

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
"КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО**

ІНЖЕНЕРНО – ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
кафедра хімічного, полімерного і силікатного машинобудування

«На правах рукопису»
УДК 621.6.07:621.64-004.942

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

Гондляр О. В.

(підпис) (ініціали, прізвище)

“ ” _____ 2021 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 131 Прикладна механіка (спеціалізація: Інжиніринг пакування та пакувального обладнання)

на тему: Визначення фізичних властивостей полімерних і композиційних матеріалів методами молекулярної динаміки і структурної механіки

Виконав (-ла): студент (-ка) 2 курсу, групи ЛУ-91мн
(шифр групи)

Омельчук Ірина Володимирівна

(прізвище, ім'я, по батькові)


(підпис)

Науковий керівник проф., д.т.н., проф. Карвацький А. Я.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)


(підпис)

Консультант заявка на патент проф., д.т.н., проф. Мікульонок І. О.

(назва розділу)

(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали)

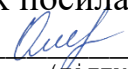

(підпис)

Рецензент доц., к.т.н., доц. кафедри АХВ Коржик М. В.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)


(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент 
(підпис)

Київ – 2021 рік

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
"КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО**

Факультет інженерно-хімічний

Кафедра хімічного, полімерного та силікатного машинобудування

Рівень вищої освіти другий (магістр)

Спеціальність 131 Прикладна механіка

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри
О. В. Гондлях

«__» _____ 2021 р

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту
Омельчук Ірина Володимирівна
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Визначення фізичних властивостей полімерних і композиційних матеріалів методами молекулярної динаміки і структурної механіки
науковий керівник дисертації Карвацький Антон Янович д.т.н., проф.
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «23» лютого 2021 р. № 711-с

2. Строк подання студентом дисертації 14.05.2021

3. Об'єкт дослідження: фізичні властивості полімерних та композитних наномодифікованих матеріалів

4. Предмет дослідження: залежності фізичних властивостей полімерів та наномодифікованих матеріалів на їх основі від ступеня армування/наповнення.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити: 1) Проаналізувати сучасний стан і тенденції розвитку теоретично-експериментальних досліджень фізичних властивостей полімерних та композитних матеріалів (ПКМ) методами молекулярної та структурної механіки, обґрунтувати вибір методів дослідження. 2) Визначити потенціали міжатомної взаємодії для атомів вуглецю та водню, та групи CH_2 , визначити довжини зв'язків між атомами молекули поліетилену. 3) Розробити програмний код (скрипт) для побудови комп'ютерної моделі фізичної системи (полімеру, ПКМ) у середовищі вільно відкритого LAMMPS, що є необхідним для дослідження методами молекулярної динаміки. 4) На основі розробленого скрипта дослідити фізико-механічні властивості поліетилену. 5) На основі теорії структурної механіки сформулювати математичні моделі задач напружено-деформованого стану (НДС) для моделювання випробувань функціоналізованих полімерів/ОВНТ у наближеннях ізотропного та ортотропного середовищ. 6) Розробити числові моделі для розв'язання обернених задач НДС для визначення ефективних ортотропних механічних властивостей наномодифікованого/функціоналізованого полімеру армованого ОВНТ різних діаметрів. Дослідити сіткову збіжність розроблених числових моделей методом подвійного перерахунку. 7) Виконати числові експерименти з визначення ефективних механічних властивостей наномодифікованих полімерів у наближенні ортотропного однорідного середовища. 8) Отримати залежності для оперативного прогнозування ортотропних ефективних механічних властивостей наномодифікованих полімерів. 9) Розробити рекомендації щодо використання армованих полімерів на базі функціоналізованих ОВНТ в пакувальній індустрії.

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу: плакати, що включають: загальну характеристику дисертації; математичні моделі задач НДС для моделювання випробувань

функціоналізованих полімерів/ОВНТ, у наближеннях ізотропного та ортотропного середовищ; методи молекулярної динаміки та структурної механіки для визначення механічних властивостей полімерів та композитних матеріалів; фізичні властивості полімерів, наноструктурних і композитних матеріалів; рекомендації щодо впровадження в пакувальну галузь наноструктурних полімерів; числовий аналіз міцності тари; висновки.

7. Орієнтовний перелік публікацій: за темою дисертації опубліковано 7 друкованих праць, у тому числі 3 наукові статті в наукових фахових виданнях України категорії Б, 3 доповіді в збірниках доповідей всеукраїнських конференцій, 1 заявка на патент України на корисну модель.

8. Консультанти розділів дисертації

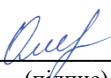
Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
заявка на патент	Мікульонюк І. О. проф.	03.12.2019	22.03.2020

9. Дата видачі завдання 01.09.2019

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Аналіз літературних і патентних джерел з проблематики дисертації. Формулювання завдань теоретичних досліджень.	01.01-01.03.2020	виконано
2	Підготовка розділу 1 дисертації.	01.03-1.04.2020	виконано
3	Розробка числових моделей для розв'язання обернених задач НДС для визначення ефективних ортотропних механічних властивостей наномодифікованого/ функціоналізованого полімеру армованого ОВНТ. Підготовка розділу 3.	01.04-1.10.2020	виконано
4	Розробка комп'ютерної моделі ланцюга поліетилену та ОВНТ; розрахунок їх фізико-механічних властивостей у середовищі вільно відкритого пакету програм LAMMPS. Підготовка розділу 2.	01.10-01.12.2020	виконано
7	Визначення механічних властивостей наномодифікованих полімерів в ізотропному наближенні.	01.12.2020-01.02.2021	виконано
9	Підготовка стартапу проекту, розділ 5	01.02-01.03.2021	виконано
10	Числовий аналіз НДС композитного балона для зберігання та використання скрапленого газу, розділ 4.	01-20.03.2021	виконано
11	Формулювання висновків, підготовка презентації дисертаційної роботи	20.03-1.05.2021	виконано

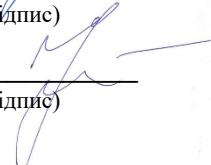
Студент


(підпис)

І.В. Омельчук

(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації


(підпис)

А.Я. Карвацький

(ініціали, прізвище)

РЕФЕРАТ

УДК 621.6.07:621.64-004.942

Магістерська дисертація «Визначення фізичних властивостей полімерних і композиційних матеріалів методами молекулярної динаміки і структурної механіки» / І.В. Омельчук. КПП ім. Ігоря Сікорського; н.керівник А. Я. Карвацький. Робота містить: 169 с., 35 рис., 25 табл., 1 дод., 77 посилань.

Об'єкт дослідження: фізичні властивості полімерних та композитних наномодифікованих матеріалів.

Предмет дослідження: залежності фізичних властивостей полімерів та наномодифікованих матеріалів на їх основі від ступеня армування/наповнення.

Мета роботи полягає у дослідженні фізичних властивостей полімерних та композитних матеріалів на їх основі.

Результати роботи та їх новизна. У результаті виконаних у дисертації досліджень отримані такі наукові результати:

1) Розвинуто підхід до визначення фізичних властивостей полімерних та наномодифікованих матеріалів на основі числового аналізу зразків представницького об'єму методами молекулярної та структурної механіки.

2) Теоретичні дослідження фізичних властивостей полімерних та наномодифікованих матеріалів, що включають модуль пружності й зсуву, коефіцієнт Пуассона та густину.

3) Отримано залежності для прогнозування ефективних механічних властивостей на основі ПНТ+ОВНТ («armchair»), які можуть бути використані для визначення властивостей композитів залежно від частки армувального компонента.

Практичне значення одержаних результатів полягає у такому:

1 Розроблено комплекс інструментів у вигляді скриптів, числових методик та моделей для дослідження фізичних властивостей полімерних та наномодифікованих матеріалів.

2) За результатами наукових досліджень подано заявку на патент України

на корисну модель u202100800, що включає спосіб тривимірного друку виробів.

3) Розроблено рекомендації щодо впровадження в пакувальну індустрію наномодифікованих полімерів.

4) Результати дисертаційної роботи заплановано використати в навчальному процесі кафедри хімічного, полімерного і силікатного машинобудування КПІ ім. Ігоря Сікорського під час викладання дисципліни «Наукова робота за темою магістерської дисертації» для спеціальності «131 – Прикладна механіка», спеціалізації «Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та проектування обладнання пакування».

За темою дисертації опубліковано 7 друкованих праць, у тому числі 3 наукові статті в наукових фахових виданнях України категорії Б, 3 доповіді в збірниках доповідей всеукраїнських конференцій, 1 заявка на патент України на корисну модель.

КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ, ПОЛІЕТИЛЕН, ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ,
ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, МОЛЕКУЛЯРНА ДИНАМІКА, СТРУКТУРНА
МЕХАНІКА, ЧИСЛОВЕ МОДЕЛЮВАННЯ, НАПРУЖЕНО-
ДЕФОРМОВАНІЙ СТАН.

ABSTRACT

UDK 621.6.07:621.64-004.942

Master's thesis "Determination of physical properties of polymer and composite materials by methods of molecular dynamics and structural mechanics" / I.V. Omelchuk. Igor Sikorsky Kyiv Politechnic Institute; scientific director A. Ya. Karvatsky. The manuscript contains: 169 p., 35 Fig., 25 Table, 1 appendix, 77 references.

Object of research: physical properties of polymer and composite nanomodified materials.

Subject of research: dependence of the physical properties of polymers and nanomodified materials based on them on the degree of reinforcement/filling.

The objective of the work is to study the physical properties of polymer and composite materials based on them.

The results of the work and their originality. As a result of the research carried out in the dissertation, the following scientific results were obtained for the first time:

1) The approach to determination of physical properties of polymer and nanomodified materials based on numerical analysis of volume samples by methods of molecular and structural mechanics is developed.

2) Theoretical studies of the physical properties of polymer and nanomodified materials, including modulus of elasticity and landslide, Poisson coefficient and density.

3) Dependencies have been obtained for predicting effective mechanical properties based on HDPE + SWNT "armchair," which can be used to determine the properties of composite depending on the proportion of the reinforcing component.

The practical significance of the results obtained is as follows:

1) A set of tools in the form of scripts, numerical methods and models for studying the physical properties of polymer and nanomodified materials has been developed.

2) Based on the results of scientific research, an application has been filed for a patent of Ukraine for a utility model u202100800, which includes a method of 3D printing of products.

3) Recommendations have been developed for the introduction of nanomodified polymers into the packaging industry.

4) The results of dissertation work are planned to be used in the educational process of the Department of Chemical, Polymer and Silicate Engineering of the Igor Sikorsky Kyiv Politechnic Institute during the teaching of the discipline "Scientific work on the topic of a master's thesis" for the specialty "131 - Applied Mechanics," specialization "Engineering, Computer Modelling and Design of Packaging Equipment"

On the topic of the dissertation, 7 printed works were published, including 3 scientific articles in scientific professional publications of Ukraine of category B, 4 reports in the collections of reports of all-Ukrainian conferences, 1 patent application of Ukraine for a useful model.

COMPOSITE MATERIALS, POLYETHYLENE, CARBON NANOTUBES, PHYSICAL PROPERTIES, MOLECULAR DYNAMICS, STRUCTURAL MECHANICS, NUMERICAL SIMULATION, STRESS-STRAIN STATE

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	11
ВСТУП	16
1 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ.....	21
1.1 Атомістичні (наномасштабні) методи	21
1.2 Міжатомні потенціали	25
1.3 Загальні принципи молекулярного моделювання	28
1.4 Робота з LAMMPS	31
1.4.1 Молекулярна модель.....	32
1.4.2 Ініціалізація системи. Побудова та налаштування.....	35
1.4.3 Запуск на розрахунок.....	36
1.4.4 Аналіз результатів.....	37
1.5 Математична модель для визначення механічних властивостей.....	38
1.6 Розрахунок густини	42
1.7 Феноменологічні методи	43
Висновки до 1 розділу і завдання дослідження	45
2 ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ І НАПОВНЮВАЧІВ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ	48
2.1 Математична постановка задачі визначення механічних властивостей	48
2.2 Постановка задачі визначення коефіцієнта теплопровідності	50

2.3 Математичні моделі задач визначення масової ізобарної теплоємності та густини	52
2.4 Розрахунок фізико-механічних та теплофізичних властивостей поліетилену методами молекулярної динаміки в LAMMPS	53
2.5 Розрахунок механічних властивостей вуглецевої нанотрубки	56
Висновки до 2 розділу	58
3 ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДАМИ СТРУКТУРНОЇ МЕХАНІКИ. 59	
3.1 Полімерні композитні матеріали	59
3.2 3D-друк	63
3.3 Розрахунок механічних властивостей полімерних нанокомпозитів ...	64
Висновки до 3 розділу	76
4 РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ВПРОВАДЖЕННЯ НАНОМОДИФІКОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ У ПАКУВАЛЬНУ ІНДУСТРІЮ.....	78
4.1 Визначення механічних властивостей наномодифікованих полімерів в ізотропному наближенні.....	78
4.2 Розрахунки на міцність композитного балона для зберігання та використання скрапленого газу	81
4.3 Спосіб тривимірного друку виробів з композиційних і наномодифікованих матеріалів.....	86
Висновки до розділу 4	88
5 РОЗРОБКА СТАРТАП-ПРОЄКТУ	89
5.1 Ідея стартап-проєкту	89
5.2 Аудит динаміки і основних тенденцій ринку дослідження полімерів	90
5.3 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап проєкту	92
5.4 Розробка ринкової стратегії стартап-проєкту	97

5.5 Маркетингові стратегії стартап-проєкту	99
Висновки до розділу 5	102
ВИСНОВКИ.....	103
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	106
Додаток А Копії статей, доповідей та тез доповідей	115

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

Умовні позначення:

a – прискорення, м/с²;

a_{c-c} – довжина ковалентного зв'язку між атомами вуглецю С-С у стані рівноваги;

b – вектор масових сил, Н/кг;

C – повна теплоємність, Дж/К;

c – питома теплоємність, Дж/(кг·К);

$\hat{C}^4$ – тензор пружних констант четвертого рангу;

C_{ij} – тензор пружних констант другого рангу;

c_{ijkl} – компоненти тензора пружних констант матеріалу четвертого рангу;

c_ε – теплоємність за сталої деформації, Дж/К;

c_p – ізобарна теплоємність, Дж/(кг·К);

d – діаметр, нм;

D_{ij} – тензор піддатливості матеріалу;

d_{ij} – компоненти тензора піддатливості;

E – модуль пружності Юнга, МПа;

i – індекс частинки;

F – сила, Н;

G – модуль зсуву, МПа;

h – стала Планка, поділена на 2π ;

K – модуль об'ємної пружності, МПа;

k_B – стала Больцмана;

L – довжина кола, нм;

l – довжина, нм;

M – молярна маса, г/моль;
 m – маса, г/моль;
 m_1 – маса псевдоатома, г/моль;
 $\mathbf{n}$ – вектор зовнішньої нормалі;
 N – кількість частинок системи, од;
 R – універсальна газова стала;
 $\mathbf{r}$ – вектор координат частинки, Å;
 r_{min} – точка мінімуму потенціалу, Å;
 T – абсолютна температура, К;
 t – час, с;
 S – площа, м²;
 U – потенціальна енергія частинки, Дж;
 U^{pot} – потенціальна енергія системи, Дж;
 V – поточний об'єм системи, моль/см³;
 $V_{ПНТ}$ – об'єм полімерної матриці, нм³;
 $V_{ОВНТ}$ – об'єм армувального елемента, нм³;
 V_0 – об'єм системи в початковому стані, моль/см³;
 v – швидкість, м/с;
 $\mathbf{u}$ – вектор переміщення, м;
 Q – тепловий потік, Вт;
 q – густина теплового потоку, Вт/м²;
 x – декартові координати, м;
 $\vec{x}$ – вектор координат точки, Å;
 α – об'ємна частка матеріалу;
 δ – відносна похибка обчислень, %;
 ε – енергія взаємодії, Дж;
 ε_{kl} – компоненти тензора малих деформацій другого рангу;
 $\hat{\varepsilon}$ – симетричний тензор пружних деформацій другого рангу;
 θ – хіральний кут, °;

Λ – тензор теплопровідності;
 λ – коефіцієнт теплопровідності середовища, Вт/(м·К);
 λ_{ij} – компоненти тензора теплопровідності, Вт/(м·К);
 ρ – густина, кг/м³;
 ρ_0 – початкова густина, кг/м³;
 σ_{ij} – компоненти тензора внутрішнього напруження другого рангу;
 $\hat{\sigma}$ – симетричний тензор напруження другого рангу, Па;
 σ – радіус сфери, Å;
 σ_1 – перша межа відсікання;
 σ_2 – друга межа відсікання, Å;
 $[\sigma_{TS}]$ – границя міцності, МПа;
 τ_{ij} – компоненти тензора напруження другого рангу;
 Y – внутрішнє поле;
 ν – коефіцієнт Пуассона;
 φ_0 – вектор кутів повороту зв'язків;
 ψ_0 – вектор кутів Ейлера;

Інші символи:

$\langle \rangle$ – оператор, який вказує на середнє значення величини;
 $(\cdot)$ – оператор скалярного добутку тензорів;
 $(:)$ – оператор подвійного скалярного добутку тензорів;
 (n, m) – індекси хіральності;
 N_A – число Авогадро;
 ∇ – оператор Гамільтона, м⁻¹;
 $\text{grad } T$ – градієнт температури, К;

Скорочення:

ABS – acrylonitrile butadiene styrene;

CG – Coarse-Grained;

FDM – fused deposition modeling;

HDPE – high density polyethylene;

LAMMPS – Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator;

MEAM – method of embedded atom model;

MPI – Message Passing Interface;

PC – polycarbonate;

PETG – polyethylene terephthalate glycol-modified;

PLA - polylactid acid;

PPSU – polyphenylsulfone;

SWNT – single-wall nanotube;

TPA – thermoplastic polyamides;

TPE – thermoplastic elastomers;

TPU – thermoplastic polyurethanes;

ЕОМ – електронно-обчислювальна машина;

ВНТ – вуглецеві нанотрубки;

ІХФ – інженерно-хімічний факультет

КМ – континуальна механіка;

КПІ ім. Ігоря Сікорського – Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського;

МД – молекулярна динаміка

МСЕ – метод скінченних елементів;

НДС - напружено-деформований стан;

НДЦ «РТ» - науково-дослідний центр «Ресурсозберігаючі технології»;

ОВНТ – одношарові вуглецеві нанотрубки;

ПВТ – поліетилен високого тиску;

ПКМ – полімерні композитні матеріали;

ПНТ – поліетилен низького тиску;

СВ – скловолокно;

СМ – структурна механіка;

США – Сполучені Штати Америки;

ХПСМ – кафедра хімічного, полімерного та силікатного машинобудування.

