

## Молекулярное моделирование мезоскопических композитных систем. Структура и микромеханические свойства

Ю.Г. Яновский, Е.А. Никитина, Ю.Н. Карнет, Х.Х. Валиев, С.А. Луцкекина

Институт прикладной механики РАН, Москва, 119991, Россия

Обсуждаются результаты молекулярного моделирования (методы квантовой механики и молекулярной динамики) мезоскопических композитных систем на основе полимерных термопластичных (полиэтилен, полипропилен и др.) и эластомерных (полибутадиен, полиизопрен и др.) матриц и активных наноразмерных наполнителей (технический углерод в различных структурных модификациях, силикат). Исследованы строение, энергетические и микромеханические свойства модельных частиц технического углерода, в том числе с терминированными различными химическими соединениями поверхностями, а также адсорбция на них полимерных цепей различной природы. Вычисляли деформации при сдвиге и одноосном растяжении в различных адсорбционных комплексах, молекулярное трение, анализировали эффект усиления — изменение наиболее важных физико-механических характеристик, энергетические параметры. Сделаны важные выводы относительно влияния природы наполнителя на его активность при взаимодействии с молекулами полимерной матрицы. Отмечено, что наилучшее сцепление фрагментов цепей полимеров (наибольшая сила микроскопического межмолекулярного трения) наблюдается для системы «изопреновый эластомер – силикатный наполнитель». Такие наночастицы, как фуллерен, углеродные нанотрубки, показывают слабое (практически одинаковое) межмолекулярное сцепление, что не позволяет судить о них, как о перспективных усиливающих наполнителях без соответствующей модификации. Установлено различное влияние углеродных наполнителей на структуру термопластов и эластомеров — аморфизация структуры в первом случае и ее стабилизация во втором. Это объясняет известный эффект усиления эластомеров углеродными наполнителями. Прямые микроструктурные исследования геометрии поверхностной организации частиц дисперсного наполнителя и их агрегатов в полимерных матрицах методами зондовой микроскопии позволили подтвердить ряд выводов, полученных в ходе виртуального вычислительного моделирования.

## Molecular modeling of mesoscopic composite systems. Structure and micromechanical properties

Yu.G. Yanovskii, E.A. Nikitina, Yu.N. Karnet, Kh.Kh. Valiev, and S.A. Lushekina

Institute of Applied Mechanics RAS, Moscow, 119991, Russia

We discuss the results of molecular modeling (quantum mechanics and molecular dynamics methods) of mesoscopic composite systems based on thermoplastic (polyethylene, polypropylene, etc.) and elastomeric (polybutadiene, polyisoprene, etc.) polymer matrices and active nanofillers (commercial carbon in different structural modifications, silicate). Consideration is given to the structure, energy and micromechanical properties of model particles of commercial carbon, including those with surfaces finished with various chemical compounds, as well as to the adsorption of various polymer chains on them. Shear strain and uniaxial tension in different adsorption complexes as well as molecular friction are calculated. The reinforcement effect, i.e. the change of most important physico-mechanical characteristics, and energy parameters are analyzed. We make important inferences about the influence of filler properties on its activity during interaction with polymer matrix particles. It is noticed that the best adhesion of polymer chain fragments (the largest force of microscopic molecular friction) is observed for the isoprene elastomer — silicate filler system. Such nanoparticles as fullerene and carbon nanotubes exhibit weak (almost equal) molecular adhesion, which makes it impossible to consider them as promising reinforcing fillers without appropriate modification. Carbon fillers are found to exert a different effect on the structure of thermoplastics and elastomers. In the first case, the structure becomes amorphous, while in the second one it stabilizes. This explains the known effect of elastomer reinforcement with carbon fillers. The distribution of filler particles on the surface and their aggregates in polymer matrices are investigated using probe microscopy methods. The direct microstructural study has substantiated a number of results obtained in numerical simulation.

## 1. Введение

Микроструктура и механические свойства композиционных материалов, параметры пограничных слоев на границах раздела фаз компонентов (межфазные слои) являются объектом широких физико-механических исследований. Прямые экспериментальные оценки указанных величин трудоемки и дорогостоящи в связи с необходимостью привлечения широкого круга прецизионных измерений. В этих условиях особое значение приобретают вычислительные подходы, позволяющие проводить виртуальные исследования микроскопического строения, свойств и механических характеристик компонентов и межфазных слоев композитов, прогнозировать свойства последних, проводить компьютерный подбор их структуры из первых принципов, т.е. используя современные физические модели, учитывающие особенности атомно-молекулярного строения таких материалов.

Как известно, большинство расчетных методов, применяемых в механике композитов, основываются на приближении сплошной среды, в котором объект рассматривается как континуум. Моделирование напряженно-деформированного состояния проводится, в частности, методом конечных элементов с пошаговым численным интегрированием, в котором шаг интегрирования не связан с атомно-молекулярным строением материала. Для решения соответствующих уравнений в частных производных приходится вводить ряд параметров — физических и эмпирических констант. Однако, исходя из природы любого вещества, очевидно, что есть естественный предел его численного деления на малые составляющие. Таким пределом являются атомы и молекулы, составляющие это вещество и несущие в себе информацию о его химических свойствах. В силу этого естественным представляется рассмотрение микроскопических механических характеристик композитов, с учетом их атомно-молекулярного строения.

В общем случае механические и прочностные характеристики твердых тел целесообразно исследовать в рамках комплексного многоуровневого иерархического подхода [1]. Данный подход представляет собой взаимосвязанные и взаимодополняющие друг друга микро- и макроскопические методы, начиная с молекулярного моделирования (квантовая механика, молекулярная динамика и т.п.) и заканчивая методами описания эффективных свойств среды на макроуровне. В этой иерархии молекулярное моделирование является, на наш взгляд, первым и важным шагом при описании структуры и механических свойств композитов [2].

Ниже рассматриваются некоторые результаты молекулярного моделирования — первая ступень иерархического подхода, представляющие, на наш взгляд, значительный интерес с точки зрения объяснения механизмов формирования структуры и свойств композита на мик-

роуровне. Основное внимание уделим таким методам молекулярного моделирования, как квантовая механика и молекулярная динамика в сопоставлении с данными прямых структурных исследований методами зондовой микроскопии.

## 2. Квантово-механическое моделирование композитных мезоскопических систем

Основным квантово-механическим методом, в рамках которого проводилось прямое моделирование структуры и механических свойств композитов с учетом физико-химических взаимодействий на границах составляющих их компонентов, был выбран полуэмпирический метод NDDO с параметризацией PM3 [3]. Этот метод реализован в рамках оригинального пакета CLUSTER1, который предназначен для расчета базовых структурных и энергетических характеристик многоатомных наноразмерных кластеров в основном электронном состоянии, а также для расчетов силовых полей кластеров, вычисления частот колебаний и интенсивностей инфракрасных спектров. Границы раздела фаз реальных нанокompозитных материалов моделировали кластерами достаточно большой величины (до нескольких десятков нм и до нескольких сотен атомов) различного химического состава и пространственного строения. При этом строили молекулярные модели отдельных компонентов нанокompозита, а на их основе — кластер, моделирующий адсорбционный комплекс композитов. Рассчитанная энтальпия связывания компонентов характеризовала на микроскопическом уровне прочность связей в реальном нанокompозите.

Следует отметить, что квантово-механический вычислительный эксперимент был построен по аналогии с механическими испытаниями в режиме активного нагружения. Он состоял в последовательной пошаговой деформации молекулярной системы из стабильного исходного состояния до разрыва связей, причем на каждом шаге деформации проводилась полная оптимизация пространственного строения молекулярной системы.

Связь микроскопической структуры поверхности раздела фаз в композите с характеристиками ее напряженного состояния исследовалась в рамках подхода микроскопической координаты трения. Вычислительный эксперимент состоял в последовательном пошаговом перемещении одной из частиц из исходного состояния вдоль микроскопической координаты трения. Полная оптимизация пространственного строения атомов, не определяющих микроскопическую координату трения, проводилась на каждом шаге. Микроскопическая сила трения определялась как градиент энергии системы по микроскопической координате трения.

Приводимые ниже данные получены в параллельном режиме вычислений в рамках пакета NANOPACK

на суперкомпьютере МВС-1000 в межведомственном суперкомпьютерном центре РАН [4].

### 2.1. Внутреннее микроскопическое трение в адсорбционном комплексе «полимер – поверхность углеродного наполнителя»

Сравнение энергетических и силовых характеристик микроскопического «межмолекулярного» трения молекул полимера в чистой полимерной матрице и трения молекулы полимера о поверхность частицы наполнителя в адсорбционном комплексе на границе межфазных слоев композита, получаемых в квантово-механическом численном эксперименте, может дать полезную информацию о химических (микроскопических) причинах явления усиления органических (улучшения ряда физико-механических свойств) полимеров при их наполнении ультрадисперсным углеродным наполнителем.

