

Ірина Володимирівна Чолак¹, Антон Янович Карвацький²

¹аспірантка, Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського” (Київ, Україна)
E-mail: irena_om@ukr.net. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4543-4761>
Scopus Author ID: 58601169500

²доктор технічних наук, професор, професор кафедри хімічного, полімерного та силікатного машинобудування
Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського” (Київ, Україна)
E-mail: anton@rst.kpi.ua. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2421-4700>
ResearcherID: I-7822-2017. Scopus Author ID: 6506101039

**ПРОГНОЗУВАННЯ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКОМПОЗИТІВ
НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНУ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ**

Виконано дослідження фізико-механічних властивостей наноккомпозитів поліетилен-графен залежно від температури та об'ємної частки наповнювача з використанням методів молекулярної динаміки. Для оперативного прогнозування поведінки матеріалів отримано двопараметричні залежності фізико-механічних властивостей у діапазоні температур (280–320) К та об'ємної частки графену (0–1,5) %. Одержані дані дадуть змогу виконувати моделювання термо-пружно-пластичного стану виробів в умовах експлуатації в континуальному наближенні.

Ключові слова: фізико-механічні властивості; полімерний композиційний матеріал; графен; моделювання; двопараметричні залежності.

Табл.: 2. Рис.: 8. Бібл.: 14.

Актуальність теми дослідження. Попит на розробку нових полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) призводить до необхідності визначення їхніх фізичних властивостей, адже полімери та їхні композити демонструють властивості, що сприяють їх використанню в різних галузях науки й техніки. Дослідження процесів та явищ у полімерних матеріалах на атомному рівні є джерелом важливої інформації про їхню поведінку на макрорівні. Використання сучасних обчислювальних ресурсів сприяє розумінню динамічних процесів у матеріалах часто значно краще, ніж класичні експериментальні методи, у тому числі й дослідження властивостей наноккомпозиційних матеріалів.

Постановка проблеми. Дослідження ПКМ армованих алотропами вуглецю, зокрема графеном (GR) [1], останнім часом привернуло значну увагу, а використання альтернативних підходів, таких як методи молекулярної динаміки (МД) для теоретичних досліджень фізичних властивостей на етапі їх розробки розширює можливості аналізу поведінки дослідних зразків незалежно від їхнього композиційного складу та розміщення наповнювача в полімерній матриці, що потрібно для подальших континуальних розрахунків.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У роботі [1] використано моделювання МД для дослідження механічних властивостей полімерів, армованих графеном та оксидом графену. Результати моделювання показали, що додавання наповнювачів значно покращило міцність на розрив та модуль пружності полімерних матриць порівняно з неармованими полімерами. Також композит з одним листом оксиду графену має більш високу міцність на розрив, ніж той зразок, що містить кілька листів через утворення агломератного зв'язку та дисперсії. Загалом, моделі молекулярної динаміки дали цінну інформацію про те, як мікроструктура впливає на механіку вказаних наноккомпозитів, пропонуючи рекомендації щодо розробки високоефективних полімерних матеріалів за допомогою раціональної будови та обробки наноплівки.

Стаття [2] присвячена дослідженню механізму деформації графенових листів у поліетиленовій матриці з масовою часткою графену 5 %. Визначено, що найбільше збільшення міцності та жорсткості спостерігається при випадковій орієнтації листів графену в матриці та при сильній міжатомній взаємодії графен-графен, що важлива в процесах пружної та пластичної деформації.

У статті [3] описані детальні атомістичні моделі декількох нанокompозитних систем на основі графену та поліетилену. Системи з графеновими листами різного розміру були модельовані при одній концентрації графену (~3 %). Крім того, було вивчено періодичний графеновий шар ("нескінченний лист"). Моделювання проводилося шляхом дотримання стратегії ієрархічного моделювання, що складається з генерації початкової структури, приведення в рівновагу гібридної системи, виконання моделювання МД тривалістю до 100 нс та детального аналізу атомістичних конфігурацій після врівноваження. Також у роботі представлено аналіз характеристик графенових листів з погляду конформаційних властивостей і мобільності.

Дослідження [3] показують, що чим менший графеновий аркуш, тим вище його рухливість. Однак, досить довгий аномальний режим дифузії спостерігався для всіх систем, тобто для визначення чіткого лінійного режиму недостатньо поточного часового вікна моделювання. Амплітуда коливань листів безпосередньо залежить від їхніх розмірів.

У роботі [4] вивчався вплив концентрації GR та його агломерацій на еластичні константи для композитів целюлоза-GR. Для МД моделювання використано полімерне послідовне силове поле (Polymer consistent force field (PCFF)). Система нанокompозитів целюлоза-GR перебувала під впливом ансамблю NVT (постійна кількість атомів, об'єму та температури) та NPT (постійна кількість атомів, тиску та температури) ансамблів із рівномірною деформацією під час МД моделювання. Результати показують значне поліпшення модуля Юнга для нанокompозитів целюлоза-GR порівняно з целюлозою. Результати МД моделювання добре узгоджуються з моделлю на основі мікромеханіки та наявними експериментальними даними.

Виділення недосліджених частин загальної проблеми. Наразі недостатньо досліджено вплив нефункціалізованих нанонаповнювачів з їхнім довільним розміщенням у матриці на комплекс фізико-механічних властивостей ПКМ. Відсутні функціональні двопараметричні залежності фізико-механічних властивостей PE-GR від об'ємної частки наповнювача та температури.

Метою статті є визначення фізико-механічних властивостей нанокompозитів PE-GR залежно від температури та об'ємної частки наповнювача та побудова залежностей, що потрібно для прогнозування поведінки нанокompозитів шляхом моделювання термопружного стану виробів із цих матеріалів у континуальному наближенні.

Виклад основного матеріалу. Для дослідження фізико-механічних властивостей PE-pure і нанокompозиту PE-GR (без функціалізації GR) МД методами використано модель об'єданого атома (united atom (UA)) і силове поле Dreiding [4–8]. Для створення початкових молекулярних систем зразків PE-pure і нанокompозиту PE-GR, як і в [7; 8], використано програмне забезпечення Polymer Builder CHARMM-GUI [9] і Packmol [10]. Матриці початкових молекулярних систем PE-pure і PE-GR включали по 10 ланцюгів із 1000 мономерів $[-C_2H_4-]$. У вказаних моделях молекулярних систем використано нефункціалізовані листи графену з довільним розміщенням у матриці, взаємодія яких із молекулами матриці відбувається лише завдяки силі van der Waals [8]. Врівноваження початкових конфігурацій молекулярних систем PE-pure і нанокompозитів PE-GR за різних температур проведено за алгоритмом [11] з використанням вільно відкритого програмного коду LAMMPS [12]. Урівноважені молекулярні конфігурації PE-pure і нанокompозитів PE-GR з різною часткою наповнювача (α) за температури 300 K наведено на рис. 1.