ВСТУП

Актуальність теми. Полімери на сьогодні є незамінним матеріалом, зокрема в пакувальній індустрії. В умовах стрімкого розвитку людства, постійної зміни потреб споживачів і появи нових товарів, це означає постійну необхідність розробки нових, більш досконалих за своїми властивостями пакувальних матеріалів. Тому питанням розробки і дослідження полімерних матеріалів та композитів на їх основі приділяється значна увага в провідних університетах і компаніях світу. Незважаючи на великі технологічні досягнення та інновації у цій галузі, розуміння базових фізичних зв'язків нанорозмірних структурних складових полімерних матеріалів та їхніх властивостей, все ще недостатньо досліджені. Для виконання цих досліджень застосовують як теоретичні так і експериментальні методи. Поєднання вже відомих математичних підходів та теорій з потужними обчислювальними ресурсами наблизило до розуміння поведінки складних багатоатомних фізичних систем на нанорозмірному рівні.

Одним з таких інструментів є методи молекулярної динаміки, які завдяки своїй ефективності та надійності дають можливість вирішувати значні проблеми великомасштабного моделювання. Комп'ютерне моделювання складних фізичних систем та подальший аналіз отриманих результатів дає можливість створення матеріалів з наперед заданим складом та властивостями. Це значно спрощує процес розробки та дослідження нових матеріалів, особливо в той час, коли значну частину ринку полімерних матеріалів та композитів на їх основі займають нанокompозити.

Моделювання процесів у полімері ще до того як він буде синтезований, дає змогу оцінити наскільки ефективним буде його використання для вирішення конкретного завдання та дослідити поведінку матеріалу в реальних умовах експлуатації (ударне, теплове та інші типи навантаження) на атомному рівні. У такий спосіб можна проаналізувати утворення мікротріщин, зміну будови

кристалічної решітки, а відповідно і зміну фізичних властивостей матеріалу під дією зовнішніх сил.

Тому дослідження фізичних властивостей полімерних матеріалів та композитів на їх основі методами комп'ютерного моделювання є актуальним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами. Роботу виконано на кафедрі хімічного, полімерного та силікатного машинобудування (ХПСМ) та в науково-дослідному центрі «Ресурсозберігаючі технології» (НДЦ «РТ») Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» відповідно до наукових планів фундаментальних і прикладних досліджень НДЦ «РТ» з 2019 р. по 2021 р. у частинах дослідження теплофізичних та механічних властивостей вуглецевмісних матеріалів: «Розробка енергоефективних технічних рішень з модернізації обертових печей електродного виробництва із частковою заміною природного газу на сингаз», 2019–2021 рр., №ДР 0119U100163; «Розробка дискових з'єднань між заготовками у колонах та енергоефективних регламентів графітування електродів у печах прямого нагрівання», 2020–2021 рр., №ДР 0120U102182; автор – виконавець тем.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є дослідження фізичних властивостей полімерних та композитних матеріалів на їх основі.

Для досягнення поставленої мети були сформульовані такі завдання:

1) Проаналізувати сучасний стан і тенденції розвитку теоретично-експериментальних досліджень фізичних властивостей полімерних та композитних матеріалів (ПКМ) методами молекулярної та структурної механіки, обґрунтувати вибір методів дослідження.

2) Визначити потенціали міжатомної взаємодії для атомів вуглецю та водню, та групи CH_2 , визначити довжини зв'язків між атомами молекули поліетилену.

3) Розробити програмний код (скрипт) для побудови комп'ютерної моделі

фізичної системи (полімеру, ПКМ) у середовищі вільно відкритого LAMMPS, що є необхідним для дослідження методами молекулярної динаміки.

4) На основі розробленого скрипта дослідити фізико-механічні властивості поліетилену.

5) На основі теорії структурної механіки сформулювати математичні моделі задач напружено-деформованого стану (НДС) для моделювання випробувань функціоналізованих полімерів/ОВНТ, у наближеннях ізотропного та ортотропного середовищ.

6) Розробити числові моделі для розв'язання обернених задач НДС для визначення ефективних ортотропних механічних властивостей наномодифікованого/функціоналізованого полімеру армованого одношаровими вуглецевими нанотрубками (ОВНТ) різних діаметрів. Дослідити сіткову збіжність розроблених числових моделей методом подвійного перерахунку.

7) Виконати числові експерименти з визначення ефективних механічних властивостей наномодифікованих полімерів у наближенні ортотропного однорідного середовища.

8) Отримати залежності для оперативного прогнозування ортотропних ефективних механічних властивостей наномодифікованих полімерів.

9) Розробити рекомендації щодо використання армованих полімерів на базі функціоналізованих ОВНТ в пакувальній індустрії.

Об'єкт дослідження – фізичні властивості полімерних та композитних наномодифікованих матеріалів.

Предмет дослідження – залежності фізичних властивостей полімерів та наномодифікованих матеріалів на їх основі від ступеня армування/наповнення.

Методи дослідження. Теоретичні дослідження ґрунтуються на: 1) положеннях молекулярної динаміки і механіки суцільного середовища; 2) достовірних гіпотезах і адекватних математичних моделях; 3) системах рівнянь механіки суцільного середовища; 4) застосуванні апробованого математичного апарату числових методів МСЕ; 5) верифікації розроблених числових моделей.

Наукова новизна отриманих результатів. У результаті виконаних у

дисертації досліджень отримані такі наукові результати:

1) Розвинуто підхід до визначення фізичних властивостей полімерних та наномодифікованих матеріалів на основі числового аналізу зразків представницького об'єму методами молекулярної та структурної механіки.

2) Теоретичні дослідження фізичних властивостей полімерних та наномодифікованих матеріалів, що включають модуль пружності й зсуву, коефіцієнт Пуассона та густину.

3) Отримано залежності для прогнозування ефективних механічних властивостей на основі ПНТ+ОВНТ («armchair»), які можуть бути використані для визначення властивостей композитних залежно від частки армувального компонента.

Практичне значення одержаних результатів полягає у такому:

1) Розроблено комплекс інструментів у вигляді скриптів, числових методик та моделей для дослідження фізичних властивостей полімерних та наномодифікованих матеріалів.

2) За результатами наукових досліджень подано заявку на патент України на корисну модель u202100800, що включає спосіб тривимірного друку виробів.

3) Розроблено рекомендації щодо впровадження в пакувальну індустрію наномодифікованих полімерів.

4) Результати дисертаційної роботи заплановано використати в навчальному процесі кафедри хімічного, полімерного і силікатного машинобудування КПІ ім. Ігоря Сікорського під час викладання дисципліни «Наукова робота за темою магістерської дисертації» для спеціальності «131 – Прикладна механіка», спеціалізації «Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та проектування обладнання пакування».

Особистий внесок здобувача. Здобувачем визначено стан і тенденції розвитку досліджень фізичних властивостей полімерних та композитних наномодифікованих матеріалів методами молекулярної та структурної механіки. Взято участь у розробці математичних та числових моделей для дослідження фізичних властивостей композитних наномодифікованих матеріалів. Проведено

числові дослідження фізичних властивостей полімерів та композитів на їх основі.

Розробку математичних моделей, узагальнення отриманих результатів та написання наукових статей здійснено разом з д.т.н., проф. Карвацьким А. Я., оформлення заявки на патент виконано разом з д.т.н., проф. Мікульонком І. О.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертації доповідалися та обговорювалися на XI, XII всеукраїнських науково-практичних конференціях, що відбувалися на кафедрі ХПСМ КПІ ім. Ігоря Сікорського «Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки» (Київ, 2020–2021), а також на наукових семінарах кафедри ХПСМ КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 7 друкованих праць, у тому числі 3 наукові статті в наукових фахових виданнях України категорії Б, 3 доповіді в збірниках доповідей всеукраїнських конференцій, 1 заявка на патент України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновків, додатків і переліку посилань. Основна частина дисертації представлена на 104 сторінках і містить 35 рисунків. Загальний обсяг роботи становить 169 сторінки, у тому числі 1 додаток на 54 сторінках і перелік посилань з 77 найменувань на 9 сторінках.

1 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ

1.1 Атомістичні (наномасштабні) методи

Молекула – це сукупність атомів, що зв’язані між собою і кожен процес у природі в цілому побудований на створенні чи руйнуванні молекул. Деякі реакції відбуваються миттєво, наприклад реакції обміну з утворенням осаду, а інші, такі як іржавіння заліза, навпаки, протягом тривалого часу. Ключем до розуміння властивостей та змін у фізичних системах на нанорівні стало молекулярне моделювання [1].

За визначенням Оксфордського англійського словника, модель є простим чи ідеалізованим описом системи чи процесу, часто в математичному вигляді, що створений для полегшення розрахунків і прогнозування поведінки системи [2]. Отже, молекулярне моделювання – це побудова математичної моделі молекулярної системи для визначення її властивостей. Важливою перевагою таких моделей є інтерактивність, оскільки вони роблять можливим тривимірне зображення структури молекули/системи.

Квантова механіка виникла задовго до появи перших комп’ютерів. Представляючи не просто атоми, а ядра й електрони в розрахунках, вона дає змогу визначити фізичні та хімічні властивості систем, які залежать від розподілу електронів. Наприклад, дослідження хімічних реакцій, в яких виникають та руйнуються зв’язки в молекулах. Розрахунки методами квантової механіки базуються на наближенні Борна-Опенгеймера (1.1) варіації адіабатичного наближення рівняння Шредінгера. Це метод аналізу молекулярних систем, що полягає в роздільному описанні ядер і електронів. Повна форма рівняння Шредінгера, що залежить від часу [1] має вигляд

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right\} \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (1.1)$$

де $\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$ – вектор координат частинки масою m ; V – внутрішнє поле, що може бути електростатичним потенціалом; h – стала Планка, поділена на 2π ; $i = \sqrt{-1}$; t – час.

Оскільки маса ядра атома значно перевищує масу електрона, здатність змінювати своє положення в просторі та швидкість руху ядра порівняно мала зі швидкістю електронів. Ядро утворює електростатичне поле, в якому з великою швидкістю рухаються здатні підлаштовуватися до будь-якої зміни координат ядра електрони.

Нажаль, багато проблем не можуть бути вирішеними методами квантової механіки через велику кількість складових частинок системи. Навіть при ігноруванні деяких електронів, розрахунки є надто громіздкими. Комп'ютери значно розширюють діапазон проблем, які можуть бути розглянуті та вирішені. Коли для молекулярного моделювання почали використовувати ЕОМ, вони мали менше 1 МБ пам'яті, що було достатньо для аналізу не більше 50 атомів. Завдяки розвитку обчислювальної техніки, сучасні розрахунки методами квантової механіки є значно складнішими, проте деякі проблеми все ще неможливо вирішити. Визначення температури плавлення чи склування полімеру, його густини чи дифузійних характеристик потребує аналізу молекулярних ансамблів, кількість молекул яких може досягати сталої Авогадро ($N_A = 6,02214076 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹) [3].

Відомими методом для вирішення є молекулярна механіка, або метод силового поля, що ігнорує рух електронів і представляє енергію системи як функцію положень ядер. У деяких випадках метод силового поля може дати настільки ж точні результати як і високорівневі квантово-механічні розрахунки. Але таким чином не можна дослідити властивості, які залежать від розподілу електронів у молекулі.

Ще одним інструментом для дослідження багатоатомних систем, який і розглядається в магістерській дисертації, є метод молекулярної динаміки (МД). Суть методу полягає в розрахунку еволюції фізичної системи в часі шляхом

інтегрування рівняння руху її частинок, а можливості сучасних ЕОМ дають змогу комп'ютерного моделювання складних процесів в мікроскопічних об'ємах протягом коротких проміжків часу, що значно збільшує можливості досліджень.

У МД послідовні конфігурації системи визначаються за допомогою інтегрування рівнянь, що базуються на законах Ньютона, а саме [1]:

- тіло продовжує рухатися по прямій з постійною швидкістю, якщо на нього не діють зовнішні сили;
- сила, що діє на тіло дорівнює швидкості зміни руху;
- для кожної прикладеної сили є рівна їй та протилежна за напрямом реакція.

У класичній МД розглядаються атоми та молекули як тверді тіла і описується динаміка їх взаємодії згідно з системою рівнянь другого закону Ньютона

$$m_i \vec{a}_i = \vec{F}_i, \quad (1.2)$$

де m_i – маса i -ї частинки;

$\vec{a}_i$ – прискорення i -ї частинки;

$\vec{F}_i$ – сила, що діє на i -у частинку.

Оскільки $\vec{a}_i$ – це друга похідна від радіус-вектора $\vec{r}_i$, то рівняння (1.2) можна подати у вигляді рівняння

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i, \quad (1.3)$$

що характеризує позиції частинки на яку діє сила $\vec{F}_i$ по координаті r_i протягом часу моделювання t , тобто є траєкторією руху частинки.

Закони Ньютона використовують для розв'язання трьох типів проблем [1]:

- 1) На частинки між зіткненнями не діє жодна сила. Тоді їх положення у часі змінюється на $\vec{v}_i \delta t$ (v_i – швидкість частинки).
- 2) Між зіткненнями на частинки діє постійна за значенням сила (наприклад, рух зарядженої частинки в електричному полі).

3) Сила, що діє на частинку, залежить від її положення відносно інших (в цьому випадку рух частинки часто дуже важко або неможливо описати).

Як дискретний метод, МД не має недоліків континуальних моделей, які проявляються при порушенні цілісності речовини чи дискретності її внутрішньої структури [4]. Як метод класичної статичної фізики, МД дає змогу розрахувати траєкторію руху системи як усереднення миттєвих значень положень частинок прийнятої величини, що розподілені за певним законом розподілу у $6N$ -мірному фазовому просторі ($3N$ координат, $3N$ імпульсів) [5]. На практиці моделювання за допомогою методів МД проводиться в обмежений проміжок часу і статична фізика допомагає сполучити мікроскопічну поведінку системи та її термодинамічний стан. Це зумовлює необхідність приведення системи в рівноважний стан перед аналізом результатів молекулярного моделювання.

Важливою перевагою МД перед методами, що засновані на концепції суцільного середовища – це значно менша кількість припущень про властивість матеріалу [6]. Використання лише потенціалу взаємодії (наприклад, потенціал Леннарда-Джонса) дає змогу моделювати такі ефекти, як пластичність, утворення тріщин, руйнування, зміну властивостей матеріалу під впливом температури, фазові переходи.

Значним досягненням для комп'ютерного молекулярного моделювання стало поєднання квантової механіки та класичної ньютонівської фізики для імітації складних процесів. Використовуючи квантову механіку тільки для ключових складових системи і МД для решти, змішаний підхід забезпечує точність обчислень. За розробку комп'ютерної програми, що об'єднала два методи у 2013 році Арі Варшелю, Майклу Левітту та Мартіну Карплюсу була вручена Нобелівська премія з хімії за «Розвиток мультимасштабних моделей складних хімічних систем» [7, 8].

Порівняно з іншими методами молекулярної механіки, МД є швидким, а тому здатним до роботи з більшими системами. Проте він має певні недоліки [1]:

- наявність потенціалу обмежена, особливо для багатокomпонентних систем і його точність не завжди обґрунтована;
- обмеженість розмірів системи: масштаби довжини не є макроскопічними, а час моделювання визначається у наносекундах;
- неможливість отримання електромагнітних властивостей.

1.2 Міжатомні потенціали

Електростатична взаємодія не може пояснити всі взаємозв'язки в системі. Якщо розглянути взаємодію двох атомів, то стає очевидним, що енергія їх взаємодії змінюється з відстанню як зображено на рисунку 1.1 [1].

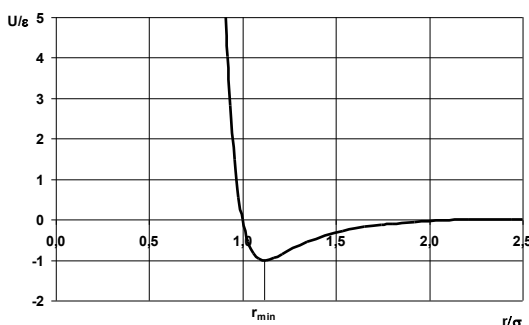


Рисунок 1.1 – Потенціал Ленарда-Джонса

Енергія взаємодії дорівнює нулю на нескінченно далекій відстані (в дійсності вона є незначною навіть на невеликій відстані між атомами). При наближенні атомів один до одного енергія поступово зменшується, проходячи через мінімум, а потім швидко зростає зі зменшенням відстані.