Экспериментально известно, что поверхность технического углерода представляет собой разрушенную структуру кристаллической решетки графита. Наличие дефектов кристаллической решетки и режим термообработки приводят к тому, что даже на атомных масштабах практически отсутствует ближний порядок. При дальнейшей термообработке происходит графитизация сажи. С учетом перечисленного были построены и рассчитаны в квантово-механическом подходе четыре возможные модели различных типов углеродных поверхностей: в модели С1 поверхность углерода имела графитовую  $sp^3$ -структуру; в модели С2 углерод находился как в  $sp^2$ -, так и в  $sp^3$ -гибридизациях, эта поверхность имеет периодическую структуру без дефектов; в модели С3 углерод находится только в  $sp^2$ -гибридизации, как и в графите, однако эта модель имеет дефектную структуру в виде различных «дырок»; модель С4 имеет как  $sp^2$ -, так и  $sp^3$ -гибридизации и одновременно дефектную структуру в виде различных «дырок» и пятичленных циклов. Для анализа «активности» описываемых углеродных поверхностей была рассчитана адсорбция на них молекул органического полимера  $H-(CH_2)_n-H$  для  $n = 25$ .

Энтальпии адсорбции, рассчитанные на одну мономерную единицу  $-CH_2-$ , и силы сдвиговой деформации при передвижении сегмента органического полимера вдоль поверхности на  $1 \text{ \AA}$ , или силы микроскопического трения полимера об углеродную поверхность, представлены на рис. 1.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что энтальпия связывания одного мономерного звена  $-CH_2-$  уменьшается в ряду  $C1 > C2 > C3 > C4$ , т.е. самый энергетически невыгодный контакт регистрируется для системы «полимер – графитовая поверхность (С1)», а самый энергетически выгодный контакт наблюдается для случая адсорбции полимера на поверхности  $sp^2/sp^3$ -гибридизацией, имеющей дырочные и пятичленные дефекты (С4). Диаграммы сил трения для анализируемых

поверхностей подтверждают полученный энергетический результат. Действительно, сила сдвигового трения минимальна для случая «молекулярного трения» сегмента полимерной цепи вдоль строго периодической графитовой поверхности (С1) и максимальна для случая наиболее дефектной поверхности (С4), будучи почти в 2.5 раз больше.

Таким образом, квантово-механический эксперимент позволяет провести ранжирование углеродных поверхностей с разными по количеству и химической природе дефектами графитовой решетки.

### 2.2. Сдвиговые деформации в адсорбционном комплексе «полимер – поверхность углеродного наполнителя»

Исследование микроскопических силовых характеристик трения и сил сдвиговой деформации в зависимости от величины сдвига представляется весьма важным для расшифровки механизма усиления. Эти характеристики были изучены для адсорбционного комплекса «полимер ( $H-(CH_2)_n-H$  для  $n = 25$ ) – углеродные поверхности (С1–С4)». Результаты показали, что сила сдвигового трения для системы «полимер – полимер» примерно в 2–3 раза ниже, чем для системы «полимер – наполнитель (углеродная поверхность)». Кроме того, этот параметр увеличивается в ряду  $C1 < C2 < C3 < C4$ , будучи минимальным для случая «молекулярного трения» сегмента полимерной цепи вдоль строго периодической

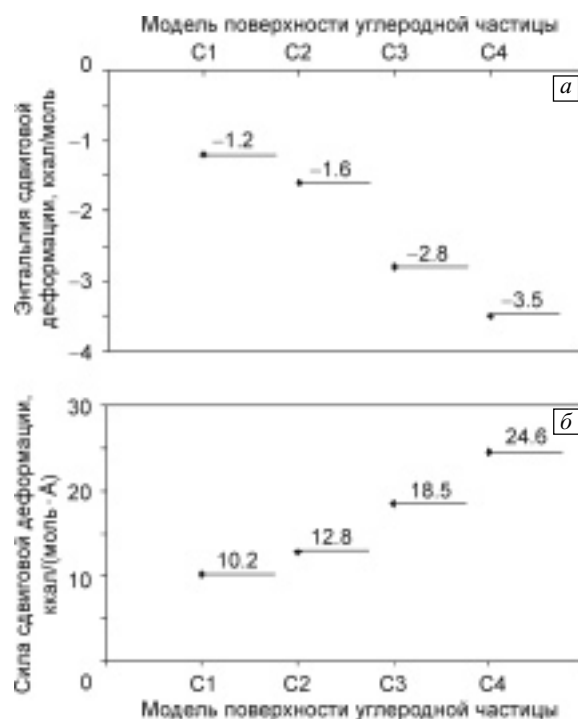


Рис. 1. Энтальпии адсорбции (а) сегмента органического полимера  $H-(CH_2)_n-H$  для  $n = 25$  и сила его сдвиговой деформации (б) при передвижении на  $1 \text{ \AA}$ , рассчитанные на одну мономерную единицу  $-CH_2-$  для моделей C1, C2, C3, C4 углеродных поверхностей

графитовой поверхности (С1) и максимальным для случая наиболее дефектной поверхности (С4).

Итак, можно утверждать, что энергетически невыгодный контакт имеет система «полимер – графитовая поверхность (С1)», а энергетически выгодный — вариант адсорбции полимера на поверхности  $sp^2/sp^3$ -гибридизацией. Последняя имеет дырочные и пятичленные дефекты (С4). Эти данные позволяют сделать вывод о том, что на поверхности С4 фрагменты цепи полимера иммобилизуются лучше, и, следовательно, углерод в форме С4 будет иметь лучшие усиливающие свойства как активный наполнитель.

Обсуждаемые выше структуры углеродных поверхностей (модели С1–С4) имеют ненасыщенные или обрывные валентности, которые располагаются по границе концевых ароматических циклов, по поверхности дырочных дефектов или на поверхностных углеродных атомах в  $sp^3$ -гибридизации. Будучи нетерминированными, эти участки поверхности имеют достаточно высокую энергетику, т.е. повышенную химическую и адсорбционную активность. Эти участки могут быть терминированы в воздушной атмосфере и при отжиге технического углерода атомами водорода или гидроксилами. При этом химическая активность терминированных поверхностей изменяется, однако такая поверхность также является адсорбционно-активной.

Аналогично описанному выше методу была рассчитана адсорбция на поверхности каждой терминированной водородом модели сегмента органического полимера  $H-(CH_2)_n-H$  для  $n = 25$ .

Сравнивая полученные результаты, можно сделать следующий вывод. Энтальпия связывания одного мономерного звена  $-CH_2-$  с терминированными водородом углеводородными поверхностями уменьшается в том же ряду, что и для нетерминированных углеродных поверхностей, а именно:  $C1-H > C2-H > C3-H > C4-H$ . Таким образом, наименее энергетически выгодный контакт наблюдается для системы «полимер – H-терминированная графитовая поверхность С1-Н», а наиболее энергетически выгодный контакт — для случая адсорбции полимера на терминированной водородом поверхности, содержащей дефекты с атомами углерода в  $sp^2/sp^3$ -гибридизациях и имеющей дырочные и пятичленные дефекты С4-Н.

Рассмотрение диаграммы сил трения для изучаемых поверхностей также подтверждает полученные выводы. Действительно, сила сдвигового микроскопического трения минимальна для случая «молекулярного трения» сегмента полимерной цепи вдоль строго периодической графитовой поверхности (С1-Н), и для нетерминированной и терминированной водородом моделей получен один и тот же результат. Сила сдвиговой деформации сегмента полимера вдоль терминированной водородом поверхности также максимальна для случая наиболее

дефектной поверхности (С4-Н). Сравнение результатов, полученных для нетерминированных и терминированных поверхностей, показывает, что сила микроскопического трения вдоль терминированной поверхности составляет примерно 0.9–0.7 силы микроскопического трения вдоль нетерминированной поверхности.

### 2.3. Строение и адсорбционные свойства комплекса «полимер – объемная частица углерода»

Перейдем к рассмотрению строения и поверхностных адсорбционных характеристик объемных частиц углерода, помещенных в среду полимерных молекул различного химического строения.

Технический углерод моделировали двумя объемными кластерами — с числом атомов 170 и 670. Первая частица имела диаметр  $\sim 15 \text{ \AA}$ , а вторая —  $\sim 25 \text{ \AA}$ . Ядро частиц имело строение углерода в  $sp^3$ -конфигурации, а поверхность частиц имела как  $C-sp^2$ , так и  $C-sp^3$ -строение, т.е. поверхность содержала как чисто графитовые, так и алмазоподобные структуры, расположенные без соблюдения ближнего порядка, и представляла собой аморфный углерод.

