонансе (например, в ароматическом кольце), он обозначается R. Таким образом, этан обозначается как C_3, этилен - C_2, бензол - C_R, а ацетилен - C_1;

в) четвертый символ используется для указания количества неявных атомов водорода (водород, который не входит в явном виде в расчеты). Таким образом, C_32 - тетраэдрический углерод с двумя неявными атомами водорода. Для описания формирования цепи полиэтилена, можно игнорировать водород и использовать только C_32 атомы;

г) пятый символ используется для указания альтернативных характеристик атома, такие как формальна степень окисления;

Некоторые стандартные типы атомов для DREIDING перечислены в таблице 2 вместе с различными параметрами.

Данная модель является комбинацией потенциалов Морзе и Леннарда-Джонса с поправочными множителями. Она используется, например, в работе [51]. Типичный вид модели DREIDING:

$$B = \begin{cases} L(r) Morse(r), & r < r_{in} \\ S(r) * L(r) Morse(r), & r_{in} < r < r_{out} \\ 0, & r > r_{out} \end{cases} \quad (3)$$

В ней используются модифицированные потенциалы Леннарда-Джонса и Морзе (с зависимостью от угла):

$$L(r) = \epsilon \left\{ 5 \left[\frac{\sigma}{r} \right]^{12} - 6 \left[\frac{\sigma}{r} \right]^6 \right\} \cos^n \theta, \quad (4)$$

$$Morse(r) = D_0 (\chi^2 - 2\chi) \cos^n \theta = D_0 \{ e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)} \} \cos^n \theta, \quad (5)$$

$$S(r) = \frac{[r_{out}^2 - r^2]^2 [r_{out}^2 + 2r^2 - 3r_{in}^2]}{[r_{out}^2 - r_{in}^2]^3}, \quad (6)$$

r – расстояние между донором и акцептором, θ – угол между ними (рисунок 10), r_{in} – внутренний радиус обрезания, r_{out} – внешний радиус обрезания.

Таблица 2 - Геометрические и валентные параметры DREIDING

Тип атома	Межатомное расстояние, Å	Валентный угол, град
H_	0.330	180.0
H_HB	0.330	180.0
H_b	0.510	90.0
B_3	0.880	109.471
B_2	0.790	120.0
C_3	0.770	109.471
C_R	0.700	120.0
C_2	0.670	120.0
N_3	0.702	106.7
N_R	0.650	120.0
N_2	0.615	120.0
N_1	0.556	180.0
O_3	0.660	104.51
O_R	0.660	120.0
O_2	0.560	120.0

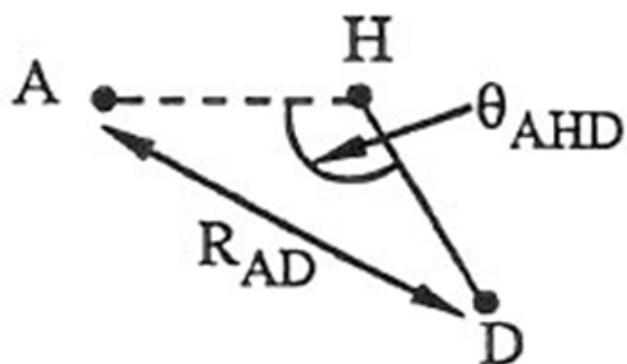


Рисунок 10 - Положение донора, водорода, акцептора

В этой работе с помощью молекулярно динамического моделирования изучаются механизмы деформации при одноосном растяжении аморфного полиэтилена. Рассчитаны деформационные кривые растяжения, которые качественно согласуются с другими расчетами и экспериментальными

данными. Были исследованы зависимости напряженно-деформированного поведения от длин цепочек полиэтилена, их числа, скорости деформации и температуры (рисунок 11).

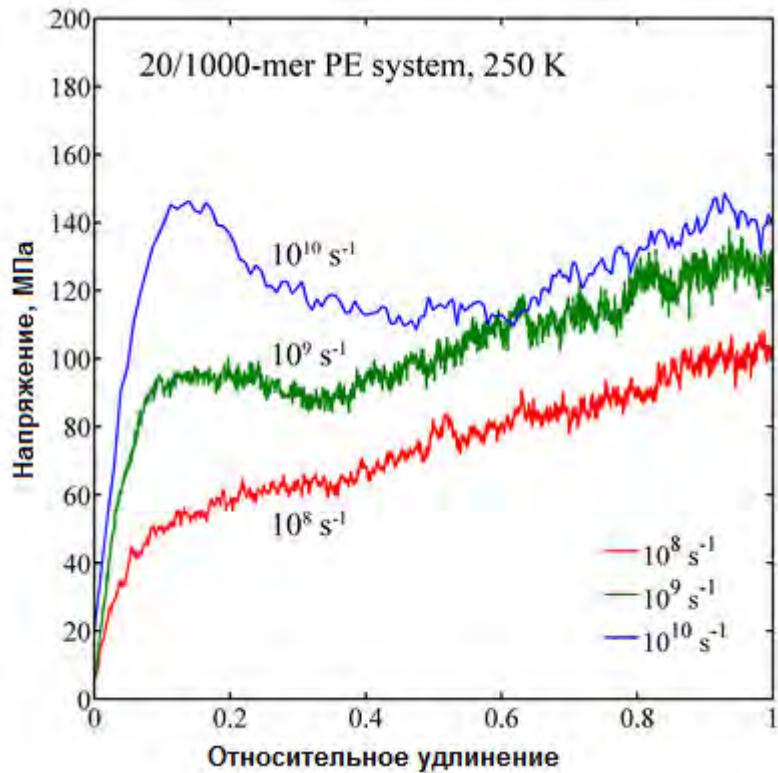


Рисунок 11 - Диаграммы напряжение-деформация для полиэтилена для разных скоростей деформации

Комбинация гармонического потенциала, потенциала валентного угла, потенциала торсионного угла и потенциала Леннарда-Джонса также используется благодаря своей простоте и универсальности. Так, например, в работе [30] полная энергия полимера состоит из следующих частей:

1. Гармонический потенциал между соседними атомами, соединенными химической связью:

$$U_{bond}(r) = \frac{1}{2} k_r (r - r_0)^2 \quad (7)$$

$$k_r = 700 \text{ ккал/моль}, r_0 = 1.53 \text{ \AA}.$$

2. Потенциал, зависящий от изменения валентного узла между соседними атомами:

$$U_{angle}(\theta) = \frac{1}{2} k_\theta (\cos \theta - \cos \theta_0)^2 \quad (8)$$

$k_\theta = 112$ ккал/моль, $\theta_0 = 109.471$ град

3. Потенциал, зависящий от изменения торсионного узла между соседними атомами:

$$U_{dihedral}(\phi) = k_\phi (1 + \cos m\phi) \quad (9)$$

$k_\phi = 1.0$ ккал/моль, $m = 3.0$.

4. Потенциал Леннарда-Джонса для описания Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия между атомами, не связанными химической связью:

$$U(r) = 4u \left(\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right) \quad (10)$$

$u = 0.113266$ ккал/моль, $a = 4.28$ Å.

В работе [30] моделировалась полиэтиленовая матрица, состоящая из 1 молекулы полиэтилена с молекулярной массой 14328 г/моль из 1022 мономеров CH_2 (рисунок 12).

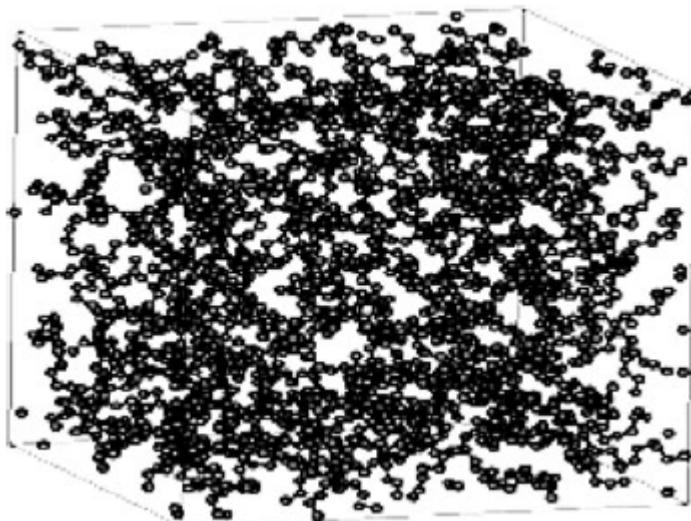


Рисунок 12 - Полиэтиленовая матрица в расчетной ячейке (64 нм^3)

Рассчитываются значения напряжения и модуля упругости при одноосном растяжении аморфного полиэтилена. Сравнение полученных с помощью МД моделирования данных с экспериментальными приведено в таблице 3.

Таблица 3 - Значения напряжения и модуля упругости для UHMWPE

	МД	Эксперимент
Напряжение при 1% растяжения, МПа	48.6	37.1 ± 1.8
Модуль упругости, ГПа	4.8	3.7 ± 0.17

Расхождение МД данных с экспериментальными можно объяснить, в частности, значительной разницей молекулярных масс и числа мономеров в полиэтилене.

Функциональных форм для подобного эмпирического описания потенциалов предложено большое количество. Например, в [52] используется потенциал, представленный следующими компонентами:

$$U(l) = b(l - l_0)^2 \quad (11)$$

$$b = 13.74302 \text{ эВ/}\text{\AA}^2, l_0 = 1.53 \text{ \AA},$$

$$U(\theta) = a_1(\theta - \theta_0)^2 + a_2(\theta - \theta_0)^3 \quad (12)$$

$$\theta_0 = 109.47 \text{ град}, a_1 = 5.2038893 \times 10^{-4} \text{ эВ/град}^2, a_2 = 4.9955775 \times 10^{-6} \text{ эВ/град}^3,$$

$$U(\phi) = c_1(d_0 + d_1 \cos \phi + d_2 \cos^2 \phi + d_3 \cos^3 \phi + d_4 \cos^4 \phi + d_5 \cos^5 \phi) \quad (13)$$

$$c_1 = 0.010364269 \text{ эВ}, d_0 = 9.279, d_1 = -12.136, d_2 = -13.120, \\ d_3 = 3.060, d_4 = 26.240, d_5 = 31.594,$$

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (14)$$

$$\epsilon = 6.2040512 \times 10^{-3} \text{ эВ}, \sigma = 3.923$$

где r_0 , l_0 – равновесные длины связи, θ_0 – равновесное значение угла между соседними атомами в молекуле.

В данной работе методом молекулярно-динамического моделирования исследована структура и физико-механические свойства полиэтилена. Для определения эффективных упругих характеристик моделировалось различные типы деформирования образца: одноосное растяжение и нагружение образца внешним давлением.

Анализ энергетических параметров молекулярной системы (рисунок 13) свидетельствует о том, что основным механизмом механического поведения нанокомпозита при одноосном растяжении является деформация валентных углов, энергии химических связей, парных и торсионных взаимодействий остаются практически неизменными.

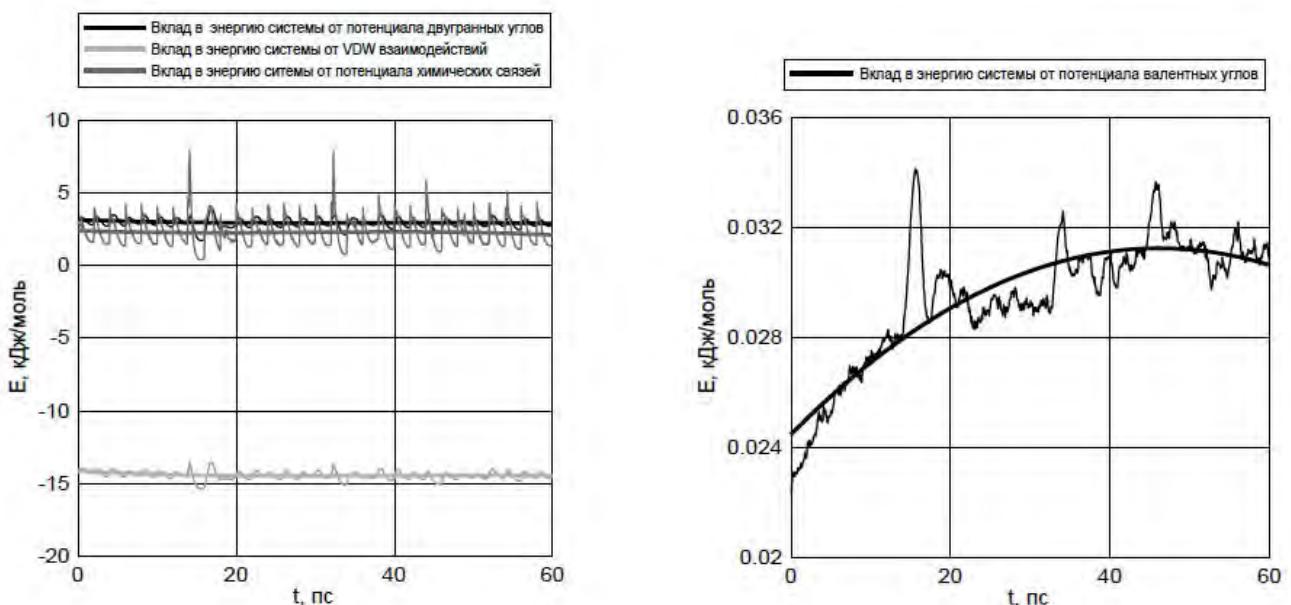


Рисунок 13 - Вклады в суммарную потенциальную энергию молекулярной системы

На первом этапе моделирование полиэтилена выполняется с помощью более точного силового поля AIREBO. В дальнейшем будет рассмотрен вариант перехода на модель DREIDING для снижения вычислительной сложности и перехода к большим масштабам.

В таблице 4 приведены значения упругих эффективных характеристик полиэтилена, которые должны использоваться при валидации моделей.

Таблица 4 - Упругие характеристики полиэтилена

Модуль Юнга, ГПа			Осредненный коэффициент Пуассона ν	Модуль объемного сжатия B , ГПа
E_{11}	E_{22}	E_{33}		
1,112	1,109	1,114	0,368	1,402

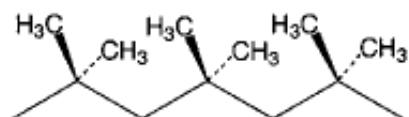
5.1.5 Огрубленные (coarse-grained) модели

Создание многоуровневых моделей различных систем позволяет перейти к моделированию больших по размерам систем в течение более длинного промежутка времени. Для этого результаты, полученные на одном уровне моделирования, используются для создания последующих моделей исследуемой системы. Например, из квантово-механических расчетов берутся коэффициенты для построения для межатомных потенциалов.

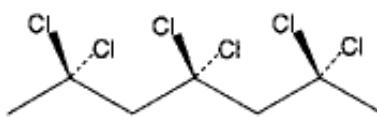
Для моделирования высокомолекулярных полимеров существенное значение имеет так называемый coarse-graining метод – объединение нескольких маленьких частиц (например, групп атомов) в один большой блок (супер-атом). Для этого блока вычисляются силы, действующие на него, и составляются новые уравнения движения [39,53–56].

Для расчета многих свойств полимеров нельзя обойтись без многоуровневых моделей, так как эти свойства напрямую зависят от взаимного расположения атомов между собой (Рисунок 14) [54].

Химические детали

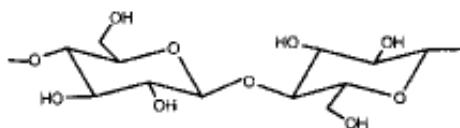


**аморфный
полиизобутилен**
($T_g=200$ K, $T_m=320$ K)

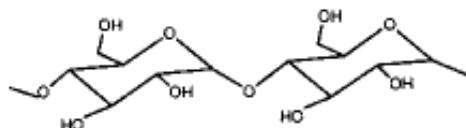


**полукристаллический
поливинилхлорид**
($T_g=255$ K, $T_m=470$ K)

Стереохимия

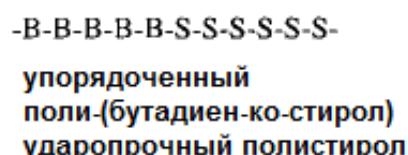
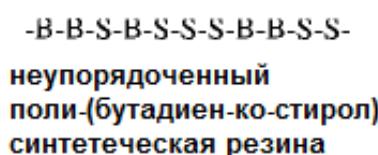


**кристаллическая
нерасторимая в воде
целлюлоза**



**растворимая в воде
амилоза**

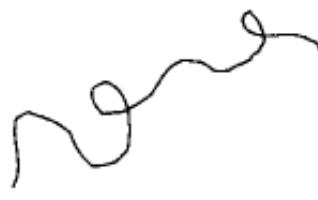
Последовательность



Топология



**полиэтилен низкой плотности
пластиковые пакеты**



**полиэтилен высокой плотности
бронежилеты**

Рисунок 14 - Структурные различия на многих уровнях влияют на свойства полимеров

Атомистическая модель полимера содержит все атомы, которые присутствуют в реальном полимере. Их взаимодействия моделируются как

можно более реалистично. В противоположность этому, в coarse-grained модели полимер состоит из супер-атомов, которые представляют собой группы атомов, мономеры или их части, или даже несколько мономеров. Взаимодействия определены только между этими супер-атомами. Обычно порядка 10 реальных атомов объединяются в один супер-атом. Для одного и того же полимера можно составить разные coarse-grained модели в зависимости от того, сколько реальных атомов, объединяются в один супер-атом (рисунок 15 и рисунок 16).

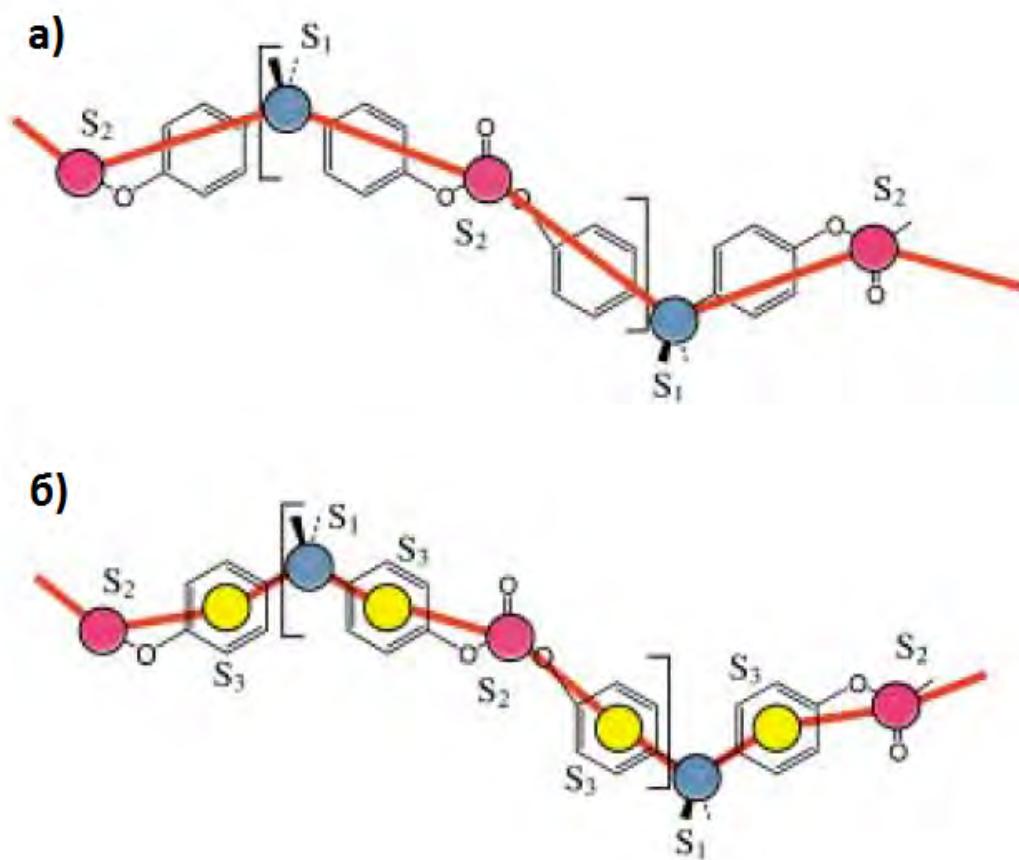


Рисунок 15 - Две coarse-grained модели бисфенола-А поликарбоната [18]: а) модель 2:1, б) модель 4:1

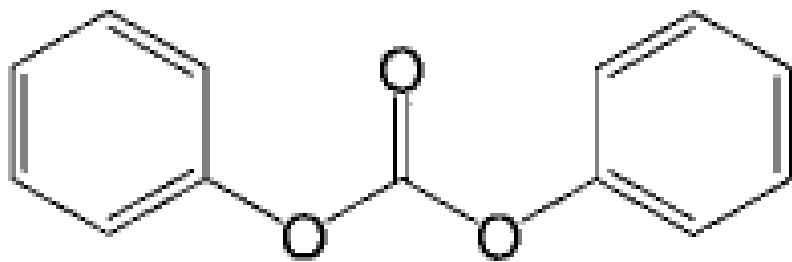


Рисунок 16 - Структура дифенил карбоната

При создании coarse-grained моделей нужно следить за тем, чтобы из-за огрубления (при создании супер-атома из большого числа атомов) модели не потерялись физические свойства вещества. Для дифенил карбоната (рисунок 16) показано, как трехузельная, двухузельная и одноузельная coarse-grained модели воспроизводят радиальную функцию распределения $g(r)$ центров масс (рисунок 17).