Проте, не лише ці сили тримають атоми разом. Окрім електростатичної взаємодії, що описується потенціалом Кулона, на великій відстані атоми притягуються силами Ван-дер-Ваальса. У молекулярній динаміці їх характеризує потенціал Ленарда-Джонса. Сили Ван-дер-Ваальса особливо важливі в полімерах. Зі зростанням довжини ланцюга, сили Ван-дер-Ваальса також збільшуються. Саме ці сили заважають руйнуванню термопластичних полімерів при нагріванні.

У молекулярній динаміці міжатомні сили взаємодії обчислюються за формулою [9]

$$\vec{F}_i = -\nabla U(r_1 \dots r_N) \quad (1.4)$$

де U – функція потенціальної енергії.

Перше молекулярно-динамічне моделювання конденсованої фази з використанням міжатомних потенціалів було виконано Берні Алдером (Berni Alder) і Томасом Вейнрайтом (Thomas Wainwright) в 1957 р. з використанням моделі твердих сфер (рисунок 1.2) [1].

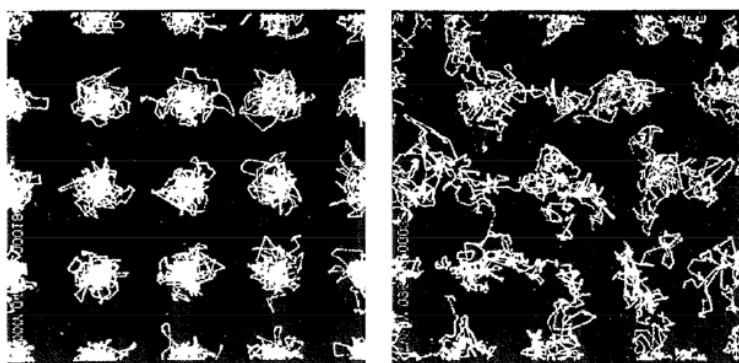
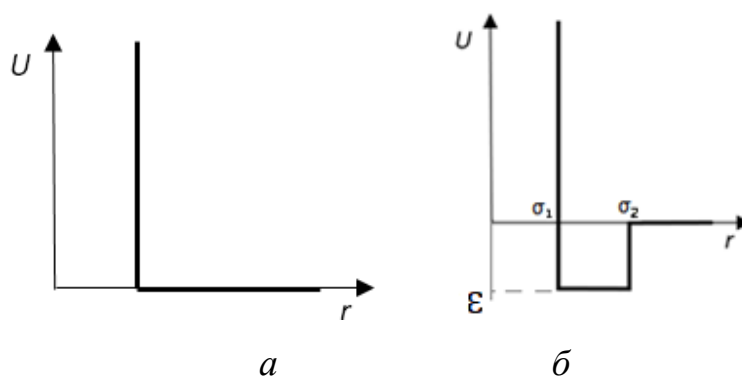


Рисунок 1.2 – Молекулярно-графічне представлення моделі з 32 твердих сферичних частинок в твердій та рідкій фазах, що відтворена Б. Алдером та Т. Вейнрайтом

В цій моделі між зіткненнями сфери рухаються по прямій і з постійною швидкістю. Коли відстань між центрами сфер дорівнює діаметру сфери, відбувається зіткнення. Таким чином парний потенціал має вигляд, як показано на рисунку 1.3,а [1].



а – парний потенціал; б – потенціал прямокутної ями

Рисунок 1.3 – Міжатомні потенціали

Потенціальна функція цієї моделі має вигляд [9]:

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma; \\ 0, & r \geq \sigma, \end{cases} \quad (1.5)$$

де σ – радіус сфери.

Розрахунок має такий алгоритм [1]:

1. Визначення пари сфер, які зіштовхнуться наступними та часу, коли це відбудеться.
2. Визначення положень усіх сфер під час зіткнення обраної пари.
3. Визначення нових швидкостей сфер, що зіштовхнулися.
4. Повторення до 1 кроку.

На рисунку 1.3,б наведено ще один тип потенціальної взаємодії, який враховує силу тяжіння – потенціал прямокутної ями. У даному випадку енергія взаємодії між двома частинками нескінченно мала до межі σ_1 ; дорівнює нулю за межами відсікання (cutoff distance) σ_2 ; дорівнює ε між двома значеннями відстані відсікання. Потенціальна функція моделі [9]:

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma_1; \\ -\varepsilon, & \sigma_1 \leq r \leq \sigma_2; \\ 0, & r \geq \sigma_2. \end{cases} \quad (1.6)$$

Перевагою потенціалу прямокутної ями є наявність двох параметрів σ_1 та σ_2 , які збільшують його гнучкість в експерименті.

Такі прості моделі потенціалів мають багато недоліків, але дають уявлення про мікроскопічну природу речовин. У більш реалістичних моделях, як потенціал Ленарда-Джонса, сила взаємодії змінюється щоразу при зміні положення однієї з частинок, що взаємодіють. На відміну від попередньо наведених потенціалів, потенціал Ленарда-Джонса має два параметри, що дають можливість якнайкраще відтворити експериментально визначені значення міжатомної взаємодії для кожної пари атомів. Найбільш відома форма запису потенціалу [10–15] має вигляд

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1.7)$$

де σ – відстань, на якій енергія взаємодії $U(r) = 0$; r – відстань між центрами частинок.

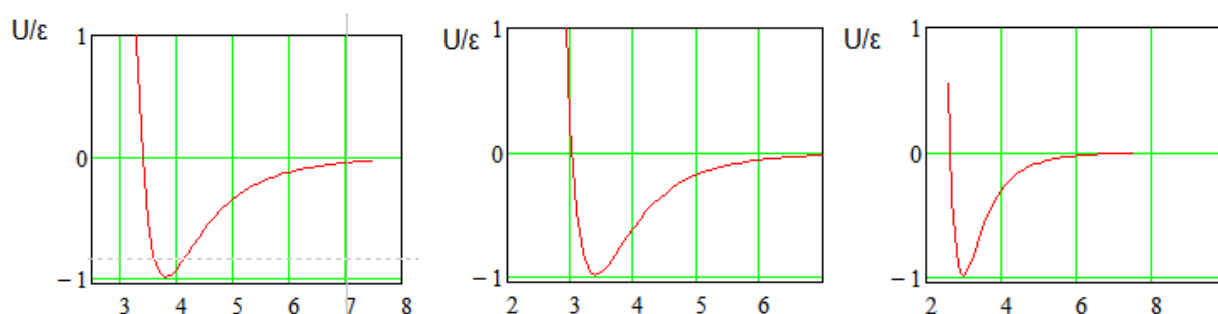


Рисунок 1.4 – Потенціал Ленарда-Джонса для взаємодії двох атомів карбон-карбон, карбон-водень, водень-водень

Точка мінімуму потенціалу становить $r_{min} = \sigma\sqrt[6]{2}$. Стрімкість потенціалу в точці відштовхування зумовлюється значенням похідної в точці σ_1 , яке визначається формулою

$$\left. \frac{dU(r)}{dr} \right|_{r=\sigma} = -24(\varepsilon/\sigma). \quad (1.8)$$

Потенціал міжатомної взаємодії для МД є фізичною моделлю системи. Від його вибору залежить спосіб визначення потенціальної енергії системи, яка характеризує всі інші параметри. Для молекулярно-динамічних розрахунків також використовують потенціали Морзе, Букінгема, Кулона, Стіллінжера-Вебера, Терзоффа та ін.

1.3 Загальні принципи молекулярного моделювання

З математичної точки зору МД є вирішенням задачі Коші для другого закону Ньютона, вираженого рівнянням (1.3). Якщо система складається з N атомів/молекул, то існує N таких рівнянь і рух атомів/молекул залежить від сил, що діють між ними. Оскільки сила, що діє на частинку, може бути знайдена з міжатомного потенціалу, то можна записати таку рівність [5]

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{dU(r)}{dr}. \quad (1.9)$$

Результатом першого та другого інтегрування рівняння (1.3) буде швидкість та положення N частинки. Проте аналітичний розв'язок $6N$ -мірної системи є неможливим. Для розв'язання задач МД використовується метод скінченних різниць (a finite difference method). Це інтегрування, яке розбите на багато менших етапів, кожен з яких триває протягом фіксованого часу δt . Повна сила, що діє на кожну частинку розраховується як вектор суми її взаємодії з кожною частиною в часі t . Для перетворення рівняння (1.9) в просте алгебраїчне, що може бути розв'язане за допомогою комп'ютера, використовується заміна похідних на їх скінченно-різницеві аналоги. Наприклад, наступна позиція в часі $t + \Delta t$ визначається з позиції в часі t і повинна бути виражене у вигляді алгебраїчного рівняння з використанням наступного розкладання в ряд Тейлора [1]

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2!}a(t)\Delta t^2 + \frac{d^3 r(t)}{3! dt^3} \Delta t^3 + \dots \quad (1.10)$$

де Δt – дискретизований часовий крок, в якому всі швидкості рівні і, передбачається, що залишаються рівними.

Тут функція виражена як багаточлен, точність якого підвищується зі зростанням кількості членів. Тоді інтегрування рівнянь руху Ньютона для системи N -атомів відбуватиметься таким чином [1]:

- розрахунок сил F_i , що діють на всі атоми;
- розрахунок прискорення a_i усіх атомів з рівняння (1.2);
- розрахунок координат r_i , швидкості v_i і прискорення a_i в момент часу $t + \Delta t$ з використання методу скінченних різниць (1.10);
- використовуючи знайдені значення як вхідні дані для наступного кроку, розрахунок повторюється до досягнення рівноважного стану системи.

На практиці в МД застосовується розкладання в ряд Тейлора до третього члена, що дає близькі до реальних результатів.

Одним з численних методів інтегрування рівняння Ньютона для знаходження траєкторії атомів/молекул є алгоритм Стермера-Верле (Störmer-Verlet alghorithm), що в МД носить назву методу Верле (Verlet method). Порівняно з іншими методами, наприклад методом Ейлера, Метод Верле є більш стійким та має інші якості, що необхідні для моделювання фізичних процесів у реальному часі [5].

Динаміка матеріальної точки, що рухається за законом (1.10) обчислюється без використання значень швидкості

$$\ddot{\vec{x}} = \vec{a}(\vec{x}, t), \quad (1.11)$$

де $\vec{x}$ – вектор координат точки, $\vec{a}$ – вектор прискорення.

Перше положення обчислюється з ряду Тейлора

$$\vec{x}(t + \Delta t) = \vec{x}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{a}(t)}{2} \Delta t^2. \quad (1.12)$$

Наступне положення точки знаходять через відомості про її поточний та попередній стани. Розклавши вектор $\vec{x}(t)$ положення точки в момент часу $(t + \Delta t)$ та $(t - \Delta t)$ в ряд Тейлора отримують:

$$\vec{x}(t + \Delta t) = \vec{x}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{a}(t)\Delta t^2}{2!} + \frac{d^3r(t)}{3!dt^3} \Delta t^3, \quad (1.13)$$

$$\vec{x}(t - \Delta t) = \vec{x}(t) - \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{a}(t)\Delta t^2}{2!} - \frac{d^3r(t)}{3!dt^3} \Delta t^3. \quad (1.14)$$

Підсумовуючи рівняння (1.12) і (1.13) отримують кінцеве значення положення в момент часу $t + \Delta t$

$$\vec{x}(t + \Delta t) = 2\vec{x}(t) - \vec{x}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)\Delta t^2, \quad (1.15)$$

Таким чином, значення наступного положення точки може бути обчислене без відомостей про її швидкість.

Проте швидкість необхідна для обчислення кінетичної енергії, тому її можна знайти за формулою

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{x}(t+\Delta t) - \vec{x}(t-\Delta t)}{2\Delta t}. \quad (1.16)$$

1.4 Робота з LAMMPS

Відомим пакетом прикладних програм для реалізації методів МД є LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator). Це класичний код МД для моделювання систем у твердому, рідкому чи газоподібному станах обсягом до кількох мільярдів частинок. LAMMPS розроблений Національними Сандійськими лабораторіями (США) і головною його перевагою є відкритий вихідний код. Бібліотеки LAMMPS містять потенціали для твердотільних матеріалів (металів, напівпровідників) і м'яких речовин (біомолекули, полімери) та інші мікро- та макроскопічні системи в дво- чи тривимірному просторі [16].

Основний спосіб розрахунку у LAMMPS – інтегрування рівняння руху Ньютона (1.3) для системи частинок, що взаємодіють між собою. Здебільшого, моделі, що розраховуються, мають короткочасний характер, проте існує можливість моделювання довготривалих процесів.

LAMMPS написано на C++ та розроблено так, щоб легко змінювати або розширювати властивості розрахунків. Програма для LAMMPS – це текстовий код (скрипт), команди якого виконуються послідовно. Перше слово в стрічці – назва команди, далі – її параметри, які необхідно задати.

Кожен код повинен мати чітку послідовність [5]:

- 1) Ініціалізація: встановлення параметрів, що необхідні для визначення положень атомів чи молекул. Сюди відносяться розмірність задачі, що розв'язується, розмірні одиниці, значення потенціалів і т. д.
- 2) Визначення характеристик будови решітки матеріалу і створення атомів.
- 3) Налаштування моделювання – основна частина програми, що контролює вхідний файл для симуляції. Установка параметрів, які потрібні для запуску розрахунку
- 4) Симуляція.

Наступним кроком є аналіз отриманих результатів.

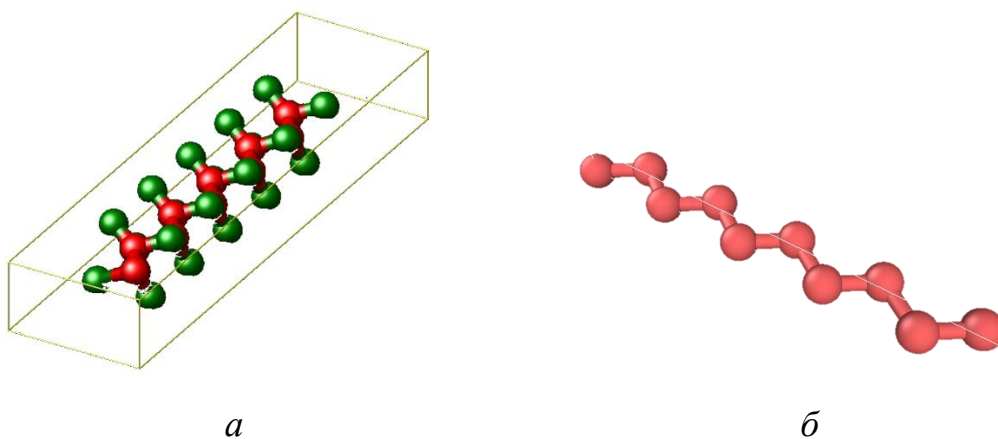
1.4.1 Молекулярна модель

Перед побудовою моделі важливими є чітко сформульовані мета та цілі дослідження від яких залежить алгоритм розрахунку [17].

Полімери – складні речовини, у яких часова шкала процесів має поділ як і на фемтосекунди, так і на хвилини чи навіть роки. LAMMPS дає змогу досліджувати такі механічні властивості як пружність матеріалу, деформації, руйнування, напруження в цілій або окремих складових системи. Завдяки LAMMPS дослідження полімерів стали набагато швидшими та ефективнішими. Такі дослідження дають важливі пояснення процесам у речовині, нові уявлення про уже існуючі та нові високомолекулярні матеріали і демонструють великі перспективи створення нових важливих синтетичних матеріалів [17, 18].

Залежно від систем та процесів виділяють два класи молекулярного моделювання: атомістичні (Atomistic Models) та грубозернисті (Coarse-Grained (CG) Models). Атомістичні моделі дають змогу розглядати структуру матеріалу на рівні мономеру, визначати коливання або взаємодію в межах неупорядкованої полімерної системи. Атомістична симуляція робить можливим вивчення поведінки мономерів, що знаходяться в різних фазах всередині блок-системи сополімерів; їх розташування поблизу поверхні наночастинок у нанокомпозитах; поглинання, розчинність та дифузії малих молекул полімерів. Такі моделі мають обмеження масштабами довжини 1–100 Å та тривалості 1 фс – 100 нс через обмежені здатності ЕОМ. Внаслідок цього, атомістичні моделі не дають можливості для дослідження явищ, що пов'язані з перестановкою на рівні полімерних ланцюгів у великих проміжках часу та довжини [17].

Прикладом атомістичної моделі є модель ланцюга поліетилену на рисунку 1.5,а.



a – атомістична модель; *б* – CG модель

Рисунок 1.5 – Комп’ютерні моделі ланцюга поліетилену

Другий клас – це загальні або параметризовані моделі, який застосовують для прогнозування структури та поведінки полімерних систем у широкому діапазоні умов та параметрів системи. Деякі з таких систем можуть бути перевірені без точно відомих силових полів. У багатьох синтетичних полімерів структура та динаміка у великих масштабах наближаються до розмірів ланцюга, що істотно не впливає на локальну структуру та поведінку окремих атомів. Це дає змогу використовувати більш широку шкалу довжин і часу для дослідження полімерних систем. Окрім того, для великих молекулярних систем не завжди бажано враховувати кожен атом в комп’ютерну модель. Велика кількість атомів може призвести до дуже заплутаного і завантаженого рисунку. Рішенням цієї проблеми є вилучення окремих атомів, наприклад водню, як це представлено на рисунку 1.5,б, або представлення групи атомів як окремі «псевдоатоми» («намистинами»). Для цього «намистині» надають тих властивостей, якими б володіла замінена група. Намистини CG можуть представляти певну групу атомів у мономері («проміжна роздільна здатність»), цілий мономер («CG мономер»), групу мономерів за шкалою довжини сегмента Куна, групу сегментів Куна, або навіть цілого ланцюга («мезомасштабні»). Таку грубозернисту модель показано на рисунку 1.6 [17].

