

УДК 544.77

## ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ НАНОЧАСТИЦ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОСШИТЫХ ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ: МЕЗОСКОПИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ<sup>§</sup>

© 2021 г. М. Д. Мальшев<sup>1</sup>, Д. В. Гусева<sup>2,\*</sup>, П. В. Комаров<sup>1,2</sup>

Представлено академиком РАН М.П. Егоровым 19.10.2021 г.

Поступило 23.07.2021 г.

После доработки 12.10.2021 г.

Принято к публикации 19.10.2021 г.

Разработана мезомасштабная модель нанокompозита на основе шитых полимерных сеток с внедренными наночастицами глины. Модель позволяет предсказывать основные тенденции в изменениях механических свойств систем с учетом степени шитости наночастиц с полимерной матрицей. Выполненные расчеты показывают, что использование модифицированных наночастиц может значительно улучшать модуль Юнга нанокompозита в сравнении с ненаполненным полимером. Установлено, что среднее значение количества несущих нагрузку цепей определяет механический отклик крупнозернистой модели полимерной системы.

*Ключевые слова:* полимерные нанокompозиты, мезомасштабное моделирование, полимерные сетки, наночастицы, поверхностный модификатор

DOI: 10.31857/S2686953521050125

Создание перерабатываемых полимерных материалов (ППМ) является актуальной задачей из-за остро стоящей проблемы утилизации полимерных отходов [1]. По своим эксплуатационным характеристикам ППМ почти не уступают пластикам на основе нефтепродуктов. Однако их отдельные свойства (недостаточная механическая прочность, низкая температура тепловой деструкции и др.) ограничивают возможность использования ППМ. В настоящее время для улучшения свойств полимеров широко используется подход, основанный на введении в них различных неорганических наполнителей в виде наночастиц (НЧ). Использование для этих целей природных алюмосиликатов (полевые шпаты, глинистые минералы и др.) сохраняет биологическую инертность биоразлагаемых материалов. Даже небольшое количество НЧ глины (1–5 об. %) может значитель-

но улучшить механические свойства полимеров [2].

Хотя регулирующая роль наночастиц хорошо известна, построение компьютерных моделей, способных прогнозировать свойства наноматериалов с учетом геометрических размеров НЧ, их формы и наличия поверхностного модификатора, представляет собой трудную задачу. Например, учитывая, что нанопластины алюмосиликатов имеют толщину 1–5 нм и диаметр 25–500 нм [2–4], проведение расчетов в рамках полноатомных моделей с использованием реальных размеров НЧ требует построения систем, содержащих порядка миллиарда атомов. Учет таких размеров в полной мере возможен только в рамках метода конечных элементов [5]. Однако при этом теряется информация об особенностях структурной организации полимерной матрицы. В этом случае использование мезомасштабного моделирования может служить хорошим компромиссом [6–8].

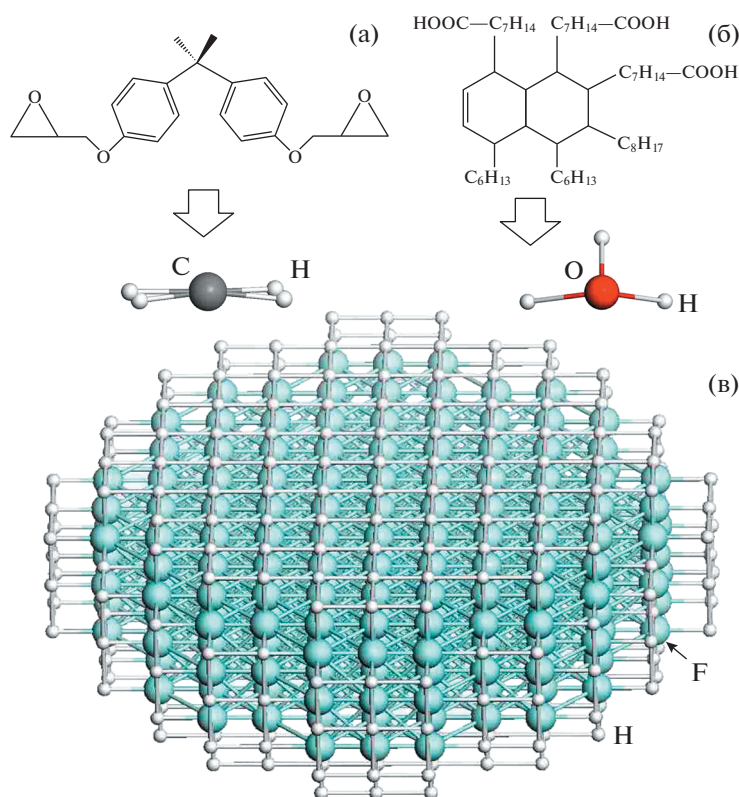
Цель работы – разработка мезомасштабной модели полимерного нанокompозита на основе сильно шитого (сетчатого) полимера, наполненного наночастицами глины. В нашей модели, которая является развитием расчетной схемы [7, 8], дополнительно предполагается, что поверхность НЧ покрыта модификатором, способным вступать в реакцию сшивания с полимерной матрицей (якорный агент). Для проведения расчетов мы использовали метод диссипативной динами-