Рассмотрим результаты для адсорбционных комплексов с базовой моделью частицы аморфной сажи в виде кластера углерода с числом атомов 170 и диаметром  $\sim 15 \text{ \AA}$ .

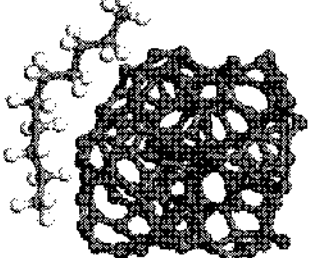
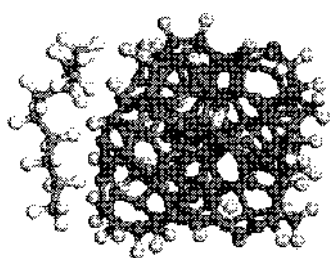
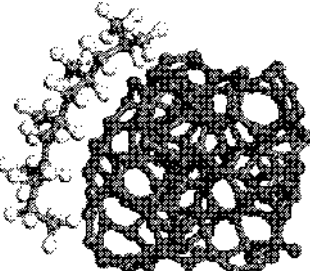
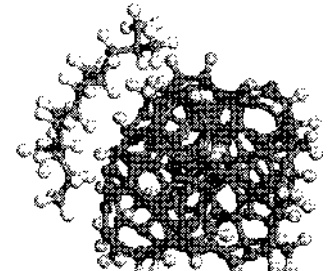
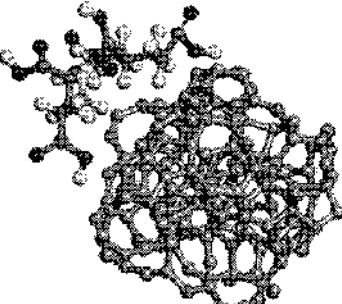
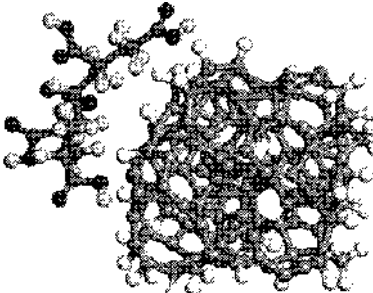
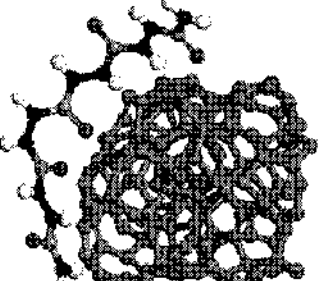
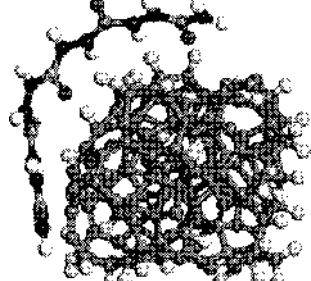
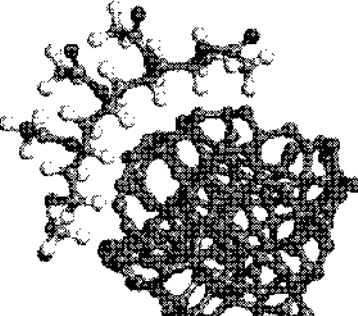
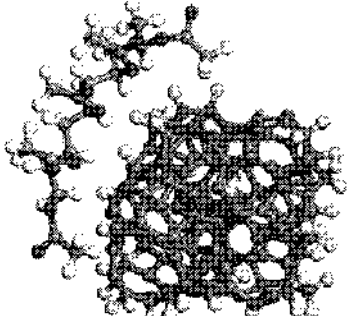
Исследовали адсорбцию полимерных молекул различной химической природы, а именно: полиэтилена, полипропилена, полиакриловой кислоты, полиуретана, поливинилацетата (олигомеры  $CH_3-(R)_n-CH_3$ , где  $n = 5$ ). Рассчитывали адсорбцию этих молекул на поверхности модельных частиц сажи с нетерминированной и терминированной водородом поверхностью. Соответствующие структуры комплексов представлены в таблице 1.

Для анализируемых адсорбционных комплексов были рассчитаны энтальпия связывания и сила сдвиговой деформации при передвижении фрагмента полимера вдоль поверхности сажи на  $1 \text{ \AA}$ , отнесенные к одной мономерной единице (рис. 2 и 3).

Из приведенных выше данных можно сделать следующие выводы. Энергия и сила адсорбции фрагмента полимера на поверхности аморфной сажи определяются площадью гидрофобного контакта (группами  $CH_2$  и  $CH_3$ ), а также наличием электроотрицательных атомов (O, N) в структуре полимера. Кроме того, конформация фрагмента полимера, а именно, комплиментарность его геометрии на поверхности сажи, также влияет на его адсорбцию. Так, например, энтальпия адсорбции и сила сдвиговой деформации мономера полипропилена в  $\sim 1.5$  раза выше, чем полиэтилена, что объясняется большей площадью контакта гидрофобных групп у полипропилена. Энтальпия адсорбции и сила сдвиговой деформации мономера полиуретана в  $\sim 1.7$  раза выше, чем у полиэтилена. При примерно одинаковой площади кон-

Таблица 1

Оптимизированные модели адсорбционных комплексов

№	Фрагмент полимера	Адсорбция на нетерминированной поверхности сажи	Адсорбция на Н-терминированной поверхности сажи
1	Полиэтилен (PE)		
2	Полипропилен (PP)		
3	Полиакриловая кислота (PAA)		
4	Полиуретан (PU)		
5	Поливинилацетат (PVA)		

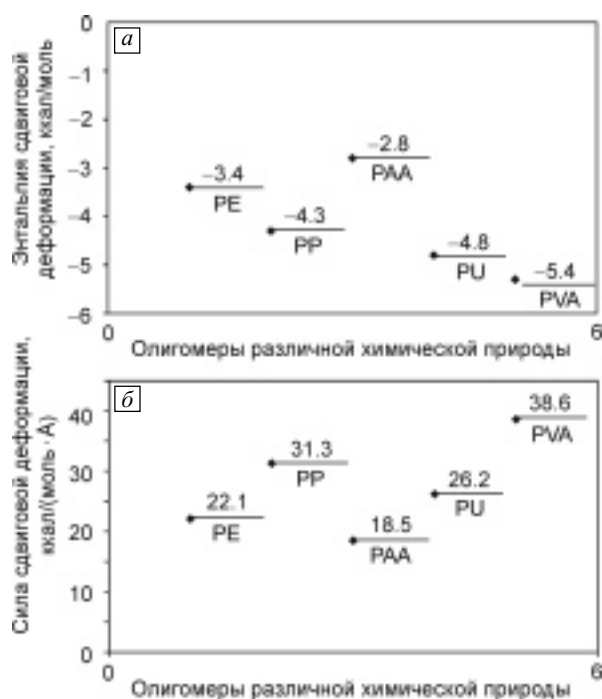


Рис. 2. Энтальпия адсорбции (а) и сила микроскопического межмолекулярного трения (б) сегмента органического полимера  $\text{CH}_3\text{-(R)}_n\text{-CH}_3$ ,  $n = 5$ , рассчитанные на одну мономерную единицу  $\text{-R-}$  для модельной частицы сажи с нетерминированной поверхностью

такта наличие электроотрицательных атомов в структуре полиуретана играет здесь решающую роль. Наиболее выгодный контакт фрагмента полимера у поливинилацетата (в  $\sim 2.0$  раза выше, чем в случае полиэтилена), что можно объяснить влиянием сразу двух факторов — площадью гидрофобных контактов и наличием электроотрицательных атомов кислорода. Для полиакриловой кислоты, имеющей электроотрицательные атомы, конформация фрагмента цепи полимера, адсорбированного на поверхности сажи, не является оптимальной для контактного взаимодействия. Об этом свидетельствует довольно низкая энтальпия адсорбции и величина силы сдвиговой деформации ее мономера на поверхности сажи.

Для поверхности, терминированной водородом, все полученные выше закономерности качественно подобны, однако количественно энтальпия адсорбции и сила сдвиговой деформации на такой поверхности в  $\sim 0.7$  раз ниже.