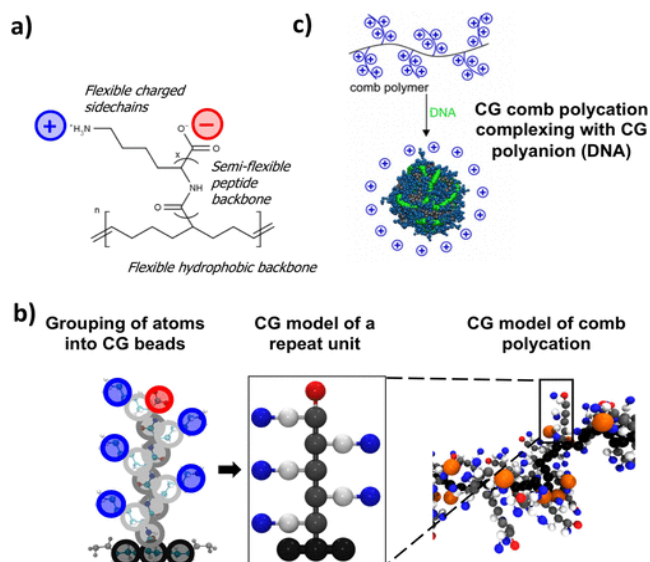


Рисунок 1.6 – Грубозерниста модель комбінованого полімеру

Рівень масштабування, тобто наскільки «тонкою» чи «грубою» повинна бути модель для розрахунку, залежить від системи та завдання, що розглядаються. Зменшуючи ступінь свободи та усуваючи швидкі рухи атомів в макромолекулі, можна збільшити часовий крок розрахунку CG моделі порівняно з атомістичною моделлю розрахунку. Це відбувається через швидше врівноваження системи полімеру, що необхідно для дослідження макромолекулярних явищ, таких як релаксація полімерних ланцюгів, структурна перебудова, дисперсія частинок.

Рівень масштабування між повною атомістичною деталлю та псевдоатомами CG моделі може різко відрізнятися, і це відображення є одним із ключових варіантів вибору/розробки відповідної моделі CG. Після того, як прийнято відповідне просторове зображення взаємодії між псевдоатомами (наприклад, мономер-мономер, жорсткість ланцюга, виключений об'єм, електростатичні взаємодії тощо), повинні бути визначені характеристики відтворення ключових структурних чи термодинамічних властивостей, що мають бути розраховані – іноді цей вибір може бути ітераційним процесом, що включає багато наборів взаємодій намістин CG моделі.

1.4.2 Ініціалізація системи. Побудова та налаштування

Для створення програми молекулярного моделювання необхідно налаштувати початкову конфігурацію з урахуванням усіх граничних умов [1, 5, 15, 16] .

Перед визначенням положень атомів, необхідно обрати розмірні одиниці системи та межі моделювання, які не можуть бути вказаними після визначення атомів/молекул.

Система, що вивчається може бути змодельована двома способами. Перший спосіб – задавши тип атомної решітки, вказати розмірні параметри області. Таким чином, у процесі симуляції досліджувана система буде створена автоматично [16].

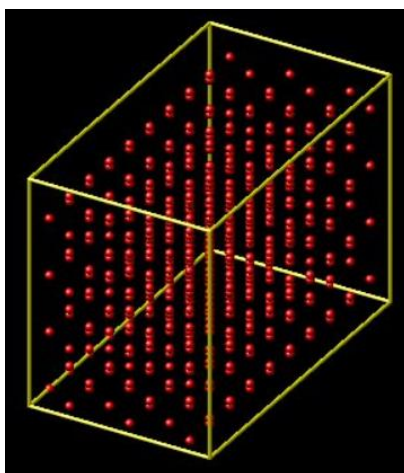


Рисунок 1.7 – Комп’ютерна модель системи

Другим способом є створення файлу даних з вказаними значеннями координат частинок та його подальше зчитування. Файл даних умовно можна поділити на кілька розділів.

Перший розділ визначає кількість атомів, зв’язків, кутів та дігедралів. Далі визначені кількості типів вказаних величин, розміри області моделювання.

Далі йдуть розділи, які характеризують властивості атомів та параметри їх розміщення в коробці. Окрім довжини зв’язку (відстані між атомами) для опису молекули в одному вимірі, для опису положення атома в двох вимірах необхідні

кути. Для визначення остаточного положення частинки в просторі та опису повної геометрії молекули використовуються дігедрали – двогранні кути.

Технічно, двогранний кут – це кут між двома площинами. Якщо дві площини мають вектори нормалі $\mathbf{n}_1$ і $\mathbf{n}_2$, то двогранний кут між площинами буде заданий наступним чином [19]

$$\cos(\varphi_{12}) = \vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2. \quad (1.17)$$

Двогранний кут вимірюється між послідовно зв'язаними чотирма молекулами шляхом використання перших трьох молекул для створення площини та останніх трьох для створення іншої та виміру кута між ними. На практиці для визначення дігедралів застосовують інформацію про положення кожної з цих чотирьох молекул.

На рисунках 1.8 і 1.9 наведено характеристику параметрів «Кути» та «Дігедрали» відповідно.

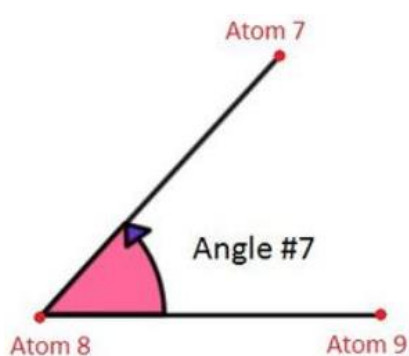


Рисунок 1.8 – Кути

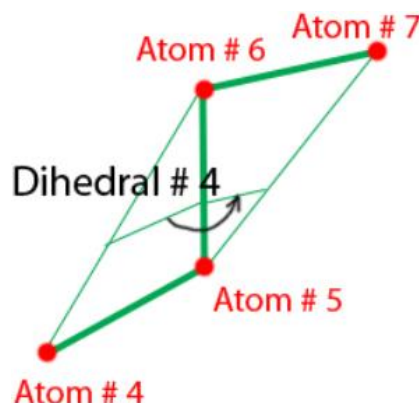


Рисунок 1.9 – Дігедрали

Налаштування системи є основною частиною програми, що містить установку параметрів, що контролюватимуть вихідний файл та потрібні для запуску та виконання розрахунку. Це параметри потенціалів частинок, що взаємодіють між собою, граничні та початкові умови, змінні тощо.

1.4.3 Запуск на розрахунок

Розрахунок в LAMMPS може відбуватися двома способами. За допомогою команд LAMMPS можна запустити розрахунок молекулярної динаміки (run

command), або ж для мінімізації енергії – молекулярної статистики (minimized command). LAMMPS запускається з командного рядка в каталозі, де знаходиться вхідний файл (туди ж виводяться і файли результатів). Рекомендованою для запуску є команда типу:

```
Imp_serial -in in.file
```

Існує можливість паралельного розрахунку, що об'єднує кілька процесорів таким чином, щоб розрахунок поділявся на менші частини, а в кінці результати окремих розрахунків об'єднувалися для аналізу отриманих даних.

Після виконання основних етапів розрахунку відбувається аналіз отриманих результатів (Postsimulation processing). Стандартні вихідні файли результатів після виконання симуляції в LAMMPS мають три основні частини:

- результати перебігу симуляції;
- термодинамічний стан системи. Під час розрахунку інформація про термодинамічний стан виводиться поступово через кожні кілька кроків. Коли розрахунок закінчується, LAMMPS виводить на екран остаточний термодинамічний стан системи та загальний час моделювання.
- характеристика використання процесора. Ефективний розрахунок потребує приблизно 100%. Затримки під час вводу/виводу файлів чи недостатньому використанню потоку при багатопотоковому розрахунку (використання функції MPI) знижують це значення.

1.4.4 Аналіз результатів

Після завершення моделювання системи та розрахунку «траєкторії» руху системи, необхідно проаналізувати отримані дані. Перевагою молекулярного моделювання є можливість візуалізації положень макромолекул у просторі на масштабах довжини, недоступних експериментальним методам мікроскопії. Часто статичне зображення чи відео, які створені за допомогою розрахованих траєкторій є першою перевіркою того, що моделювання відбувається за призначенням, і після перевірки допомагають інтуїтивно формувати висновки

щодо фізичних процесів, які відбуваються під час складання, конформаційних або фазових переходів, або розвитку впорядкованих структур.

Окрім якісного візуального аналізу, необхідно розраховувати такі структурні показники, як розміри молекул, розподіл розміру кластера (для кількісної оцінки дисперсності), анізотропію відносної форми (для форми), щоб зробити кількісний висновок про структурні характеристики блок-полімерів.

Найкращим на практиці є вибір таких методів аналізу, що дають змогу паралельно виконувати експериментальні вимірювання, для полегшення перевірки отриманих результатів моделювання шляхом прямого порівняння з експериментами даними; таким чином можна визначити як комп'ютерні модель та моделювання, наприклад з використанням LAMMPS, можуть якісно/напівкількісно/кількісно відтворити експериментальну поведінку дослідного зразка.

1.5 Математична модель для визначення механічних властивостей

Важливим практичним застосуванням МД і, зокрема LAMMPS, є дослідження та прогнозування механічних та теплофізичних властивостей матеріалів. Після побудови структури матеріалу (полімеру), можна переходити до обчислення його фізичних властивостей. Особливий інтерес становлять дослідження фізичних величин, які характеризують пружні властивості матеріалу, а саме модуль пружності, модуль зсуву, модуль об'ємної пружності та коефіцієнт Пуассона (Poisson's coefficient).

В основу методики визначення механічних властивостей матеріалів методами МД покладено закон Гука (Hooke's law), який встановлює лінійну залежність між напруженнями і деформаціями [4, 21, 22]

$$\tau_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl}, \quad (1.18)$$

де $\tau_{ij} = \sigma_{ij} - \rho_0 c_\varepsilon T \gamma_{ij}$ – компоненти тензора напруження другого рангу; C_{ijkl} – компоненти тензора пружних констант матеріалу четвертого рангу; ε_{kl} –

компоненти тензора малих деформацій другого рангу; σ_{ij} – компоненти тензора внутрішнього напруження другого рангу; ρ_0 – початкова густина; c_ε – теплоємність за сталої деформації; T – абсолютна температура; γ_{ij} – компоненти тензора Grüneisen другого рангу.

За відомих значень компонент тензорів τ_{ij} і ε_{kl} із розрахунків МД визначаються компоненти тензора пружних констант матеріалу C_{ijkl} за сталої температури з використанням частинних похідних тензора напруження за тензором деформації вигляду [21, 22, 23]

$$C_{ijkl} = \left. \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \right|_T \quad (1.19)$$

З використанням переходу на шестивимірний простір та врахуванням співвідношень симетрії Фогойта (Voigt) тензор четвертого рангу C_{ijkl} перетворюється на тензор другого рангу розмірністю 6×6 вигляду [22]

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} 2\mu + \lambda & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & 2\mu + \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & 2\mu + \lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix}, \quad (1.20)$$

де λ і μ – константи Lamé 1-го і 2-го родів, відповідно.

Зв'язок між модулем пружності E , модулем зсуву G , модулем об'ємної пружності K , коефіцієнтом Пуассона ν (або технічними пружними константами) і константами Ламе (Lamé) λ , μ встановлюється такими відомими співвідношеннями:

$$E = \mu \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \text{ або } E = 2G(1 + \nu), \quad G = \mu, \quad (1.21)$$

$$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu, \quad \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}.$$

Співвідношення для визначення технічних пружних констант (1.21) через компоненти тензора пружних констант матеріалу $\mathbf{C}$ (1.20) у зручному для програмування вигляді наведено в (1.22):

$$E = 2\bar{C}_{44} \left(1 + \frac{1}{1 + \bar{C}_{11}/\bar{C}_{12}} \right), \quad G = \bar{C}_{44}, \quad (1.22)$$

$$K = \frac{\bar{C}_{11} + 2\bar{C}_{12}}{3}, \quad \nu = \frac{1}{1 + \bar{C}_{11}/\bar{C}_{12}}.$$

де $\bar{C}_{11} = (C_{11} + C_{22} + C_{33})/3$; $\bar{C}_{12} = (C_{12} + C_{13} + C_{23})/3$; $\bar{C}_{44} = (C_{44} + C_{55} + C_{66})/3$.

Коли відомі співвідношення, за якими визначаються технічні пружні константи (1.19)–(1.22), що є останнім кроком для знаходження механічних властивостей матеріалів методами МД, потрібно з'ясувати як формуються тензори деформації ε_{kl} і напруження τ_{ij} цими ж методами.

Для визначення пружних констант методами МД спочатку обчислюється енергія деформації, яка виникає безпосередньо в разі зміщення системи, що моделюється. При цьому вважається, що енергія деформації еквівалентна різниці внутрішньої (або потенціальної U^{pot}) енергії в напруженому та ненапруженому станах системи.

Під час моделювання деформації атомістичних систем приймаються такі припущення [22]:

- модель є статичною, тобто не враховується тепловий рух. Температура використовується тільки для визначення густини системи в недеформованому стані;
- довжина міжатомних зв'язків та кути між ними залишаються фіксованими. Молекулярне перегрупування під час деформації відбувається виключно через обертання навколо «скелетних» зв'язків системи [4, 22];
- ентропійні внески в коефіцієнти пружності ігноруються, розглядаються тільки потенційні енергетичні ефекти;
- вискоеластичні явища, зв'язані з релаксацією не розглядаються. Таким чином, кожний деформований мікростан системи структурно аналогічний недеформованому стану з якого він був отриманий.

Моделювання малих деформацій системи може включати такі етапи.

1) Створення недеформованої системи, яка знаходиться в рівновазі. Система в початковому недеформованому стані повинна задовольняти умові мінімуму потенційної енергії

$$U^{pot}(\Psi_0, \Phi_0, \mathbf{e}_1^0, \mathbf{e}_2^0, \mathbf{e}_3^0) = \min, \quad (1.23)$$

де U^{pot} – потенціальна енергія системи; Ψ_0 – вектор кутів Euler, що визначають загальну орієнтацію ланцюга полімеру відносно фіксованої системи відліку; Φ_0 – вектор кутів повороту всіх зв'язків ланцюга, крім першого і останнього; $\mathbf{e}_1^0, \mathbf{e}_2^0, \mathbf{e}_3^0$ – векторний базис початкового стану системи, що в недеформованому стані є ортогональним і одиничним.

2) Вибір типу деформації (рівномірне всебічне стискання, чистий зсув або одновісний розтяг), що накладається на систему з обмеженням $|\epsilon| \ll 1$.

3) Система піддається обраному типу деформації, що спричинює зміну її векторного базису з ортогонального на афінний $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$.

4) Деформована система піддається врівноваженню шляхом мінімізації її потенційної енергії, оскільки задача мінімізації ідентична задачі релаксації системи

$$U^{pot}(\Psi, \Phi, \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3) = \min. \quad (1.24)$$

5) Для дослідження різних значень деформації виконується перехід до пункту 3.

Виконання циклічних розрахунків на етапах 3–5 послідовно з різними ступенями деформації дає послідовність деформованих структур системи, що дає можливість обчислити компоненти тензора пружних констант матеріалу четвертого рангу матеріалу (1.19).

Для визначення компонент тензора напружень системи, що входить у рівняння (1.20) можуть бути застосовані два підходи [4, 22]: енергетичний і силовий. За енергетичним підходом компоненти тензора напруження можна отримати диференціюючи вирази для внутрішньої енергії U (або потенційної U^{pot}) за сталої ентропії S

$$\tau_{ij} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial U^{\text{pot}}}{\partial \varepsilon_{ij}} \bigg|_S, \quad (1.25)$$

де V_0 – об’єм системи в початковому стані.

Силовий підхід [22] зводиться до розв’язання рівнянь балансу сил та крутних моментів для всіх атомів і зв’язків кожної структури. При цьому зв’язки приймаються жорсткими і діють на прикріплені до них атоми: сили не обмежені за величиною і напрямком; крутні моменти теж не обмежуються за величиною і напрямком, перпендикулярним їх осям; крутні моменти вздовж їх осей визначаються внутрішньою потенціальною функцією кручення. Згідно силового підходу тензор внутрішніх напружень σ пов’язаний з силами $\mathbf{F}_f$ на гранях системи об’ємом V рівнянням вигляду

$$\mathbf{F}_f = \sigma^T \cdot \mathbf{n}_f S_f, \quad (1.26)$$

де $\mathbf{n}_f$ – вектор зовнішньої нормалі до грані f ; S_f – площа грані f .

Розв’язок системи з шести незалежних рівнянь (1.26) для шести компонентів σ_{ij} дає тензор напружень, який є симетричним.

1.6 Розрахунок густини

Густина – це маса одиниці об’єму субстанції за певного тиску і температури [18]

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{V}, \quad (1.27)$$

де $\sum_{i=1}^N m_i$ – сума мас елементарних частинок, що містяться в об’ємі V .