<sup>§</sup> Работа представлена в виртуальный выпуск “Молодые ученые РАН”

<sup>1</sup> Тверской государственный университет, 170100 Тверь, Россия

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 19991 Москва, Россия

\*E-mail: guseva@polly.phys.msu.ru



**Рис. 1.** Компоненты мезоскопической модели нанокompозита: (а) атомистическое и крупнозернистое представление мономера эпоксидной смолы ДГЭБА, (б) отвердителя ТЖК; (в) крупнозернистая модель наночастиц глины. Буквами С, О и F обозначены соответствующие этим подсистемам ДДЧ-биды. Буквой Н обозначены линкеры. Линкеры сопоставляются атомам, которые в исходных молекулярных структурах принимают участие в химических реакциях [8, 12].

ки частиц (ДДЧ) [9], позволяющий достичь состояния равновесия относительно больших (по атомистическим масштабам) систем. Подробное описание используемого метода дано в работах [6–9].

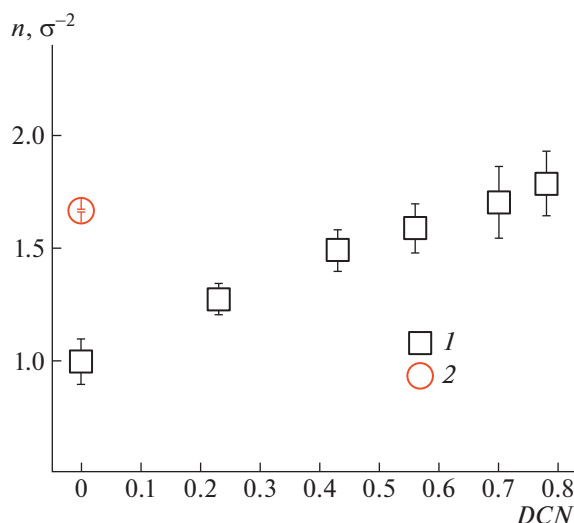
В качестве реального прототипа полимерной матрицы был выбран сетчатый полимер, получаемый на основе эпоксидной смолы диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА) и трикарбоновой жирной кислоты (ТЖК). Следует отметить, что этот полимер относится к новому типу высокомолекулярных соединений, называемых витримерами, впервые исследованных группой проф. Лейблера (Leibler) [10]. Витримеры содержат динамические связи, которые при определенных условиях могут перестраиваться. При нагревании они могут быть размягчены и течь как вязкоупругие жидкости. Это позволяет придавать изделиям, изготовленным на их основе, новую форму и производить сварку, что определяет способность витримеров к вторичной переработке [11].

Моделирование реакции отверждения эпоксидной смолы в данной работе базируется на концепции мезомасштабной химии [8, 12, 13]. При моделировании мы использовали составные биды, построенные из ДДЧ-биды и линкеров [8, 12].