При визначенні об'ємної частки GR в PE-GR товщина графенового листа приймалася рівною $1,8 \text{ \AA}$ [13].

МД моделювання фізико-механічних властивостей проведено на сервері Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2690 0 @ 2.90GHz 16 Cores. Тривалість розрахунків одного варіанту з використанням 8 Cores становить (7–14,5) год CPU залежно від виду моделювання (визначення механічних або теплофізичних властивостей) та конфігурації молекулярної системи (PE-pure, PE-GR).

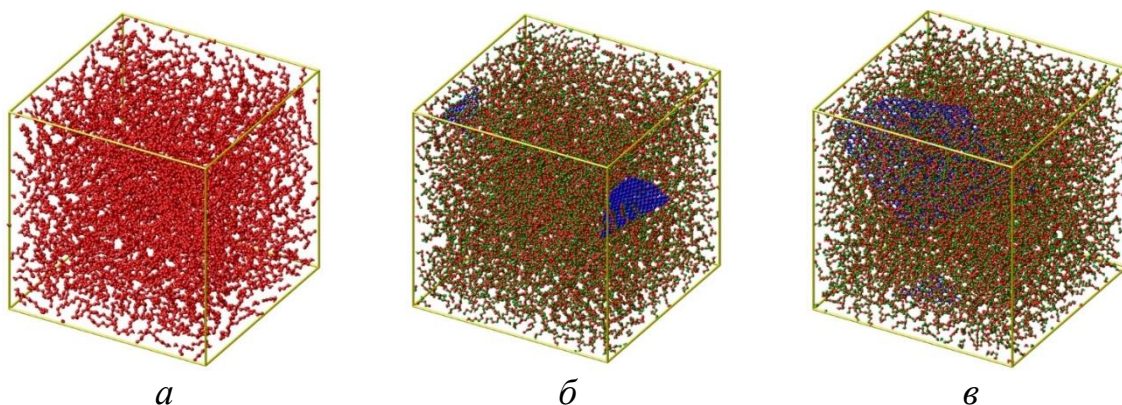


Рис. 1. Врівноважені молекулярні конфігурації PE-pure і PE-GR за температури 300 K:
 а – PE-pure, $\rho = 876 \text{ кг/м}^3$; б – PE-GR (GR – $40,5 \times 40,5 \text{ \AA}$), 0,56 %, $\rho = 886 \text{ кг/м}^3$;
 в – PE-GR (GR – $64,1 \times 64,1 \text{ \AA}$), 1,38 %, $\rho = 900 \text{ кг/м}^3$

Джерело: розроблено авторами.

Результати МД моделювання пружно-пластичної деформації нанокompозитів PE-GR ($\alpha = 0,55; 1,36 \%$) під час одновісного розтягу за трьома нормальними напрямками з побудовою кривих напруження-деформація за швидкості деформації 10^9 с^{-1} і різної температури наведено на рис. 2.

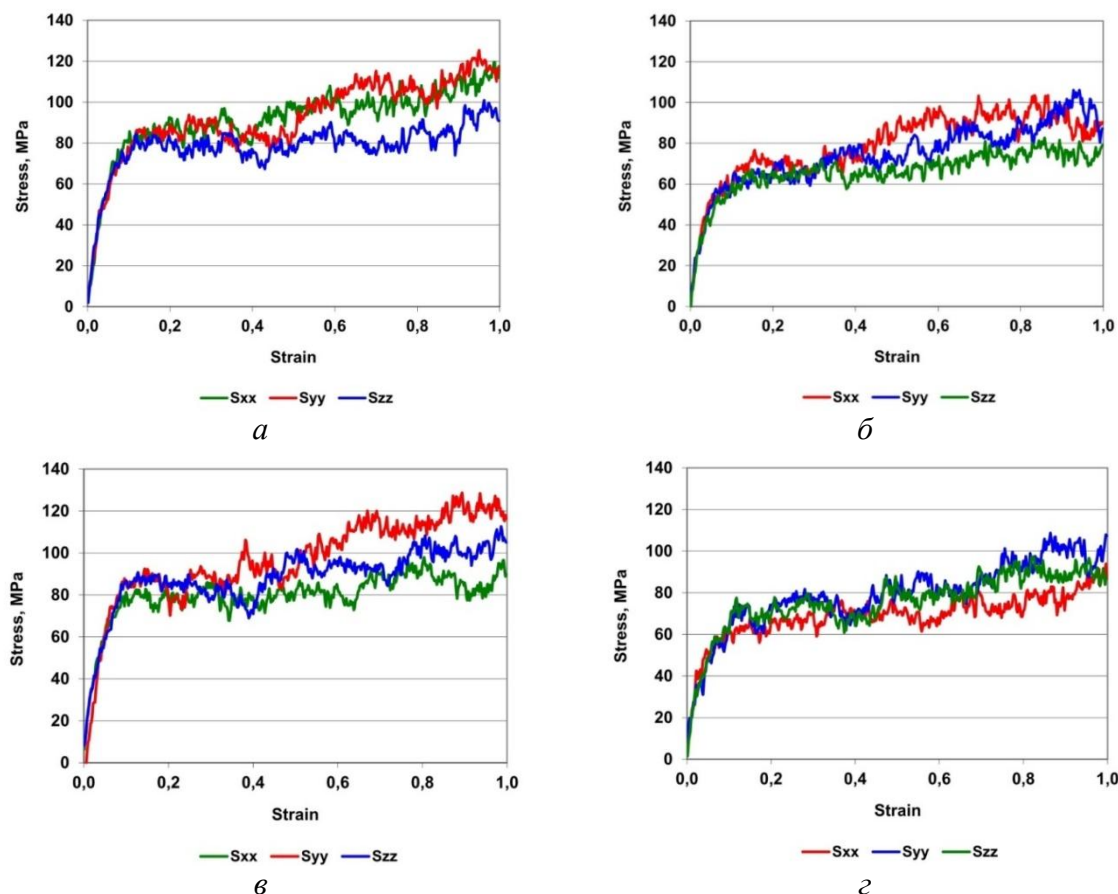


Рис. 2. Криві напруження-деформація нанокompозитів PE-GR ($\alpha = 0,55; 1,36 \%$), підданих одновісному розтягу за трьома нормальними напрямками за різної температури зі швидкістю деформації 10^9 с^{-1} :

а, б – PE-GR ($\alpha = 0,55 \%$); в, г – PE-GR ($\alpha = 1,36 \%$); а, в – 275 K; б, г – 293 K

Джерело: розроблено авторами.