#### 2.4. Деформационные характеристики адсорбционного комплекса «полимер – объемная частица углерода». Одноосная деформация и межмолекулярное трение

Рассмотрим далее деформационные характеристики адсорбционных комплексов, содержащих кластерную модель частицы аморфной сажи с терминированной во-

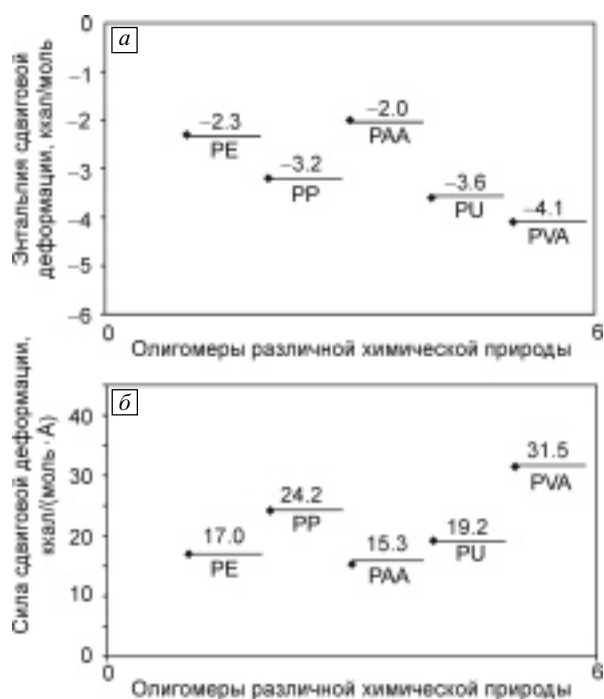


Рис. 3. Энтальпия адсорбции (а) и сила микроскопического межмолекулярного трения (б) сегмента органического полимера  $\text{C}_3\text{H}_5\text{-(R)}_n\text{-CH}_3$ ,  $n = 5$ , рассчитанные на одну мономерную единицу  $\text{-R-}$  для модельной частицы сажи с терминированной водородом поверхностью

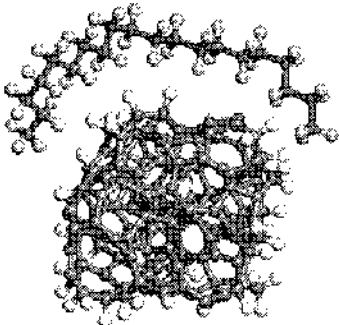
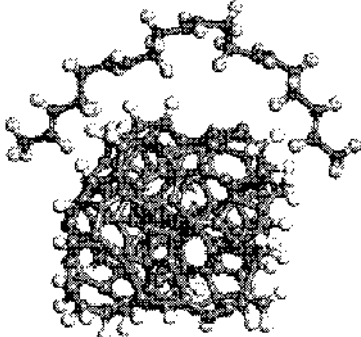
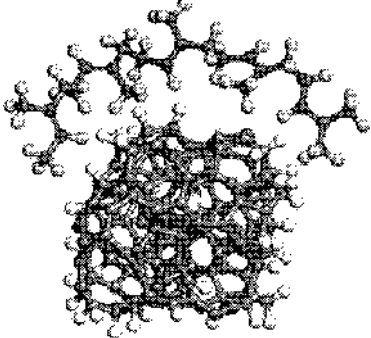
дором поверхностью с числом атомов 170 и диаметром  $\sim 15 \text{ \AA}$  и молекулы полимера: полиэтилена, полибутиадена и полиизопрена. Модельные олигомеры представляли собой индивидуальные молекулы  $\text{CH}_3\text{-(R)}_n\text{-CH}_3$ , где  $n = 10$ . В квантово-механическом приближении рассчитывались оптимальные по энергии структуры указанных адсорбционных комплексов, а также их геометрические, энергетические и деформационные характеристики (табл. 2).

В таблице 2 также приведены минимальные расстояния между молекулой полимера и частицей сажи  $R$ , энтальпия связывания  $\Delta H_{\text{bind}}$ , рассчитанная на одну мономерную единицу полимера, максимальная сила (критическая сила разрыва) одноосного растяжения полимерной цепи  $F_{\text{deform,max}}$  и максимальная сила микроскопического трения  $F_{\text{shift,max}}$ .

Для каждого модельного адсорбционного комплекса рассчитывали две деформационные микроскопические характеристики — зависимость силы деформации полимерной цепи, находящейся в контакте с частицей сажи, от величины удлинения (одноосное растяжение полимерной цепи вплоть до разрыва межмолекулярной связи) и силу микроскопического трения (изменение силы сцепления полимерной цепи с поверхностью частицы при перемещении полимерной молекулы вдоль ее поверхности). Соответствующие силовые кривые приведены на рис. 4.

Таблица 2

Модельные адсорбционные комплексы полимерных молекул с частицей сажи, а также рассчитанные в квантово-механическом моделировании геометрические, энергетические и деформационные характеристики этих комплексов

Комплекс	Оптимизированная структура комплекса	Минимальное расстояние между частицами $R$ , Å	$\Delta H_{\text{bind}}$ , ккал/моль	$F_{\text{deform,max}}$ , ккал/(моль · Å)	$F_{\text{shift,max}}$ , ккал/(моль · Å)
Полиэтилен (PE) – частица сажи		3.2–3.4	–3.9	120.3	8.3
Полибутадиен (PB) – частица сажи		3.0–2.9	–4.2	114.8	16.1
Полиизопрен (PI) – частица сажи		2.6–2.8	–5.5	103.1	23.9

Из полученных данных видно, что качественно кривые растяжения молекул полиэтилена, полибутадиена и изопрена имеют общую закономерность: первая область на кривых — сила деформации практически постоянна и соответствует малым растяжениям — энтропийная область торсионных конформационных изменений цепи полимеров; вторая область — резкое изменение кривой — гуковская или энтальпийная область, в которой происходит деформация (удлинение) валентных связей, причем максимум на кривой соответствует критической силе разрыва полимерной цепи, после чего

наблюдается резкое падение анализируемой зависимости. С количественной точки зрения можно констатировать, что в ряду от полиэтилена к полибутадиену и изопрену удлиняется энтропийная область одноосной деформации и уменьшается критическая сила разрыва цепи. Это свидетельствует о том, что на микроскопическом уровне в рассматриваемом ряду улучшаются эластические свойства полимерных молекул, которые наиболее ярко выражены у полиизопрена. Как известно, это соответствует экспериментально наблюдаемым фактам.

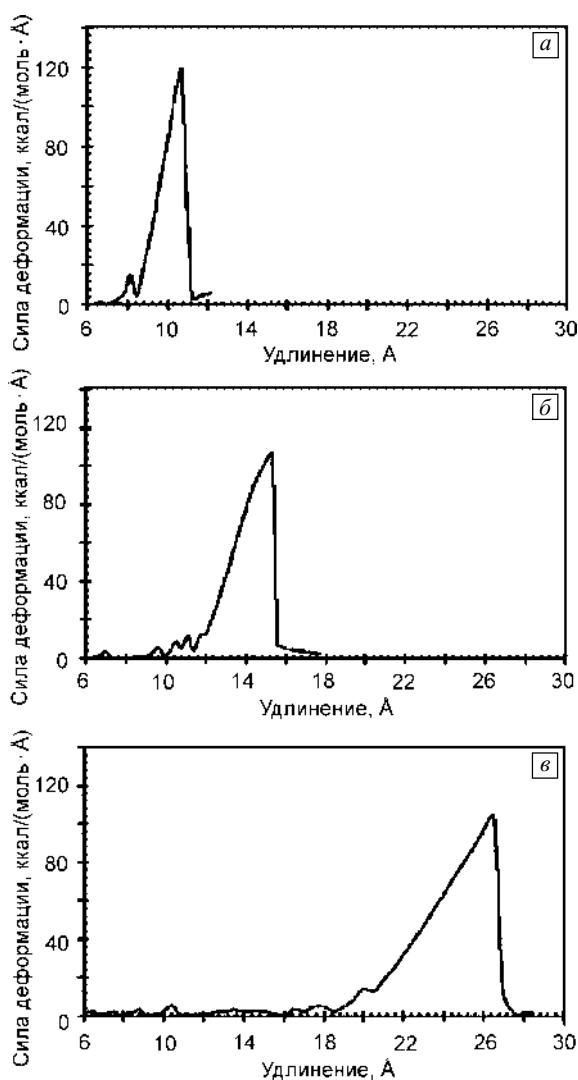


Рис. 4. Кривые зависимости силы деформации от удлинения полимерной цепи, находящейся в контакте с частицей сажи, для полиэтилена (а), полибутадиена (б) и полиизопрена (в)

При анализе сил межмолекулярного трения установлено, что наилучшее сцепление с поверхностью частицы сажи наблюдается в случае разветвленной и гибкой молекулы изопрена и наихудшее — в случае полиэтилена. Таким образом, можно предсказать, что усиливающий эффект более активно будет проявляться в комбинации «изопрен – сажа» и значительно менее активно — в комбинации «полиэтилен – сажа». Эти выводы полностью подтверждаются экспериментом.