Бидами называют одинаковые бесструктурные сферические частицы (с диаметром  $\sigma = 1$  и массой  $m = 1$ ), которые ставятся в соответствие фрагментам исходной молекулярной структуры [7, 8, 12]. Линкеры отождествляются с атомами, участвующими в химических реакциях. В отличие от ДДЧ-бидов линкеры могут формировать новые ковалентные связи и участвуют только во взаимодействиях, описывающих деформации ковалентных связей и углов между ними.

Разработанная крупнозернистая модель нанокompозита включает в себя три типа подсистем, сопоставляемых соответственно мономерам ДГЭБА, ТЖК и фрагментам НЧ глины. Мономеры ДГЭБА и ТЖК в мезомасштабном представлении состоят из одного ДДЧ-биды (типов С и О, рис. 1) с четырьмя и тремя линкерами соответственно (на рис. 1 обозначены как частицы типа Н). Линкеры вводятся для моделирования химических реакций [12]. В отличие от ДДЧ-бидов они не участвуют в объемных и внутрицепных взаимодействиях. Средний размер сомономеров определяет единицу масштаба  $\sigma \approx 20 \text{ \AA}$ .

Модель наночастицы глины была построена как набор связанных ДДЧ-бидов типа F (рис. 1в), что позволяет рассматривать НЧ как объекты за-



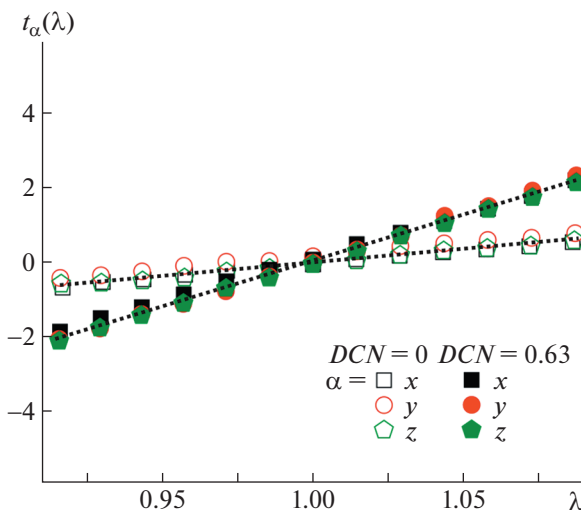
**Рис. 2.** Зависимость средней (по направлениям  $x, y, z$ ) плотности числа несущих нагрузку цепей  $n$  от степени сшитости НЧ с полимером (1). Результат для ненаполненного полимера (2). При расчетах  $n$  по каждому из направлений выбиралось наименьшее значение числа ННЦ, проходящих через 51 плоскость, секущих ячейку моделирования, и нормировалось на соответствующую площадь грани ячейки.

данной формы. Они могут влиять на локальную структуру полимерной матрицы и участвовать в передаче механической нагрузки через ячейку моделирования. Исходя из представлений, что частицы глины в эксфолиированном состоянии имеют пластинчатую морфологию [2, 3], для модельных НЧ мы выбрали дискообразную форму (диаметр 11 бидов и толщина 3 биды), которая была вырезана из массива бидов типа F, упорядоченных на кубической решетке с длиной ребра  $0,64 \sigma$ . Плотность упаковки бидов типа F равна  $3 \sigma^{-3}$ , что предотвращает проникновение полимера внутрь модельных частиц наполнителя. Кроме связей, образующих грани кубической решетки, для придания модели НЧ дополнительной жесткости были введены диагональные связи между бидами каждой грани решетки. К каждому ДДЧ-биду на поверхности НЧ было присоединено по одному линкеру типа H, моделирующему поверхностный модификатор. Это предполагает, что между НЧ и мономерами эпоксидной смолы (биды типа C) могут формироваться химические сшивки. Посредством изменения числа линкеров на НЧ, которым “разрешено” вступать в химическую реакцию, в нашей модели можно варьировать степень сшитости НЧ с полимером,  $DCN = n/N$  ( $N$  – количество линкеров на поверхности НЧ,  $n$  – число прореагировавших линкеров).