Порівняння даних МД моделювання пружно-пластичної деформації PE і PE-GR ($\alpha = 1,36\%$) осереднених за нормальними напрямками за швидкості деформації 10^9 c^{-1} і температури 293 K наведено на рис. 3.

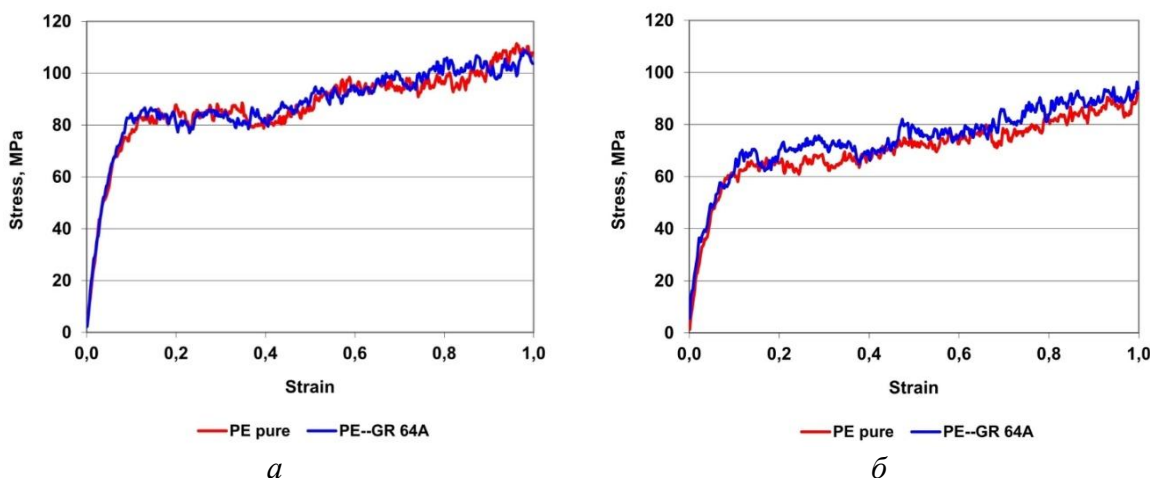


Рис. 3. Порівняння осереднених за трьома нормальними напрямками кривих напруження-деформація PE і нанокompозитів PE-GR ($\alpha = 1,36\%$) за швидкості деформації 10^9 c^{-1} і різних температур: а – 275 K; б – 293 K

Джерело: розроблено авторами.

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

– модуль пружності:

$$E = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \langle E_i \rangle, \tag{1}$$

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

– коефіцієнт Пуассона:

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

де $\varepsilon_j, \varepsilon_i$ – поперечна і повздовжня деформації відповідно;

– модуль зсуву:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}. \tag{3}$$

Температурні залежності ефективних механічних властивостей нанокompозитів PE-GR ($\alpha = 0,55; 1,36\%$), визначені за формулами (1)–(3), наведено на рис. 4.