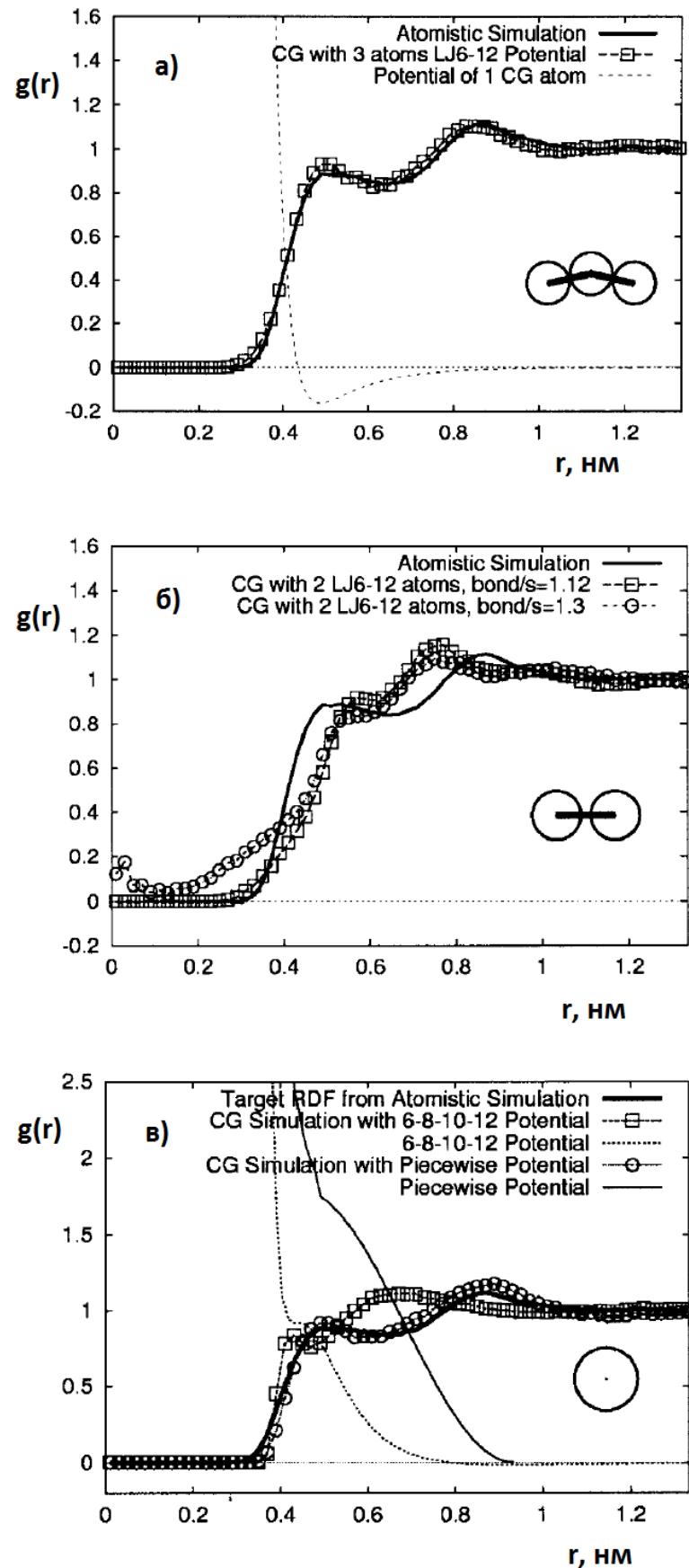


Рисунок 17 - Coarse-grained модели дифенил карбоната. а - трехузловая, б - двухузловая, с - две одноузловые модели [54]

Модель из трех супер-атомов в структурной единице DPC качественно и количественно воспроизводит $g(r)$. Модель из двух супер-атомов только качественно воспроизводит $g(r)$. Модель, где структурная единица DPC сама является супер-атомом с потенциалом Леннарда-Джонса, даже качественно не может воспроизвести $g(r)$. Для согласия с ФРР исходного вещества приходится вводить частичные потенциалы, которые могут быть не обладать ясной физической интерпретацией (рисунок 17).

Существуют также решеточные coarse-grained модели, где группы атомов, помещаются в некоторые узлы кристаллической решетки (соседние супер-атомы в соседние узлы). При этом расстояния и углы между супер-атомами могут меняться дискретным образом, при этом различные полимерные цепочки не должны пересекаться между собой.

Например, для полиэтилена существует ГЦК решеточная coarse-grained модель, где в узел решетки помещаются 4 CH_2 группы. При этом среднее квадратичное смещение центров масс и центров цепочек $\text{C}_{101}\text{H}_{204}$, рассчитанное в решеточной модели и при атомистическом моделировании (молекулярная динамика) можно сравнивать друг с другом (рисунок 18).

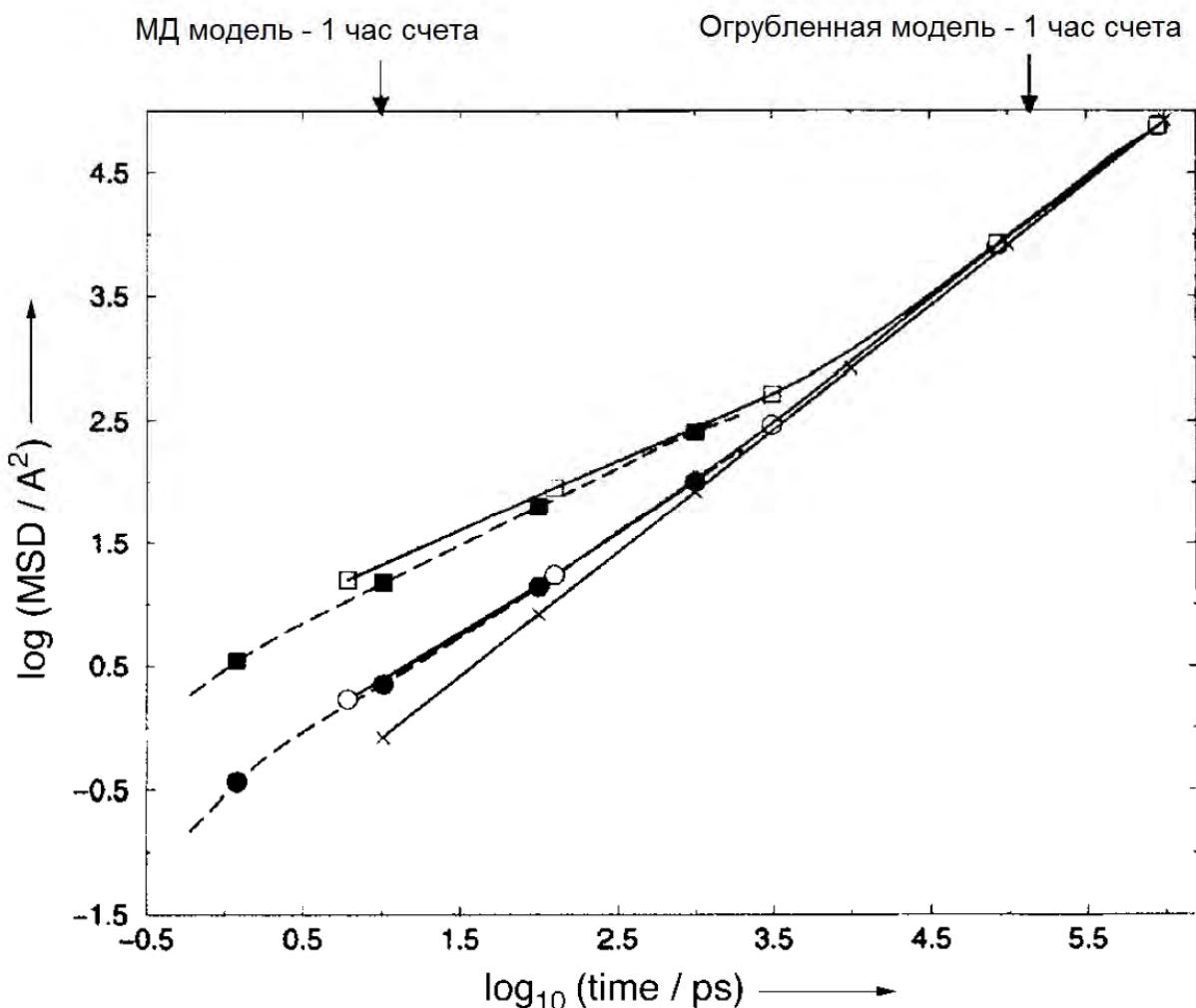


Рисунок 18 - Зависимость среднего квадратичного смещения (кружки - центров цепочек, квадраты - центров масс молекул) от времени [54]. Закрашенные точки для coarse-grained расчета, пустые для МД расчета

Хотя в МД расчетах не удалось достигнуть режима нормальной диффузии, в субдиффузионной области результаты обоих расчетов совпадают. Более того, вычисленный коэффициент диффузии в решеточной модели согласуется с экспериментальным значением. Этот пример показывает, что coarse-grained модели могут воспроизводить экспериментальные данные и могут использоваться для предсказания свойств вещества.

Таким образом, для атомистического моделирования полиэтиленовой матрицы в композитных материалах целесообразнее использовать потенциал DREIDING из-за его универсальности, так как его можно применять и для

моделирования углеродных нанотрубок и металлических включений. А в качестве coarse-grained модели выбрать ГЦК решеточную coarse-grained модель, так как она дает хорошее согласие с экспериментальными данными.

5.2 Модели углеродных включений

Углерод является ключевым материал включений в нанокомпозитах. Поэтому потенциалы межатомного взаимодействия для углерода – важнейшая часть моделей нанокомпозитов. В то же время сложный характер межатомного взаимодействия в углероде существенно усложняет выбор подходящей модели. В данном разделе приведен обзор самых современных существующих на сегодняшний день вариантов.

5.2.1 Модель Abell–Tersoff–Brenner

История развития молекулярно-динамических потенциалов, служащих для описания поведения углерода, началась в конце 80х годов прошлого века. В работе [57] Терсоф представил эмпирический потенциал, основанный на концепции, выдвинутой ранее Абелем. Суть данного подхода заключается в том, что взаимодействие между атомами, образующими ковалентную связь, представлены в виде суммы парных потенциалов, описывающих притяжение V^{ATT} и отталкивание V^{REP} :

$$E_{TERSOFF} = V_i^{REP}(r_{ij}) \cdot V_j^{ATT}(r_{ij}) \quad (15)$$

Слагаемые V_{ij}^{REP} и V_{ij}^{ATT} имеют вид потенциала Морзе:

$$V_{ij}^{REP}(r_{ij}) = A \exp(-\lambda_1 r_{ij}), \quad (16)$$

$$V_{ij}^{ATT}(r_{ij}) = B_{ij} \exp(-\lambda_2 r_{ij}). \quad (17)$$

Параметры A , λ_1 и λ_2 являются регулируемыми параметрами. Их значения для каждого из описываемых типов атомов задается в соответствии с расчетными или экспериментальными данными. Так, например, параметризация потенциала AIREBO, который будет описан ниже, велась с использованием широкого спектра данных о геометрии простейших углеводородов.

Ключевым элементом модели АТВ является весовой множитель B_{ij} , зависящий от локального окружения атомов i и j . Он в неявном виде описывает кратность связей:

$$B_{ij} = B_0 \exp\left(\frac{z_{ij}}{b}\right), \quad (18)$$

где $z_{ij} = \sum_{k \neq i,j} \left[\frac{w(r_{ik})}{w(r_{ij})} \right]^n * [c + \exp(-d \cos \Theta_{ijk})]^{-1}$ - величина, характеризующая количество связей, образованных атомами i и j с атомами из их ближайшего окружения. Коэффициент n Первый множитель – отношение сил связей ij и ik . Второй множитель учитывает влияние геометрии молекулы за счет введения величины угла Θ_{ijk} между связями ij и ik . Таким образом, в рамках модели, энергия ковалентной связи экспоненциально убывает с увеличением числа соседей. Скорость ослабления контролируется величиной b . Стоит отметить, что в общем случае $V_{ij} \neq V_{ji}$. Т.е. энергия связи ij не делится в равном отношении между атомами i и j .

Степень гибридизации конкретного атома при таком подходе не фиксирована начальными условиями и может изменяться в процессе расчета. Таким образом, в рамках модели, геометрия исследуемой системы определяется координационными числами входящих в нее атомов, что

позволяет учесть изменение геометрических параметров молекул при разрыве и образовании связей.

Изначально разработанный для кремния [58], потенциал был расширен также для описания углерода [57].

Рассмотренная схема прекрасно справляется с описанием одинарных, двойных и тройных углеродных связей, однако не воспроизводит эффектов, связанных с наличием сопряженных связей, характерных для углеводородов. Данный недостаток был устранен в 1990 Бреннером [59], путем введения соответствующих зависимостей в множитель B_{ij} .

Название описанного в [59] потенциала REBO (REactive Bond-Order) отражает его основные возможности: описание химических реакций (reactive) и учет изменения кратности ковалентных связей (bond-order). REBO нашел широкое применение в молекулярно-динамических расчетах свойств широкого спектра углеродных и углеводородных систем, включая алмаз, графит, фуллерены и углеродные нанотрубки.

Тем не менее, REBO обладал и рядом недостатков. Радиус действия межатомного взаимодействия не превышал $r = 2 \text{ \AA}$. При длине C-C связи около 1.5 \AA , в сферу взаимодействия конкретного атома попадали только ближайшие соседи. Короткий радиус действия не создавал серьезных проблем при описании сплошных изотропных сред, как, например, алмаз, однако не позволял с хорошей точностью моделировать системы с существенным вкладом дальнодействующего межмолекулярного взаимодействия. Это касается в первую очередь высокомолекулярных соединений и пиролитического графита. В случае последнего, REBO предсказывал плотность, на 30-40% превосходящую экспериментальные данные, поскольку расстояния между слоями, равные в среднем 3.3 \AA , превышают r .

Еще одним недостатком REBO являлось отсутствие учета четырехатомных (т.н. торсионных) взаимодействий, которое позволяло бы более полно контролировать структуру описываемых молекул. Из-за этого в ряде систем могли наблюдаться нехарактерные с физической точки зрения

эффекты, связанные с вращением вокруг С-С связей (рисунок 19). Учет распределения торсионных углов достаточно критичен в случае описания структуры углеводородов, а согласно [60] также и жидкой фазы углерода.

С момента первой публикации, касающейся REBO [59], различными авторами был представлен ряд его расширений. Остановимся на двух наиболее распространенных семействах углеродных потенциалов, возникших на основе REBO: AIREBO и LCBOP.

5.2.2 Потенциал AIREBO

В работе [61] была сделана попытка создать эмпирический реакционный потенциал с радиусом сферы межатомного взаимодействия до 10 Å, максимально сохраняя при этом оригинальную структуру REBO для короткодействующих взаимодействий:

$$E_{\text{AIREBO}} = E_{\text{REBO}} + E_{\text{LJ}} + E_{\text{TORS}} \quad (19)$$

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

$$E_{\text{TORS}}(\omega_{ijkl}) = \sum a(r_{ij}, r_{jk}, r_{kl}) V^{\text{tors}}(\omega) \quad (20)$$

Торсионное слагаемое

Здесь $V^{\text{tors}}(\omega) = \epsilon \left[\frac{256}{405} \cos^10 \frac{\omega}{2} - \frac{1}{10} \right]$ задаёт энергетические барьеры, препятствующие свободному вращению вокруг С-С связей (рисунок 19). Суммирование производится по всем четырёхгранным углам ω_{ijkl} , примыкающим к связи ij . Зависимость торсионной составляющей потенциала

от четырехгранных углов для связи между двумя sp^3 -гибридизованными атомами представлена на рисунке Рисунок 20.

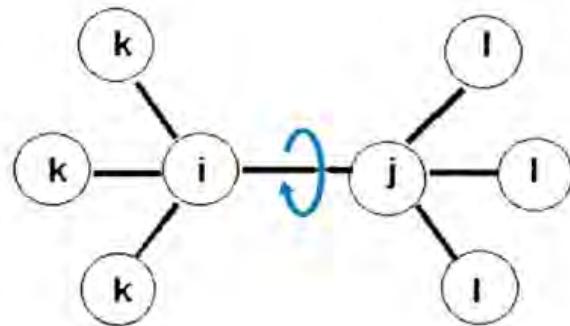


Рисунок 19 - Изменение торсионного угла ω_{ijkl} при вращении вокруг С-С связи. Нумерация атомов соответствует используемой в тексте

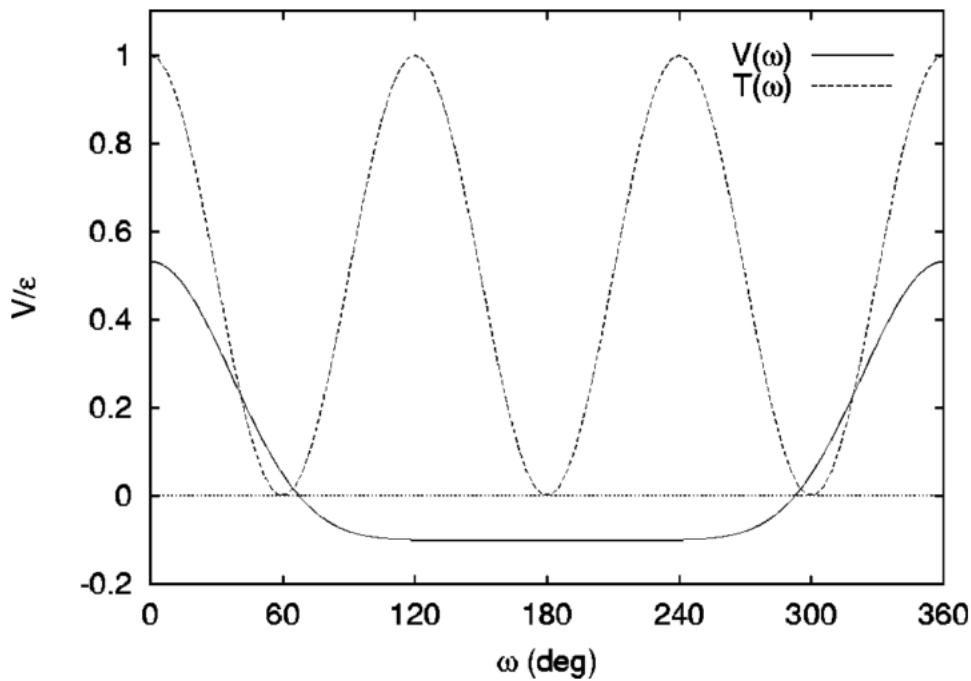


Рисунок 20 - Зависимость торсионной составляющей потенциала от четырехгранных углов для связи между двумя sp^3 -гибридизованными атомами углерода

Данная модификация REBO, устранившая основные его недостатки, описанные выше, нашла широкое применение в работах по моделированию углеводородов и различных углеродных структур. На Рисунок 21 представлено сравнение с экспериментальными данными парных корреляционных функций, рассчитанных с помощью REBO и AIREBO для жидкого метана, демонстрирующее хорошее согласие последнего с экспериментом.