Густина – одна з характеристик, що описують фізичну систему. Відповідно, кожен полімер має свою густину. За нормальних умов густина ПЕ знаходиться в межах 0,91-0,97 г/см³, ПС – 1,06 г/см³, ПВХ – 1,35-1,43 г/см³ [23].

Для CG моделювання поліетилену, матеріал матиме характеристики, що наведено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Характеристики молекулярної моделі поліетилену

Кількість псевдоатомів	Маса псевдоатома CH ₂ , г/моль	Загальна маса, г/моль	Густина фізичної системи, г/см ³	Необхідний об'єм, моль/см ³
N	m_1	m	ρ	V
100	14,02	1402	0,91	1540,659341
50	14,02	701	0,91	770,3296703
10	14,02	140,2	0,91	154,0659341

Для визначення густини за допомогою LAMMPS використовується команда thermo_style custom density, що виводить значення густини на екран.

1.7 Феноменологічні методи

Структурна механіка (СМ) є теоретичною основою феноменологічних методів дослідження фізичних систем. Феноменологічні методи базуються на макроскопічних характеристиках суцільного середовища та поділяються на теоретичні й експериментальні методи [24, 25].

Феноменологічні методи ґрунтуються на класичному методі визначення усереднених компонентів тензора напруження за заданого вектору переміщень (тензора деформації) на зразках з гетерогенного матеріалу, в яких гомогенний напружено-деформований стан (НДС) здійснюється тільки в середньому [26, 27]. За допомогою закону Гука отриманий тензор напружень за заданого вектору переміщень дає змогу визначити ефективні механічні властивості або тензор фізичних констант композитного матеріалу.

Для теоретичного визначення феноменологічних коефіцієнтів широко застосовуються аналітичні співвідношення [26, 27, 28, 29]. Їх основи були закладені Фогойтом (Voight) та Реуссом (Reuss). Усереднення за Фогойтом отримано за умови, що композитний матеріал знаходиться під дією сталої деформації (1.33), а за Реуссом – за сталою напруження (1.34):

$$E_{ef}^V = \sum_{i=1}^n E_i \alpha_i \quad (1.33)$$

$$E_{ef}^R = \left[\sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i}{E_i} \right]^{-1} \quad (1.34)$$

де E_i – модуль пружності i -го матеріалу композиту; α_i – об’ємна частка i -го матеріалу у складі композиту; n – кількість компонент композиту; E_{ef}^V , E_{ef}^R – ефективні значення модуля пружності композитного матеріалу усереднені за Фогойтом і Реусом відповідно.

Математична модель задачі НДС для композитних матеріалів з лінійними ортотропними властивостями можна описати системою диференціальних рівнянь, що містить рівняння рівноваги, геометричне рівняння (тензор малих деформацій) і фізичне рівняння (узагальнений закон Гука в оберненій формі) [17, 31, 32]:

$$\begin{cases} \nabla \cdot \hat{\sigma} + \rho \mathbf{b} = 0; \\ \hat{\varepsilon} = \frac{1}{2}(\mathbf{u} \nabla + \nabla \mathbf{u}); \\ \hat{\sigma} = \hat{\mathbb{C}}^4 : \hat{\varepsilon}, \end{cases} \quad (1.35)$$

де $\nabla = \frac{\partial}{\partial x}$ – оператор Гамільтона, m^{-1} ; x – декартові координати, м; $(\cdot)$ – оператор скалярного добутку тензорів; $\hat{\sigma}$ – симетричний тензор напруження другого рангу, Па; ρ – густина, kg/m^3 ; $\mathbf{b}$ – вектор масових сил, N/kg ; $\hat{\varepsilon}$ – симетричний тензор пружних деформацій другого рангу; $\mathbf{u}$ – вектор переміщення, м; $\hat{\mathbb{C}}^4$ – тензор четвертого рангу пружних констант анізотропного матеріалу, який містить 81 компоненту, Па; $(:)$ – оператор подвійного скалярного добутку тензорів.

Для матеріалів з анізотропними властивостями тензор пружних констант C_{ij} виражається за допомогою тензора піддатливості матеріалу D_{ij} , що використовується в прямій формі закону Гука

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j, \quad i, j = \overline{1,6} \quad (1.36)$$

Декартовий тензор другого рангу піддатливості для ортотропного матеріалу можна записати в матричному вигляді [30]

$$[D] = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & 0 & 0 \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{66} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & -\frac{\nu_{12}}{E_1} & -\frac{\nu_{13}}{E_1} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{21}}{E_2} & \frac{1}{E_2} & -\frac{\nu_{23}}{E_2} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{31}}{E_3} & -\frac{\nu_{32}}{E_3} & \frac{1}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_3} \end{bmatrix} \quad (1.37)$$

де $E_i, G_i, i = \overline{1,3}$ – компоненти векторів модулів пружності і зсуву, відповідно, Па; $\nu_{ij}, i, j = \overline{1,3}, i \neq j$ – компоненти тензора коефіцієнтів Пуассона.

Матриця жорсткості (тензор пружних констант) анізотропного матеріалу визначається як обернена матриця до матриці піддатливості

$$[C] = [D]^{-1} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{bmatrix} \quad (1.38)$$

Для ізотропних матеріалів матриця жорсткості використовується в явному вигляді [30].

Висновки до 1 розділу і завдання дослідження

Полімери та композитні матеріали широко застосовуються в інноваційних галузях науки та техніки. Це створює загальну наукову проблему постійних затрат матеріальних та часових ресурсів на розробку та вдосконалення матеріалів, обладнання для досліджень та методик вимірювання їх фізичних властивостей. Невирішеною частиною наукової проблеми є складність числових

розрахунків НДС ортотропних фізичних систем з полімерів та композитних матеріалів. Для дослідження механічних властивостей полімерів можуть бути використані методи молекулярної динаміки та структурної механіки.

Можливості сучасних ЕОМ дають змогу виконувати комп'ютерне моделювання складних полімерних систем для дослідження процесів дифузії, тертя, в'язкості, теплопровідності, пластичної деформації, утворення тріщин, руйнування, фазових перетворень речовин.

Проведений літературний огляд дав змогу сформулювати мету роботи, що полягає у дослідженні механічних властивостей полімерних і композитних матеріалів. Для досягнення сформульованої мети були поставлені такі завдання:

1) Проаналізувати сучасний стан і тенденції розвитку теоретично-експериментальних досліджень фізичних властивостей полімерних та композитних матеріалів (ПКМ) методами молекулярної та структурної механіки, обґрунтувати вибір методів дослідження.

2) Визначити потенціали міжатомної взаємодії для атомів вуглецю та водню, та групи CH_2 , визначити довжини зв'язків між атомами молекули поліетилену.

3) Розробити програмний код (скрипт) для побудови комп'ютерної моделі фізичної системи (полімеру, ПКМ) у середовищі вільно відкритого LAMMPS, що є необхідним для дослідження методами молекулярної динаміки.

4) На основі розробленого скрипта дослідити фізико-механічні властивості поліетилену.

5) На основі теорії структурної механіки сформулювати математичні моделі задач НДС для моделювання випробувань функціоналізованих полімерів/одношарових вуглецевих нанотрубок (ОВНТ), у наближеннях ізотропного та ортотропного середовищ.

6) Розробити числові моделі для розв'язання обернених задач НДС для визначення ефективних ортотропних механічних властивостей наномодифікованого/функціоналізованого полімеру армованого ОВНТ різних

діаметрів. Дослідити сіткову збіжність розроблених числових моделей методом подвійного перерахунку.

7) Виконати числові експерименти з визначення ефективних механічних властивостей наномодифікованих полімерів у наближенні ортотропного однорідного середовища.

8) Отримати залежності для оперативного прогнозування ортотропних ефективних механічних властивостей наномодифікованих полімерів.

9) Розробити рекомендації щодо використання армованих полімерів на базі функціоналізованих ОВНТ в пакувальній індустрії.

2 ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ І НАПОВНЮВАЧІВ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

2.1 Математична постановка задачі визначення механічних властивостей

В основі методики дослідження механічних властивостей матеріалів методами МД лежить закон Гука, який встановлює лінійну залежність між напруженнями і деформаціями [20, 21, 22]

$$\tau_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl}, \quad (2.1)$$

де C_{ijkl} – компоненти тензора пружних констант матеріалу четвертого рангу; ε_{kl} – компоненти тензора малих деформацій другого рангу.

За відомих значень компонент тензорів τ_{ij} і ε_{kl} із розрахунків МД визначаються компоненти тензора пружних констант матеріалу C_{ijkl} [21, 22, 23]

$$C_{ijkl} = \left. \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \right|_T. \quad (2.2)$$

При переході на шестивимірний простір із урахуванням співвідношень симетрії Фогойта (Voigt) тензор четвертого рангу C_{ijkl} перетворюється на тензор другого рангу розмірністю 6×6 вигляду [22]

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} 2\mu + \lambda & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & 2\mu + \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & 2\mu + \lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix}, \quad (2.3)$$

де λ і μ – константи Lamé 1-го і 2-го родів відповідно.

Зв'язок між модулями пружності E , зсуву G і об'ємної пружності K , коефіцієнтом Пуассона ν і константами Ламе λ , μ встановлюється через співвідношення:

$$E = \mu \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \text{ або } E = 2G(1 + \nu), \quad G = \mu, \quad (2.4)$$

$$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu, \quad \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}.$$

Дослідження механічних властивостей матеріалів дають змогу визначити їх поведінку за різних деформацій та напружень. Одним із способів дослідження є методи комп'ютерного моделювання (експерименту), до яких відносяться методи молекулярної динаміки.

Комп'ютерний експеримент з розрахунку механічних властивостей, а саме модуля пружності Юнга, модуля зсуву та коефіцієнта Пуассона можна поділити на три етапи.

На першому етапі знаходиться рівноважне положення системи за умови розтягу вздовж однієї з осей системи. Моделювання стану системи відбувається шляхом знаходження радіус-векторів і векторів швидкості частинок/атомів залежно від часу. Кожне наступне положення точки обчислюється в момент часу $(t + \Delta t)$ за відомого значення в момент часу $(t - \Delta t)$:

$$\vec{x}(t + \Delta t) = \vec{x}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{a}(t)\Delta t^2}{2!} + \frac{d^3r(t)}{3!dt^3}\Delta t^3, \quad (2.5)$$

$$\vec{x}(t - \Delta t) = \vec{x}(t) - \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{a}(t)\Delta t^2}{2!} - \frac{d^3r(t)}{3!dt^3}\Delta t^3. \quad (2.6)$$

Використовуючи підсумовування (2.5) і (2.6) можна отримати кінцеве значення шуканих величин

$$\vec{x}(t + \Delta t) = 2\vec{x}(t) - \vec{x}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)\Delta t^2, \quad (2.7)$$

Окрім того, на першому етапі також можна отримати значення середньої деформації матеріалу після його розтягу під дією зовнішніх сил.

На другому етапі визначаються усі сили, що діють на атом та на сусідні з ним частинки. Дослідження фізичної системи ґрунтується на введенні адекватних потенціалів, що описують взаємозв'язки атомів та їх внутрішніх і

міжмолекулярних ступенів свободи. Найбільш часто використовуваними та універсальними потенціалами є класичний потенціал Леннарда-Джонса та MEAM (embedded atom model) [16].

Для визначення пружних констант спочатку обчислюється енергія деформації, що еквівалентна різниці внутрішньої (або потенційної U^{pot}) енергії в напруженому та ненапруженому станах системи.

Третій етап – це визначення модуля пружності, модуля зсуву та коефіцієнта Пуассона через компоненти тензора напружень:

$$\tau_{ij} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial U^{pot}}{\partial \epsilon_{ij}} \bigg|_s, \quad (2.8)$$

де V_0 – об'єм системи в початковому стані.

Співвідношення для визначення технічних пружних констант через компоненти тензора пружних констант матеріалу $\mathbf{C}$ у зручному для програмування вигляді наведено в (1.22):

$$E = 2\bar{C}_{44} \left(1 + \frac{1}{1 + \bar{C}_{11}/\bar{C}_{12}} \right), \quad G = \bar{C}_{44}, \quad (2.9)$$

$$\nu = \frac{1}{1 + \bar{C}_{11}/\bar{C}_{12}}.$$

де $\bar{C}_{11} = (C_{11} + C_{22} + C_{33})/3$; $\bar{C}_{12} = (C_{12} + C_{13} + C_{23})/3$; $\bar{C}_{44} = (C_{44} + C_{55} + C_{66})/3$.

2.2 Постановка задачі визначення коефіцієнта теплопровідності

Теплопровідність суцільного середовища – це його здатність передачі теплоти завдяки руху молекул без макроскопічного руху речовини.

Передача теплоти виникає в нерухомому середовищі тільки в разі нерівномірного розподілу температур у тілі. Тепловий потік при цьому рухається від більш нагрітої частини до холоднішої, що призводить до вирівнювання температури та зупинення потоку теплоти.

Якщо взяти елементарну площу dF , m^2 і обчислити кількість теплоти, що проходить через неї по нормалі за час dt , то в результаті отримають значення теплового потоку dQ . Згідно з експериментальним законом Фур'є

$$dQ = -\lambda \frac{\partial T}{\partial n} dF dt, \quad (2.10)$$

де λ – коефіцієнт теплопровідності середовища, Вт/(м·К); знак «–» означає, що додатний потік спрямований від гарячого до холодного тіла або його частин, а градієнт температур $\frac{\partial T}{\partial n}$, навпаки – від холодного до гарячого.

Зазвичай користуються значенням густини теплового потоку, Вт/м²

$$\vec{q} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad } T}, \quad (2.11)$$

що і прийнято називати законом Фур'є. Тут $\text{grad } T$ – температурний градієнт, що визначає напрямок росту температури та задається вектором

$$\overrightarrow{\text{grad } T} = (\partial T / \partial x, \partial T / \partial y, \partial T / \partial z), \quad (2.12)$$

Компоненти вектора густини теплового потоку в декартовій системі координат описуються наступними співвідношеннями:

$$q_x = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}, q_y = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y}, q_z = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z}, \quad (2.13)$$

Для ізотропних середовищ $\lambda = \text{const}$; для ізотропних неоднорідних середовищ теплопровідність залежить від координат

$$\lambda = \lambda(x, y, z). \quad (2.14)$$

У загальному випадку анізотропії неоднорідного середовища використовують тензор теплопровідності [34]

$$\Lambda = \begin{bmatrix} \lambda_{xx} & \lambda_{xy} & \lambda_{xz} \\ \lambda_{yx} & \lambda_{yy} & \lambda_{yz} \\ \lambda_{zx} & \lambda_{zy} & \lambda_{zz} \end{bmatrix}, \quad (2.15)$$

де $\lambda_{ij} = \lambda_{ij}(x, y, z)$, $i \in \{x, y, z\}$ – теплопровідність середовища в напрямку i при температурному напруженні в напрямку j . Для анізотропних тіл коефіцієнти теплопровідності задовольняють співвідношення Онзагера і є симетричним тензором: $\lambda_{xy} = \lambda_{yx}$, $\lambda_{xz} = \lambda_{zx}$, $\lambda_{yz} = \lambda_{zy}$ [34].

Закон Фур'є (2.11) для анізотропного середовища матиме вигляд

$$\vec{q} = -\Lambda \overrightarrow{\text{grad } T}, q_{ij} = -\lambda_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}, i=1,2,3. \quad (2.16)$$

Експериментально коефіцієнт теплопровідності визначається на основі відомих значень теплового потоку і градієнта температури та визначається за формулою

$$\lambda = \frac{|q|}{|\text{grad } T|}. \quad (2.17)$$

2.3 Математичні моделі задач визначення масової ізобарної теплоємності та густини

Теплоємність тіла – це кількість теплоти, яку необхідно підвести або забрати у тіла для зміни його температури на 1 К. Кількість теплоти, що підведена до тіла можна виразити через зміну температури цього тіла [35]

$$dQ = C dT, \quad (2.18)$$

де C – повна теплоємність тіла, Дж/К.

За законом Дюлонга-Пті питома теплоємність твердого тіла дорівнюватиме [18]

$$c = \frac{3R}{M}, \quad (2.19)$$

де $R = N_A k_B = 8,31$ Дж/(моль · К) – універсальна газова стала; N_A – стала Авогадро; k_B – стала Больцмана; M – молярна маса.

Для повної теплоємності цей закон можна переписати у вигляді

$$C = 3k_B N, \quad (2.20)$$

де N – число атомів у кристалі твердого тіла.

Повною теплоємністю майже не користуються через її залежність від кількості речовини. Важливою умовою нагрівання є сталі об'єм чи тиск. Нагрівання за сталого тиску характеризується ізобарною теплоємністю, яка позначається індексом c_p , Дж/(кг·К). Ізобарна теплоємність характеризує темп росту ентальпії при підвищенні температури

$$c_p = \frac{dq}{dt} = \frac{du + pdv}{dt} = \frac{di}{dt}. \quad (2.21)$$

Якщо для нагрівання тіла необхідно затратити потужність, Дж

$$Q = V\rho c_p(T_2 - T_1), \quad (2.22)$$

де V – об’єм тіла, м³; ρ – густина матеріалу, кг/м³; T_1, T_2 – температури тіла до і після нагрівання, К; то ізобарна теплоємність визначатиметься за співвідношенням

$$c_p = \frac{Q}{V\rho(T_2 - T_1)}. \quad (2.23)$$

Густина матеріалу визначається за формулою

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{V}, \quad (2.24)$$

де $\sum_{i=1}^N m_i$ – сума мас елементарних частинок, що містяться в об’ємі V .