### 2.5. Структура и адсорбционные свойства комплексов «полимер – нанодисперсные частицы»

Проанализируем далее особенности адсорбционных комплексов на основе изопрена и различных кластерных моделей частиц ультрадисперсных наполнителей: технического углерода (аморфная черная сажа), ультра-

дисперсного аморфного силиката (белая сажа), фуллереновых частиц (модель C60), углеродных трубок (модель C200). Частица аморфного углерода была сконструирована и оптимизирована на квантово-механическом уровне и содержала 170 атомов (~15 Å в диаметре), а ее поверхность была частично терминирована водородом. Частица ультрадисперсного аморфного силиката содержала 220 атомов с основным массивом связей Si-O-Si, ее размеры составляли ~22×14, а поверхность была полностью терминирована гидроксилами. Фуллерен был представлен частицей C60 диаметром ~7 Å, содержащей 60 атомов углерода. Частица углеродной нанотрубки C200 содержала 200 атомов и имела длину и диаметр ~8 Å. Поверхность последних двух частиц была нетерминированной и имела ароматичную природу с углеродом в  $sp^3$  гибридизации. Фрагмент цепи каучука в квантово-механическом моделировании был представлен олигомером  $CH_3-(CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2)_n-CH_3$ , где  $n = 10$ .

В таблице 3 приведены оптимизированные в квантово-механическом приближении структуры соответствующих адсорбционных комплексов, а также некоторые геометрические, энергетические и механические характеристики этих комплексов, а именно: минимальное расстояние между каучуковым олигомером и частицей наполнителя, энтальпия связывания, рассчитанная на одну мономерную единицу, а также максимальная сила микроскопического трения  $F_{shift,max}$ , рассчитанная на сдвиг в 1 Å полимера вдоль поверхности наполнителя.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Энтальпия связывания и сила сдвигового трения определяются, в основном, гидрофобными контактами между молекулами, а также конформационным сходством взаимодействующих поверхностей. Наилучшее сцепление фрагментов цепей полимерных (полиизопреновых) молекул с поверхностью наполнителя (наибольшая сила микроскопического межмолекулярного трения) обнаружено для комплекса «полиизопрен – силикат», несколько худшее — «полиизопрен – сажа». Такие наполнители, как фуллерен и углеродные трубки, показывают практически близкие значения еще более слабого межмолекулярного сцепления (для последних сцепление несколько выше).

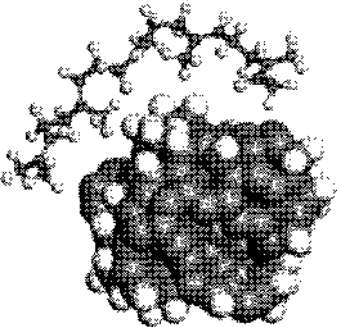
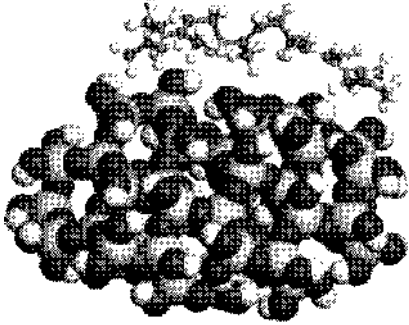
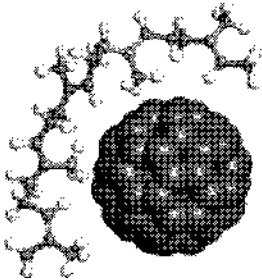
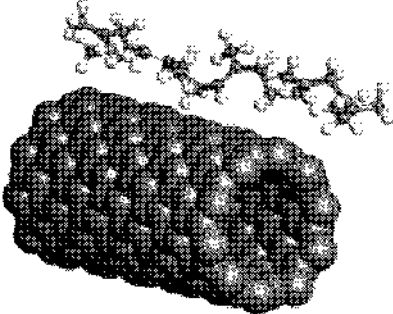
### 3. Молекулярно-динамическое моделирование композитных мезоскопических систем

Молекулярно-динамическое моделирование — достаточно перспективный метод виртуального описания микроскопического строения, некоторых энергетических свойств, а также закономерностей поведения во времени мезоскопических комплексов «полимер – наполнитель». Не останавливаясь на деталях используемого нами подхода, отметим, что расчеты проводили в рамках пакета программ для молекулярно-динамического



Таблица 3

Модельные адсорбционные комплексы, состоящие из изопренового олигомера и ультрадисперсных наполнителей различной природы, их геометрические, энергетические и механические характеристики, рассчитанные в квантово-механическом приближении

Адсорбционный комплекс	Оптимизированная структура комплекса	Минимальное расстояние между частицами $R$ , Å	$\Delta H_{\text{bind}}$ , ккал/моль	$F_{\text{shift,max}}$ , ккал/(моль · Å)
Полиизопрен – Н-терминированная углеродная частица		2.6–2.8	–5.5	23.9
Полиизопрен – ОН-терминированная частица силиката		2.2–2.4	–8.1	31.7
Полиизопрен – фуллерен C60		3.0	–3.2	15.4
Полиизопрен – углеродная трубка C200		2.8	–3.8	18.1

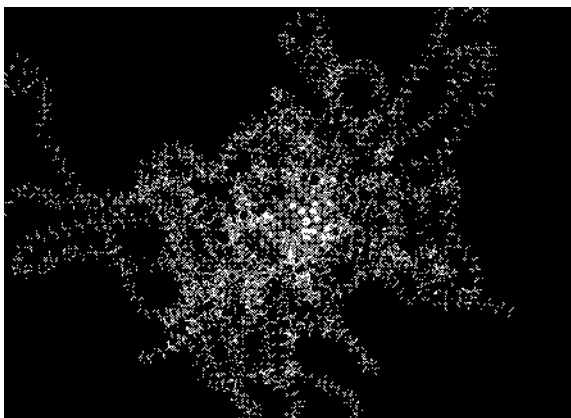


Рис. 5. Структура адсорбционного комплекса «углеродная частица – два слоя полиэтиленовых молекул» (данные молекулярно-динамического моделирования)

моделирования CHARMM29, который представляет собой наиболее развитый, быстрый и теоретически обоснованный на настоящий момент пакет программ [5]. В программу входит модель континуальной среды Gborn (обобщенная модель Борна) [6]. Схема молекулярно-динамического расчета молекулярной системы состояла из следующих шагов: 1) минимизация молекулы, 100 шагов; 2) разогрев системы до 300 К (3 пс на одном шаге); 3) выход на равновесие, 50 пс; 4) расчет молекулярно-динамической траектории, 600 пс, при прохождении которой молекулярная система релаксирует. Запись координат проводится через каждые 10 шагов, а по полученным траекториям анализируют поведение системы во времени. При выходе на равновесие в конце траектории получают геометрические и энергетические параметры системы.

В приведенных ниже вычислительных экспериментах анализировали взаимодействие частиц наполнителя и частицы аморфной сажи с частично терминированной водородом поверхностью с полимерной матрицей, состоящей из нескольких слоев полимерных молекул. В качестве последних были взяты полиэтилен и полиизопрен.

Модель полиэтилена представляла собой два параллельных и отстоящих друг от друга на некоторое расстояние слоя по 10 одиночных молекул полиэтилена в каждом, каждая молекула состояла из 50 мономерных звеньев, а в целом модель содержала около 6000 атомов. Начальная структура слоя полимера была выбрана плоской. Структура полученного в ходе моделирования адсорбционного комплекса представлена на рис. 5. Видно, что плоская исходная конфигурация слоев полиэтилена не сохранилась — полиэтиленовая компонента представляет собой сложный конгломерат из аморфной массы с погруженной в нее частицей сажи.

Адсорбционный комплекс «углеродная частица – плоский слой полиизопреновых молекул» представлен

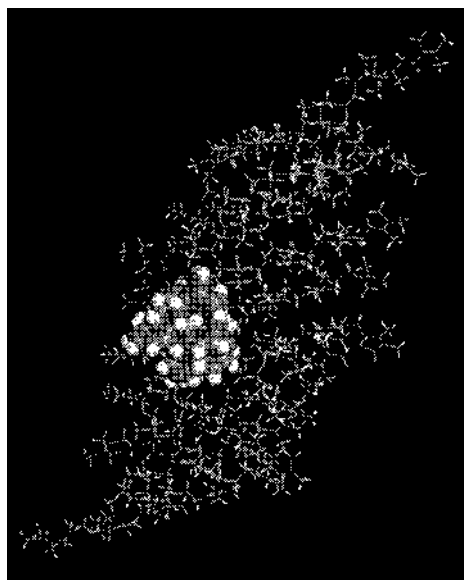


Рис. 6. Структура адсорбционного комплекса «углеродная частица – один слой полиизопреновых молекул» (данные молекулярно-динамического моделирования)

на рис. 6. Видно, что в этом случае добавление молекулы сажи не меняет структурную конфигурацию полиизопрена, который остается практически плоским, не «обволакивает» частицу углерода.