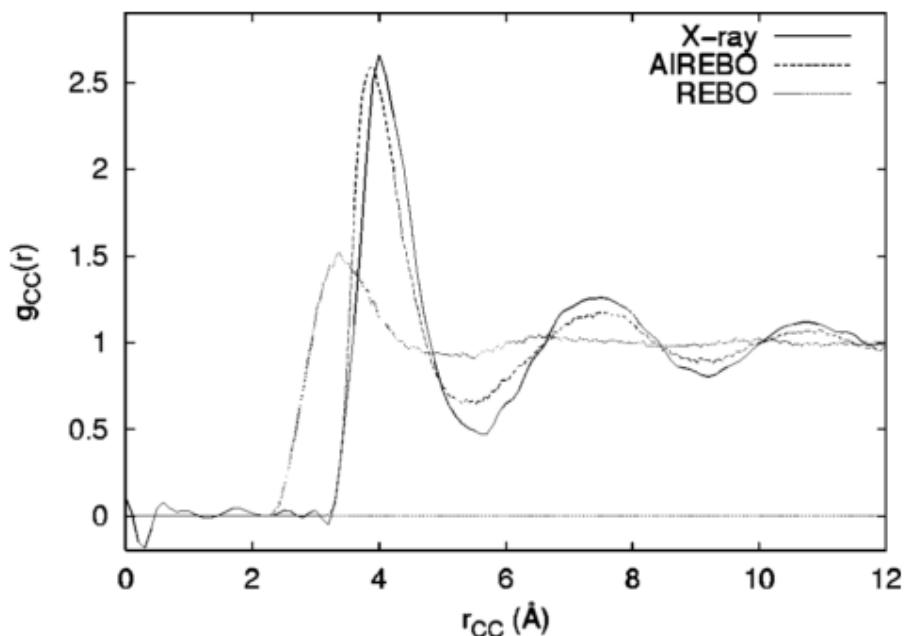


Рисунок 21 - Парная корреляционная функция для атомов углерода в жидком метане [61]

К настоящему времени существует несколько модификаций потенциала AIREBO: AIREBO II и AIREBO III. Однако, перечень работ, выполненных с их использованием пока невелик (во многом в силу отсутствия реализации в основных программных пакетах для МД-расчетов) и судить об их возможностях достаточно трудно.

5.2.3 Потенциал LCBOP

Несколько годами позже Лос и Фасолино представили другой вариант углеродного потенциала, также основанного на концепциях Терсофа и Бреннера, получившего название LCBOP [62]. Семейство LCBOP на данный момент включает в себя LCBOP1 [62], LCBOP1+ [63] и LCBOPII [64]. Энергия межатомного взаимодействия в случае последнего из них имеет вид:

$$E_b = \frac{1}{2} \sum_{ij}^N \left(S^{down} V_{ij}^{SR} + S^{up} V_{ij}^{LR} + \frac{1}{Z_i} S^{up} V_{ij}^{MR} \right), \quad (21)$$

где $V_{ij}^{SR} = V_{REP}^{SR}(r_{ij}) - \epsilon$ $V_{ATT}^{SR}(r_{ij})$ - короткодействующее взаимодействие, представленное в форме, аналогичной модели Терсоффа,

V_{ij}^{LR} - компонента, отвечающая за дальнодействующее взаимодействие, V_{ij}^{MR} - слагаемое, отвечающее за плавный переход между короткодействующей и дальнодействующей компонентами и являющееся одной из отличительных черт LCBOPII.

Подобно REBO, LCBOP способен описывать кратность связей и их эффект сопряжения. В последней модификации LCBOPII, также как и в AIREBO, учтены четырехатомные торсионные взаимодействия.

Параметризация LCBOP основана на экспериментальных данных и данных DFT расчетов. По своим возможностям LCBOP достаточно близок к AIREBO, за исключением того, что его возможности ограничены описанием исключительно углеродных систем.

5.2.4 Семейство потенциалов ReaxFF

Другим широко распространенным эмпирическим реакционным потенциалом является ReaxFF [65,66]. Изначально разработанный для углеводородов, он, со временем, был адаптирован для более широкого класса органических соединений и даже металлов [67].

Потенциальная энергия представлена в более сложном, нежели в случае потенциалов семейства Tersoff, виде:

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{rep}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{vDW}} + E_{\text{vdWvW}} + E_{\text{Coulomb}}$$

Помимо члена, отвечающего за дальнодействие E_{vdWvW} , ReaxFF учитывает также и кулоновские силы E_{Coulomb} между заряженными атомами и полярными молекулами.

ReaxFF, как и REBO, учитывает сопряжение связей E_{conj} и четырёхатомные торсионные взаимодействия E_{tors} . Члены контролируют распределение координационных чисел атомов.

ReaxFF представляет собой модель, обладающую всеми основными функциональными возможностями современных эмпирических реакционных потенциалов.

Однако его серьезный недостаток связан с высокими по сравнению с аналогами требованиями к вычислительной мощности. Построенный исходя из наиболее общих принципов и охватывающий весь спектр межатомных взаимодействий от ковалентных связей до кулоновских и ван-дер-ваальсовых сил, он отличается повышенной алгоритмической сложностью.

5.3 Создание начальных структур

Наряду с определением моделей межатомного и межчастичного взаимодействия для многоуровневого моделирования композитного материала необходимо разработать методы генерации начальной структуры на атомистическом уровне.

5.3.1 Полимерная цепь

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 существенных времен расчета. Характерное время переориентации отдельной составляет $t \sim 10^{-11}$ с [68]. Таким образом, время для релаксации цепи, содержащей N звеньев, согласно модели Рауза [69] 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 (ссылки) 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, насчитывающая 300 звеньев. После релаксации в течение 1 нс был проведен анализ полученной равновесной структуры (рисунок 23). Полученные таким образом для AIREBO параметры (согласующиеся с экспериментальными и расчетными данными

[51]) были использованы для последующей генерации полиэтиленовых структур, близких к равновесным.

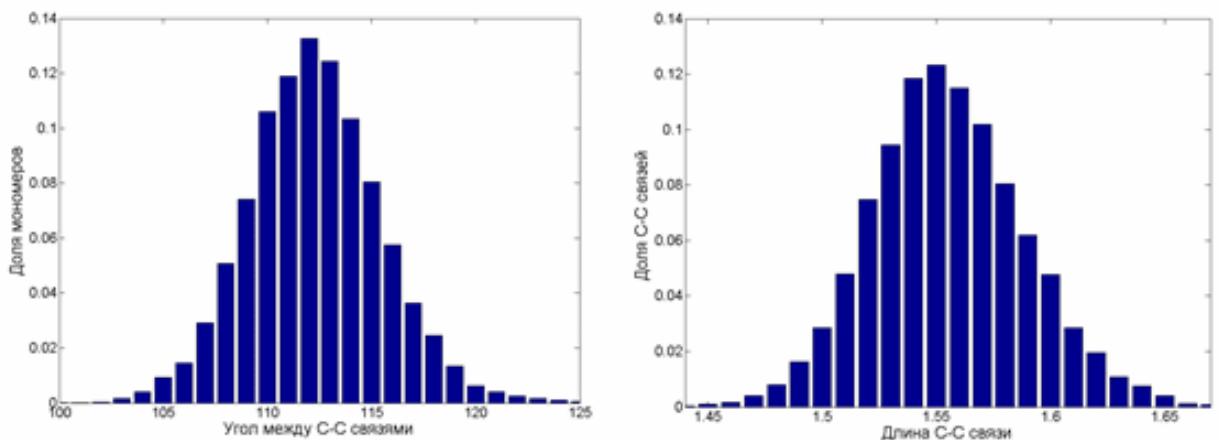


Рисунок 22 - Геометрические параметры полиэтилена при $T = 300$ К

Средняя длина связи составляет $L = 1.56 \pm 0.07$ Å, а угол между С-С связями (рисунок Рисунок 22) 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 Рисунок 23. На следующем шаге этот присоединенный мономер становится новым активным центром роста макромолекулы и процесс повторяется.

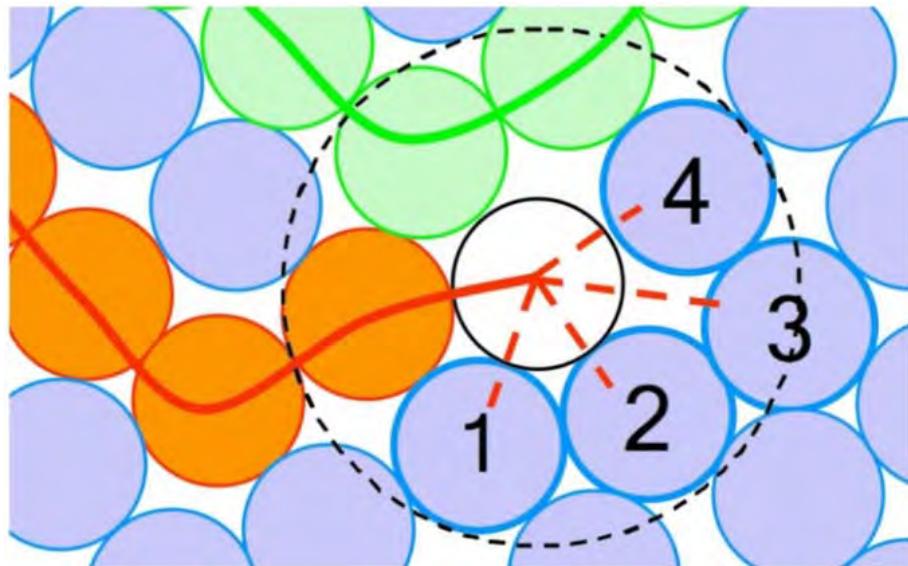


Рисунок 23 - Схема роста цепи. Оранжевые сферы - формирующийся полимер. Белая сфера - активный центр. Фиолетовые сферы - множество гипотетических вариантов продолжения цепи

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

Данный метод позволяет, оперируя базовыми знаниями о геометрии молекулы, получать в заданном объеме фиксированное число полимеров определенной длины. На рисунке 25 представлена структура, состоящая из трех цепей (суммарная длина 3000 мономеров), образующих запутанную третичную структуру.

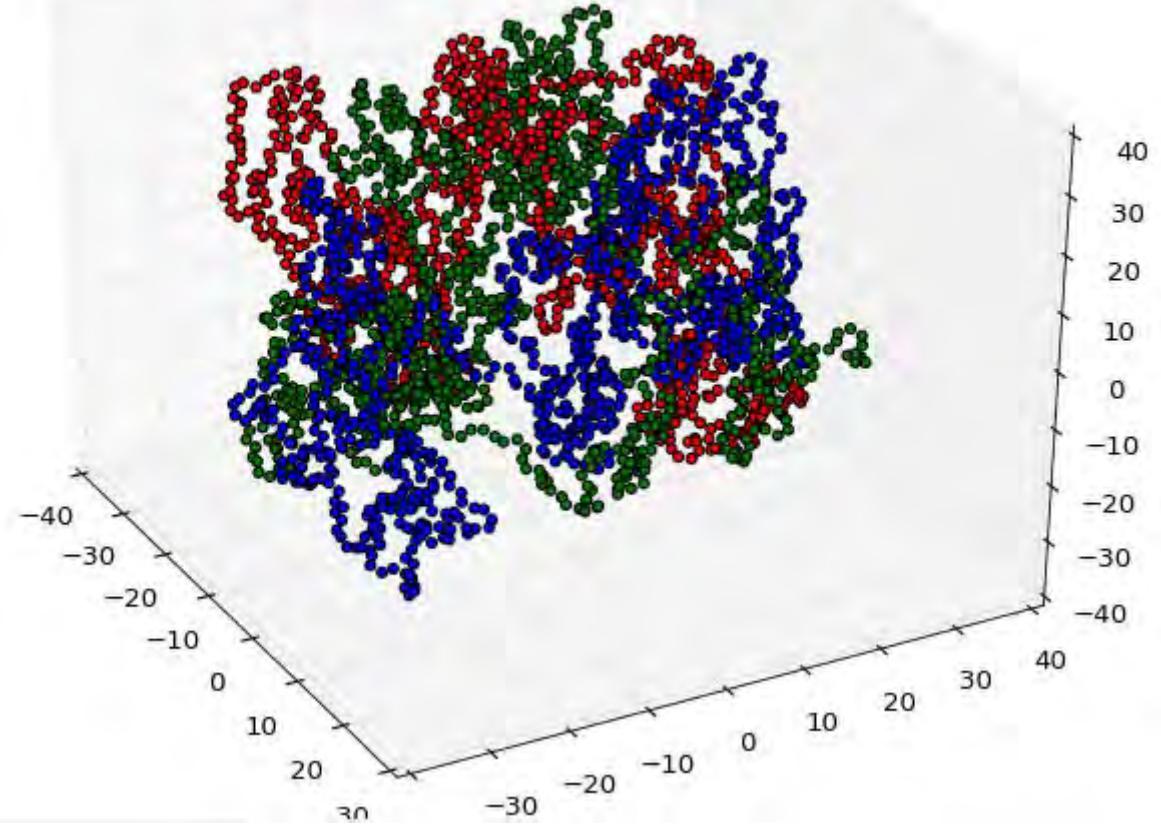


Рисунок 24 - Три молекулы полиэтилена, обозначенные соответственно красным, синим и зеленым. Каждая цепь состоит из 1000 мономеров

Для последующей релаксации и достижения необходимой плотности полиэтилена, производится МД-расчет (рисунок 25). В качестве межатомного потенциала используется описанный выше углеводородный потенциал AIREBO.

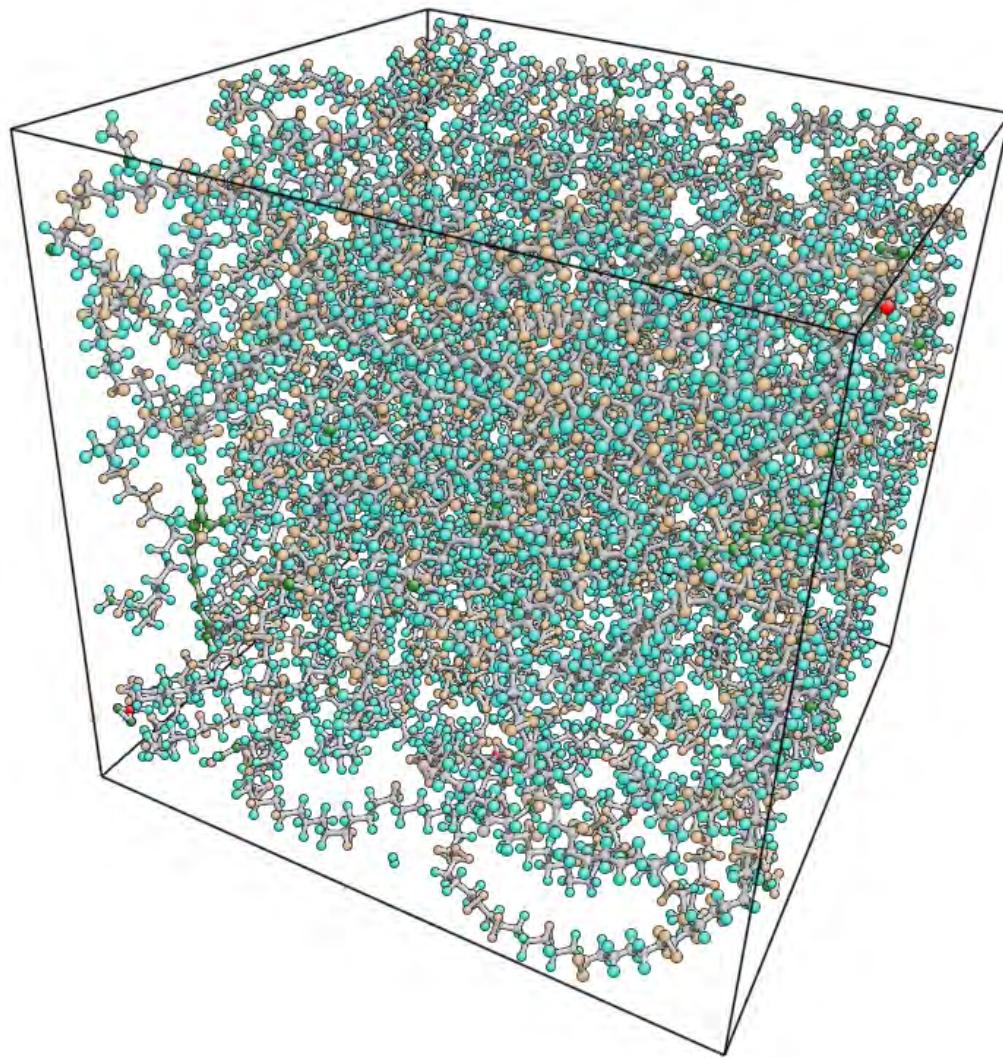


Рисунок 25 - Полимеры в ходе МД-расчета при $T = 300$ К в ячейке с периодическими граничными условиями

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).

5.3.2 Углеродные нанотрубки

Генерация углеродных нанотрубок (в том числе и многослойных), которые также являются необходимым элементом в расчетах связанных с тематикой нанокомпозитов, является несколько более простой задачей в силу

большой детерминированности их структуры (рисунки 27Рисунок 27). 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).

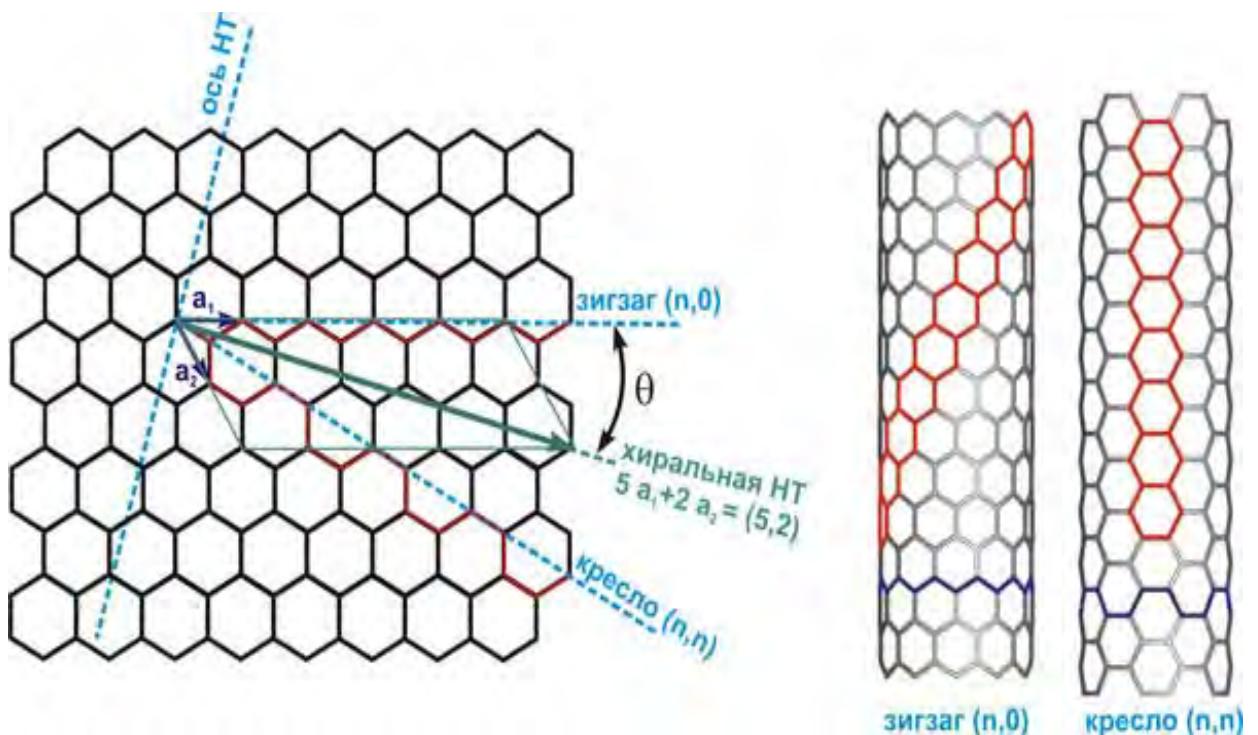


Рисунок 26 - Различные типы УНТ в зависимости от способа сворачивания графенового листа

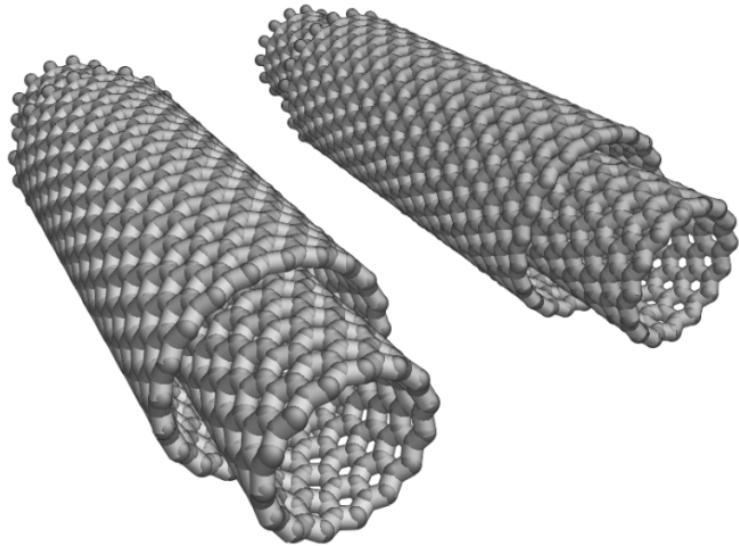


Рисунок 27 - Две двуслойные УНТ типа "зигзаг" (снимок в ходе МД-расчета)

5.3.3 Модели для изучения трибологических характеристик

Важное значение имеют вопросы адгезии между полиэтиленом и углеродными наполнителями. Поверхность углеродных нитей, пронизывающих нанокомпозит, обладает сложной и достаточно разнообразной структурой. В среднем степень гибридизации атомов углерода на поверхности нити может различаться между разными ее участками. Для определения влияния фактора строения поверхности углеродной нити на степень ее взаимодействия с полиэтиленом подготовлены расчеты с различными типами углеродных поверхностей. Их базовые варианты представлены на рисунках 29 и 30.