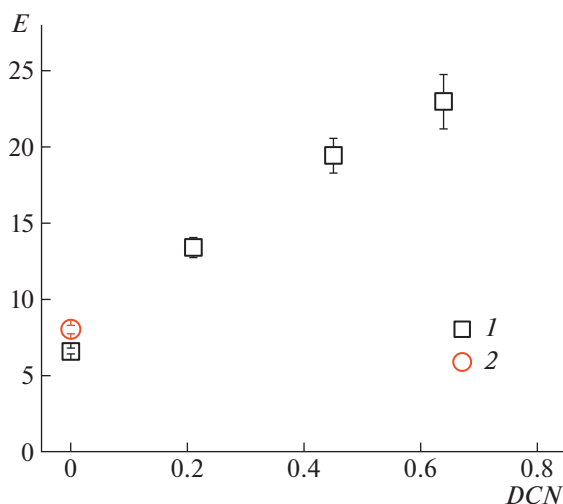
Значения параметров Флори–Хаггинса  $\chi_{CO} = 0$  и  $\chi_{CF} = \chi_{OF} = 1,4$ , а также константы гармонических потенциалов жесткости связей (C–H, O–H, H–H, F–F и F–H) и гармонических потенциалов деформации углов между связями (H–C–H и H–O–H) были взяты из работы [8]. Для построе-

ния всех моделей материалов использовалась реакционная версия ДДЧ [13]. Мы создали образцы ненаполненного полимера и нанокмползитов, содержащих 16 НЧ глины, случайно распределенных в объеме кубической ячейки с длиной ребра  $L_{\alpha 0} = 17 \sigma$  ( $\alpha = x, y, z$ ), что с учетом величины единицы масштаба соответствует эквивалентной атомистической модели с  $L \approx 340 \text{ \AA}$ .

Реакция отверждения моделировалась в течение 3000000 ДДЧ-шагов в условиях NPT-ансамбля (постоянного количества частиц, давления и температуры) для учета эффекта усадки полимера, что достаточно для достижения равновесного значения максимальной степени конверсии полимера. В нашей модели любая пара линкеров, принадлежащих разным ДДЧ-бидам (C, O и F), может образовать только одну связь, если они сближаются на расстояние меньше радиуса отсечки  $1 \sigma$  (это условие проверялось через каждые 1000 ДДЧ-шагов). Максимальное число новых связей, которые могут сформироваться между сомономерами и НЧ, определяется числом связанных с ними линкеров (см. рис. 1). Таким образом, в нашем случае формируются разветвленные сетчатые структуры. Были выбраны следующие значения вероятности протекания химической реакции  $w_{C,O} = 0,0025$ ,  $w_{C,C} = 0,001$  (как и в работе [8]) и  $w_{C,F} = 0,0025$ , определяющие относительное количество возникающих связей. Средняя степень конверсии полимера (доля прореагировавших сомономеров C и O) достигает значения  $\sim 0,65$ . Степень сшитости НЧ с полимерной матрицей варьировалась в диапазоне от 0 до 0,7. Значение  $DCN = 0$  означает, что наночастицы не имеют хи-



**Рис. 3.** Примеры зависимостей «напряжение–деформация»  $t_\alpha(\lambda)$  для малых значений деформации вдоль направлений  $\alpha = x, y$  и  $z$  для двух значений  $DCN$ . Пунктирная линия – линейная аппроксимация.  $\lambda$  – коэффициент деформации, равный  $L_\alpha(\lambda)/L_{\alpha 0}$  (отношение длин ребер деформированной и недеформированной ячейки моделирования), истинная нагрузка  $t_\alpha = \langle p_{\alpha\alpha} \rangle - (\langle p_{\beta\beta} \rangle + \langle p_{\gamma\gamma} \rangle)/2$  (где  $\langle p_{\alpha\beta} \rangle$  – усредненные компоненты тензора давления) в ДДЧ-единицах.



**Рис. 4.** Модули Юнга (в ДДЧ-единицах) для нанокомпозитов при разной степени сшитости НЧ с полимерной матрицей (1), результат для ненаполненного полимера (2).