Адсорбционный комплекс «частица сажи – три слоя полиизопрена» (молекула сажи помещена на поверхность слоев) представлен на рис. 7, а адсорбционный комплекс, состоящий из двух слоев молекул полиизопрена (каждый слой представляет собой 9 цепей по 50 мономерных звеньев), расположенных на некотором расстоянии друг от друга и ориентированных параллельно друг другу с частицей углерода между ними, показан на рис. 8. Видно, что слои полиизопрена в при-

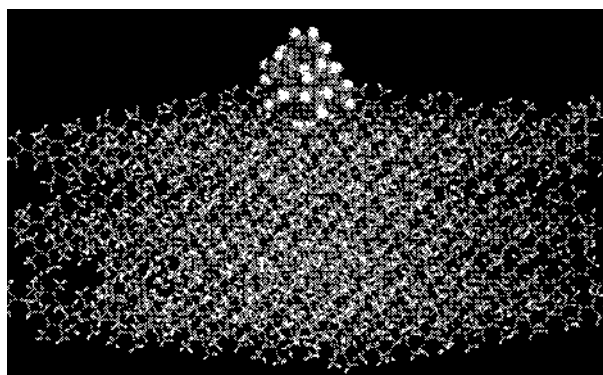


Рис. 7. Структура адсорбционного комплекса «частица углерода – три взаимодействующих слоя полиизопрена» (данные молекулярно-динамического моделирования)

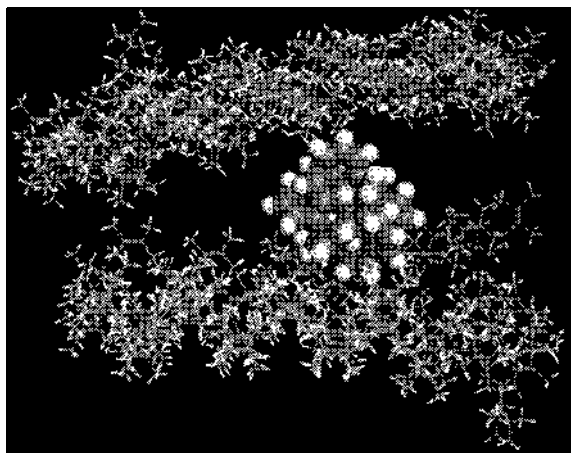


Рис. 8. Молекулярно-динамическая структура адсорбционного комплекса, в котором частица углерода помещена между двумя слоями полиизопрена (данные молекулярно-динамического моделирования)

существом углеродной частицы практически сохраняют плоскую параллельную структуру.

Из приведенных выше данных можно заключить, что молекулярно-динамические вычислительные эксперименты позволяют получать важную информацию об особенностях структуры адсорбционных комплексов композитных систем «полимер – наполнитель», что дает возможность прогнозировать оптимальную для каждой задачи «конструкцию» композитного кластера. Ввиду ограниченного объема данной публикации дальнейшие результаты молекулярно-динамического моделирования и их анализ будут приведены в наших последующих работах.

#### 4. Экспериментальные оценки структуры дисперсно-наполненных полимерных сред. Динамическая силовая микроскопия

Проверка адекватности данных виртуальных вычислительных экспериментов, проводимых методами молекулярного моделирования, по оценке особенностей структуры и микромеханических свойств полимерных сред, наполненных активным наполнителем, может

быть проведена в ходе прямых экспериментальных тестов на образцах дисперсно-наполненных композитов. Как известно, широкомасштабные микромеханические эксперименты требуют наличия дорогостоящей прецизионной техники, позволяющей проводить испытания на наноразмерных образцах, которая пока доступна лишь ограниченному кругу научных коллективов. Тем не менее, в связи с появлением такой разновидности зондовой микроскопии, как динамический силовой микроскоп, стали возможны одновременные оценки ряда структурных и микромеханических параметров.

Рассмотрим ниже некоторые результаты исследования микроструктуры образцов композитов на основе полимера и активного наполнителя. Как показали вышеприведенные результаты, наиболее энергетически выгодные контакты в таких системах наблюдаются для комплексов на основе эластомера и углеродных частиц. Для экспериментального тестирования в качестве первого был выбран широко распространенный тип эластомера — природный натуральный каучук марки SVR-3L, в качестве второго — технический углерод марок N-220, N-660, N-339, N-330, N-550. Указанные марки технического углерода соответствуют международным стандартам (ASTM D 1765), а их характеристики приведены в таблице 4.

Как видно из таблицы 4, выбранные типы наполнителя значительно различаются своими физико-химическими свойствами, и прежде всего, величиной удельной внешней поверхности, а значит, и размерами частиц, что позволяет провести широкомасштабный анализ влияния именно этого фактора на явление усиления эластомерного композита в целом. Что касается параметров микроструктуры поверхности данных марок технического углерода, то они не входят в число требуемых стандартом характеристик и для их анализа требуется проведение самостоятельного исследования. Ниже мы ограничимся рассмотрением лишь результатов оценки микроструктуры комплексов на основе эластомеров (натуральный каучук), наполненных из расчета 20, 40 и 60 массовых частей углерода на 100 массовых частей каучука.

Таблица 4

Основные характеристики использованных марок технического углерода (ASTM D 1765)

Марка технического углерода	N-339	N-220	N-330	N-550	N-660
Йодное число, г/кг	90 ± 5	121 ± 5	82 ± 5	43 ± 5	36 ± 5
Абсорбция дибутилфталата, см <sup>3</sup> /100г	120 ± 5	114 ± 5	102 ± 5	121 ± 5	90 ± 5
Удельная внешняя поверхность, м <sup>2</sup> /г	93 ± 6	111 ± 6	82 ± 6	42 ± 6	36 ± 6
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup> , не менее	345 ± 30	345 ± 30	375 ± 30	360 ± 30	425 ± 30
pH водной суспензии	6–9	6–9	6–9	6–9	6–9
Массовая доля потерь при 105 °С, %, не более	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
Зольность, %, не более	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

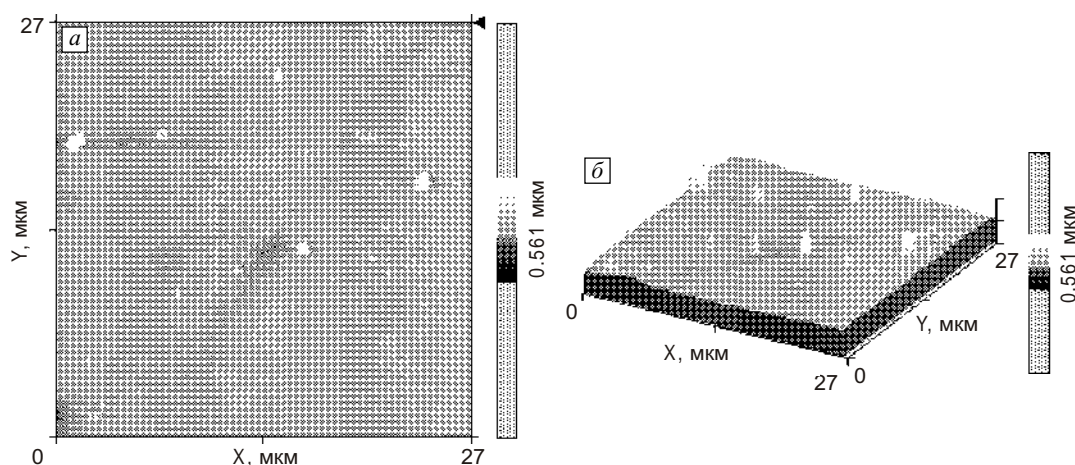


Рис. 9. Частицы технического углерода (образец N-220), «высаженные» на поверхность модельной подложки. Данные динамической силовой микроскопии: вид сверху (а); трехмерное изображение (б)

Основное внимание было уделено экспериментальной оценке структуры и геометрических параметров отдельных частиц углерода, их агрегатов или агломератов, как в исходном состоянии, так и в среде полимерной матрицы. Как известно из литературы, в среде полимерной матрицы частицы активного наполнителя способны образовывать агрегаты различной конфигурации и их форма зависит, в частности, от структуры поверхности отдельных частиц. С другой стороны, данные молекулярного моделирования свидетельствуют о формировании в дисперсно-наполненной полимерной среде приграничного (межфазного) слоя с особыми свойствами [2]. Этот слой состоит из молекул полимера, которые адсорбируются на поверхности твердой фазы и обладают ограниченной подвижностью и повышенной жесткостью (аналог стеклообразного состояния полимера). Таким образом, можно предположить, что эффективная поверхность частиц возрастает так же, как и доля мате-

риала с более высокими прочностными свойствами (полимерная среда в стеклообразном состоянии характеризуется достаточно высокими модулями упругости).