2.4 Розрахунок фізико-механічних та теплофізичних властивостей поліетилену методами молекулярної динаміки в LAMMPS

Для створення моделі матеріалу з заданою густиною було обрано поліетилен, оскільки він має одну з найпростіших молекулярних структур серед полімерів. ПНТ має кристалічну структуру, легкий, еластичний термопластичний матеріал. Порівняно з ПВТ характеризується підвищеною жорсткістю зі збереженням ударної міцності.

Структура поліетилену зображена на рисунку 2.1 [36].

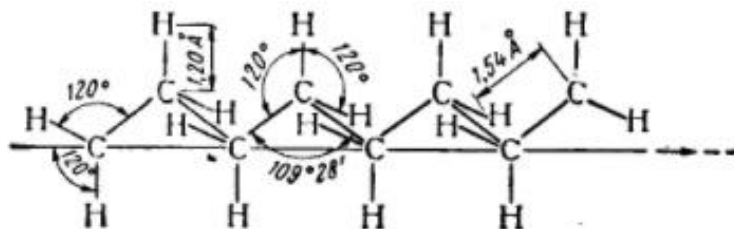
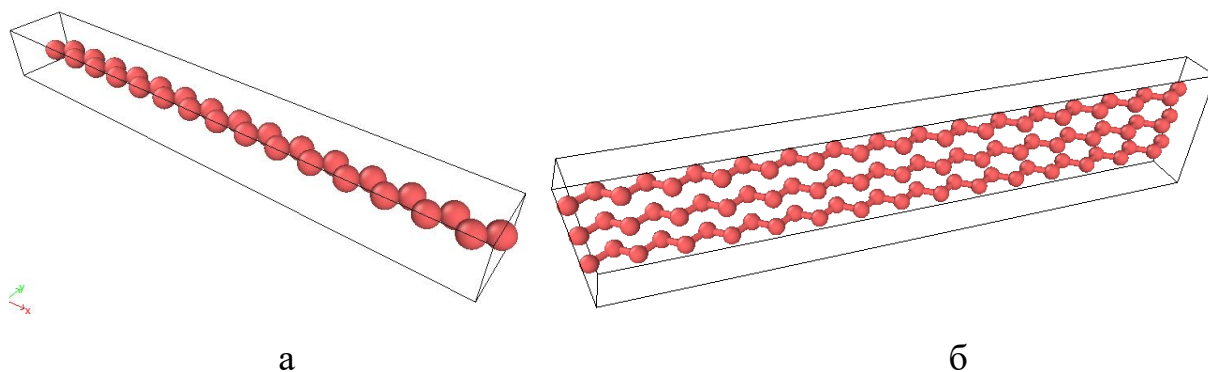


Рисунок 2.1 – Схема будови молекули поліетилену

За даною схемою побудована CG молекула поліетилену, що зображена на рисунку 2.2. Візуалізація створена в програмі OVITO Basic [37].



a – 30 молекул CH_2 ; *b* – 90 молекул CH_2

Рисунок 2.2 – Комп'ютерна CG модель поліетилену

Після мінімізації енергетичного стану молекула займає положення, зображене на рисунку 2.3.

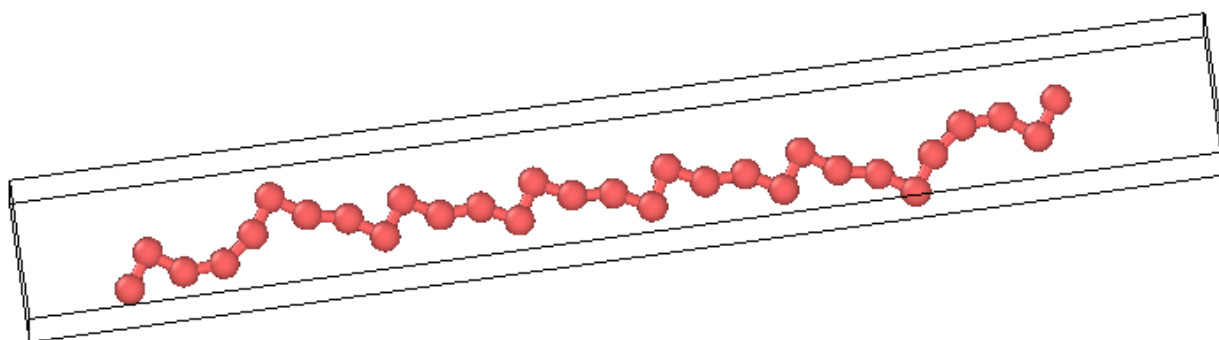


Рисунок 2.3 – Молекула поліетилену після врівноваження системи

Властивості ПНТ сильно залежать від густини матеріалу: збільшення густини підвищує міцність, жорсткість, твердість та хімічну стійкість матеріалу; зменшуються ударна міцність при низьких температурах.

Для визначення густини створеної комп'ютерної моделі матеріалу використана команда виводу параметрів [16]

`thermo_style custom density.`

При аналізі файлу результатів моделювання `log.lammps` отримане значення густини даної системи, що становить $\rho=0,93 \text{ г/см}^3$.

Наступним етапом є розрахунок механічних властивостей матеріалу. Для цього за основу взято скрипт ELASTIC для розрахунку пружних констант кристалу кремнію написаного Ейданом Томпсоном (Aidan Thompson) для LAMMPS [16].

Кожна з частин скрипта була змінена, враховуючи особливості створеної моделі поліетилену та змінена для розрахунку модуля пружності. Результати розрахунку наведені в таблиці 2.1 для порівняння з довідниковими значеннями.

Для розрахунку коефіцієнта теплопровідності використано скрипт in.heatflux. Результати розрахунку наведено в таблиці 2.1

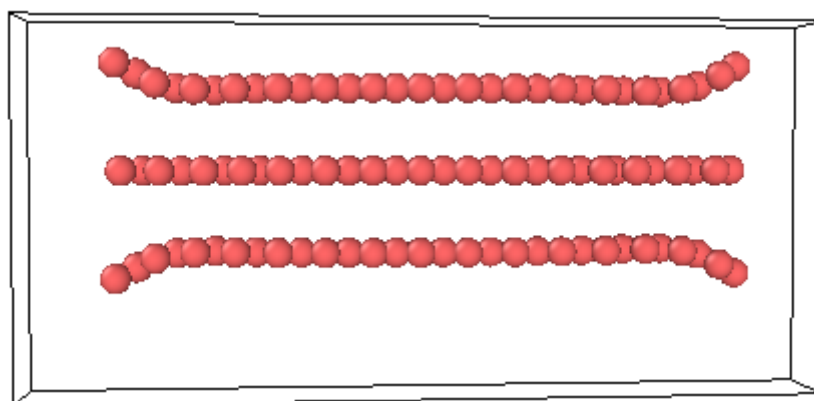


Рисунок 2.4 – Стан системи з 90 молекул CH_2 після розрахунку коефіцієнта теплопровідності

Таблиця 2.1 – Порівняння фізико-механічних та теплофізичних властивостей ПНТ

Джерело Параметр	[38]	[39]	[40]	[41]	[23]	Розрахунок
ρ , кг/м ³	940–970	919-973	948–960	989	910-950	930
E, МПа	400–1250	400-1250	610–735	800	1200-2600	939
G, МПа	–	–	–	500	–	315
λ , Вт/(м·К)	0,42–0,52	–	0,42–0,44	0,43	–	0,44

За [43] модуль зсуву ПНТ становить 117 МПа.

Отримані значення лежать в межах літературних даних, що підтверджує ефективність досліджень властивостей матеріалів методами молекулярної динаміки.

2.5 Розрахунок механічних властивостей вуглецевої нанотрубки

На основі скрипту ELASTIC виконано розрахунок технічних пружних констант одношарової вуглецевої нанотрубки (ОВНТ). Для розрахунку була створена комп'ютерна модель ОВНТ типу «armchair» з індексами хіральності (5, 5), що зображена на рисунку 2.4.

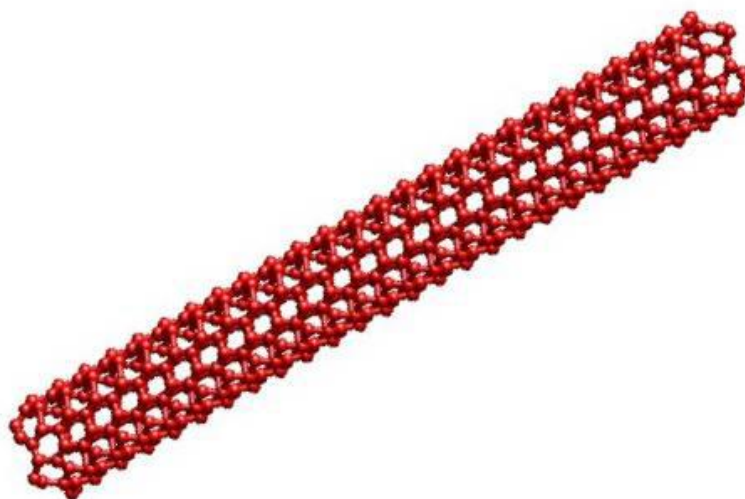


Рисунок 2.5 – Комп'ютерна модель ОВНТ типу «armchair (5, 5), діаметром $D = 0,678$ нм і довжиною $L = 6,276$ нм

Програму для розрахунку можна розділити на чотири частини:

- ініціація системи: визначення параметрів та початкової конфігурації системи;
- введення потенціалів: визначення парних потенціалів та інших характеристик взаємодії атомів/частинок системи;
- деформування: визначення додатних та від'ємних зміщень системи;
- об'єднання усіх параметрів та змінних і запуск на розрахунок.

При цьому важливим чинником є досягнення повної мінімізації енергії відносно кожного атома деформованої структури нанотрубки. Мінімізація в скрипті залежить від величини змінної maxiter – значення максимальної кількості ітерацій.

Для розрахунку ОБНТ були задані наступні параметри:

- довжина зв'язку вуглець-вуглець для вуглецевих нанотрубок становить 0,1421 нм;
- параметри взаємодії атомів σ_1 та σ_2 та r_{min} ;
- параметри мінімізації, в тому числі maxiter ;
- характеристика області моделювання – triclinic.

В ході розрахунку знаходяться такі значення:

- при від'ємній деформації:
- позиції атомів після мінімізації (приведення системи у рівноважний стан):
- тензор напружень;
- пружні константи;
- те ж і для додатних значень деформації;
- об'єднання отриманих значень для визначення пружних констант через тензор $\mathbf{C}$ (2.3).

Середні значення модуля пружності та коефіцієнта Пуассона за різними джерелами становлять 0,94 ТПа та 0,29, відповідно.

Результати прогнозування технічних пружних констант ОБНТ методами молекулярної динаміки в LAMMPS дали значення модуля пружності $E=999,46$ ГПа, модуля зсуву $G=352,49$ ГПа.

Отримані значення відрізняються від довідкових значень пружних констант ОБНТ [52, 53] у межах 1,8–3 %, що не виходить за межі допустимої похибки.

Висновки до 2 розділу

- 1) На основі розглянутих в першому розділі принципів молекулярної динаміки створено комп'ютерну модель ланцюга поліетилену з густиною, що задовольняє відомі значення.
- 2) Створено комп'ютерну модель одношарової вуглецевої нанотрубки.
- 3) На основі скриптів LAMMPS виконано розрахунок механічних та теплофізичних властивостей поліетилену. Отримані результати лежать в межах літературних значень.
- 4) На основі скриптів LAMMPS виконано розрахунок таких механічних властивостей ОБНТ як модуль пружності, модуль зсуву та коефіцієнт Пуассона. Отримані значення знаходяться у межах допустимої похибки 1,8–3 %.

3 ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДАМИ СТРУКТУРНОЇ МЕХАНІКИ

3.1 Полімерні композитні матеріали

Важливою складовою сучасного суспільства є полімери. Проте в умовах стрімкого розвитку науки та техніки, постійної зміни потреб споживачів і появи нових товарів існує попит на постійну розробку нових полімерних матеріалів.

Створення нових полімерів ґрунтується на змішуванні уже відомих матеріалів із іншими речовинами. У результаті поєднання двох чи більше матеріалів утворюються багатокомпонентні системи, що складаються з полімерної матриці та домішок (наповнювачів). Завдяки фізичним явищам, що відбуваються між двома компонентами ПКМ, такі матеріали володіють властивостями, якими не характеризується кожен з цих матеріалів за умови роздільного їх використання [44]. Композити, матрицею яких є полімери, називають полімерними композитними матеріалами (ПКМ). Домішками можуть бути сажа, технічний вуглець, фулерени, нанотрубки, різноманітні органічні волокна тощо [44, 46]. Залежно від вимог до нового матеріалу, природи полімерної матриці та виду домішок, їхній вміст може варіюватися в межах від 0,01 % до 95 % загальної маси матеріалу. Залежно від впливу на базовий полімер, наповнювачі можна поділити на [49]:

- посилюючі (reinforcements), що виконують роль армувального матеріалу;
- непосилюючі, інертні (fillers), що вводяться для здешевлення і/або зменшення об'єму полімеру;
- для надання різноманітних ефектів: покращення формотворення; підвищення електричних, фрикційних та антифрикційних, теплофізичних характеристик; зниження горючості, текучості, об'ємних термоусадок тощо.

Такий поділ наповнювачів на активні та інертні умовний, оскільки покращуючи одну, домішки можуть погіршувати іншу характеристику системи.

Наповнювачі обирають залежно від властивостей, які необхідно надати базовому полімеру. Ними можуть бути практично всі існуючі природні та штучні матеріали у вигляді тканин, ниток, волокон, стрічок, порошоків, сфер тощо, що різним чином розподілені в полімерній матриці [45, 49].

У пакувальній індустрії корисним є використання технічного вуглецю та вуглецевих нанотрубок (ВНТ) як армувальний матеріал для підвищення механічних й антистатичних властивостей пакувального матеріалу та готової тари.

Вуглецеві нанотрубки набули широкого застосування в різних галузях науки і техніки з моменту їх відкриття у 1991 р. японським фізиком Суміо Ідзіма [48]. ВНТ володіють унікальними фізико-механічними властивостями. Їх наявність у матеріалі призводить до зменшення густини матеріалу, підвищення термостійкості та температури плавлення [45, 47]. Нанотрубки відносяться до нанорозмірних домішок, відповідно і ПКМ з вмістом ВНТ називається нанокомпозитом. Використання ВНТ для створення нанокомпозитів, що поєднують гнучкість та легкість полімерів з високою міцністю, електро- та теплопровідністю ВНТ є ефективним засобом підвищення споживчих характеристик полімерної тари.

За останні десятиліття нанокомпозити викликали значну зацікавленість для промислового застосування та академічних досліджень.

Для вивчення властивостей ПКМ та, зокрема ВНТ, використовуються експериментальні та теоретичні методи досліджень. Експериментальні методи ґрунтуються на просвічувальній електронній та атомно-силовій мікроскопії, і тому характеризуються вартісністю і складністю проведення та розбіжністю отриманих результатів [50, 51]. Як результат, теоретичні методи дослідження та прогнозування є потужним альтернативним інструментом та набувають широкого поширення серед дослідників.

Одним із підходів теоретичних методів є механіка суцільного середовища з використанням силових коефіцієнтів та енергетичних потенціалів ММ [52-57]. На даний час, для моделювання великомаштабних структур нанокомпозитів безперечну перевагу має підхід наномасштабної континуальної (КМ) або структурної механіки (СМ) через менші вимоги до потужності обчислювальних ресурсів [51].

Числова реалізація КМ виконується методом скінченних елементів (МСЕ). При цьому приймають, що ВНТ під навантаженням проявляють властивості просторово-стрижневої (каркасної) структури, де роль з'єднувальних силових елементів виконують ковалентні зв'язки між атомами вуглецю, а самі атоми є шарнірами цих елементів.

Проблемі прогнозування властивостей ВНТ присвячено значну кількість праць. Застосування наближення СМ на базі методу матриці жорсткості для моделювання деформації вуглецевих нанотрубок вперше запропоновано в праці Ч. Лі та Т.В. Чоу [52]. Уявлення про те, що ВНТ з геометричної точки зору має вигляд просторово-каркасної структури (рисунок 3.1) є основою даної концепції.

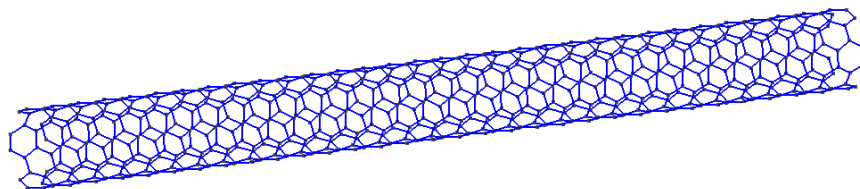


Рисунок 3.1 – Просторово-каркасна модель ВНТ [22, 24]

Одним зі способів отримання просторово-каркасної моделі (ПКМ) ВНТ є метод згортання гексагональної структури графенового листа (рисунок 3.2).