мических швов с полимерной матрицей. Чтобы избежать влияния особенностей начального распределения НЧ, было выполнено три серии статистически независимых расчетов с использованием каждого набора параметров.

Структурные свойства подготовленных образцов были изучены согласно методикам, описанным в работах [8, 12]. Для характеристики сеток были построены неориентированные графы, состоящие из вершин одного типа. Вершины сопоставлялись всем ДДЧ-бидам (типов С, О и F), а ребра – связям между ними. Все линкеры удаля-

лись, а новые связи между ними (возникшие в ходе моделирования химической реакции) переносились на соответствующие ДДЧ-биды. Топологический анализ построенных сеток показал, что во всех системах простые циклы [12] являются доминирующими структурами, их доля составила  $\sim 0.91$ . Простой цикл определяли как кольцо с кратчайшими топологическими расстояниями между вершинами графа. Если простой цикл проходит через всю ячейку моделирования и замыкается через периодические граничные условия, его называют несущей нагрузкой цепью (ННЦ) [12]. Именно эти структуры вносят основной вклад в

формирование механического отклика моделируемых систем. На рис. 2 показаны значения для средней плотности числа несущих нагрузку цепей  $n$ , усредненной по трем направлениям ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ), для ненаполненного полимера и нанокompозитов с разным  $DCN$ . Отметим, что для ненаполненной системы величина  $n$  примерно в 1.7 раза выше в сравнении с нанокompозитом с  $DCN = 0$ . Это отражает тот факт, что наночастицы в процессе реакции сшивания ДГЕБА и ТЖК играют роль препятствий, уменьшающих количество ННЦ [8]. По мере роста значения  $DCN$  наблюдается постепенное возрастание плотности числа несущих нагрузку цепей (см. рис. 2), и при  $DCN > 0.6$  эта величина становится больше, чем в ненаполненном полимере. В этом случае НЧ играют роль физических сшивок, поэтому количество ННЦ в системе возрастает.

Зависимости “деформация–напряжение” (рис. 3) и соответствующие им модули Юнга  $E$  (рассчитанные на линейном участке при малых значениях коэффициента деформации  $\lambda \sim 1$ ) были получены для аффинной одноосной деформации ячейки моделирования в трех независимых направлениях ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) с использованием методики, описанной в работе [6]. Усредненные значения  $E$  показаны на рис. 4. Как видно из рисунка, модуль Юнга для системы с немодифицированными НЧ меньше, чем для ненаполненной матрицы. Это согласуется с выводом работы [8], что несшитые с полимером НЧ уменьшают число несущих нагрузку цепей. Как следствие, система становится менее жесткой. Падение модуля упругости при введении немодифицированных НЧ глины отмечено и в работе [14]. В то же время с увеличением  $DCN$  модуль Юнга значительно возрастают, что коррелирует с увеличением плотности ННЦ (см. рис. 2). Значительное увеличение (более 50%) модуля упругости поверхностно модифицированных силикатов также отмечается в экспериментальных работах [15, 16], где показано, что использование модификатора повышает совместимость НЧ с эпоксидной матрицей.