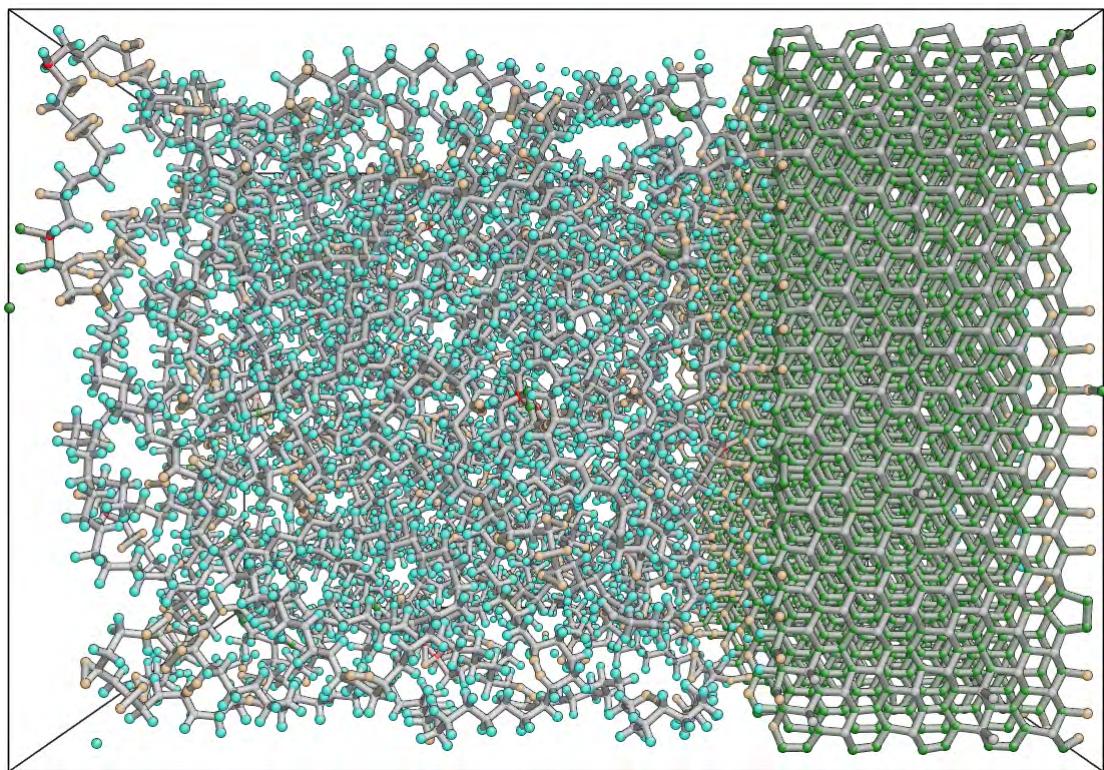


Рисунок 28 - Взаимодействие молекулы полиэтилена (слева) с углеродной поверхностью, богатой атомами углерода с ненасыщенными связями

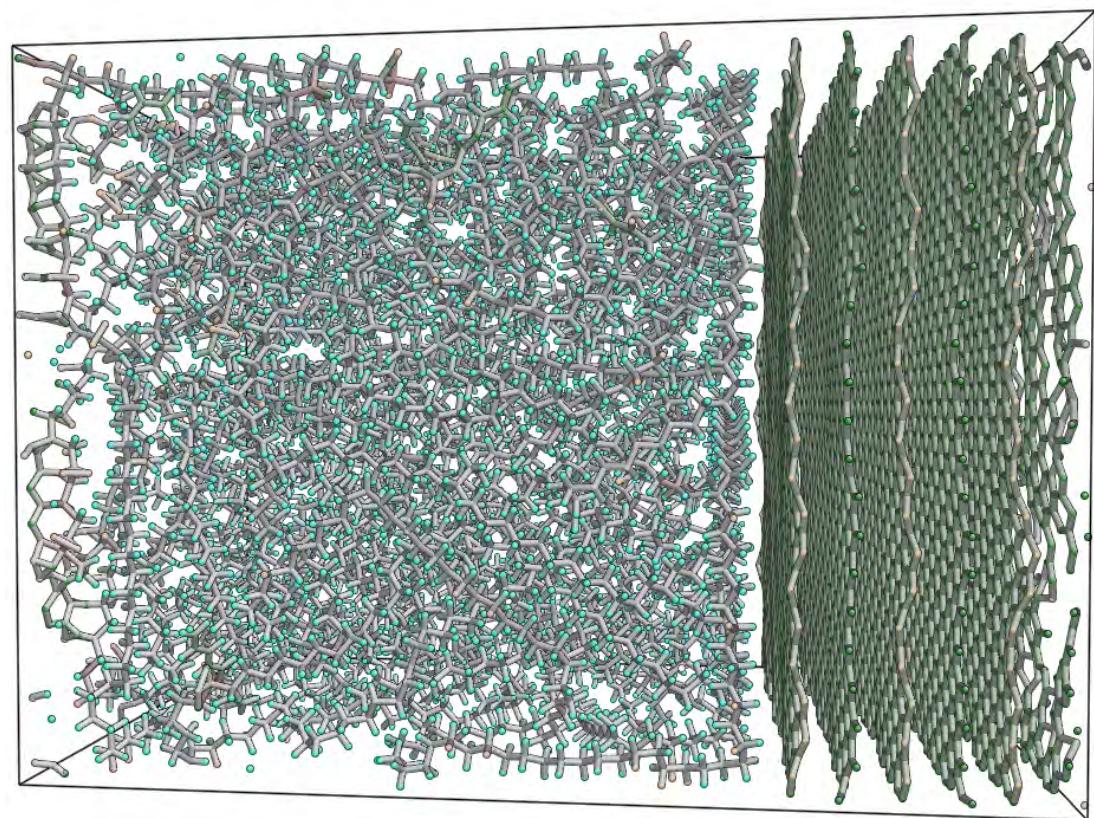


Рисунок 29 - Взаимодействие молекулы полиэтилена (слева) с "гладкой" углеродной поверхностью графита

5.4 Выводы по разделу

Разработка математической и имитационной модели полимерного нанокомпозита основана на детальном анализе свойств полимерной матрицы и моделей, которые могут их воспроизводить. Описаны два типа силовых полей (потенциалов) DREIDING и AIREBO. Первое из них является универсальным и может быть использовано для различных полимерных матриц, а второе является специфическим для углеводородов и хорошо подходит для описания полиэтиленовой матрицы. Сформулированы свойства, которые должны приниматься во внимание при разработке многомасштабной модели полимерной матрицы (структура полимера, диффузионные характеристики).

Проведен обзор потенциалов межатомного взаимодействия для описания углеродных включений. Наиболее оптимальной для моделирования углеродных структур является модель AIREBO, ее дополнительным преимуществом является простота описания перекрестного взаимодействия «углеродная структура - полиэтилен».

Разработаны методы генерации начальных структур: 1. Метод генерации произвольного числа полимерных цепей и их укладки в объем, содержащий включения. 2. Метод генерации нанотрубок произвольной хиральности, включая многостенные. 3. Метод генерации двухкомпонентной системы «полиэтилен - углерод» для моделирования трибологических и адгезионных характеристик.

6 Разработка алгоритмов проведения масштабируемых вычислений в задачах деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения (короткие волокна, многостенные нанотрубки или пластиинчатые включения)

6.1 Распараллеливание атомистических моделей

Продолжающееся непрерывное развитие теоретических и вычислительных методов молекулярного моделирования на протяжении последних десятилетий обеспечивает основу средств анализа и прогноза для физики конденсированного состояния, материаловедения, химии, молекулярной биологии и нанотехнологий. Механические свойства материалов определяются откликом многоатомной систем на изменение внешних условий. Вообще говоря, для теоретического описания данного отклика не может быть достаточно методов сплошной среды, а нужен выход на атомистический уровень описания. В настоящее время модели классической и квантовой молекулярной динамики (МД) находят все более и более широкую область применения. В случае классической МД существующее на сегодняшний день программное обеспечение и суперкомпьютеры дают возможность исследовать системы с пространственными размерами до нескольких микрометров [70] или на временах до десятков микросекунд [71]. В случае квантовой молекулярной динамики на настоящее время (при использовании суперкомпьютеров с повышенной связностью узлов, например, серии IBM BlueGene) доступны системы до тысяч атомов и времена до десятков пикосекунд [72].

Перспективность параллелизации классических МД расчетов была отмечена уже давно [73]. В настоящее время основной стратегией параллелизации МД кодов является передача сообщений (message passing) стратегия для систем с распределенной памятью в связи с тем, что именно такие системы дают возможность масштабирования на десятки тысяч и более процессоров или вычислительных ядер. Существует три основных подхода к

распараллеливанию МД кода в рамках передачи сообщений. Простейшим способом является *репликация данных*, в этом случае данные обо всех N атомах хранятся на каждом из P процессоров. Другой подход известен как *декомпозиция по силам*, в этом случае каждый процессор рассчитывает часть полной силовой матрицы системы. Два указанных метода не являются оптимальными для больших МД моделей из-за большого объема необходимых межпроцессорных обменов на каждом шаге интегрирования. Третий метод – *декомпозиция по пространству* – является оптимальным для больших значений N/P [74]. Идея пространственной декомпозиции является естественной для МД моделей с короткодействующими потенциалами. В этом случае каждый атом в модели имеет сферу взаимодействия конечного радиуса, которая обычно включает от десятков до сотен ближайших соседей. Локальность межатомного взаимодействия приводит к хорошей масштабируемости на большое число вычислительных ядер (процессоров), поскольку объем необходимой передачи данных между процессами зависит от отношения поверхности к объему пространственных подобластей, приписанных каждому из параллельных процессов. Для систем с заряженными частицами существуют методы решения электростатических задач, которые незначительно снижают хорошую параллельную эффективность пространственной декомпозиции. Методы частица-сетка считаются лучшими для этих целей [75].

6.2 Перспективы развития аппаратного обеспечения

При развитии вычислительных методов и программного обеспечения для задач должны приниматься во внимание тенденции развития аппаратного обеспечения.

В 1990-е годы обсуждение развития суперкомпьютерных технологий велось в терминах выбора между двумя типами систем. SMP (Symmetric Multiprocessing) - архитектура многопроцессорных компьютеров, в которой два или более одинаковых процессоров подключаются к общей памяти и, следовательно, имеют доступ к общим данным. Альтернативой была массивно-

параллельная архитектура МРР (Massive Parallel Processing) - класс архитектур параллельных вычислительных систем, которые состоят из отдельных узлов, память которых физически разделена, и поэтому в процессе решения задачи необходим обмен данными между узлами.

В результате развития обе технологии перестали конкурировать и заняли каждая свое место в архитектуре современных суперкомпьютеров.

Технологические возможности наращивания производительности SMP-систем ограничены проблемой доступа к общей памяти. Однако развитие подобных устройств – современных многоядерных процессоров и графических процессоров (GPU) - проходит достаточно интенсивно. Ранее речь шла о десятках ядер, работающих с общими данными. Сегодня (с появлением GPU) речь идет уже о тысячах. В результате подобная многоядерная комбинация процессора и специального ускорителя образуют высокопроизводительный вычислительный элемент.

Дальнейший путь наращивания производительности – а сегодня это «путь к экзафлопсу» - лежит на следующем масштабном уровне объединения сотен тысяч отдельных вычислительных элементов (=узлов) в системы, содержащие миллионы вычислительных ядер.

6.3 Программное обеспечение для реализации задач проекта

Цель проекта - создание методики проведения на суперкомпьютерах сверхмасштабируемых вычислений в задаче многоуровневого моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов. Для достижения этой целей необходимо ориентировать на наиболее современное и перспективное аппаратное обеспечение. Подобными системами в данный момент являются кластеры однотипных вычислительных элементов (пример из списка Топ500 - суперкомпьютеры BlueGene) и гибридные кластеры, совмещающие процессорные технологии стандарта x86 и технологии использовании графических карт (пример из списка Топ500 – суперкомпьютеры Cray XK).

Технологии MPI и CUDA являются основными стандартами создания программного обеспечения для таких систем. Стандарт OpenMP в настоящее время может рассматриваться как подмножество указанных двух технологий и имеет ограниченное самостоятельное значение.

В данном проекте для создания многоуровневой методики моделирования нанокомпозитного материала используется программный продукт LAMMPS (GPL лицензия, открытый код). LAMMPS является языком высокого уровня для описания молекулярных и мезоскопических моделей, имеет модульную легко расширяемую структуру и поддерживает суперкомпьютерные технологии MPI и CUDA. Для работы с данными используется язык Python (генерация начальных структур, перенос данных между масштабными уровнями, обработка данных). Принципиальная схема разрабатываемой методики представлена на рисунке 31.

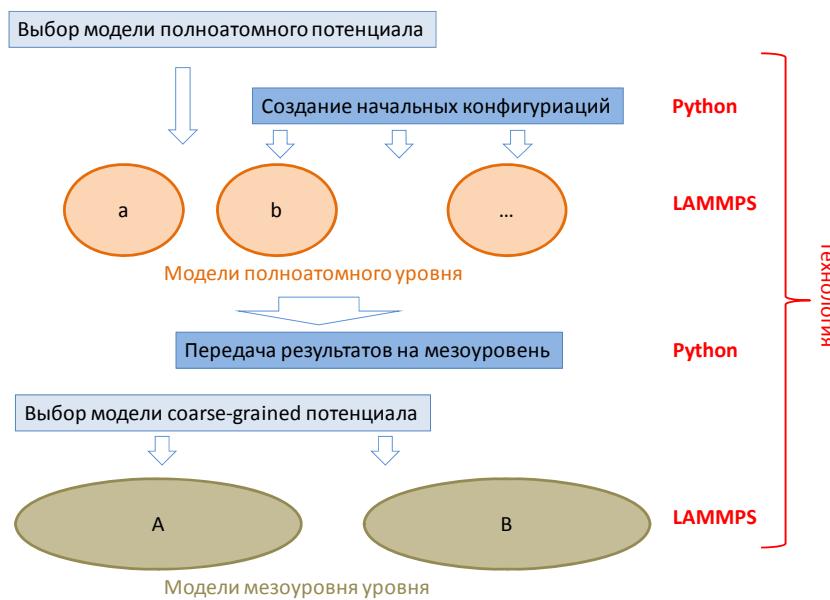


Рисунок 30 - Принципиальная схема методики проведения на суперкомпьютерах сверхмасштабируемых вычислений в задаче многоуровневого моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов

Проведенные тесты масштабируемости атомистических моделей созданных по технологии LAMMPS показывают отличную параллельную эффективность в случае использования MPI-параллелизма. Применение

гибридных технологий на основе CUDA дает значительный дополнительный выигрыш в производительности (Рисунок 31)

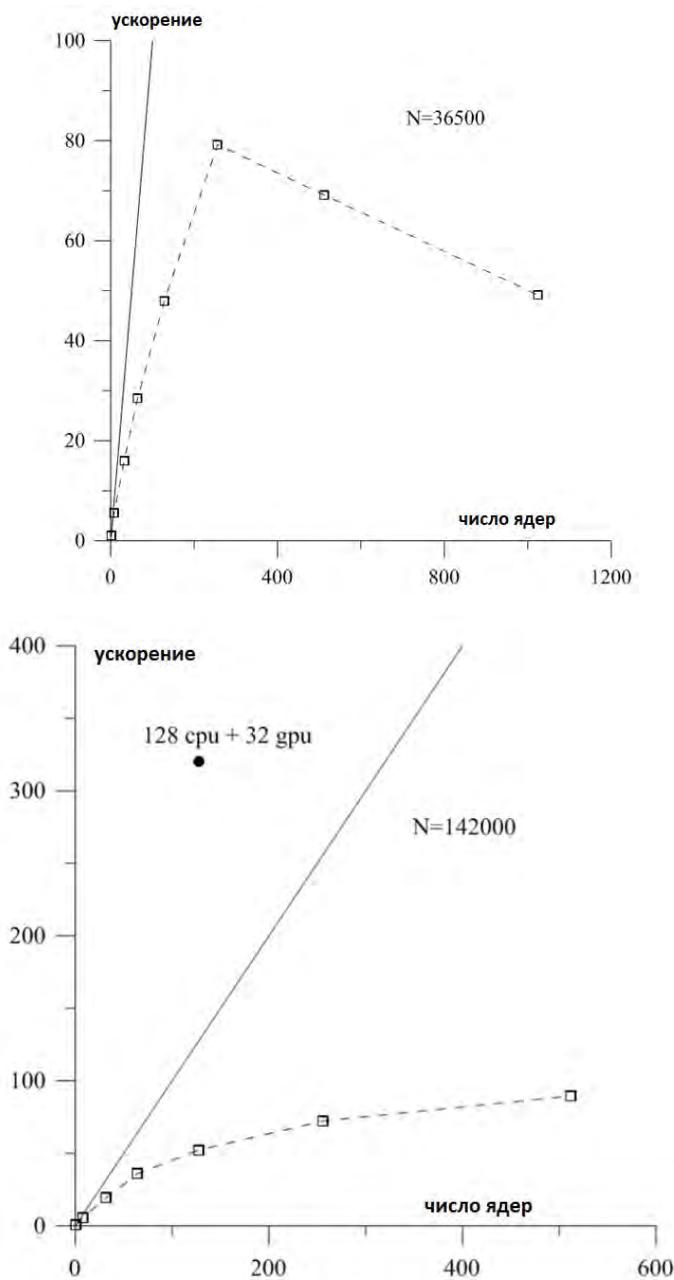


Рисунок 31 - Зависимость ускорения МД расчета от числа процессоров для системы 36500 атомов и 142000 атомов. Черной точкой показано время расчетов аналогичного числа шагов на системе CPU+GPU

6.4 Выводы по разделу

В результате выполнения исследований по разработке алгоритмов проведения масштабируемых вычислений в задачах деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения (короткие волокна, многостенные нанотрубки или пластинчатые включения) рассмотрены варианты реализации распараллеливания в решении задач молекулярной динамики, рассмотрены перспективы развития аппаратного обеспечения, показано, что дальнейший путь наращивания производительности лежит на следующем масштабном уровне объединения сотен тысяч отдельных вычислительных элементов в системы, содержащие миллионы вычислительных ядер. Проведенные тесты масштабируемости атомистических моделей созданных по технологии LAMMPS показывают отличную параллельную эффективность в случае использования MPI-параллелизма. Показано, что применение гибридных технологий на основе CUDA дает значительный дополнительный выигрыш в производительности

7 Разработка программы и методики экспериментальных исследований (ПМЭИ)

Программа и методики экспериментальных исследований (ПМЭИ), в соответствии с пп. 5.1.9 и 5.1.10 ТЗ ГК, должна обеспечить соответствие результатов теоретических решений моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения (короткие волокна, многостенные трубы или пластинчатые включения) требованиям ТЗ, в том числе, при проведении экспериментальных исследований по п. 2.3 КП ГК должно быть продемонстрировано:

- а) возможность проведения многоуровневых вычислений, объединяющих молекулярный и мезоуровни;
- б) возможность определения зависимостей прочности и предела текучести от состава и структуры полимерных нанокомпозитов содержащих ассиметричные включения;
- в) возможность определения уровня напряжений и сопротивления нагрузке в процессе деформирования полимерных нанокомпозитов содержащих ассиметричные включения;
- г) возможность моделирования процессов деформации, текстурирования, эволюции микроструктуры под действием напряжений в нанокомпозиционных материалах содержащих в качестве упрочняющих элементов волокна, нанотрубки, дискретные частицы различной формы.