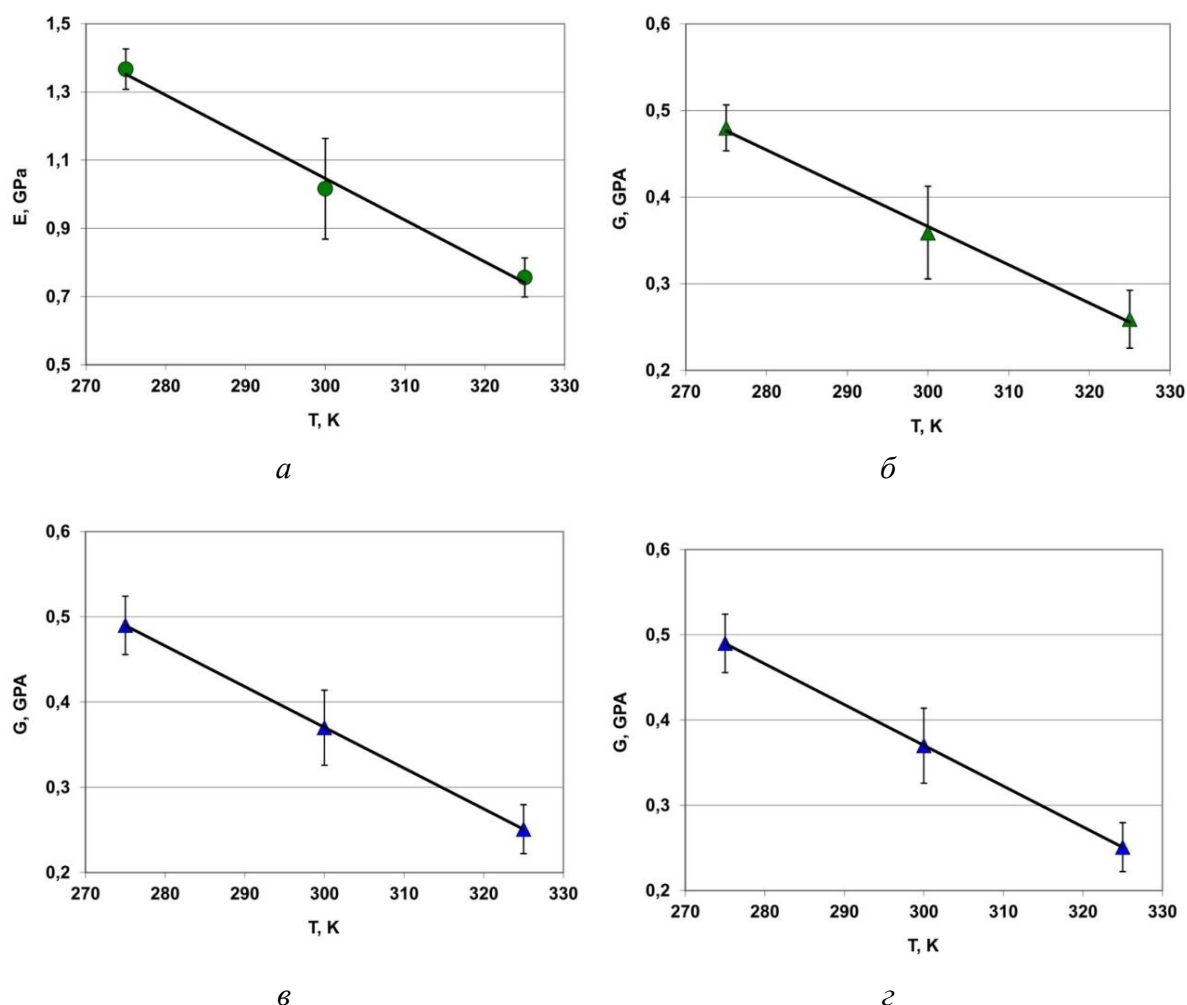


Рис. 4. Ефективні механічні властивості нанокompозиту PE-GR залежно від частки наповнювача і температури зі значеннями стандартного відхилення:

а, в – модуль пружності; б, г – модуль зсуву; а, б – $\alpha = 0,55\%$; в, г – $\alpha = 1,36\%$

Джерело: розроблено авторами.

Функціональні залежності ефективних механічних властивостей нанокompозиту PE-GR від температури на інтервалі (275–325) К (лінії тренду й коефіцієнти кореляції (рис. 4)):

– модуль пружності:

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

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

– модуль зсуву:

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

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

Для визначення ефективних теплофізичних властивостей PE-ure і нанокompозитів PE-GR, що включають масову ізобарну теплоємність і коефіцієнт лінійного температурного розширення (КЛТР), використано центральні різницеві аналоги похідних [11]. За вказаною методикою масова ізобарна теплоємність (c_p) визначається за формулою [3]

$$c_p = k \frac{\langle h_{i+1} \rangle - \langle h_{i-1} \rangle}{\langle T_{i+1} \rangle - \langle T_{i-1} \rangle}, i = \overline{2, n-1}, \quad (4)$$

де $\langle h_i \rangle$ – середнє значення ентальпії за час відпалу молекулярної системи під баростатом Nose-Hoover (ізобарно-ізоермічного ансамблю – NPT) за середньої температури $\langle T_i \rangle$ й середнього тиску 1 атм упродовж 300 пс з кроком інтегрування 0,5 фс; $k = 4,184 \cdot 10^6 / m_{ms}$ – коефіцієнт переходу від системи одиниць Real [12] до SI; m_{ms} – атомна маса молекулярної системи; n – кількість температур відпалу молекулярної системи під ансамблем NPT на інтервалі (270–320) К з кроком 10 К.

КЛТР (β) визначається за формулою [7]

$$\beta = \frac{1}{\langle L_i \rangle} \frac{\langle L_{i+1} \rangle - \langle L_{i-1} \rangle}{\langle T_{i+1} \rangle - \langle T_{i-1} \rangle}, i = \overline{2, n-1}, \quad (5)$$

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

Температурні залежності ефективних теплофізичних властивостей нанокompозитів PE-GR ($\alpha = 0,55; 1,36 \%$), визначені за формулами (4)–(5), наведено на рис. 5.

Функціональні залежності ефективних теплофізичних властивостей PE-GR ($\alpha = 0,55; 1,36 \%$) від температури на інтервалі (280–320) К (лінії тренду і коефіцієнти кореляції (рис. 5)):

– масова ізобарна теплоємність:

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

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

– КЛТР:

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

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

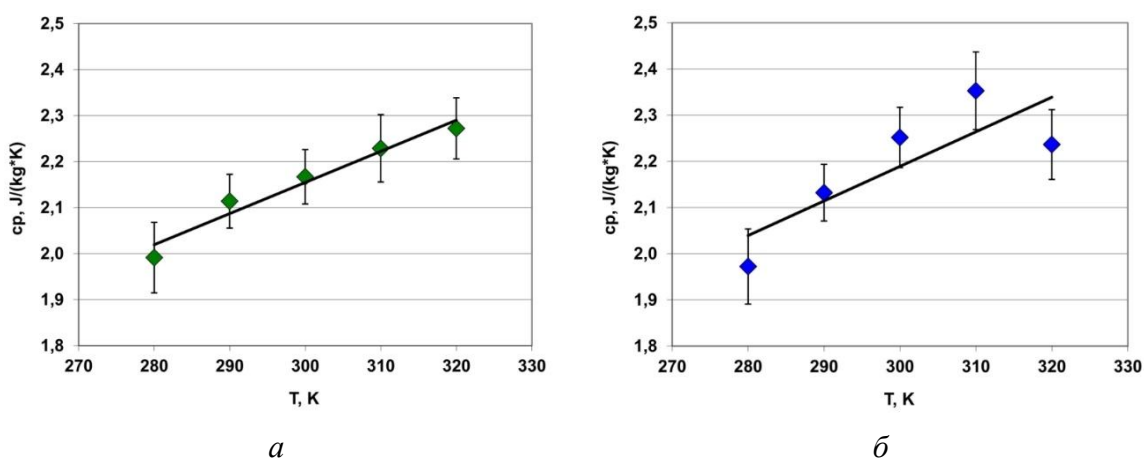


Рис. 5. Ефективні теплофізичні властивості нанокompозиту PE-GR залежно від частки наповнювача й температури зі значеннями стандартного відхилення: а, в – масова ізобарна теплоємність; б, г – КЛТР; а, б – $\alpha = 0,55 \%$; в, г – $\alpha = 1,36 \%$