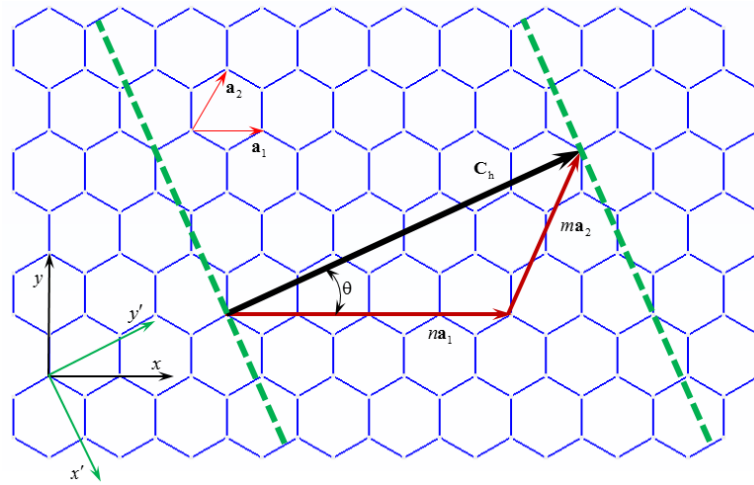


Рисунок 3.2 – Структура і геометричні параметри гексагональної решітки графенового листа [22, 24]

Для визначення основних геометричних параметрів ВНТ використовують співвідношення [22, 46, 50]:

– хіральний вектор:

$$C_h = na_1 + ma_2, \quad (3.1)$$

де (n, m) – індекси хіральності; $a_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right)a$, $a_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right)a$ – одиничні базисні вектори гексагональної решітки; $a = \sqrt{3}a_{c-c}$ – довжина одиничного вектору; $a_{c-c} = 0,1421$ нм – довжина ковалентного зв'язку між атомами вуглецю С-С у стані рівноваги;

– довжина кола ВНТ

$$L = |C_h| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}; 0 \leq |m| \leq n; \quad (3.2)$$

– діаметр ВНТ

$$d = \frac{L}{\pi}; \quad (3.3)$$

– хіральний кут

$$\theta = \arctg\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right); 0 \leq |\theta| \leq 30^\circ. \quad (3.4)$$

Індекси хіральності або хіральний кут (3.4) характеризують ВНТ, однозначно визначаючи їх тип. Тип ВНТ «armchair» має структуру (n, n) та

хіральний кут $\theta=30^\circ$; тип «zigzag» – індексами $(n, 0)$ та хіральним кутом $\theta=0^\circ$; тип «chiral» має структуру (n, m) за умови, що $0 \leq |m| \leq n$ та $0^\circ < \theta < 30^\circ$.

3.2 3D-друк

ПКМ широко застосовуються в різних галузях техніки: авіа-, ракето-, машинобудуванні. Важливою сферою застосування ПКМ є 3D-друк. Одним з найпоширеніших способів 3D-друку є створення полімерних виробів пошаровим нанесенням термопластичного матеріалу, що має назву методу моделювання пошаровим наплавленням (fused deposition modeling (FDM)) [58, 59].

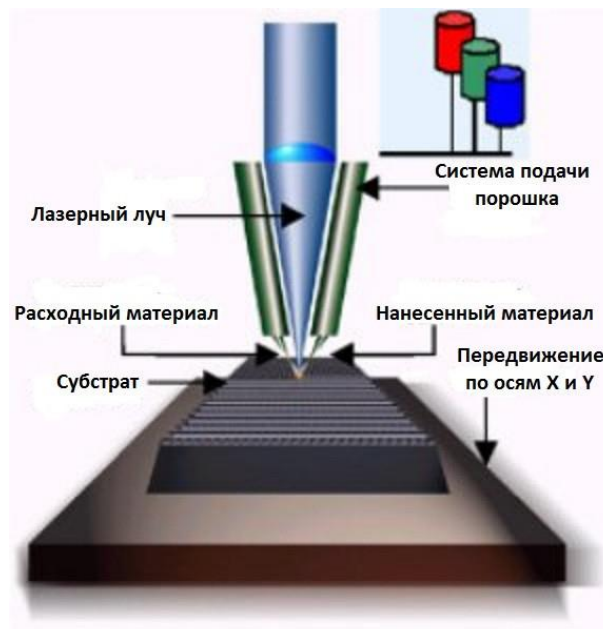


Рисунок 3.3 – Схема пошарового наплавлення матеріалу

До полімерів та ПКМ для 3D-друку відносять:

- поліактид (polylactid acid (PLA));
- акрилонітрил бутадієн стирол (acrylonitrile butadiene styrene (ABS));
- поліфеніленсульфід (polyphenylsulfone (PPSU));
- термопластичні еластомери (thermoplastic elastomers (TPE)), поліуретани (thermoplastic polyurethanes (TPU)), поліаміди (thermoplastic polyamides (TPA));

- поліетилен терефталат гліколь-модифікований (polyethylene terephthalate glycol-modified (PETG));
- нейлон (nylon);
- полікарбонат (polycarbonate (PC));
- гнучкі нитки (flexible filaments (Flex)) тощо.

Хоча полімери, що використовуються для цього володіють ізотропними фізичними властивостями, проте внаслідок утворення порожнистих каналів між пошарово накладеними нитками (стренгами) матеріалу, усі вироби отримані шляхом 3D-друку методом FDM характеризуються анізотропією фізичних властивостей [60, 61]. Вироби, що отримані таким чином мають структуру односпрямованих композитів. Внаслідок, міцність виробів у поперечному напрямку менша ніж у повздовжньому, а складність їх структури спричиняє значні труднощі при виконанні розрахунків напружено-деформованого стану, а саме у разі врахування геометричних властивостей структур малих масштабів, побудові геометричної моделі, її дискретизації, вимагає значних обчислювальних ресурсів.

Для вирішення проблем, що моделює задача НДС можуть бути використані ортотропні ефективні механічні властивості полімерів та ПКМ замість ізотропних. У даному випадку вважається, що вироби мають однорідну структуру, тобто є гомогенним середовищем. Проте такий підхід вимагає врахування властивостей ортотропності, що ускладнює математичне формулювання задачі НДС порівняно з ізотропним наближенням. Одним з відомих методів теоретичного вивчення механічних властивостей полімерів та ПКМ в ортотропному наближенні є використання числових розв'язків обернених задач [26].

3.3 Розрахунок механічних властивостей полімерних нанокомпозитів

Для вивчення механічних властивостей поліетилену, армованого одношаровими вуглецевими нанотрубками (ОВНТ) було створено спрощену

модель спряження полімерної матриці, в даному випадку – поліетилену низького тиску (ПНТ), та ОВНТ, яка зображена на рисунку 3.4. Побудову геометричної моделі композитної системи виконано з використанням програмного забезпечення ANSYS Workbench [62].

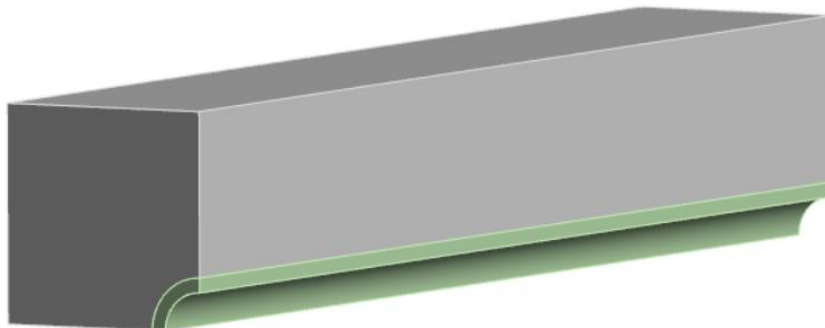


Рисунок 3.4 – Модель композитної системи поліетилен-ОВНТ

Для розрахунку частинам моделі присвоєно властивості матеріалів, що наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Механічні властивості матриці та армуювального елементу

№	Матеріал	ρ , кг/м ³	$[\sigma_{TS}]$, нН/мм ²	E , нН/мм ²	ν
1	Поліетилен низького тиску (ПНТ) – PELP	950	0.01	1,6	0,2
2	ОВНТ	1300	60	1038,1	0,167

Примітка: ρ – густина, $[\sigma_{TS}]$ – границя міцності, E – модуль пружності, ν – коефіцієнт Пуассона.

Для отримання значень модуля пружності та модуля зсуву проведено ряд експериментів для композитних матеріалів, армованих нанотрубками типу «armchair» з різними індексами хіральності, а саме (8, 8), (12, 12) та (15, 15). Для забезпечення умов зіставлення сталими для системи залишаються:

- довжина ВНТ – $l=14,65$ нм;
- товщина стінки ВНТ – $t=0,34$ нм;

– об’єм полімерної матриці – $V_{ПНТ}=89,714 \text{ нм}^3$;

Змінні параметри моделей композитних систем наведено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Параметри ОВНТ у композитних системах

Хіральні індекси нанотрубки	Середній діаметр ОВНТ, нм	d_1/d_2 , нм	d_2/d_3 , нм	$V_{ОВНТ}$, нм ³
(8,8)	1,086	0,916/1,256	1,256/5,07	2,124
(12,12)	1,8	1,63/1,97	1,97/5,12	3,1888
(15,15)	2,035	1,865/2,205	2,205/5,32	3,981

Значення об’єму ОВНТ отримано за допомогою системи ANSYS. З отриманих значень можна знайти об’ємні частки поліетилену та ОВНТ у композиті за формулами відповідно:

$$\alpha_{ПНТ} = \frac{V_{ПНТ}}{V_{ПНТ}+V_{ОВНТ}}; \quad (3.1)$$

$$\alpha_{ОВНТ} = \frac{V_{ОВНТ}}{V_{ПНТ}+V_{ОВНТ}}. \quad (3.2)$$

Отриманих значень достатньо щоб за формулами (1.33) та (1.34) знайти ефективні значення модуля пружності та модуля зсуву композиту усереднені за Фогойтом та Реусом.

Результати розрахунків для кожного композиту наведені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Результати розрахунку ефективних механічних властивостей композитів усереднені за Фогойтом та Реусом

Композит	$V_{ПНТ}$, м ³	$V_{ОВНТ}$, м ³	$\alpha_{ПНТ}$	$\alpha_{ОВНТ}$	E_{ef}^V , ГПа	E_{ef}^R , ГПа
ПНТ+ОВНТ(8,8)	89.714	2.132	0.977	0.023	25,57	0,683
ПНТ+ОВНТ (12,12)	89.714	3.188	0.966	0.034	37,17	0,691
ПНТ+ОВНТ (15,15)	89.714	3.980	0.957	0.042	45,63	0,697

Для отримання значень модуля пружності методами структурної механіки необхідно заповнити матрицю жорсткості анізотропного матеріалу (1.38). Для цього потрібно виконати два випробування системи в напрямках X та Z для визначення значень модулів пружності E_1 ($E_1=E_2$) та E_3 . Для визначення модуля зсуву G необхідні випробування в напрямках XY та YZ для знаходження значень G_1 та G_2 ($G_2=G_3$). Це означає, що для кожного з композитів необхідно провести по чотири випробування (2 на розтяг та 2 на зсув), які відрізняються заданням відповідних граничних умов та визначенням компонентів матриці жорсткості

$$\langle c_{i,j} \rangle = \frac{\langle \sigma_i \rangle}{\langle \varepsilon_j \rangle}, i, j = \overline{1,6}, \quad (3.3)$$

записаної на підставі узагальненого закону Гука для осереднених величин, де $\langle \rangle$ – оператор, який вказує на середнє значення величини.

Для випробувань задаються наступні граничні умови:

1. Розтяг в напрямку X :

- на площинах $x = 0$ і $y = 0$ – задаються умови симетрії;
- на площині $y = L_y$ – задається закріплення $u_y = 0$;
- на площині $x = L_x$ – задається переміщення по $u_x = L_x \varepsilon$;
- на площинах $z = 0$ і $z = L_z$ – закріплення по $u_z = 0$,

де $\varepsilon = 10^{-3}$ – деформація.

Вектор середніх деформацій під час цього випробування має вигляд – $\langle \varepsilon \rangle = [\langle \varepsilon_{xx} \rangle \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0]$.

На підставі отриманих значень $\langle \sigma_{xx} \rangle$, $\langle \sigma_{yy} \rangle$ і заданого в цьому випробуванні $\langle \varepsilon_{xx} \rangle = 10^{-3}$ визначаються усереднені компоненти матриці жорсткості $\langle c_{11} \rangle$ і $\langle c_{21} \rangle$ за співвідношеннями (3.3)

$$\langle c_{11} \rangle = \frac{\langle \sigma_{xx} \rangle}{\langle \varepsilon_{xx} \rangle}, \langle c_{21} \rangle = \frac{\langle \sigma_{yy} \rangle}{\langle \varepsilon_{xx} \rangle}. \quad (3.4)$$

З умови, що модель симетрична знаходимо, що $\langle c_{11} \rangle = \langle c_{22} \rangle$, а $\langle c_{21} \rangle = \langle c_{12} \rangle$.

2. Розтяг в напрямку Z :

- на площинах $x = 0$ і $y = 0$ – задаються умови симетрії;

- на площині $y = L_y$ – задається закріплення $u_y = 0$;
 - на площині $x = L_x$ – задається переміщення по $u_x = 0$;
 - на площинах $z = 0$ – закріплення по $u_z = 0$;
 - на площині $z = L_z$ – задається переміщення $u_z = L_z \varepsilon$
- де $\varepsilon = 10^{-3}$ – деформація.

Вектор середніх деформацій при розтягу в напрямку Z

$$\langle \varepsilon \rangle = [0 \ 0 \ \langle \varepsilon_{zz} \rangle \ 0 \ 0 \ 0].$$

За аналогією з першим випробуванням, за співвідношенням (3.3) знаходимо значення:

$$\langle c_{13} \rangle = \frac{\langle \sigma_{xx} \rangle}{\langle \varepsilon_{xx} \rangle}, \quad \langle c_{33} \rangle = \frac{\langle \sigma_{zz} \rangle}{\langle \varepsilon_{zz} \rangle}. \quad (3.5)$$

В симетричній матриці $\langle c_{13} \rangle = \langle c_{31} \rangle$.

3. Зсув у площині XY:

- на площинах $x = 0$ і $x = L_x$ – задається закріплення $u_y = 0$;
 - на площині $y = 0$ – задається закріплення $u_x = 0$;
 - на площині $y = L_y$ – задається закріплення $u_x = L_x \varepsilon$;
 - на площинах $z = 0$ і $z = L_z$ – закріплення по $u_z = 0$,
- де $\varepsilon = 10^{-3}$ – деформація. $u = 0$

Вектор середніх деформацій при зсуві у площині XY

$$\langle \varepsilon \rangle = [0 \ 0 \ 0 \ \langle \gamma_{zz} \rangle \ 0 \ 0].$$

За результатами знаходимо навантаження

$$\langle c_{44} \rangle = \frac{\langle \tau_{xy} \rangle}{\langle \gamma_{zz} \rangle}. \quad (3.6)$$

4. Зсув у площині YZ:

- на площинах $z = 0$ і $z = L_z$ – задається закріплення $u_y = 0$;
 - на площині $y = 0$ – задається закріплення $u_z = 0$;
 - на площині $y = L_y$ – задається закріплення $u_z = L_z \varepsilon$;
 - на площинах $x = 0$ і $x = L_x$ – задається закріплення по $u_x = 0$,
- де $\varepsilon = 10^{-3}$ – деформація. $u = 0$

Вектор середніх деформацій при зсуві у площині YZ

$$\langle \varepsilon \rangle = [0 \ 0 \ 0 \ 0 \ \langle \gamma_{yz} \rangle \ 0].$$

За результатами знаходимо навантаження

$$\langle c_{55} \rangle = \langle c_{66} \rangle = \frac{\langle \tau_{yz} \rangle}{\langle \gamma_{yz} \rangle}. \quad (3.7)$$

Результати розрахунків полів НДС наведено на прикладі композиту ПЕНТ+ОВНТ (12,12) на рисунках 3.5–3.7. Результати числових досліджень механічних властивостей композитів наведено в таблиці 3.4.

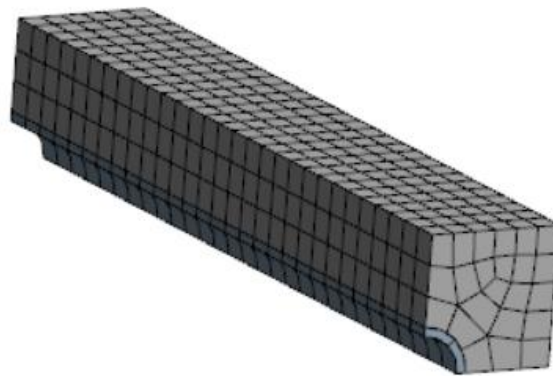
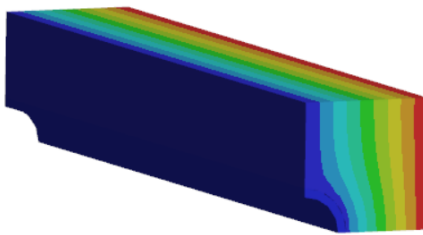


Рисунок 3.5 – Дискретизація моделі зразку композиту (скінченних елементів – 725, вузлів – 4250)

Сіткова збіжність числових моделей для розв’язання обернених задач НДС визначалась методом подвійного перерахунку. У результаті було встановлено, що використана дискретизація геометричних моделей зразків композитів (функціоналізованих ОВНТ) призводить до похибок у визначенні векторів модуля пружності і модуля зсуву, що не перевищують 0,05–0,2 %.