Кроме того, согласно п. 5.1.18 ТЗ ГК, ПЭМИ должен быть основой для экспериментального исследования модельных образцов полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения (короткие волокна, многостенные трубы или пластинчатые включения), проводимого в соответствии с п. 2.9 КП ГК. Разработанная ПМЭИ приведена в приложении Б.

7.1 Выводы по разделу

В результате проведенных работ составлена и утверждена ПМЭИ, устанавливающая требования к программной реализации разработанных математических и имитационных моделей, а также к порядку проведения экспериментальных исследований по п. 2.3 КП ГК, с целью обеспечения выполнения требований п. 6.3 ТЗ ГК. Кроме того, ПМЭИ устанавливает объем и порядок проведения экспериментального исследования модельных образцов полимерных нанокомпозитов по п. 2.9 КП ГК, обеспечивающие верификации результатов, полученных с использованием ПМЭИ.

8 Проведение численного моделирования деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения (короткие волокна, многостенные трубы или пластинчатые включения)

В рамках первого этапа был проведен ряд расчетов, включавших в себя численного моделирования деформации и разрушения структуры нанокомпозита в рамках модели межатомного взаимодействия AIREBO.

8.1 Генерация структуры

С помощью методов, описанных выше, была построена модель нанокомпозитного 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 (рисунок 32). Молекула полимера состоит из 2500 мономеров (рисунок 33). Её суммарная масса равна 35000 а.е.м. Финальная плотность нанокомпозита равна 1000 кг/м³, что согласуется с типичными экспериментальными значениями, лежащими в интервале 700 - 1700 кг/м³. Расчетная ячейка кубической формы с периодическими граничными условиями насчитывает около 12000 атомов (рисунок 34).

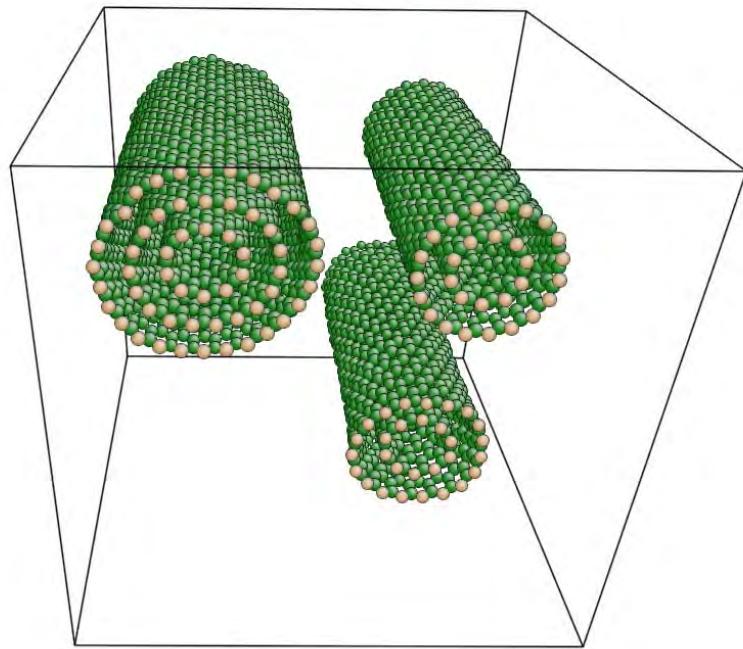


Рисунок 32 - Начальная конфигурация углеродных нанотрубок в решетке.

Размеры ячейки $60 \times 60 \times 60 \text{ \AA}$

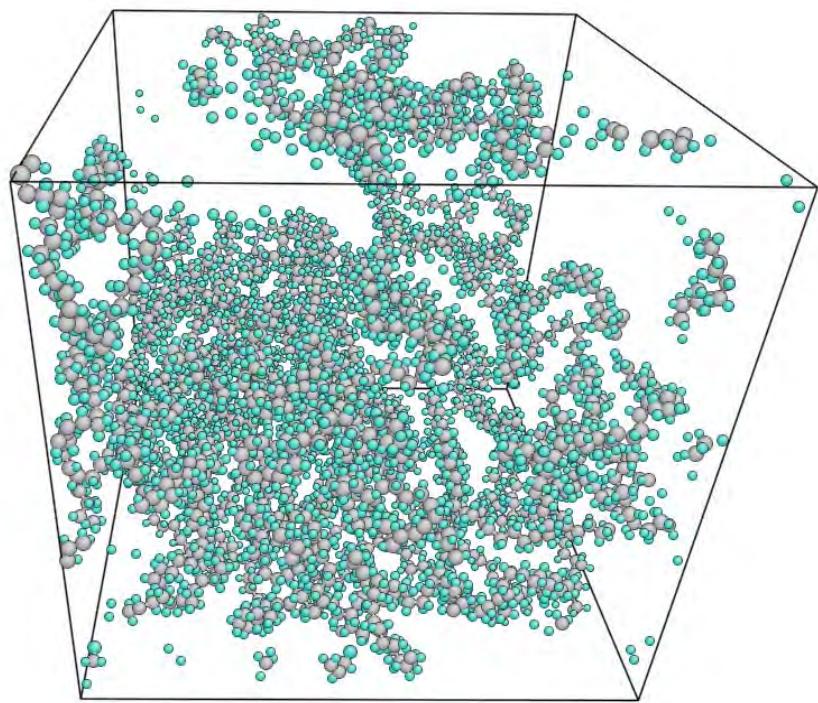


Рисунок 33 - Молекула полиэтилена, “выращенная” в пространстве, не занятом углеродными нанотрубками

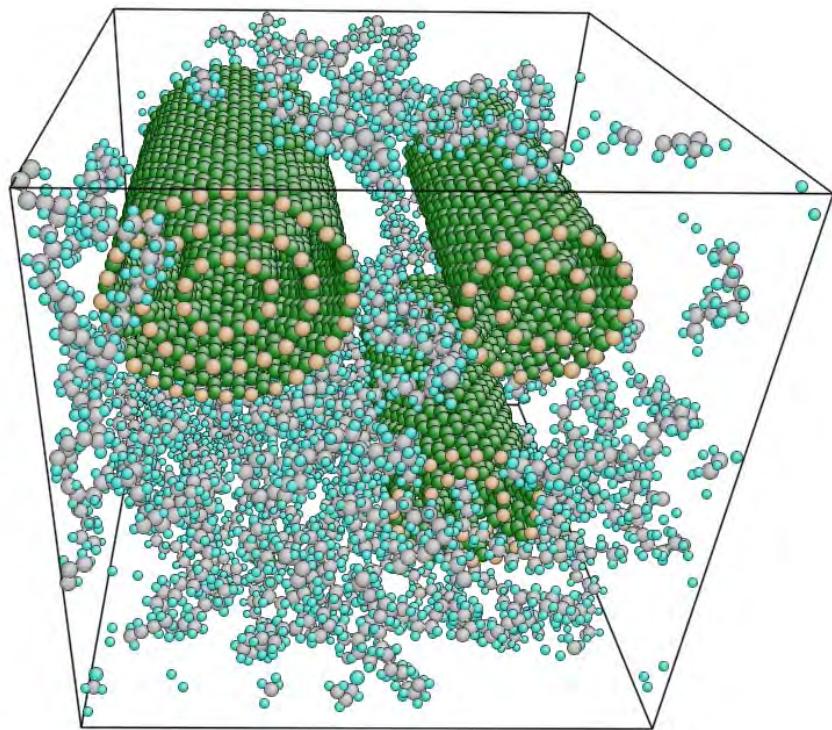


Рисунок 34 - Итоговая конфигурация расчетной ячейки перед проведением молекулярно-динамического расчета

8.2 Релаксация структуры

Моделированию процесса деформации предшествовал ряд подготовительных, этапов, обеспечивающих достижение необходимой плотности и релаксацию структуры. Блок-схема протокола расчета представлена на Рисунок 35.

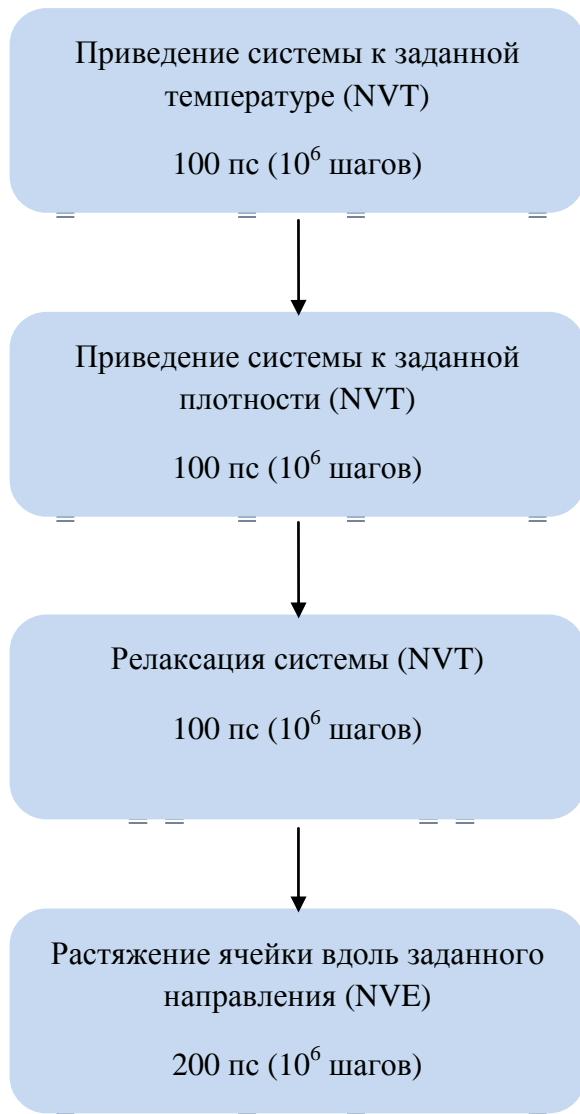


Рисунок 35 - Блок-схема протокола расчета

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

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

На третьем этапе, по достижении заданной температуры и плотности, на протяжении 100 пс происходит дальнейшая релаксация системы, в ходе

которой отдельные участки полимерной цепи более плотно оплетают углеродные нанотрубки.

8.3 Растворение

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 оси симметрии углеродных нанотрубок. Величина растяжения составляла 300% (см. рисунки 37 и 38).

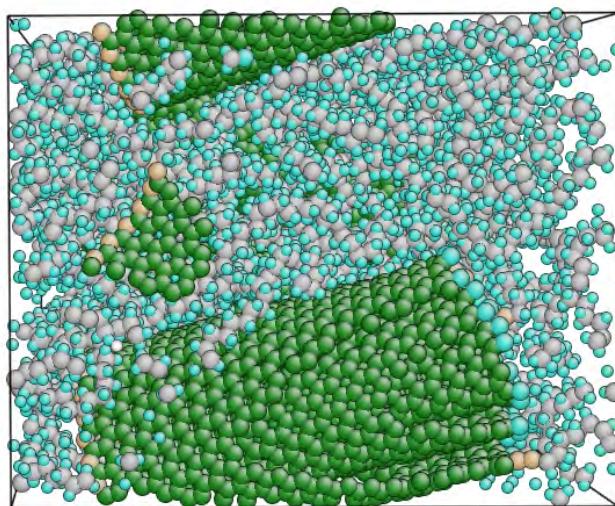


Рисунок 36 - Конфигурация расчетной ячейки перед началом растяжения

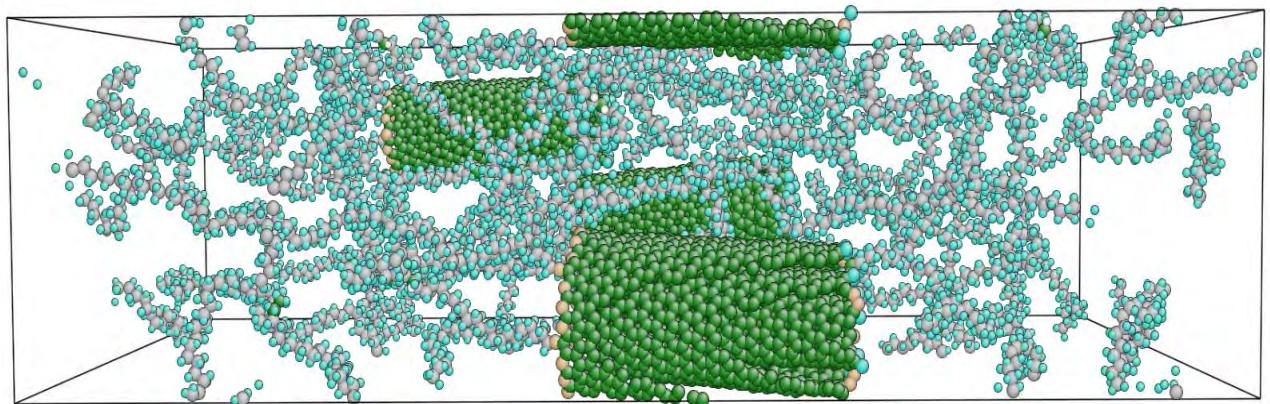


Рисунок 37 - Расчетная ячейка после трехкратного растяжения

8.4 Выводы по разделу

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

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

9 Изготовление модельных образцов полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения (короткие волокна, многостенные трубы или пластинчатые включения), для верификации результатов, полученных с использованием ПМЭИ

В соответствии с требованиями ТЗ были изготовлены модельные образцы полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения (короткие волокна, многостенные трубы или пластинчатые включения), для верификации результатов, полученных с использованием ПМЭИ. Изготовление образцов осуществлялось путем твердофазного деформационного синтеза с последующим компактированием методом термического прессования. В качестве материала полимерной матрицы был использован сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) марки GUR 4120 производства Ticona GMbH, с молекулярной массой $3 - 6 \cdot 10^6$ г/моль. В качестве наполнителей использовались многостенные углеродные нанотрубы (МУНТ) марки «Таунит», производства ООО «НаноТехЦент», карбонизованное волокно УКН-5000 с фактической номинальной линейной плотностью 393 текс и плотностью нити 1,72 г/см³, пластинчатые включения формировались из бронзовой пудры марки БПК ТУ 8-08-09-7-85.

9.1 Методика изготовления модельных образцов

Твердофазный деформационный синтез композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена осуществлялся с использованием шаровой планетарной мельницы типа АПФ-3. Мельница оснащена четырьмя герметичными барабанами, в которые загружались обрабатываемый материал и мелющие тела - шары диаметром 5-10 мм. Барабаны, как и шары, изготовлены из стали ШХ15. Барабан (цилиндрический контейнер, заполненный обрабатываемым материалом и шарами), установлен

так, что его ось направлена вертикально. Он вращается вокруг оси, расположенной вне него и одновременно в противоположном направлении вокруг собственной оси.

Схема мельницы АПФ-3 представлена на рисунке 39. Электродвигатель мельницы приводит водило в круговое движение и закрепленные на нём обоймы увлекают в круговое движение барабаны. Под действием центробежных сил барабаны прижимаются к направляющим, и за счет фрикционного скрепления с их поверхностью начинают вращаться относительно своей оси. Конструкцией мельницы предусмотрено водяное охлаждение поверхности барабанов. Исследования энергетических режимов работы планетарных мельниц показывают, что даже наличие водяного охлаждения не могут предотвратить существенное (на сотни градусов) повышение температуры в реакционном объеме [76-78]. Поэтому для предотвращения неконтролируемого роста температуры в барабанах необходимо принять дополнительные меры.

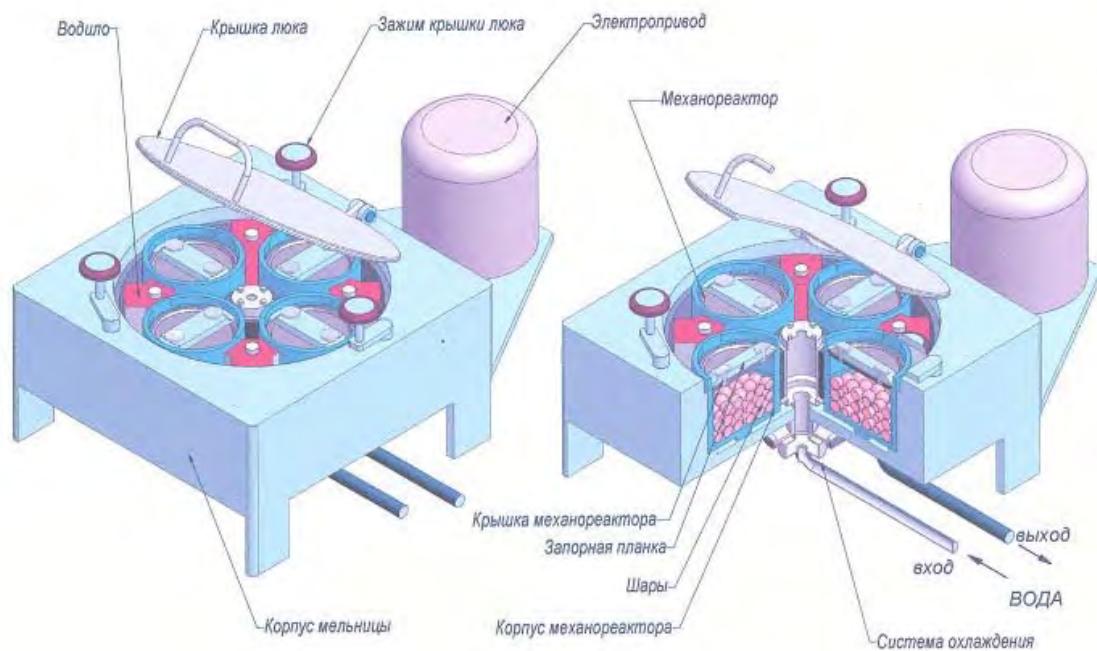


Рисунок 39 - Принципиальная схема планетарной шаровой мельницы АПФ-3

Соотношение масс измельчаемого материала и шаров составляло приблизительно 1:10 (100 грамм исходной смеси, 1 килограмм шаров), перед запуском мельницы барабаны уравновешивали с точностью до 1 грамма.

Выбор режима проведения обработки материала в планетарной мельнице определяется разогревом обрабатываемого материала, шаров и материала барабана. Учитывая низкую теплопроводность СВМПЭ, в процессе механоактивации находящийся внутри барабанов материал должен интенсивно нагреваться. Сильный разогрев внутреннего объема барабанов может приводить к термодеструкции полимера.

Оценка температуры в барабанах после работы мельницы в различных режимах проводилась с использованием низкотемпературного пирометра «Питон», погрешность измерения температуры не превышала 3 °C

При проведении измерений использовался следующий алгоритм:

- 1) устанавливалась частота вращения водила мельницы (об/мин);
- 2) устанавливалось время обработки (мин);
- 3) по окончании обработки мельница останавливалась, из обоймы извлекался барабан, открывалась крышка барабана, пирометром проводилось измерение температуры внутри барабана;
- 4) измерения проводились с интервалом минуты, для определения скорости охлаждения материала.

Измерения проведены в диапазоне частот вращения 200 – 500 об/мин и диапазоне времен обработок 1 – 5 минут. Результаты измерения температуры внутри барабана для времен обработки 3 и 5 минут представлены на рисунке 40.