Микроструктурные исследования проводили на динамическом силовом микроскопе DSM (NanoSurf, Швейцария). На рис. 9–13 представлены результаты микроскопических исследований структуры исходных частиц углерода, характеристики которых приведены в таблице 4. Следует отметить, что авторами была разработана технология приготовления образцов для микроскопических исследований, которая и позволила достичь необходимой степени детализации поверхности изучаемых объектов.

Структура графитовых частиц марки N-220, помещенных в «поле зрения» DSM, показана на рис. 9. Видно, что частицы углерода (белые пики) достаточно равномерно распределены по поверхности модельной подложки (агрегация частиц отсутствует).

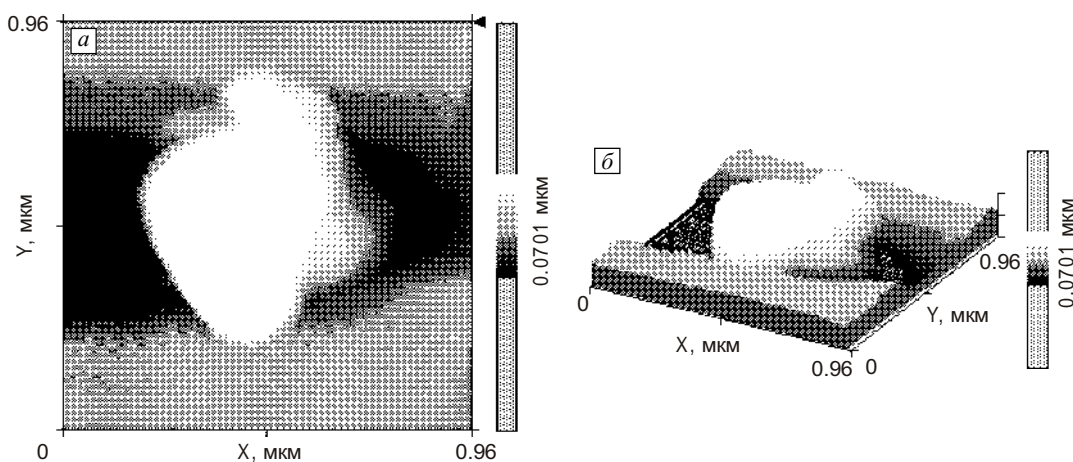


Рис. 10. Частица технического углерода (N-220), «высаженная» на поверхность модельной подложки. Данные динамической силовой микроскопии: вид сверху (а); трехмерное изображение (б)

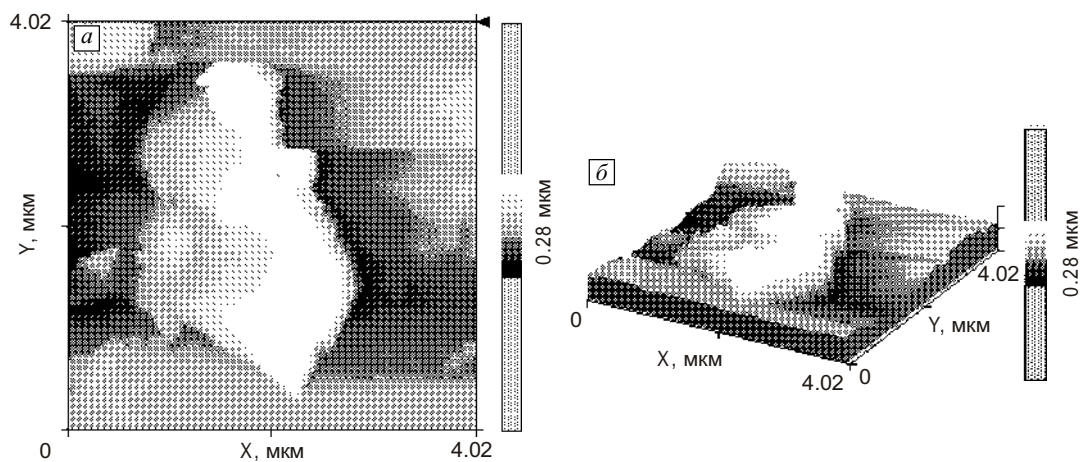


Рис. 11. Образец структуры технического углерода (N-330): вид сверху (а); трехмерное изображение (б)

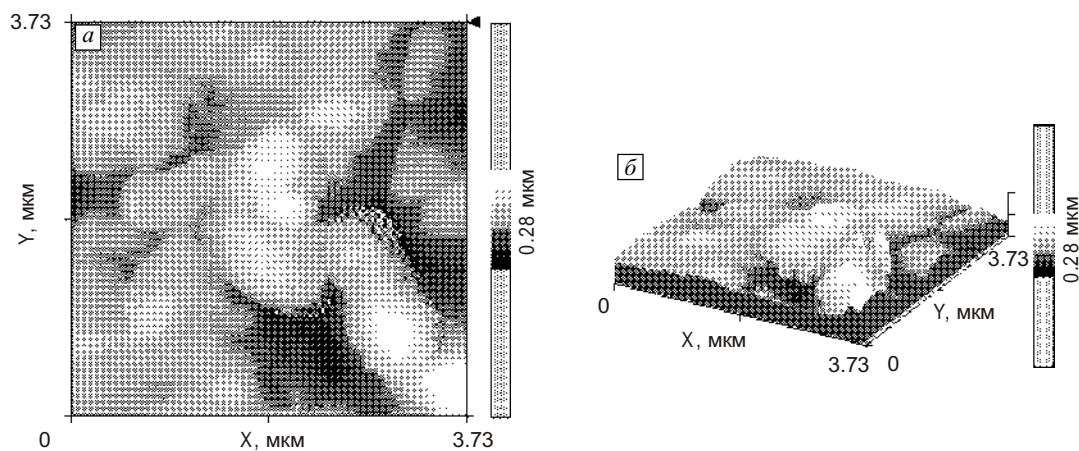


Рис. 12. Образец структуры технического углерода (N-550): вид сверху (а); трехмерное изображение (б)

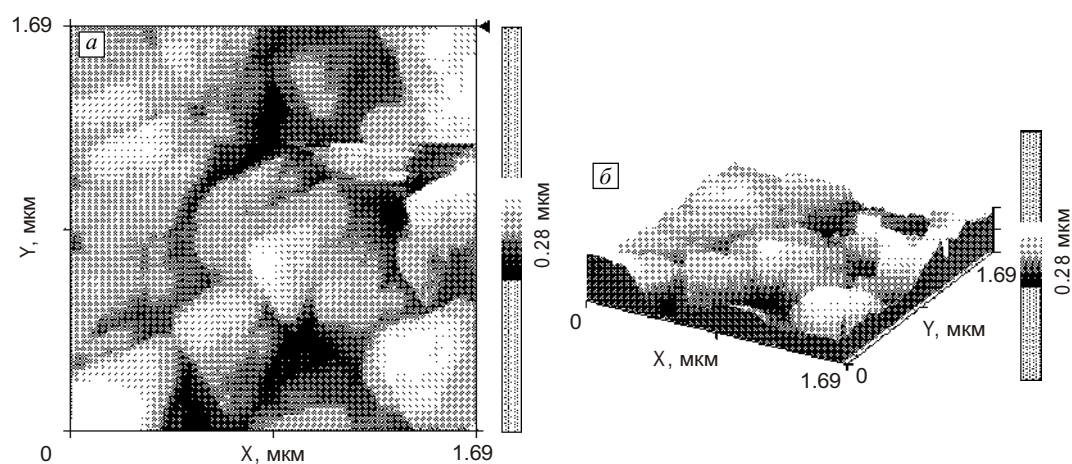


Рис. 13. Образец структуры технического углерода (N-660): вид сверху (а); трехмерное изображение (б)

На рис. 10 показана индивидуальная частица углерода (образец N-220) при увеличении примерно в 30 раз больше, чем на рис. 9. Отчетливо видна форма частицы, легко определяются ее размеры. На рис. 11 представлена микроскопическая структура образца углерода N-330.

Отчетливо видно образование агрегата, состоящего из двух частиц.