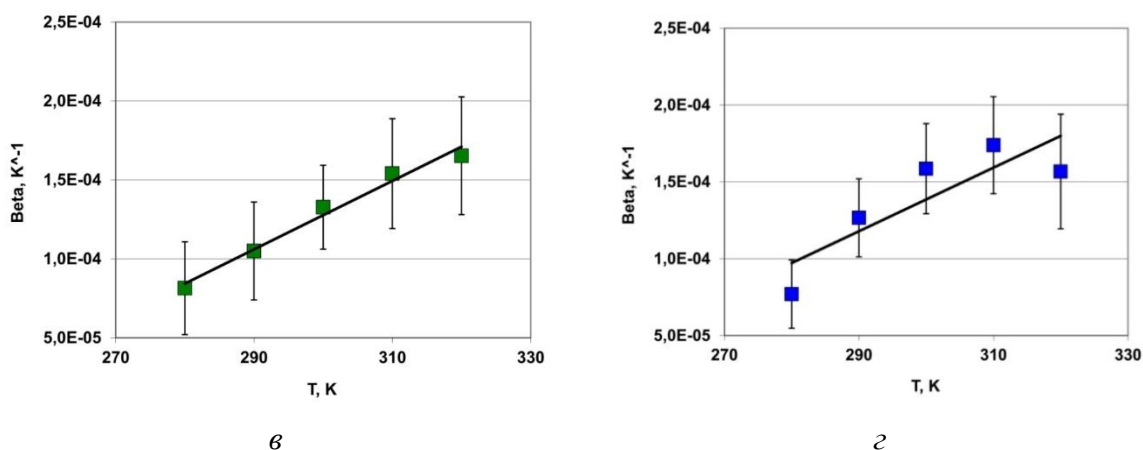


Рис. 5. Закінчення (початок на с. 94)

Джерело: розроблено авторами.

Порівняння ефективних фізико-механічних властивостей PE-pure і нанокompозиту PE-GR при 293 К наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Порівняння ефективних фізико-механічних властивостей PE-pure і нанокompозиту PE-GR при 293 К

Матеріал (поточні дані)	E , ГПа	G , ГПа	ν	σ_T , МПа за $\nu = 1 \times 10^9 \text{c}^{-1}$	c_p , кДж/(кг·К)	$\beta \cdot 10^{-4}$, К ⁻¹
PE-pure $\rho = 0,879 \text{ г/см}^3$	1,081 $\pm 0,081$	0,376 $\pm 0,029$	0,436 $\pm 0,039$	61,3	2,17 $\pm 0,079$	1,37 $\pm 0,26$
PE-GR $\alpha = 0,55 \%$ $\rho = 0,891 \text{ г/см}^3$	1,132 $\pm 0,062$	0,399 $\pm 0,029$	0,427 $\pm 0,113$	66,9	2,10 $\pm 0,058$	1,12 $\pm 0,31$
PE-GR $\alpha = 1,36 \%$ $\rho = 0,905 \text{ г/см}^3$	1,146 $\pm 0,093$	0,408 $\pm 0,020$	0,425 $\pm 0,122$	68,5	2,14 $\pm 0,061$	1,24 $\pm 0,25$

Джерело: розроблено авторами.

Порівняння ефективних механічних та теплофізичних властивостей PE-pure і нанокompозитів PE-GR ($\alpha = 0,55; 1,36 \%$) наведено на рис. 6.

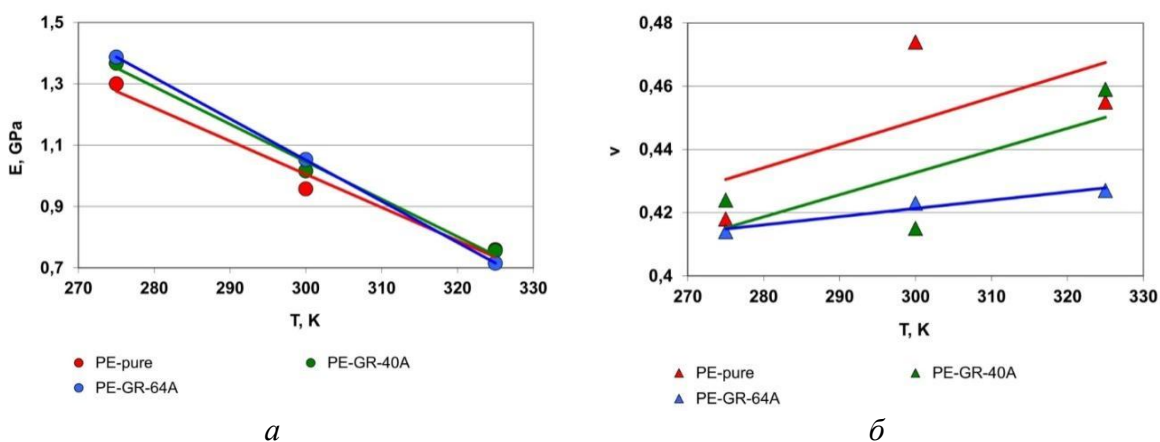


Рис. 6. Порівняння ефективних механічних та теплофізичних властивостей PE-pure і нанокompозитів PE-GR ($\alpha = 0,55; 1,36 \%$):

a – модуль пружності; b – коефіцієнт Пуассона;
 v – масова ізобарна теплоємність; z – КЛТР

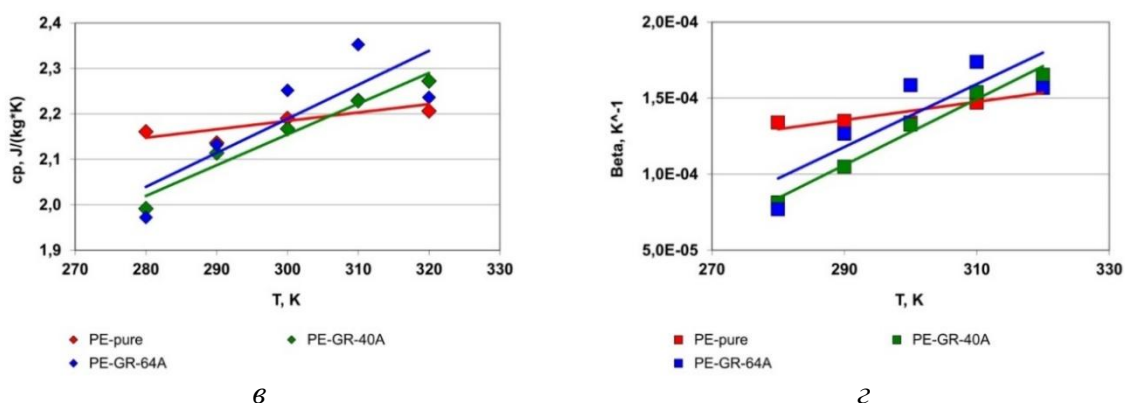


Рис. 6. Закінчення (початок на с. 95)

Джерело: розроблено авторами.