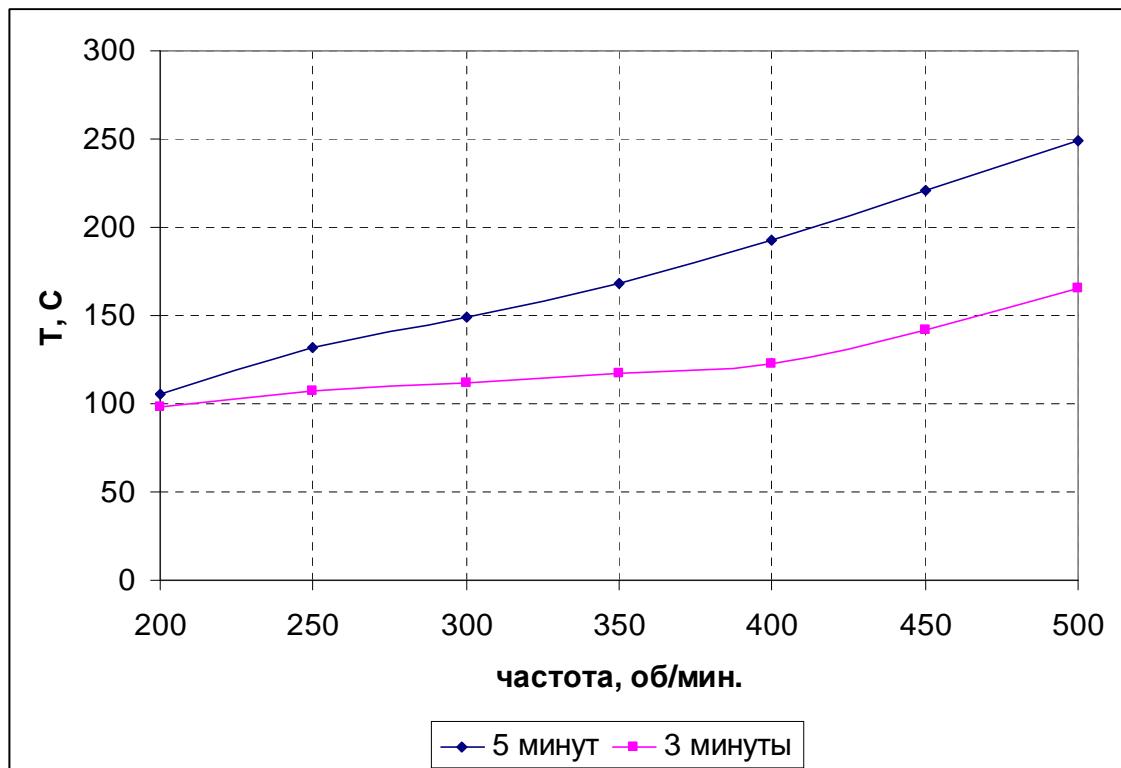


Рисунок 40 – Температуры внутри барабана от частоты вращения ведила

При времени обработки 5 минут и частотах свыше 400 оборотов в минуту наблюдалась признаки деструкции СВМПЭ в результате локального перегрева материала при проведении механоактивации. Плавление СВМПЭ происходит в диапазоне температур 138-145 °С, поэтому для температуры в барабане в конце рабочего цикла в качестве рабочей целесообразно установить значение 120-125 °С. Охлаждение содержимого барабана до температуры 45-50 °С, происходило за 2,5-3 минуты.

На основании проведенных измерений температуры в барабанах были определен следующий режим работы механоактивационного оборудования, обеспечивающий формирование композиционного материала без деструкции матричного полимера:

- а) частота вращения ведила барабана – 400 об/мин;
- б) время обработки 3 мин;
- в) пауза между обработками 3 мин.

Компактирование исходных порошковых образцов композиционных материалов проводилось с использованием пресса ТЕСАР АПВМ-904,

оснащенного обогреваемыми нажимными плитами. Рабочий график проведения процесса термопрессования представлен на рисунке 41. В предложенной схеме давление подается только после достижения рабочей температуры, при этом сперва дается небольшое предварительное давление 5 МПа, после чего давление выводится на рабочую величину и выдерживается 10 мин., после чего давление снимается и одновременно отключается нагрев.

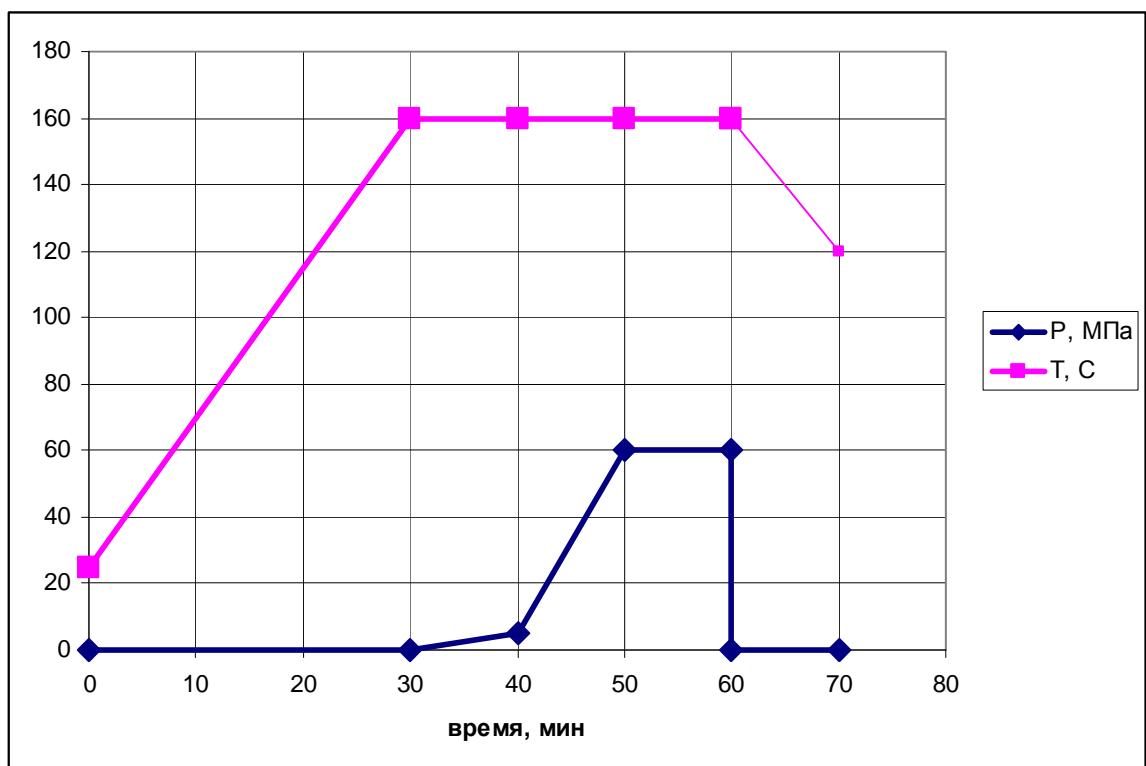


Рисунок 41 - Рабочий график прессования образцов из композиционного материала на основе СВМПЭ

С использованием вышеописанных режимов обработки были изготовлены модельные образцы полимерных нанокомпозитов, перечень изготовленных образцов представлен в приложении Б.

9.2 Структура модельных образцов

Для установления характера взаимодействия наполнителей и матрицы, и контроля распределения и ориентировки ассиметричных наполнителей в

полимерной матрице, были проведены исследования структуры модельных образцов.

9.2.1 Структура модельных образцов, содержащих короткие волокна

Типичный вид излома для наполненных волокном модельных образцов приведен на рисунке 42. Видно, что распределение волокон по объему близко к хаотическому, хотя и наблюдается определенная ориентировка волокон вдоль оси приложения нагрузки, связанная, очевидно, с ориентированием при вытяжке.

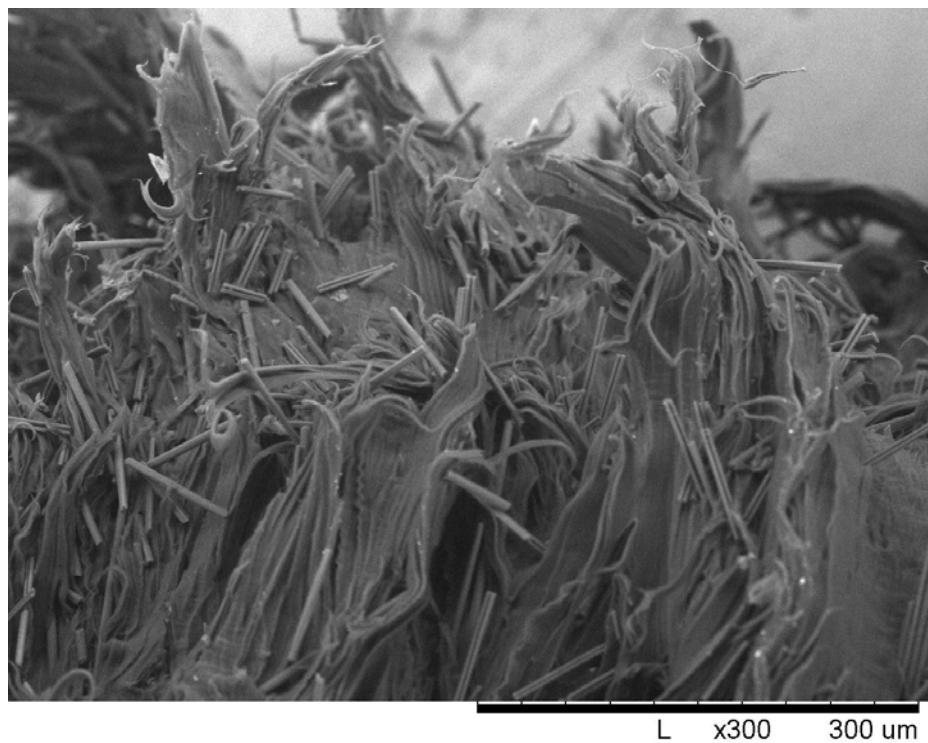


Рисунок 42 - Микрофотография (СЭМ) излома для наполненных волокном модельных образцов

Исследование микроструктуры композитов на основе СВМПЭ методом электронной микроскопии дает возможность визуальной демонстрации межфазного взаимодействия между волокнами и полимерной матрицей. На рисунке 43 представлены фотографии микроструктуры композитов,

армированных углеродными волокнами марки УКН 5000 в состоянии поставки. Легко видеть, что полимерная матрица не смачивает поверхность волокон, и в связи с химической инертностью не модифицированных волокон, не происходит образования достаточно прочных связей между материалом-матрицей и наполнителем. Лишь на торцах волокон краевые атомы углерода с ненасыщенными связями проявляют способность реагировать с полимером, в материале обеспечивается преимущественно механический контакт между волокном и СВМПЭ.

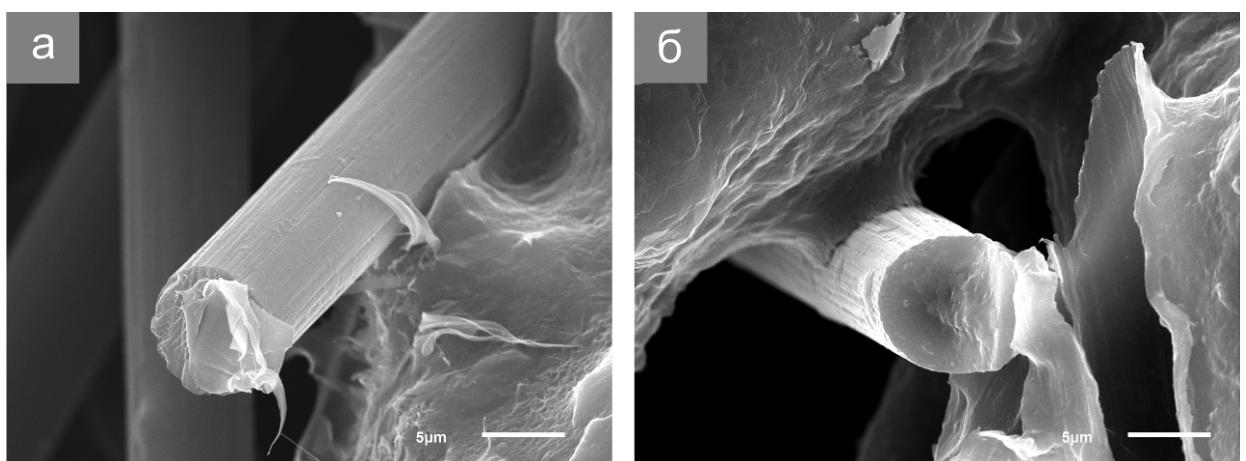


Рисунок 43 - Микрофотографии (СЭМ) микроструктуры композитов, армированных углеродными волокнами марки УКН 5000 в состоянии поставки

При модификации поверхности углеродных волокон азотной кислотой (рисунок 44 а,б) в зоне разрушения на поверхности элементарных волокон расположенных перпендикулярно направлению приложения нагрузки наблюдается наличие отдельных частиц полимера, связанных с волокном преимущественно в зоне межфибриллярных границ. На поверхности волокон ориентированных в направлении приложения нагрузки частицы СВМПЭ отсутствуют, однако вытянутые ленты полимера свидетельствуют о длительной совместной деформации полимера и углеродного волокна, на торцевых поверхностях элементарных волокон наблюдается сетка образованная

волокнами матричного полимера диаметром 20-40 нм, представленная на рисунке 44 в,г.

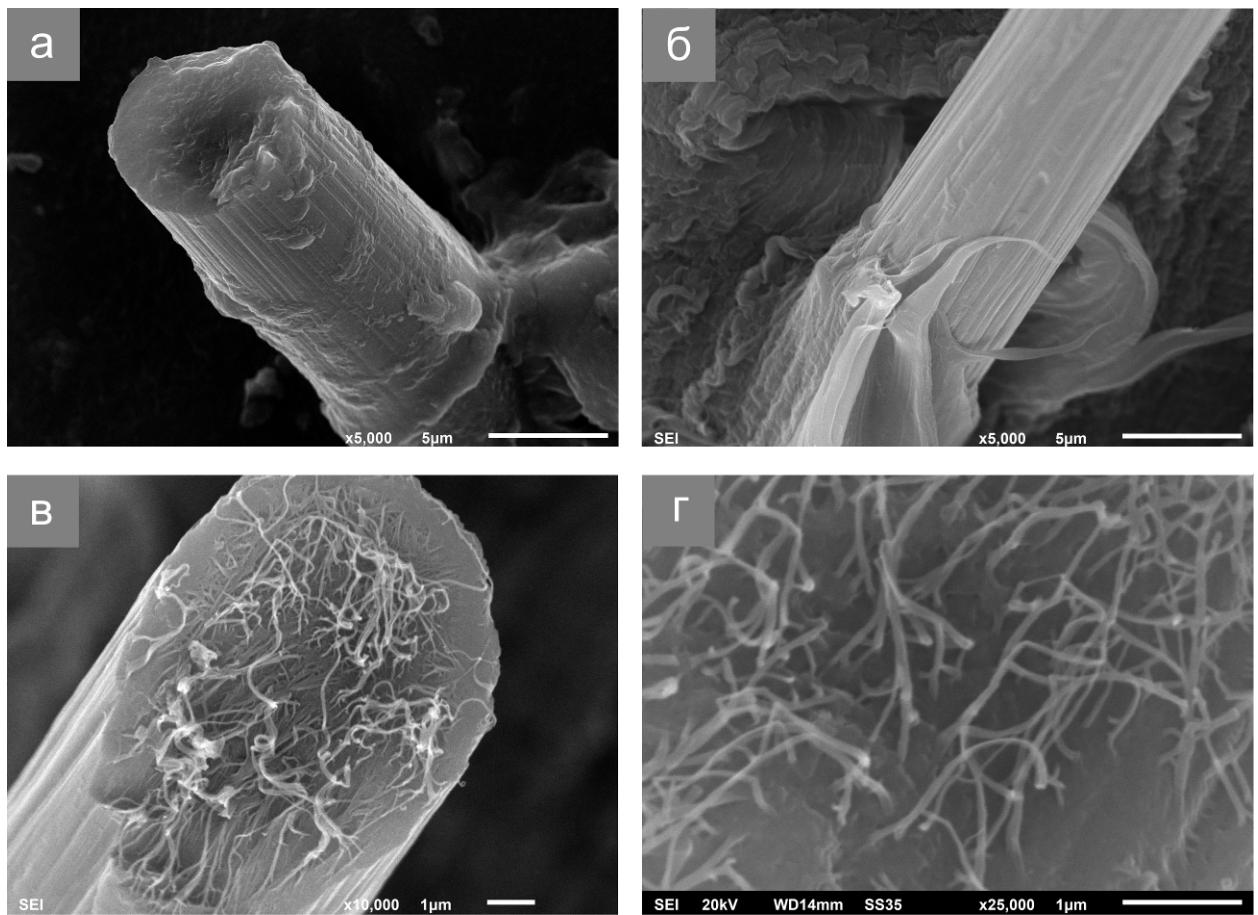


Рисунок 44 - Микрофотографии (СЭМ) изломов модельного образца, наполненного волокном, модифицированным азотной кислотой

После модификации поверхности волокон термическим окислением кислородом из газовой фазы наблюдается сильное межфазное взаимодействие между СВМПЭ и УВ (рисунок 45). При этом, отдельные элементарные волокна могут быть покрыты тонкой сплошной пленкой полимера (рисунок 45 в) Проведенный фрактографический анализ композитов показал образование на поверхности наполнителя нанофибрилл сверхвысокомолекулярного полиэтилена диаметром 20-40 нм и длиной 6-10 мкм (рисунок 45 б).

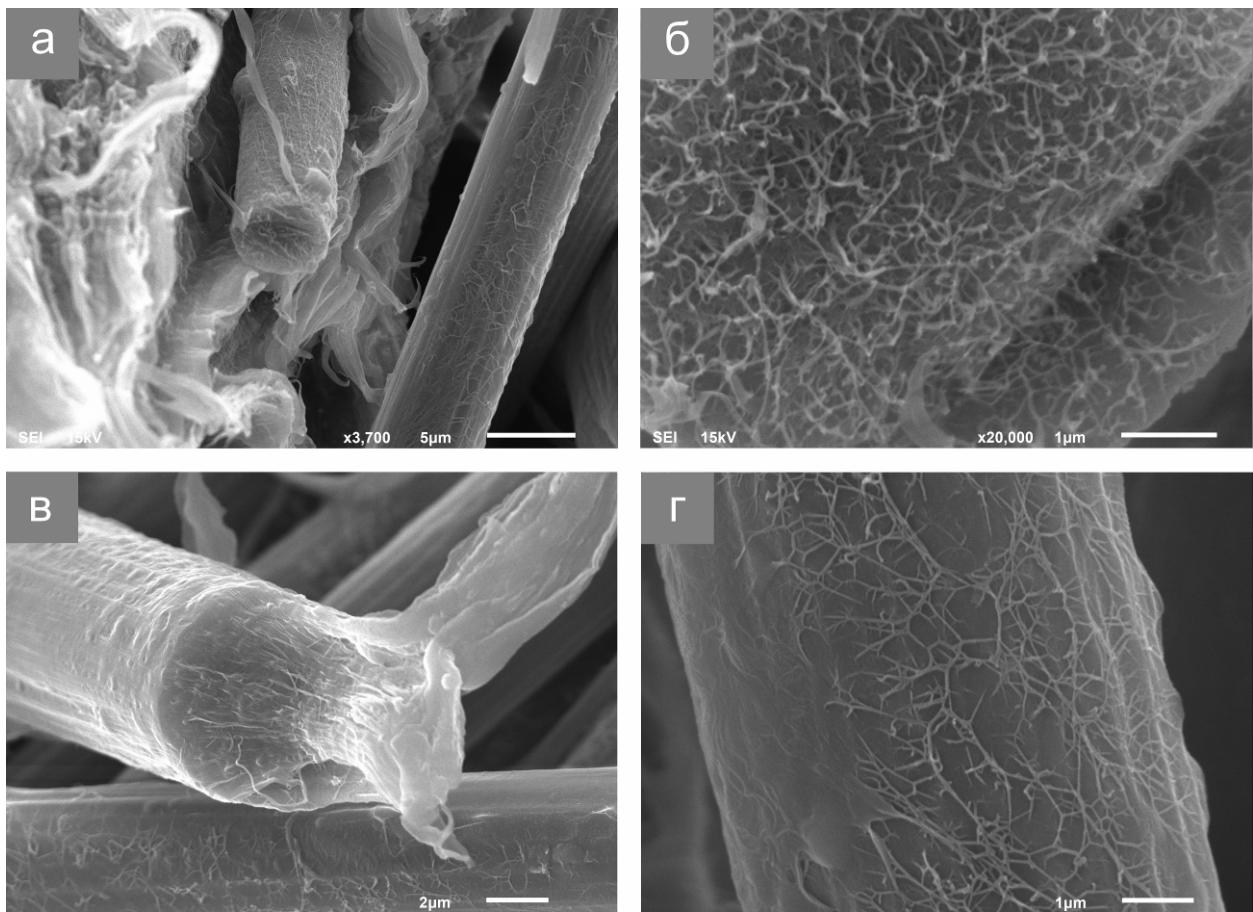


Рисунок 45 - Микрофотографии (СЭМ) изломов модельного образца, наполненного волокном, модифицированным окислением кислородом воздуха

Образование такого рода нанофибрилл указывает на образование химических связей между молекулами СВМПЭ и активными функциональными группами на поверхности углеродных волокон. Прочность этих связей превышает предел текучести полимера и приложении нагрузки на композит не происходит разрушения межфазной границы, что наблюдалось бы в случае плохой адгезии, а начинают деформироваться микрообъемы полимерной матрицы и образуются тонкие волокнистые структуры – нанофибриллы. В какой то момент происходит отрыв фибрилл от основного объема материала матрицы, но связи с наполнителем не разрываются, вследствие чего на поверхности волокон образуется сеточная структура из

нанофибрилл. На рисунке хорошо видно, что источниками материала для образования нанофибриллярной структуры являются тонкие пленки матричного полимера на поверхности углеродного волокна.