Таким образом, разработанная нами мезомасштабная модель, учитывающая особенности формы НЧ, наличие поверхностного модификатора (посредством которого можно регулировать степень их сшитости с полимером), позволяет предсказывать изменение механического отклика нанокompозита на основе эпоксидных матриц. В качестве следующего шага развития модели планируется выполнить учет реакции ассоциативного обмена межмономерных связей, перестраивающих топологию сетки, для моделирования нанокompозитов на основе витримеров.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность П.Г. Халатуру за программы топологического анализа и DPD\_NPT\_chem, а также А.А. Гаврилову за программу dpdBig.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2020-794) с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М.В. Ломоносова [17].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rudnik E. Compostable Polymer Materials. Elsevier Ltd., Oxford, 2008. 224 p.
2. Ray S.S. // Macromol. Chem. Phys. 2014. V. 215. № 12. P. 1162–1179. <https://doi.org/10.1002/macp.201400069>
3. Bhattacharya M. // Materials. 2016. V. 9. № 4. P. 262–297. <https://doi.org/10.3390/ma9040262>
4. Jeyakumar R., Sampath P.S., Ramamoorthi R., Ramakrishnan T. // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2017. V. 93. P. 527–535. <https://doi.org/10.1007/s00170-017-0565-x>
5. Shetty N., Shahabaz S.M., Sharma S.S., Shetty S.D. // Composite Structures. 2017. V. 176. P. 790–802. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.06.012>
6. Gavrilo A.A., Chertovich A.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Soft Matter. 2013. V. 9. № 15. P. 4067–4072. <https://doi.org/10.1039/c3sm27281h>
7. Комаров П.В., Бабуркин П.О., Иванов В.А., Чен Ш., Хохлов А.Р. // ДАН. 2019. V. 485. № 1. P. 53–57. <https://doi.org/10.31857/s0869-5652485153-57>
8. Komarov P.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Polym. Adv. Technol. 2021. V. 32. № 10. P. 3922–3933. <https://doi.org/10.1002/pat.5354>
9. Groot R.D., Warren P.B. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 11. P. 4423–4435. <https://doi.org/10.1063/1.474784>
10. Capelot M., Montarnal D., Tournilhac F., Leibler L. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 18. P. 7664–7667. <https://doi.org/10.1021/ja302894k>
11. Zhang B., Yuan C., Zhang W., Dunn M.L., Qi H.J., Liu Z., Yu K., Ge Q. // RSC Adv. 2019. № 9. P. 5431–5437. <https://doi.org/10.1039/c9ra00015a>
12. Gavrilo A.A., Komarov P.V., Khalatur P.G. // Macromolecules. 2015. V. 48. № 1. P. 206–212. <https://doi.org/10.1021/ma502220k>
13. Пакет DPD\_chem для моделирования полимеров и расплавов с использованием реакционной версии диссипативной динамики частиц: <https://www.researchgate.net/project/DPDChem-Software> (ссылка активна на 20 мая 2021 г.).

14. *Bharadwaj R.K., Mehrabi A.R., Hamilton C., Trujillo C., Murga M., Fan R., Chavira A., Thompson A.K.* // *Polymer*. 2002. V. 43. № 13. P. 3699–3705.  
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00187-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00187-8)
15. *Zaman I., Nor F.M., Manshoor B., Khalid A., Araby S.* // *Procedia Manuf.* 2015. V. 2. P. 23–27.  
<https://doi.org/10.1016/j.promfg.2015.07.005>
16. *Zabihi O., Ahmadi M., Naebe M.* // *Mater. Des.* 2017. V. 119. P. 277–289.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.01.079>
17. *Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin V., Opanasenko V.* In: *Contemporary high performance computing: from petascale toward exascale*. L: Chapman & Hall/CRC, 2013. P. 283–307.

## EFFECT OF NANOPARTICLES SURFACE MODIFICATION ON MECHANICAL PROPERTIES OF HIGHLY CROSSLINKED EPOXY NANOCOMPOSITES: MESOSCOPIC SIMULATIONS

M. D. Malyshev<sup>a</sup>, D. V. Guseva<sup>b,#</sup>, and P. V. Komarov<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> *Tver State University, 170100 Tver, Russian Federation*

<sup>b</sup> *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup> *E-mail: guseva@polly.phys.msu.ru*

Presented by Academician of the RAS M.P. Egorov 19.10.2021

A mesoscale model of nanocomposites based on crosslinked polymer networks with embedded clay nanoparticles has been developed. The model makes it possible to predict the main trends in changes in the mechanical properties of systems, taking into account the degree of crosslinking of nanoparticles with a polymer matrix. The performed calculations show that modified nanoparticles can significantly improve the Young's modulus of nanocomposite compared to an unfilled polymer. It is also shown in the work that the average value of the number of load-bearing chains determines the mechanical response of the coarse-grained model of the polymer system.

**Keywords:** polymer nanocomposites, mesoscale simulations, polymer networks, nanoparticles, surface modifier