З використанням результатів МД моделювання відпалу молекулярних систем PE-pure і PE-GR під ансамблем NPT також визначено температури склування вказаних матеріалів на підставі аналізу їхніх функціональних залежностей зміни об'єму від температури ($V(T)$) [14]. При цьому для побудови дотичних до графіків $V(T)$ у периферійних точках на інтервалі (250–330) К використано точні аналітичні залежності. Графік залежності температури склування PE-GR від частки наповнювача наведено на рис. 7.

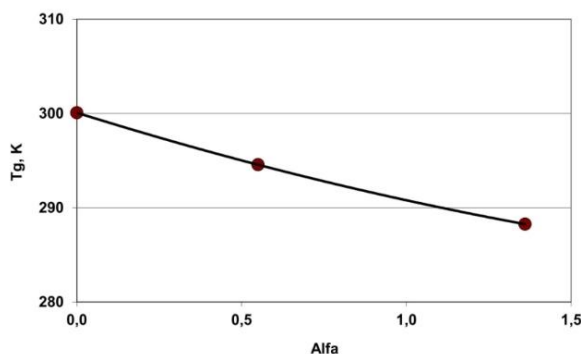


Рис. 7. Залежність температури склування нанокмполімеру PE-GR від частки наповнювача: $T_g(\alpha) = 1,661T^2 - 10,949T + 300,08$, $R^2 = 1,0$

Джерело: розроблено авторами.

З використанням даних наведених на рис. 6 у програмі Mathcad отримано функціональні нелінійні двопараметричні залежності фізико-механічних властивостей PE-GR від температури та об'ємної частки наповнювача вигляду [7]

$$F(T, \alpha) = \sum_{i=1}^5 k_i T^{n_i} \alpha^{m_i} \quad F(T, \alpha) = \sum_{i=1}^5 k_i T^{n_i} \alpha^{m_i}, \quad (6)$$

де T – абсолютна температура, К; α – об'ємна частка GR, %; k_i , n_i , m_i – коефіцієнти (табл. 2).

Таблиця 2 – Числові значення коефіцієнтів формули (6)

№	E , ГПа			ν			c_p , Дж/(кг·К)			β , К ⁻¹		
	k_i	n_i	m_i	k_i	n_i	m_i	k_i	n_i	m_i	k_i	n_i	m_i
1	-0,00188	1	1	$-5,116 \cdot 10^{-4}$	1	1	$4,367 \cdot 10^{-3}$	1	1	$9,831 \cdot 10^{-7}$	1	1
2	-0,05009	0	2	$8,199 \cdot 10^{-3}$	0	2	$4,025 \cdot 10^{-3}$	0	2	$2,867 \cdot 10^{-5}$	0	2
3	0,66594	0	1	0,1311	0	1	-1,3123	0	1	$-3,363 \cdot 10^{-4}$	0	1
4	4,31679	0	0	0,1721	0	0	1,8989	0	0	$-1,505 \cdot 10^{-4}$	0	0
5	-0,01111	1	0	$8,990 \cdot 10^{-4}$	1	0	$9,521 \cdot 10^{-4}$	1	0	$9,595 \cdot 10^{-7}$	1	0

Джерело: розроблено авторами.

Графіки двопараметричних залежностей фізико-механічних властивостей PE-GR від температури та об'ємної частки наповнювача наведено на рис. 8.

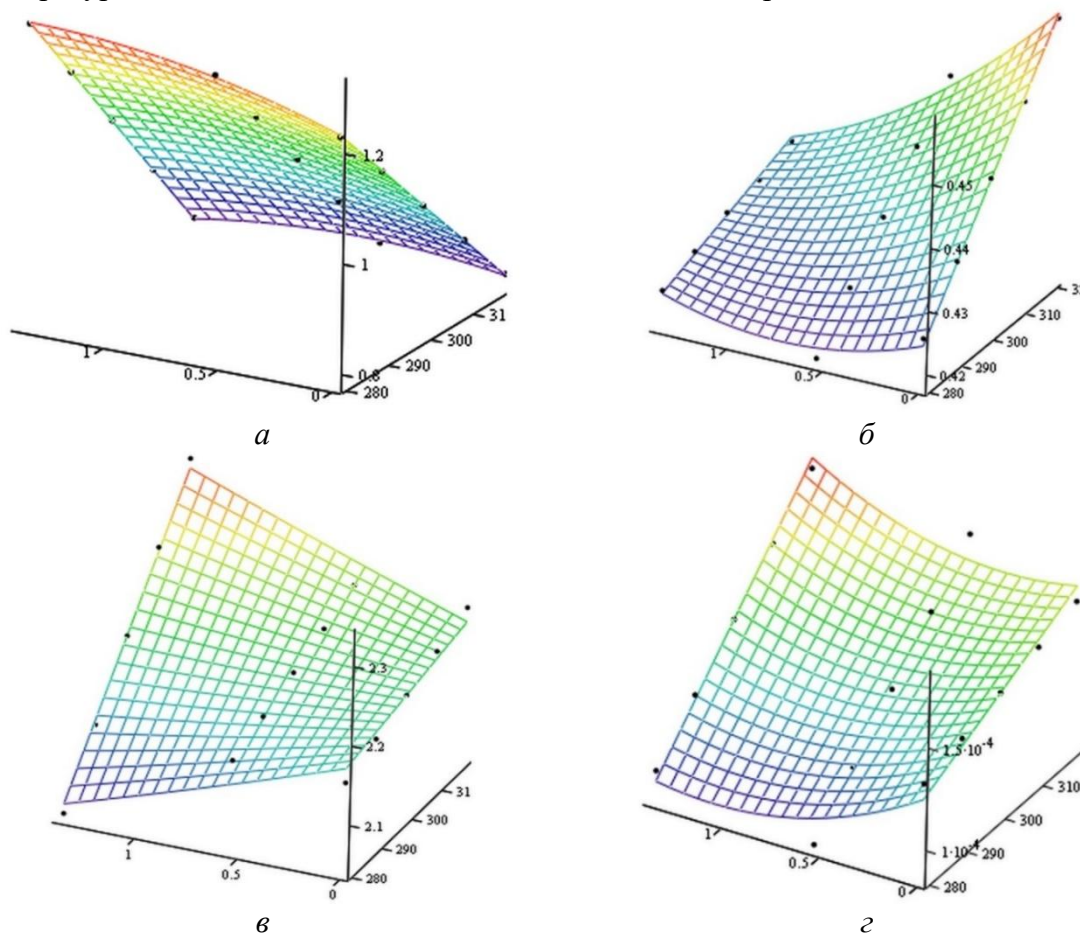


Рис. 8. Двопараметричні нелінійні залежності фізико-механічних властивостей PE-GR від температури та об'ємної частки наповнювача:

а – модуль пружності; *б* – коефіцієнт Пуассона;
в – масова ізобарна теплоємність; *г* – КЛТР

Джерело: розроблено авторами.