Таким образом, показано, что модельные образцы, наполненные короткими волокнами, имеют характер распределения наполнителя по объему матрицы, близкий к хаотическому, и характеризуются высокой адгезией наполнителя к полимерной матрице.

9.2.2 Структура модельных образцов, содержащих многостенные трубы

На рисунке 46 представлены микрофотографии изотропного нанокомпозиционного материала СВМПЭ/2% многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), полученные на оптическом микроскопе в проходящем свете, демонстрирующие распределение наполнителя в объеме полимерной матрицы. Из микрофотографий видно, что МУНТ распределяются только по поверхности частиц СВМПЭ, не проникая в тело. Также можно заметить, что при микротомировании изучаемого образца, произошло смазывание поверхности углеродными нанотрубками, что говорит о плохом взаимодействии их с полимерной матрицей. Большое количество несвязанных МУНТ со СВМПЭ может говорить о наличии большого количества агломератов наполнителя. При прохождении ножа через агломерат МУНТ, где они находятся в несвязанном состоянии, большая их часть увлекается дальше вместе с ножом, что проявляется в большом количестве наблюдаемых разводов (затемнений) на рассматриваемых поверхностях.

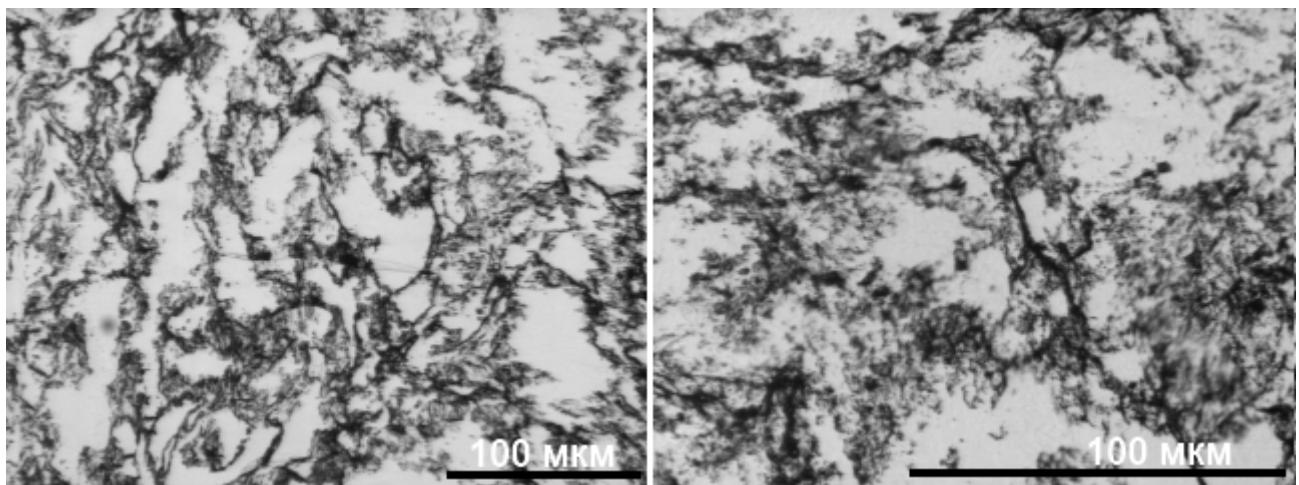


Рисунок 46 – Оптическая микроскопия в проходящем свете изотропного нанокомпозита СВМПЭ/2%МУНТ

Наблюдаемое распределение МУНТ в СВМПЭ оказывается на незначительном увеличении предела прочности и предела текучести у полученных нанокомпозиционных материалов СВМПЭ/МУНТ, рисунок 47. Большое количество агломератов МУНТ в нанокомпозите приводит к значительному снижению относительного удлинения. С ростом концентрации МУНТ количество несвязанных агломератов увеличивается, что отражается на более интенсивном снижении относительного удлинения. Полученные неудовлетворительные показатели коэффициента трения также являются следствием плохого взаимодействия МУНТ с полимерной матрицей, в результате которого было отмечено выкрашивание наполнителя. Как было отмечено в работе [79], выкрашивание УНТ из полимера приводит к увеличению шероховатости трущейся поверхности композита, и как следствие к увеличению адгезионной и деформационной составляющих коэффициента трения, что отрицательно сказывается на поведении коэффициента трения. Подобная картина увеличения коэффициента трения, по сравнению с исходной матрицей, наблюдалась и в нашем случае для изотропных нанокомпозитов.

В работах [80-82] отмечалось, что МУНТ благодаря своим уникальным трибологическим свойствам могут выступать в роли твёрдой смазки. Т.е. в процессе трения изотропных нанокомпозитов СВМПЭ/МУНТ наблюдается как

минимум два конкурирующих процесса отвечающих за коэффициент трения: увеличение адгезионной и деформационной составляющих, и увеличение концентрации МУНТ в контактирующих поверхностях трения. При высоких концентрациях МУНТ, от 2 масс. наблюдалось небольшое снижение коэффициента трения, что могло быть вызвано преобладанием процесса накопления МУНТ в зоне контакта, выступающих в роли твёрдой смазки.

На рисунке 47 представлены микрофотографии СЭМ изотропного нанокомпозита содержащего 2 масс. % МУНТ. При наполнении СВМПЭ разрушение происходит как через тело полимерных частиц, так и по их границам, рисунок 47(а). Согласно ранее полученным результатам, о характере распределения наполнителей, при использовании твердофазного метода смешения, МУНТ должны распределяться по поверхности частиц полимера. Для того чтобы частицы полимера хорошо спеклись между собой полимерные молекулы должны продиффундировать через наполнитель в глубь близлежащих частиц. Если нанотрубки будут покрывать полимерные частицы слишком толстым слоем или находится в агломерированном состоянии, то диффузия молекул пройдёт не в полной мере, что приведёт к снижению адгезионной прочности на границах частиц. При нагружении композиционного материала разрушение будет происходить по границам с избыточным содержанием наполнителя. Разрушение нанокомпозита СВМПЭ/2%МУНТ по границам спечённых частиц дополнительно подтверждает отсутствие хорошего взаимодействия между МУНТ и СВМПЭ, рисунок 47(а).

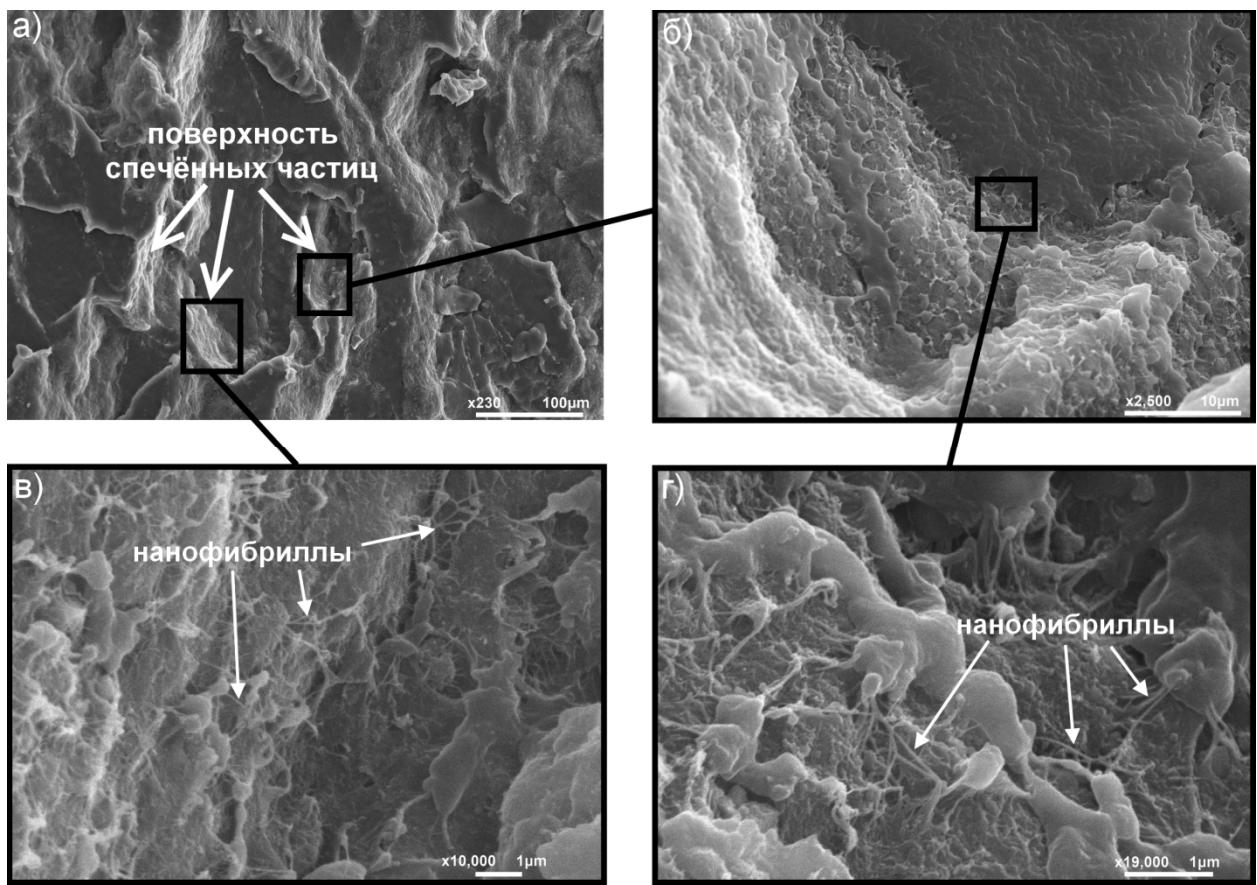


Рисунок 47 – СЭМ изотропного нанокомпозита СВМПЭ/2%МУНТ.

Поверхность материала получена методом квазихрупкого скола

Рассмотрение поверхностей частиц СВМПЭ после квазихрупкого скола при большем увеличении, рисунок 47(в, г), позволяет наблюдать нитевидные образования нанометрового диаметра. Диаметр этих нанофибрилл составляет порядка 30-40 нм.

При квазихрупком сколе в СВМПЭ присутствует небольшая доля пластической деформации. Предположительно, нанофибриллы представляют собой ориентированные молекулы СВМПЭ, образующиеся в процессе пластической деформации. МУНТ, находящиеся в непосредственном контакте с молекулами СВМПЭ, могут являться зародышами кристаллизации полимера. Возможность гетерогенной кристаллизации полимеров на поверхности углеродных нанотрубок была отмечена во многих работах [83-85]. При разрушении нанокомпозита, в результате присутствующей небольшой доли пластической деформации, нанотрубки увлекают за собой часть полимера,

который был закристаллизован на их поверхности. Закристаллизованная часть полимера, вместе с аморфными участками, вытягивается в нанофибриллы.

На основе полученных данных о механических и трибологических свойствах нанокомпозитов СВМПЭ/МУНТ, а также о характере распределения наполнителя можно сделать несколько обобщающих выводов:

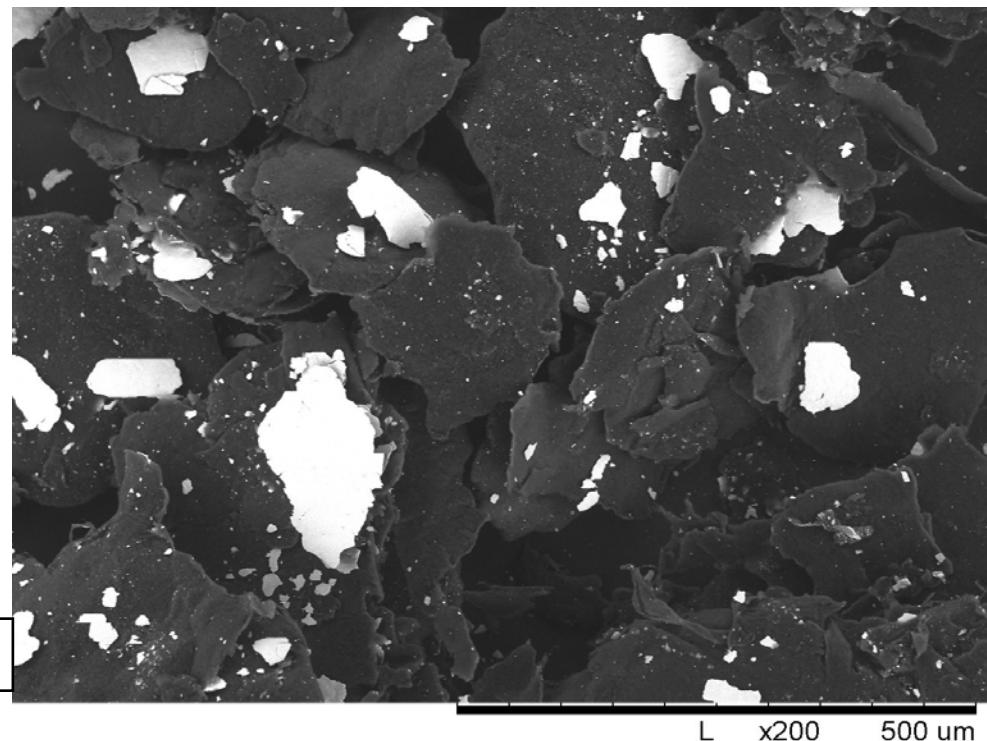
1) твердофазное смешение СВМПЭ с МУНТ, в планетарной мельнице МПФ-1, позволяют распределять наполнитель только по поверхности частиц полимера. При этом распределение МУНТ не является однородным. МУНТ распределяются в агломерированном состоянии по поверхности порошка СВМПЭ. По-видимому, твердофазное смешение в планетарной мельнице МПФ-1 не оказывает требуемого диспергирующего эффекта на нанодисперсные наполнители склонные к агломерированию. Метод твердофазного смешения пригоден только для предварительного введения МУНТ в СВМПЭ. Для создания высокопрочных нанокомпозиционных материалов необходимо использование дополнительных методик улучшающих диспергирование МУНТ в полимерной матрице.

2) МУНТ, непосредственно контактирующие с молекулярными цепочками СВМПЭ, могут выступать в роли зародышей кристаллизации полимера. Обеспечение максимального включения МУНТ в процесс кристаллизации СВМПЭ является приоритетной задачей, позволяющей достичь адгезионного взаимодействия между наполнителем и матрицей.

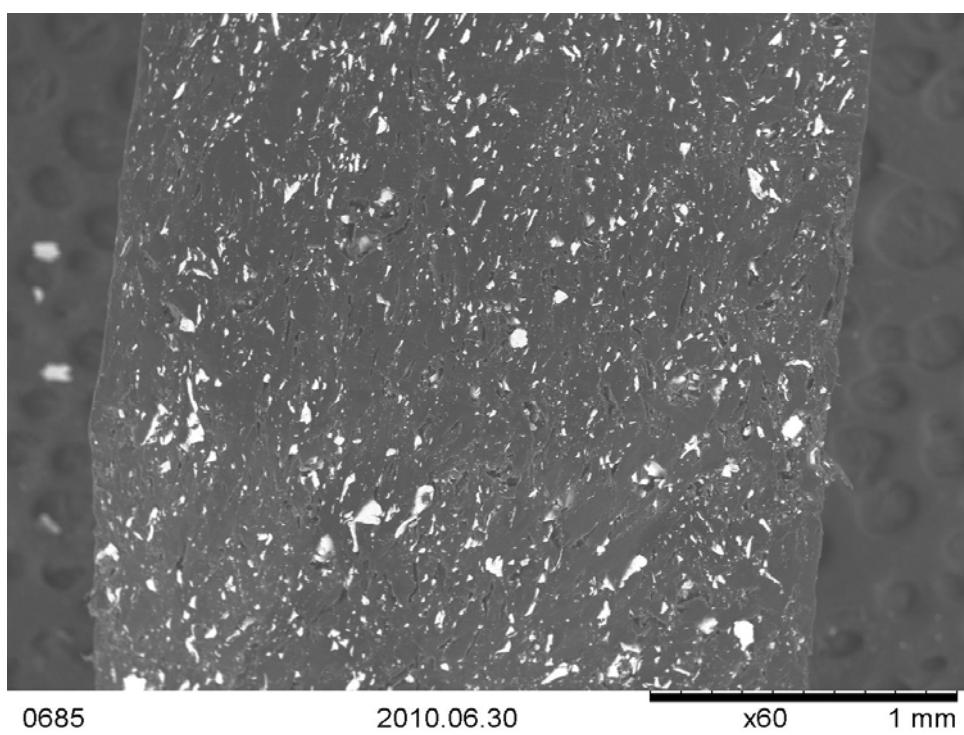
9.2.3 Структура модельных образцов, содержащих пластинчатые включения

Типичная микрофотография порошков после совместной механоактивационной обработки представлены на рисунке 48а. Видно, что в результате механоактивации частицы порошков как полимера, так и бронзы, приобретают чешуйчатую форму. Для частиц бронзы (светлое поле на

микрофотографии) характерен значительный разброс по размерам: помимо основной массы частиц с размерами в несколько десятков микрон, присутствуют крупные чешуйки (пластины) с размерами в несколько сотен микрон. Представленная на рисунке 48б микрофотография композиционного образца после компактирования показывает, что формирующаяся при механоактивации структура наследуется в объемных образцах, при этом частицы бронзы преимущественно ориентированы в направлении, перпендикулярном направлению прикладываемого при компактировании давления (слева направо на рисунке 48б).



a



б

Рисунок 48 - (а) Микрофотография композиционного порошка, содержащего 10 об. % бронзовой пудры, после механоактивационной обработки; (б)

Микрофотография образца, содержащего 10 об. % бронзовой пудры, после компактирования

На рисунке 49 представлены зависимости теплопроводности от содержания наполнителя в композите. Экспериментальные данные (кривая 1) показывают, что концентрационная зависимость удельной теплопроводности при малых содержаниях наполнителя близка к линейной, при содержании же наполнителя более 20 об. % наблюдается отчетливо выраженное отклонение зависимости от линейного закона.