На рис. 12 и 13 представлены данные микроскопических исследований образцов N-550 и N-660. Видно, что они представляют собой агрегаты частиц, хотя в



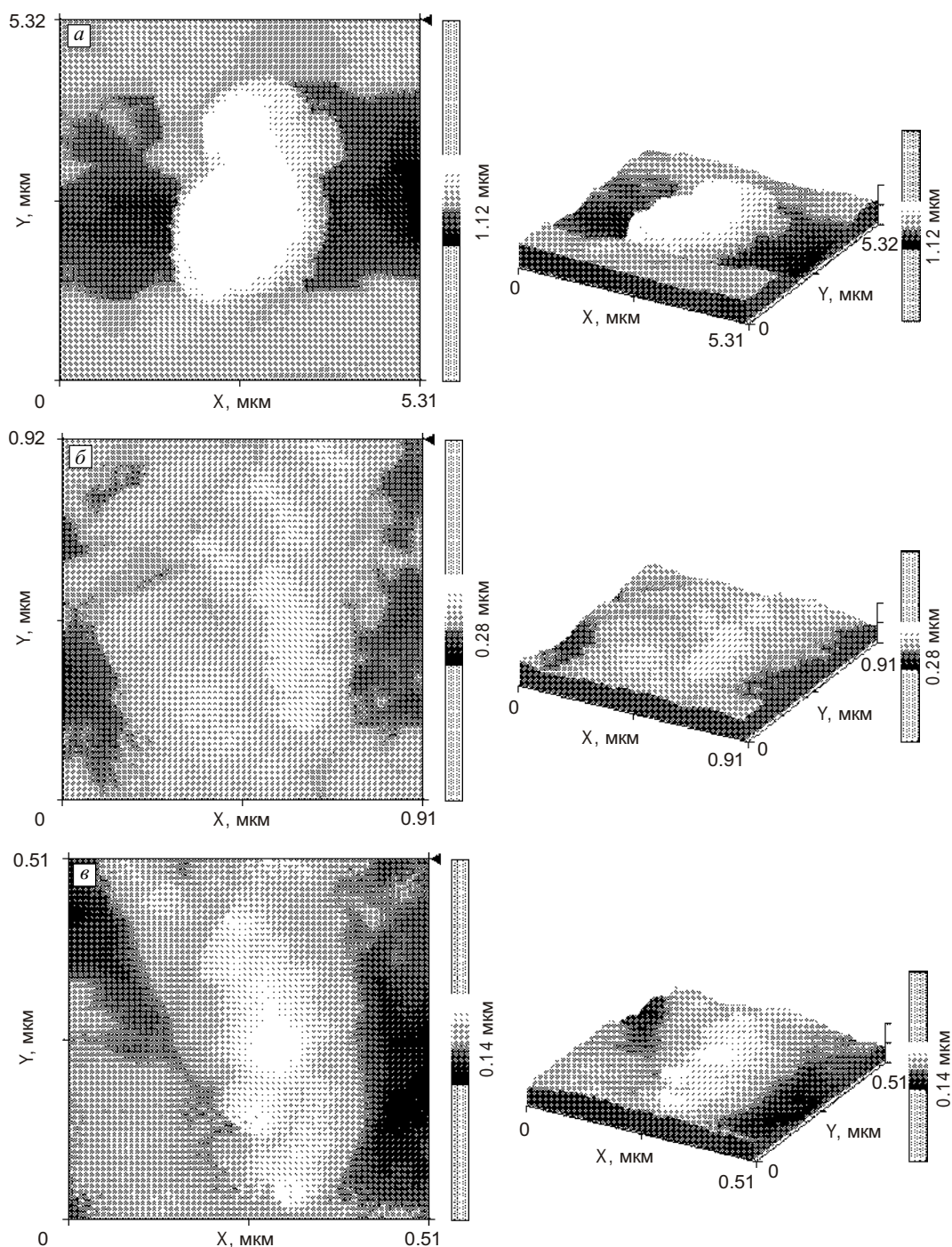


Рис. 14. Микроскопическая картина структуры эластомерного компаунда «натуральный каучук – технический углерод N-220»: а–в — различная степень увеличения

процессе подготовки образцов для микроскопических исследований частицы технического углерода предварительно проходили ультразвуковую обработку для исключения эффекта «слипания».

На рис. 14 представлены данные микроскопических исследований структуры эластомерного компаунда «натуральный каучук – технический углерод N-220». Вид-

но, что в эластомерной матрице частицы технического углерода агрегируются (рис. 14, а). Возможно, это происходит по двум причинам. Во-первых, в процессе смешивания (вальцевания) под действием возникающих больших напряжений происходит сближение частиц углерода, и они могут объединяться в результате вандер-ваальсовых взаимодействий. Во-вторых, видно, что

при взаимодействии частиц углерода с молекулами натурального каучука происходит «налипание» последних на поверхность частиц. Образуется своего рода покрытие (пленка) на поверхности частиц, в результате чего их эффективный диаметр возрастает практически в 2 раза (ср. рис. 10, а и 14, в). При этом сокращается расстояние между сформировавшимися структурами и происходит их «слипание».

В качестве выводов к этой части работы отметим, что согласно эксперименту микроструктурные исследования геометрии поверхностной организации частиц дисперсного наполнителя и их агрегатов в эластомерной матрице методом динамической силовой микроскопии дают полезную качественную и количественную информацию для проверки теоретических и модельных оценок параметров микрокластеров композитных полимерных структур. Можно утверждать, что наблюдаемая экспериментально картина согласуется с предсказаниями молекулярного моделирования (методы квантовой механики, молекулярной динамики, Монте-Карло) и в следующей работе мы представим результаты по количественному сопоставлению данных этих независимых подходов.

## 5. Выводы

Разработаны алгоритмы и методы молекулярного моделирования, использующие параллельные технологии вычислений на суперкомпьютере, для изучения структуры и микромеханических характеристик крупных молекулярных систем — кластеров представительных элементов полимерных композитов.

На базе исследований методами квантовой механики и молекулярной динамики были сделаны некоторые выводы относительно влияния природы наполнителя на его взаимодействие с полимерными молекулами, составляющими матрицу полимерных композитов. В частности, установлено, что энтальпия связывания и сила сдвигового трения определяются, в основном, гидрофобными контактами между молекулами, а также конформационным сходством взаимодействующих поверхностей. Наилучшее сцепление фрагментов цепей полимерных молекул с поверхностью наполнителя (наибольшая сила микроскопического межмолекулярного трения) была обнаружена для случая «полиизопрен – сили-

кат». Несколько ниже этот показатель для комплекса «полиизопрен – сажа». Такие наполнители, как фуллерен и углеродные трубки, показывают более слабое и практически одинаковое межмолекулярное сцепление. Однако в случае углеродных трубок сцепление несколько лучше, чем для фуллеренов.

Молекулярно-динамическое моделирование позволяет выявить различия в поведении адсорбционных композитных комплексов на основе термопластов и эластомеров. При введении углеродных наполнителей термопластичная матрица частично изменяет свою исходную упорядоченную структуру и аморфизуется — молекулы агрегируются вокруг частиц наполнителя. Эластомерная матрица стабилизирует свою исходную структуру при введении углеродных наполнителей. Об этом свидетельствуют как визуальные структурные наблюдения, так и энергетические расчеты.

В целом, на основании представленных результатов можно констатировать, что молекулярное вычислительное моделирование является мощным современным методом виртуального анализа тонких структурных, энергетических и микромеханических особенностей и поведения при деформировании адсорбционных комплексов композитных сред нано- и мезоразмеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты №№ 05-01-00879, 05-01-08038.

## Литература

1. Яновский Ю.Г., Згаевский В.Э. Иерархическое моделирование механического поведения и свойств гетерогенных сред // Физ. мезомех. – 2001. – Т. 4. – № 3. – С. 63–71.
2. Яновский Ю.Г., Никитина Е.А., Теплухин А.В., Басистов Ю.А., Филипенков П.А., Карнет Ю.Н. Новые компьютерные технологии для моделирования структуры и микромеханических свойств гетерогенных вязкоупругих полимерных сред // Физ. мезомех. – 2003. – Т. 6. – № 4. – С. 129–142.
3. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods // J. Comput. Chem. – 1989. – V. 10. – No. 2. – P. 209–264.
4. Никитина Е. Computation modelling of surfaces and interfaces of nanoobjects // Механика композитных материалов и конструкций. – 2001. – Т. 7. – № 3. – С. 288–309.
5. Neria E., Fisher S., Karplus M. Simulation of activation free energies in molecular system // J. Chem. Phys. – 1996. – V. 105. – P. 1902–1921.
6. Still W.C., Tempczyk A., Hawley R.C., Hendrickson T. Generalized Born equation // J. Am. Chem. Soc. – 1990. – V. 112. – P. 6127–6129.