Отримані залежності (рис. 7, 8) потрібні для оперативного прогнозування фізико-механічних властивостей PE-GR у діапазоні зміни температур (280–320) К та об'ємної частки наповнювачів (0–1,5) %, що дає змогу під час розробки нових композиційних матеріалів не виконувати достатньо складні й тривалі числові експерименти на базі МД моделювання.

Висновки. У програмі LAMMPS здійснено моделювання молекулярних структур чистого поліетилену PE-pure та нанокompозитів PE-GR з об'ємною часткою наповнювача $\alpha = 0,55; 1,36\%$. Отримані врівноважені моделі використано для моделювання пружно-пластичної деформації під час одновісного розтягу за трьома нормальними напрямками з побудовою кривих напруження-деформація за швидкості деформації 10^9 c^{-1} та температур 275 К і 293 К. Проведено МД моделювання фізико-механічних властивостей полімеру PE та нанокompозитів PE-GR ($\alpha = 0,55; 1,36\%$), таких як модуль пружності, коефіцієнт Пуассона, масова ізобарна теплоємність, КЛТР та температура склування. Отримані дані було осереднено на заданих часових проміжках, що показало збіг із літературними даними та сприяє отриманню достовірних даних фізико-механічних властивостей нанокompозитів PE-GR.

Встановлено, що на інтервалі температур (275–315) К модуль пружності нанокompозиту PE-GR перевищує відповідні значення PE-pure (рис. 3, а, табл. 1): на 6,0 % при 300 К і на 6,7 % при 275 К. Границя текучості PE-GR порівняно з PE-pure також підвищується (рис. 6, а, табл. 1): на 11,7 % при 300 К і на 8,9 % при 275 К для $\alpha=1,36$ % і швидкості деформації 10^9 с⁻¹. Графіки лінійних температурних залежностей масової ізобарної теплоємності і КЛТР PE-GR на відміну від модуля пружності мають зростаючі залежності і перетинають відповідні графіки PE-pure на інтервалі (300–310) К залежно від об'ємної частки графену (рис. 6, в, з). За температури 280 К значення c_p PE-GR порівняно з PE-pure менші на 5–6 %, а при 320 К – навпаки більші на 3,1–5,3 %. При 280 К значення КЛТР PE-GR порівняно з PE-pure менші на 25–35 %, а при 320 К – навпаки більші на 11–17 %. Для оперативного прогнозування фізико-механічних властивостей композитів PE-GR, отримано нелінійні двопараметричні залежності фізико-механічних властивостей у діапазоні зміни температур (280–320) К та об'ємної частки графену (0–1,5) %, що дає змогу під час розробки нових композиційних матеріалів не виконувати достатньо складні й тривалі числові експерименти на базі МД моделювання. Одержані дані дадуть змогу виконувати моделювання термо-пружно-пластичного стану виробів із нанокompозиту PE-GR в умовах експлуатації в континуальному наближенні.

Список використаних джерел

1. Molecular dynamics simulation of tension of polymer composites reinforced with graphene and graphene oxide / Khalfani Juma Mofu, Yi-Fan Wei, Jemal Fahmi Awol, Yan-Gao Hu // *Acta Mechanica*. – 2024. – № 6. – Pp. 4067-4087. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00707-024-03942-x>.
2. Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene / D. Hossain, M. A. Tschopp, D. K. Ward, J. L. Bouvard, P. Wang, M.F. Horstemeyer // *Polymer*. – 2010. – Vol. 51, № 25. – P. 6071-6083. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.10.009>.
3. Rissanou A. Structural and Dynamical Properties of Polyethylene / A. Rissanou, A. Power, V. Harmandaris // *Graphene Nanocomposites through Molecular Dynamics Simulations*. *Polymers*. – 2015. – Vol. 7, № 3. – P. 390-417. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym7030390>.
4. Rahman, R. Molecular Dynamic Simulation of Graphene Reinforced Nanocomposites for Evaluating Elastic Constants / R. Rahman, A. Haque // *Procedia Engineering*. – 2013. – Vol. 56. – P. 789–794. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.03.197>.
5. Molecular dynamics simulation of plastic deformation in polyethylene under uniaxial and biaxial tension / Y. Zhang et al. // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*. – 2021. – Vol. 236, № 2. – P. 389-403. DOI: <https://doi.org/10.1177/14644207211045821>.
6. Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene / D. Hossain, M. A. Tschopp, D. K. Ward, J. L. Bouvard, P. Wang, M.F. Horstemeyer // *Polymer*. – 2010. – Vol. 1, Issue 25. – P. 6071-6083. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.10.009>.
7. Омельчук, І. В. Визначення фізико-механічних властивостей поліетилену та полімерних нанокompозитів методами молекулярної динаміки / І. В. Омельчук, А. Я. Карвацький // *Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки*. – 2024. – № 3.
8. Омельчук, І. В. Визначення теплопровідності композиційних матеріалів з поліетиленовою матрицею методами молекулярної динаміки / І. В. Омельчук, А. Я. Карвацький // *Збірника наукових праць Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова*. – 2024. – № 2 (494).
9. CHARMM-GUI. Polymer Builder [Electronic resource]. – Accessed mode: <http://www.charmm-gui.org/input/polymer>.
10. PACKMOL. Initial configurations for Molecular Dynamics Simulations by packing optimization [Electronic resource]. – Accessed mode: <https://m3g.github.io/packmol>.

11. Molecular Dynamics Simulation of Poly(ethylene terephthalate) Oligomers / Qifei Wang [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2010. – Vol. 114, №. 2. – P. 786–795. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp909762j>.
12. LAMMPS. Molecular Dynamics Simulator [Electronic resource]. – Accessed mode: <https://www.lammps.org>.
13. Accurate thickness measurement of graphene / C. J. Shearer et al. // *Nanotechnology*. – 2016. – Vol. 27, №. 12. – P. 125704. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/12/125704>.
14. Molecular Dynamics Simulation of the Thermomechanical and Tribological Properties of Graphene-Reinforced Natural Rubber Nanocomposites / Z. Wang et al. // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, no. 23. – Art. ID: 5056. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14235056>.