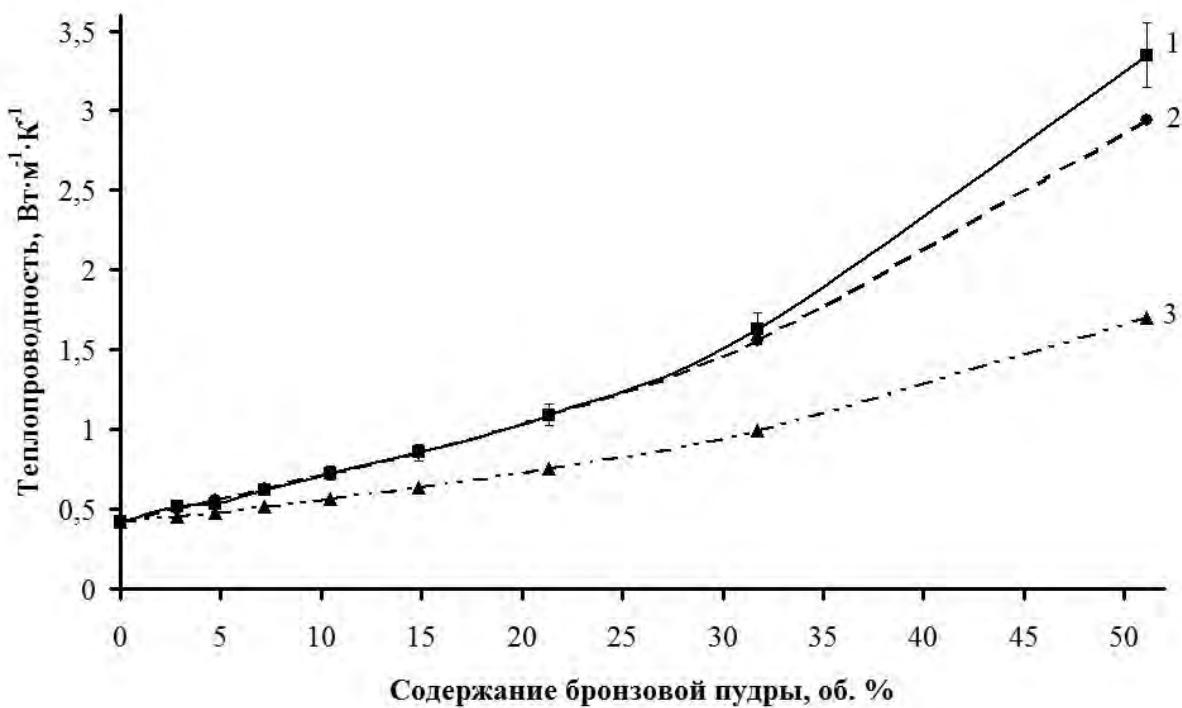


Рисунок 49 - Зависимости теплопроводности от содержания наполнителя в композите. (1) экспериментальные данные, (2) расчетная зависимость, построенная в предположении чешуйчатой формы частиц наполнителя, (3) расчетная зависимость, построенная в предположении сферической формы частиц наполнителя

Для теоретического описания концентрационной зависимости мы использовали модель, учитывающую форму частицы наполнителя и его ориентации в матрице методом разбиения на элементарные изолированные ячейки [86]. В рамках этой модели теплопроводность λ рассчитывается по формуле

$$\lambda = \lambda_m \cdot \left(1 + \frac{V_f \cdot \left(\frac{\lambda_f}{\lambda_m} - 1 \right)}{k_p + \frac{\lambda_f}{\lambda_m} \cdot (1 - k_p)} \right)$$

где λ_m - теплопроводность матричного материала (СВМПЭ), λ_f - теплопроводность наполнителя (бронзовой пудры), V_f - объемная доля наполнителя в композиционном материале, k_p - Коэффициент пропорциональности, учитывающий форму и анизотропию частиц наполнителя. Как было показано выше (см. рисунок 48), в нашем случае наполнитель имеет вид чешуек (пластин), ориентированных перпендикулярно направлению измерения теплового потока. Для такого случая используемая модель дает значение $k_p \approx 0,86$ при $V_f \leq 0,15$, при более высоком содержании наполнителя возникает необходимость учета соприкосновения частиц наполнителя, и вводится зависимость k_p от содержания наполнителя, обеспечивающая линейный рост параметра до величины, равной единице, при $V_f = 1$. Рассчитанная с учетом вышеописанных предположений концентрационная зависимость λ приведена на рисунке 49, кривая 2. Видно, что теоретическая кривая достаточно хорошо описывает экспериментальные данные. Для сравнения на рисунке 49 приведена расчетная зависимость, построенная в предположении сферической формы частиц наполнителя (кривая 3). Видно, что предположение о сферичности частиц не дает адекватного описания концентрационной зависимости теплопроводности, что служит дополнительным подтверждением пластинчатой формы частиц наполнителя.

9.3 Выводы по разделу

Дано описание методики изготовления модельных образцов полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения (короткие волокна, многостенные трубы или пластинчатые включения), для верификации результатов, полученных с использованием ПМЭИ. Изготовление образцов осуществлялось путем твердофазного деформационного синтеза с последующим компактированием методом термического прессования. Проведено исследование структуры полученных экспериментальных образцов, показано, что образцы, содержащие короткие волокна, характеризуются хаотическим распределением наполнителя в матрице, образцы же, содержащие пластинчатые включения, имеют ориентированную структуру. Образцы, содержащие многостенные трубы, исходно имеют хаотическое распределение наполнителя в матрице, ориентирование может быть достигнуто приложением одноосной растягивающей нагрузки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам первого этапа НИР можно сделать следующие краткие выводы: 1) проведено исследование существующих методов многоуровневого моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, разработка математической модели и имитационной модели для многоуровневого моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных композитов, разработка алгоритма проведения масштабируемых вычислений в задачах деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения (короткие волокна, многостенные нанотрубки или пластинчатые включения); 2) разработаны математические и имитационные модели для многоуровневого моделирования процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов; 3) разработаны алгоритмы для проведения масштабируемых вычислений в задачах деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов и осуществлена их программная реализация; 4) проведено численное моделирование деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения (короткие волокна, многостенные трубки или пластинчатые включения), а также изготовлены модельных образцов полимерных нанокомпозитов, содержащих асимметричные включения (короткие волокна, многостенные трубы или пластинчатые включения) для верификации моделей.

Полнота решений поставленных задач. Поставленные задачи решены в полном объеме, в соответствии с требованиями Государственного контракта.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов НИР будут даны на следующем этапе в соответствии с календарным планом.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения будет дана на следующем этапе в соответствии с календарным планом.

Проведенные на отчетном этапе патентные исследования и аналитический обзор научно-технической, нормативной, методической литературы, затрагивающий научно-техническую проблему, исследуемую в рамках НИР, позволяют говорить о высоком научно-техническом уровне выполненной НИР в сравнении с лучшими достижениями в данной области.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Paul D.R., Robeson L.M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites // *Polymer*. 2008. Vol. 49, № 15. P. 3187–3204.
2. Elliott J.A. Novel approaches to multiscale modelling in materials science // *International Materials Reviews*. 2011. Vol. 56, № 4. P. 207–225.
3. Krishnamoorti R., Vaia R.A. Polymer nanocomposites // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2007. Vol. 45, № 24. P. 3252–3256.
4. Rahmat M., Ghiasi H., Hubert P. Interaction energy and polymer density profile in nanocomposites: a coarse grain simulation based on interaction stress // *Polymer Chemistry*. 2012. Vol. 3, № 5. P. 1158.
5. Qian D. et al. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites // *Applied Physics Letters*. 2000. Vol. 76, № 20. P. 2868.
6. Chen X.L., Liu Y.J. Square representative volume elements for evaluating the effective material properties of carbon nanotube-based composites // *Computational Materials Science*. 2004. Vol. 29, № 1. P. 1–11.
7. Liu Y., Nishimura N., Otani Y. Large-scale modeling of carbon-nanotube composites by a fast multipole boundary element method // *Computational Materials Science*. 2005. Vol. 34, № 2. P. 173–187.
8. Bower C. et al. Deformation of carbon nanotubes in nanotube–polymer composites // *Applied Physics Letters*. 1999. Vol. 74, № 22. P. 3317.
9. Schadler L.S., Giannaris S.C., Ajayan P.M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites // *Applied Physics Letters*. 1998. Vol. 73, № 26. P. 3842.
10. Lordi V., Yao N. Molecular mechanics of binding in carbon-nanotube–polymer composites // *Journal of Materials Research*. 2011. Vol. 15, № 12. P. 2770–2779.
11. Zheng Q. et al. Investigation of Molecular Interactions between SWNT and Polyethylene/Polypropylene/Polystyrene/Polyaniline Molecules // *J. Phys. Chem. C*. 2007. Vol. 111, № 12. P. 4628–4635.

12. Liang Z. et al. Investigation of molecular interactions between (10, 10) single-walled nanotube and Epon 862 resin/DETDA curing agent molecules // Materials Science and Engineering: A. 2004. Vol. 365, № 1-2. P. 228–234.
13. Frankland S.J.V., Harik V.M. Analysis of carbon nanotube pull-out from a polymer matrix // Surface Science. 2003. Vol. 525, № 1-3. P. L103–L108.
14. Gou J. et al. Computational analysis of effect of single-walled carbon nanotube rope on molecular interaction and load transfer of nanocomposites // Composites Part B: Engineering. 2005. Vol. 36, № 6-7. P. 524–533.
15. Smith J., Bedrov D., Smith G.D. A molecular dynamics simulation study of nanoparticle interactions in a model polymer-nanoparticle composite // Composites Science and Technology. 2003. Vol. 63, № 11. P. 1599–1605.
16. Bedrov D., Smith G.D., Smith J.S. Matrix-induced nanoparticle interactions in a polymer melt: A molecular dynamics simulation study // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 119, № 19. P. 10438.
17. Adnan A., Sun C.T., Mahfuz H. A molecular dynamics simulation study to investigate the effect of filler size on elastic properties of polymer nanocomposites // Composites Science and Technology. 2007. Vol. 67, № 3-4. P. 348–356.
18. Kutvonen A. et al. Influence of nanoparticle size, loading, and shape on the mechanical properties of polymer nanocomposites. // J. Chem. Phys. 2012. Vol. 137, № 21. P. 214901.
19. Correia A. et al. Modelling the Mechanical Behavior of Polymer-Based Nanocomposites // Materials Science Forum. 2012. Vol. 730-732. P. 543–548.
20. Frankland S.J. V. et al. The stress-strain behavior of polymer–nanotube composites from molecular dynamics simulation // Composites Science and Technology. 2003. Vol. 63, № 11. P. 1655–1661.
21. Heo S.J. et al. Effect of the sliding orientation on the tribological properties of polyethylene in molecular dynamics simulations // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103, № 8. P. 083502.
22. Duan W.H. et al. Molecular mechanics modeling of carbon nanotube fracture // Carbon. 2007. Vol. 45, № 9. P. 1769–1776.

23. Sen S. et al. Molecular Underpinnings of the Mechanical Reinforcement in Polymer Nanocomposites // *Macromolecules*. 2007. Vol. 40, № 11. P. 4059–4067.
24. Tyun’kin I. V. et al. The effect of orientation on the mechanism of deformation of polymers // *Polymer Science Series A*. 2011. Vol. 53, № 8. P. 715–726.
25. Gersappe D. Molecular Mechanisms of Failure in Polymer Nanocomposites // *Physical Review Letters*. 2002. Vol. 89, № 5. P. 058301.
26. Frankland S.J. V. et al. Molecular Simulation of the Influence of Chemical Cross-Links on the Shear Strength of Carbon Nanotube–Polymer Interfaces // *J. Phys. Chem. B*. 2002. Vol. 106, № 12. P. 3046–3048.
27. Wei C., Srivastava D., Cho K. Thermal Expansion and Diffusion Coefficients of Carbon Nanotube-Polymer Composites // *Nano Letters*. 2002. Vol. 2, № 6. P. 647–650.
28. Wong M. et al. Physical interactions at carbon nanotube-polymer interface // *Polymer*. 2003. Vol. 44, № 25. P. 7757–7764.
29. Mokashi V. V., Qian D., Liu Y. A study on the tensile response and fracture in carbon nanotube-based composites using molecular mechanics // *Composites Science and Technology*. 2007. Vol. 67, № 3-4. P. 530–540.
30. Khan M.R. et al. Elastic Properties of UHMWPE-SWCNT Nanocomposites’ Fiber: An Experimental, Theoretic, and Molecular Dynamics Evaluation // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2013. № Ref 16.
31. Ashrafi B., Hubert P. Modeling the elastic properties of carbon nanotube array/polymer composites // *Composites Science and Technology*. 2006. Vol. 66, № 3-4. P. 387–396.
32. Pryamitsyn V., Ganesan V. Origins of Linear Viscoelastic Behavior of Polymer–Nanoparticle Composites // *Macromolecules*. 2006. Vol. 39, № 2. P. 844–856.
33. Seidel G.D., Lagoudas D.C. Micromechanical analysis of the effective elastic properties of carbon nanotube reinforced composites // *Mechanics of Materials*. 2006. Vol. 38, № 8-10. P. 884–907.

34. Song Y.S., Youn J.R. Modeling of effective elastic properties for polymer based carbon nanotube composites // Polymer. 2006. Vol. 47, № 5. P. 1741–1748.
35. Hammerand D.C., Seidel G.D., Lagoudas D.C. Computational Micromechanics of Clustering and Interphase Effects in Carbon Nanotube Composites // Mechanics of Advanced Materials and Structures. 2007. Vol. 14, № 4. P. 277–294.
36. Scocchi G. et al. Polymer-clay nanocomposites: a multiscale molecular modeling approach. // J. Phys. Chem. B. 2007. Vol. 111, № 9. P. 2143–2151.
37. Fermeglia M., Prich S. Multiscale modeling for polymer systems of industrial interest // Progress in Organic Coatings. 2007. Vol. 58, № 2-3. P. 187–199.
38. Fermeglia M., Prich S. Multiscale Molecular Modelling of Dispersion of Nanoparticles in Polymer Systems of Industrial Interest // Springer Science. 2009. P. 261–270.
39. Wang Y.-C. et al. Modeling of polyethylene, poly(l-lactide), and CNT composites: a dissipative particle dynamics study. // Nanoscale research letters. Springer Open Ltd, 2011. Vol. 6, № 1. P. 433.
40. Zeng Q.H., Yu A.B., Lu G.Q. Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites // Progress in Polymer Science. 2008. Vol. 33, № 2. P. 191–269.
41. Foteinopoulou K., Karayiannis N.C., Laso M. Structure, dimensions, and entanglement statistics of long linear polyethylene chains. // J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 113, № 2. P. 442–455.
42. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Издательский центр «Академия», 2003. Р. 368.
43. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. Р. 544.
44. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Выш. ш., 1992.
45. Polyethylene, Canada D&M Plastics, 2007.

46. Manzur A., Hernández Sánchez F. Activation Energy for the Glass Transition of a Confined Elastomer in HDPE/PP Blends // Journal of Macromolecular Science Part B Physics. 2006. Vol. 45, № 1. P. 139–152.
47. Ho S.P. et al. Nanoindentation properties of compression-moulded ultra-high molecular weight polyethylene. // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part H Journal of engineering in medicine. 2003. Vol. 217, № 5. P. 357–366.
48. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1972, Т. 3.
49. Беркович И.И., Громаковский Д.Г., Трибология. Учебник для ВУЗов. 2000. 268 с.
50. Mayo S.L., Olafson B.D., Goddard W.A. DREIDING: a generic force field for molecular simulations // Journal of Physical Chemistry. American Chemical Society, 1990. Vol. 94, № 26. P. 8897–8909.
51. Hossain D. et al. Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene // Polymer. Elsevier Ltd, 2010. Vol. 51, № 25. P. 6071–6083.
52. Евстафьев О.И., Копысов С.П. Моделирование структуры и физико-механических свойств полиэтилена с шунгитовым наполнителем // Химическая физика и мезоскопия. 2007. Vol. 10, № 1. P. 25–31.
53. Flekkoy E.G., Coveney P. V. From Molecular Dynamics to Dissipative Particle Dynamics // Physical Review Letters. American Physical Society, 1999. Vol. 83, № 9. P. 5.
54. Müller-Plathe F. Coarse-graining in polymer simulation: from the atomistic to the mesoscopic scale and back. // Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry. 2002. Vol. 3, № 9. P. 755–769.
55. Nikunen P., Vattulainen I., Karttunen M. Reptational dynamics in dissipative particle dynamics simulations of polymer melts // Physical Review E - Statistical, Nonlinear and Soft Matter Physics. American Physical Society, 2007. Vol. 75, № 3 Pt 2. P. 036713.

56. Karimi-varzaneh H.A., Florian M. Coarse-Grained Modeling for Macromolecular Chemistry. 2012. № March 2011.
57. Tersoff J. Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon // Physical Review Letters. 1988. Vol. 61, № 25. P. 2879–2882.
58. Tersoff J. New empirical model for the structural properties of silicon // Physical Review Letters. 1986. Vol. 56, № 6. P. 632–635.
59. Brenner D. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films // Physical Review B. 1990. Vol. 42, № 15. P. 9458–9471.
60. Wu C. et al. Liquid-Liquid Phase Transition in Elemental Carbon: A First-Principles Investigation // Physical Review Letters. 2002. Vol. 89, № 13. P. 1–4.
61. 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.
62. Los J., Fasolino a. Intrinsic long-range bond-order potential for carbon: Performance in Monte Carlo simulations of graphitization // Physical Review B. 2003. Vol. 68, № 2. P. 1–14.
63. Ghiringhelli L.M. On the Nature of Phase Transitions in Covalent Liquids A numerical study of phosphorus and carbon. 2006.
64. Los J. et al. Improved long-range reactive bond-order potential for carbon. I. Construction // Physical Review B. 2005. Vol. 72, № 21. P. 1–14.
65. Van Duin A.C.T. et al. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons // The Journal of Physical Chemistry A. 2001. Vol. 105, № 41. P. 9396–9409.
66. Chenoweth K., Van Duin A.C.T., Goddard W. a. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. // The journal of physical chemistry. A. 2008. Vol. 112, № 5. P. 1040–1053.
67. Nielson K.D. et al. Development of the ReaxFF reactive force field for describing transition metal catalyzed reactions, with application to the initial stages of

the catalytic formation of carbon nanotubes. // The journal of physical chemistry. A. 2005. Vol. 109, № 3. P. 493–499.

68. Binder K., Paul W. Monte Carlo simulations of polymer dynamics: Recent advances // Journal of Polymer Science Part B: Polymer. 1997. P. 1–31.

69. 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.

70. Germann T.C., Kadau K. Trillion-atom molecular dynamics becomes a reality // International Journal of Modern Physics C. WORLD SCIENTIFIC PUBL CO PTE LTD, 2008. Vol. 19, № 9. P. 1315.

71. Freddolino P.L. et al. Ten-microsecond molecular dynamics simulation of a fast-folding WW domain. // Biophysical Journal. Elsevier, 2008. Vol. 94, № 10. P. L75–7.

72. Hutter J., Curioni A. Car-Parrinello molecular dynamics on massively parallel computers. // Chemphyschem A European Journal Of Chemical Physics And Physical Chemistry. WILEY-V C H VERLAG GMBH, 2005. Vol. 6, № 9. P. 1788–1793.

73. Fincham D. Parallel Computers and Molecular Simulation // Molecular Simulation. 1987. Vol. 1, № 1-2. P. 1–45.

74. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // Journal of Computational Physics. Citeseer, 1995. Vol. 117, № 1. P. 1–19.

75. Plimpton S. Particle Mesh Ewald and rRESPA for Parallel Molecular Dynamics Simulations 1 Introduction // IN PROCEEDINGS OF THE EIGHTH SIAM CONFERENCE ON PARALLEL PROCESSING FOR SCIENTIFIC COMPUTING. 1997. P. 1–13.

76. А.В. Тихомиров, А.А. Аксенов, Е.В. Шелехов, С.Д. Калошкин, В.Ю. Задорожный, Ю.А. Скаков, Г.С. Миловзоров “Расчет и измерение фоновой температуры механического легирования в планетарной мельнице с шаровой

загрузкой и квазицилиндрическим мелющим телом" // Изв. Вузов. Цветная металлургия, 2008, №

77. В.В. Чердынцев, Л.Ю. Пустов, С.Д. Калошкин, И.А. Томилин, Е.В. Шелехов "Расчет энергонапряженности и температуры в планетарном механоактиваторе" // Материаловедение, 2000, №2, с.18 - 23; №3, с.22 - 26.

78. L.Yu. Pustov, S.D. Kaloshkin, V.V. Tcherdyntsev, I.A. Tomilin, E.V. Shelekhov, A.I. Salimon "Experimental measurement and theoretical computation of milling intensity and temperature for the purpose of mechanical alloying kinetics description" // Mater. Sci. Forum., 2001, vol. 360-362, pp. 373 – 378.

79. Zoo Y. S., An J. W., Lim D. P., Lim D. S. Effect of carbon addition on tribological behavior of UHMWPE // Tribology Letters. – 2004. – V. 16. - №. 4. – P. 305- 309.

80. Shi Y., Feng X., Wang H., Lu X. The effect of surface modification on the friction and wear behavior of carbon nanofiber-filled PTFE composites // Wear. – 2008. – V. – P. 934-939.

81. Gandhi R. A., Palanikumar K., Ragunath B. K., Davim J. P. Role of carbon nanotubes (CNTs) in improve wear properties of polypropylene (PP) in dry sliding condition // Materials and Design. – 2012. – V. 48 – P. 52-57.

82. Pollanen M., Pirinen S., Suvanto M., Pakkanen T. T. Influence of carbon nanotube-polymeric compatibilizer masterbatches on morphological, thermal, mechanical, and tribological properties of polyethylene // Composites Science and Technology. – 2011. – V. 71. – P. 1353-1360.

83. Ruan S., Gao P., Yu T. X. Ultra-strong gel-spun UHMWPE fibers reinforced using multiwalled carbon nanotubes. // Polymer. - 2006. - V.47 – P. 1604– 11.

84. Bhattacharyya A. R., Sreekumar T. V., Liu T., Kumar S., Ericson L. M., Hauge R. H., Smalley R. E. Crystallization and orientation studies in

polypropylene/single wall carbon nanotube composite // Polymer. – 2003. – V. 44. – P. 2373-2377.

85.Li L., Li B., Hood M. A., Li C. Y. Carbon nanotube induced polymer crystallization: the formation of nanohydrid shish-kebab // Polymer. – 2009. – V. 50. – P. 953-965.

86. Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк // Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Справочная книга., Издательство «Энергия», Ленинград, 1974.