References

1. Mofu, K. J., Wei, Y.-F., Awol, J. F., & Hu, Y.-G. (2024). Molecular dynamics simulation of tension of polymer composites reinforced with graphene and graphene oxide. *Acta Mechanica*, 235, 4067–4087. <https://doi.org/10.1007/s00707-024-03942-x>.
2. Rahman, R., & Foster, J. T. (2014). Deformation mechanism of graphene in amorphous polyethylene: A molecular dynamics based study. *Computational Materials Science*, 87, 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.02.023>.
3. Rissanou, A., Power, A., & Harmandaris, V. (2015). Structural and Dynamical Properties of Polyethylene/Graphene Nanocomposites through Molecular Dynamics Simulations. *Polymers*, 7(3), 390–417. <https://doi.org/10.3390/polym7030390>.
4. Rahman, R., & Haque, A. (2013). Molecular Dynamic Simulation of Graphene Reinforced Nanocomposites for Evaluating Elastic Constants. *Procedia Engineering*, 56, 789–794. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.03.197>.
5. Zhang, Y., Qiao, L., Fan, J., Xue, S., & Jar, P. B. (2021). Molecular dynamics simulation of plastic deformation in polyethylene under uniaxial and biaxial tension. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 236(2), 389–403. <https://doi.org/10.1177/14644207211045821>.
6. Hossain, D., Tschopp, M. A., Ward, D. K., Bouvard, J. L., Wang, P., & Horstemeyer, M. F. (2010). *Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene*. *Polymer*, 51(25), 6071–6083. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.10.009>.
7. Omelchuk, I. V., Karvatskyi, A. Ya. (2024). Determination of physical and mechanical properties of polyethylene and polymer nanocomposites using the methods of molecular dynamics. *Herald of Khmelnytskyi national university. Series: technical sciences*, 3, 158-165.
8. Omelchuk I. V., Karvatskyi A. Ya. (2024). Determination of thermal conductivity of composite materials with a polyethylene matrix by molecular dynamics methods. *Collection of scientific papers of Admiral Makarov National Shipbuilding University*, 2(494).
9. CHARMM-GUI. Polymer Builder. URL: <http://www.charmm-gui.org/input/polymer>.
10. PACKMOL. Initial configurations for Molecular Dynamics Simulations by packing optimization. <https://m3g.github.io/packmol/>.
11. Wang, Q., et al. (2010). Molecular Dynamics Simulation of Poly(ethylene terephthalate) Oligomers. *The Journal of Physical Chemistry*, 114(2), 786–795. <https://doi.org/10.1021/jp909762j>.
12. LAMMPS. Molecular Dynamics Simulator. <https://www.lammps.org/>.
13. Shearer, C. J., Slattery, A. D., Stapleton, A. J., Shapter, J. G., & Gibson, C. T. (2016). Accurate thickness measurement of graphene. *Nanotechnology*, 27(12), 125704. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/12/125704>.
14. Wang, Z., Su, M., Duan, X., Yao, X., Han, X., Song, J., & Ma, L. (2022). Molecular Dynamics Simulation of the Thermomechanical and Tribological Properties of Graphene-Reinforced Natural Rubber Nanocomposites. *Polymers*, 14(23), 5056. <https://doi.org/10.3390/polym14235056>.

Отримано 25.07.2024

Iryna Cholak¹, Anton Karvatskii²

¹PhD student, National Technical University of Ukraine

“Igor Sikorskyi Kyiv Polytechnic Institute” (Kyiv, Ukraine)

E-mail: irena_om@ukr.net. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4543-4761>

Scopus Author ID: [58601169500](https://orcid.org/0000-0003-4543-4761)

²Dr. Sc. (Eng.), Professor of the Department of Chemical, Silica and Polymer Engineering,
National Technical University of Ukraine “Igor Sikorskyi Kyiv Polytechnic Institute” (Kyiv, Ukraine)

E-mail: anton@rst.kpi.ua. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2421-4700>

ResearcherID: [I-7822-2017](https://orcid.org/0000-0003-2421-4700). Scopus Author ID: [6506101039](https://orcid.org/0000-0003-2421-4700)

PREDICTION OF PHYSICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE-BASED NANOCOMPOSITES USING MOLECULAR DYNAMICS METHODS

Recently, attention has been drawn to polymer materials reinforced with carbon allotropes, including graphene. Creating new nanocomposite materials in the conditions of growing demand is a difficult task and requires significant material and time costs. The use of computer resources for modeling become an increasingly attractive way to obtain the necessary information about the dynamics of phenomena and physical processes in materials. Currently, the influence of non-functionalized nanofillers with their arbitrary distribution in the matrix on the complex physico-mechanical properties of polymer nanocomposite materials is insufficiently researched. Molecular dynamics methods allow to deeper understand the dynamics and principles of structural changes in the material during its operation.

It has been established that in the temperature range of (275–315) K, the elastic modulus of the PE-GR nanocomposite exceeds the corresponding values of PE-pure by 6.0% at 300 K and 6.7% at 275 K. The yield strength of PE-GR compared to PE-pure also increases: by 11.7% at 300 K and 8.9% at 275 K for $\alpha=1.36\%$ and a deformation rate of 109 s^{-1} . The graphs of linear temperature dependencies of mass isobaric heat capacity and coefficient of linear thermal expansion (CLTE) of PE-GR have increasing dependencies and intersect the corresponding PE-pure graphs in the range of (300–310) K depending on the graphene volume fraction. At a temperature of 280 K, the heat capacity values of PE-GR are 5–6% lower than PE-pure, and at 320 K, they are 3.1–5.3% higher. At 280 K, the CLTE values of PE-GR are 25–35% lower than PE-pure, and at 320 K, they are 11–17% higher.

For the prediction of the physico-mechanical properties of PE-GR composites, nonlinear two-parameter dependencies of physico-mechanical properties in the temperature range of (280–320) K and the volume fraction of graphene (0–1.5) % have been obtained. These dependencies allow to develop new composite materials without conducting complex and time-consuming numerical experiments based on MD modeling. The obtained data will enable the modeling of the thermo-elastic-plastic state of PE-GR nanocomposite products in service conditions in a continuum approximation.

Keywords: physical and mechanical properties; polymer nanocomposites; graphene; simulation; two-parameter dependencies. Table: 2. Fig.: 8. References: 14.