A: Static Structural - Direction X
Total Deformation
Type: Total Deformation
Unit: m
Time: 1
06.04.2021 1:17

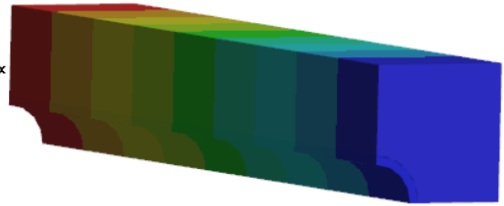
0,0026014 Max
0,0023124
0,0020233
0,0017349
0,0014452
0,0011562
0,00086714
0,0005781
0,00028905
0 Min



a

C: Static Structural - Direction Z
Total Deformation
Type: Total Deformation
Unit: m
Time: 1
06.04.2021 1:18

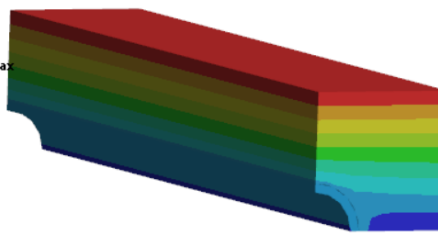
0,014651 Max
0,013023
0,011395
0,0097672
0,0081393
0,0065114
0,0048836
0,0032557
0,0016279
0 Min



б

D: Static Structural - Direction XY
Total Deformation
Type: Total Deformation
Unit: m
Time: 1
06.04.2021 1:19

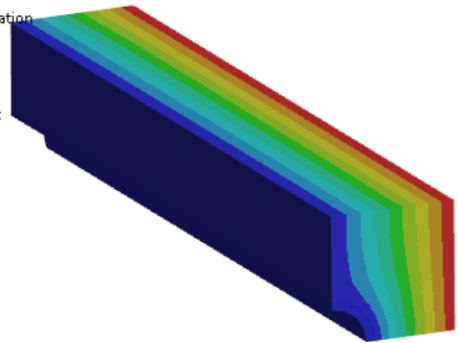
0,0026022 Max
0,0023131
0,0020239
0,0017348
0,0014457
0,0011565
0,00086739
0,00057826
0,00028913
0 Min



в

E: Static Structural - Direction YZ
Total Deformation
Type: Total Deformation
Unit: m
Time: 1
06.04.2021 1:19

0,014651 Max
0,013023
0,011395
0,0097672
0,0081393
0,0065114
0,0048836
0,0032557
0,0016279
0 Min

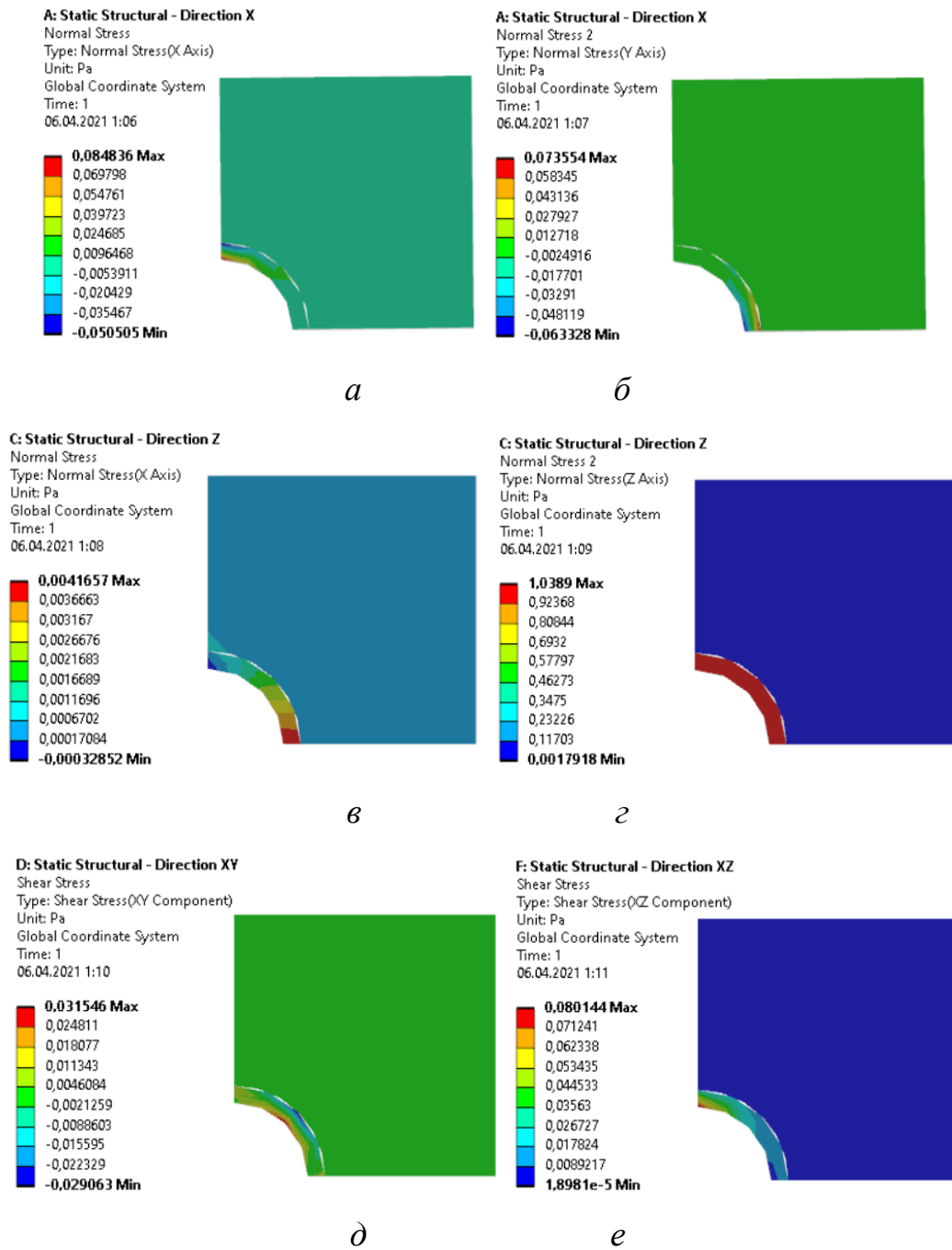


г

a – переміщення у напрямку *X*; *б* – переміщення у напрямку *Z*;

в – переміщення в площині *XY*; *г* – переміщення в площині *YZ*

Рисунок 3.6 – Результати розрахунків напружено-деформованого стану композиту ПНТ+ОВНТ(12,12): поля переміщень



a – поле нормальних напружень в напрямку X , компонента $\langle \sigma_{xx} \rangle$; $б$ – поле нормальних напружень в напрямку X , компонента $\langle \sigma_{yy} \rangle$; $в$ – поле нормальних напружень в напрямку Z , компонента $\langle \sigma_{xx} \rangle$; $г$ – поле нормальних напружень в напрямку Z , компонента $\langle \sigma_{zz} \rangle$; $д$ – поле дотичних напружень в напрямку XY , компонента $\langle \tau_{xy} \rangle$; $е$ – поле дотичних напружень в напрямку YZ , компонента $\langle \tau_{yz} \rangle$

Рисунок 3.7 – Результати розрахунків напружено-деформованого стану

композиту ПНТ+ОВНТ(12,12): поля нормальних (a – $г$)

та дотичних напружень ($д$ – $е$)

За отриманими значеннями заповнено матрицю жорсткості (1.38) композиту

$$[C] = \begin{bmatrix} 2,179 & 0,575 & 0,536 & 0 & 0 & 0 \\ 0,575 & 2,179 & 0,536 & 0 & 0 & 0 \\ 0,536 & 0,536 & 36,468 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,792 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 4,8 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4,8 \end{bmatrix} 10^{-9}. \quad (3.8)$$

Для визначення векторів модуля пружності E , модуля зсуву G і компонентів тензора коефіцієнтів Пуассона необхідно знайти обернений до матриці $[C]$ декартовий тензор другого рангу піддатливості (1.37)

$$[D] = [C]^{-1} = \begin{bmatrix} 0,494 & -0,129 & 5,361 \cdot 10^{-3} & 0 & 0 & 0 \\ -0,129 & 0,494 & 5,361 \cdot 10^{-3} & 0 & 0 & 0 \\ 5,361 \cdot 10^{-3} & 5,361 \cdot 10^{-3} & 0,0276 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1,2626 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0,2083 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,2083 \end{bmatrix} 10^9. \quad (3.9)$$

Звідси можна отримати модулі пружності:

$$E_1 = E_2 = \frac{1}{d_{11}}, E_3 = \frac{1}{d_{33}}; \quad (3.10)$$

модулі зсуву:

$$G_1 = \frac{1}{d_{44}}, G_2 = G_3 = \frac{1}{d_{55}}; \quad (3.11)$$

та коефіцієнти Пуассона:

$$v_{ij} = d_{ij}E_i, i, j = \overline{1,3}, i \neq j. \quad (3.12)$$

Отримані значення занесено в таблицю 3.4 та проілюстровано діаграмами (рисунок 3.8–3.12). Результати зіставлення отриманих даних наведено в таблиці 3.5.

**Результати числових досліджень механічних властивостей композитів
ПНТ+ОВНТ методами структурної механіки**

Композит	$E_1 = E_2$, ГПа	E_3 , ГПа	$\nu_{12} = \nu_{21}$	$\nu_{23} \neq \nu_{32}$	$\nu_{13} \neq \nu_{31}$	G_1 , ГПа	$G_2 = G_3$, ГПа
ПНТ+ОВНТ (8,8)	1.83	23.21	0.245	0.016 0.198	0.016 0.198	0.73	4.32
ПНТ+ОВНТ (12,12)	2.02	36.23	0.261	0.011 0.195	0.011 0.195	0.79	4.80
ПНТ+ОВНТ (15,15)	2.12	45.1	0.283	0.0096 0.194	0.0096 0.194	0.84	5.28

Таблиця 3.5 – Зіставлення отриманих результатів

Композит	Середній діаметр ОВНТ	E_3 , ГПа	G_1 , ГПа	E_{ef}^V , ГПа	E_{ef}^R , ГПа	δ_E , %	δ_G , %
ПНТ+ОВНТ(8,8)	1,086	23,205	0,729	25,57	0,683	9,2	6,3
ПНТ+ОВНТ (12,12)	1,8	36.23	0,792	37,17	0,691	2,5	12,7
ПНТ+ОВНТ (15,15)	2,035	45,107	0,837	45,63	0,697	1,1	16,7

Примітка: $\delta_E = \frac{E_{ef}^V - E_3}{E_{ef}^V} 100$; $\delta_G = \frac{G_3 - G_{ef}^R}{G_3} 100$.

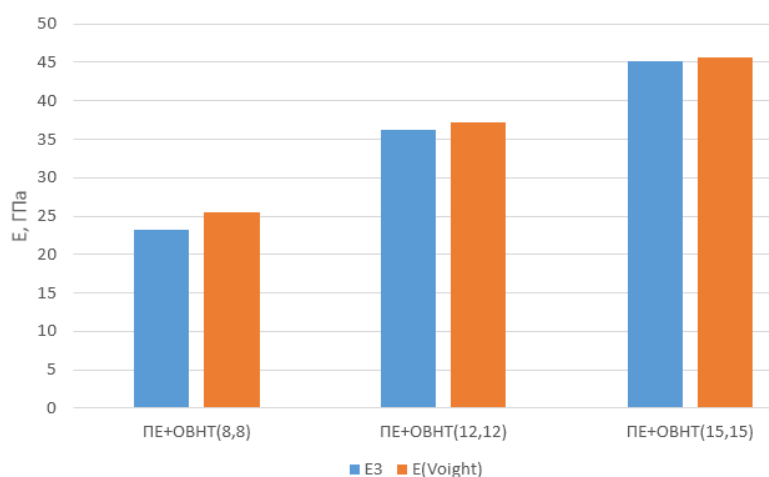


Рисунок 3.8 – Зіставлення даних досліджень модуля пружності композитів на основі ПНТ, армованих ОВНТ типу «armchair» з різними індексами хіральності

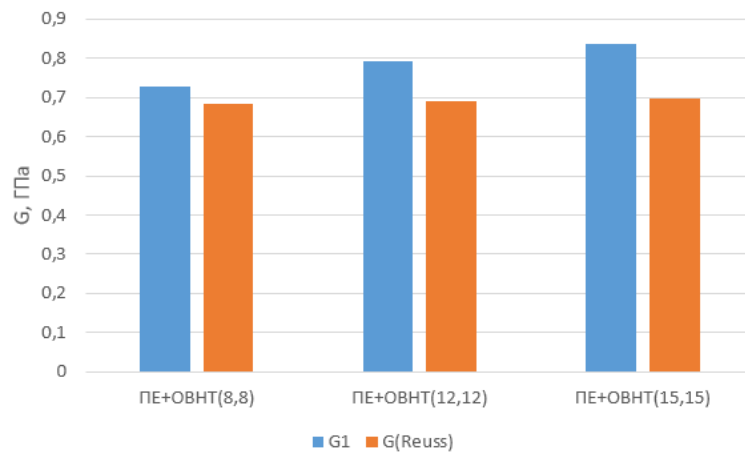


Рисунок 3.9 – Зіставлення даних досліджень модуля зсуву композитів на основі ПНТ, армованих ОВНТ типу «armchair» з різними індексами хіральності

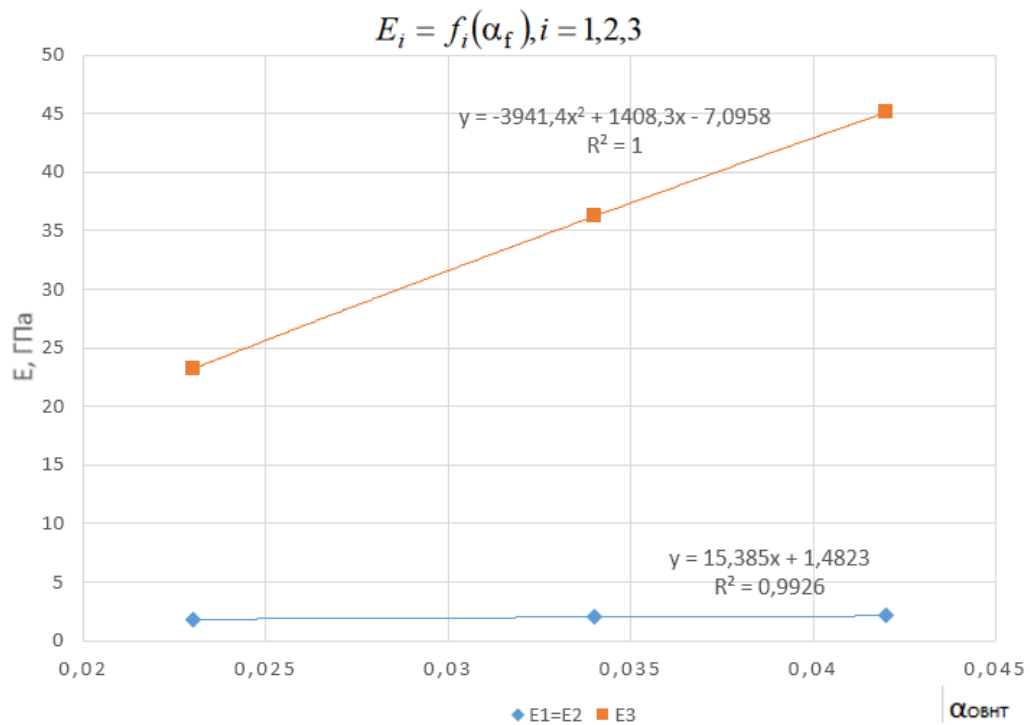


Рисунок 3.10 – Функціональні залежності модуля пружності композитів на основі ПНТ+ОВНТ («armchair») від зміни об'ємної частки армувального волокна

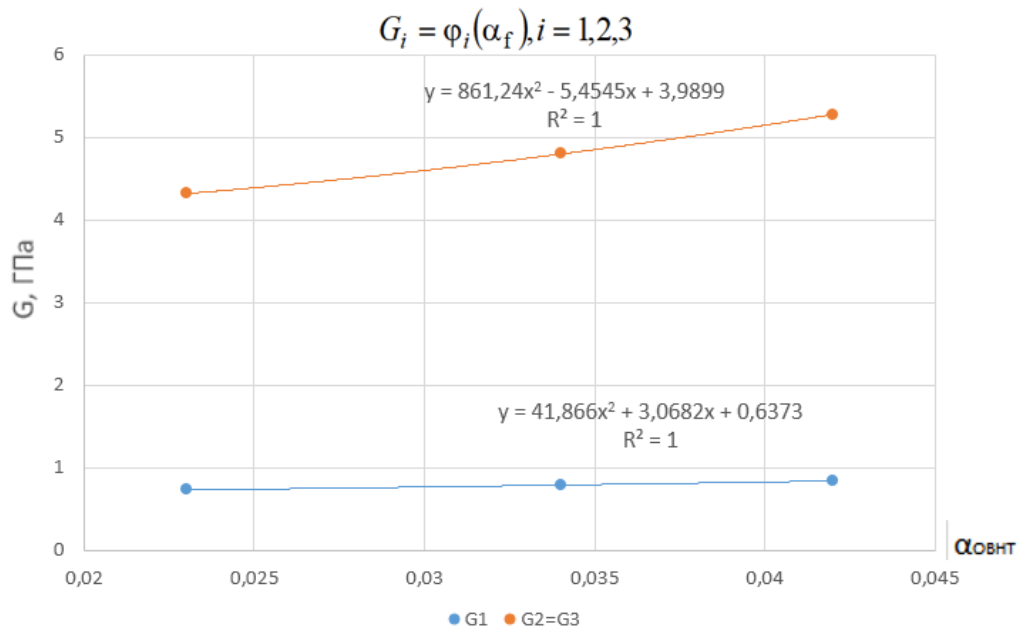


Рисунок 3.11 – Функціональні залежності модуля зсуву композитів на основі ПНТ+ОВНТ («armchair») від зміни об'ємної частки армувального волокна

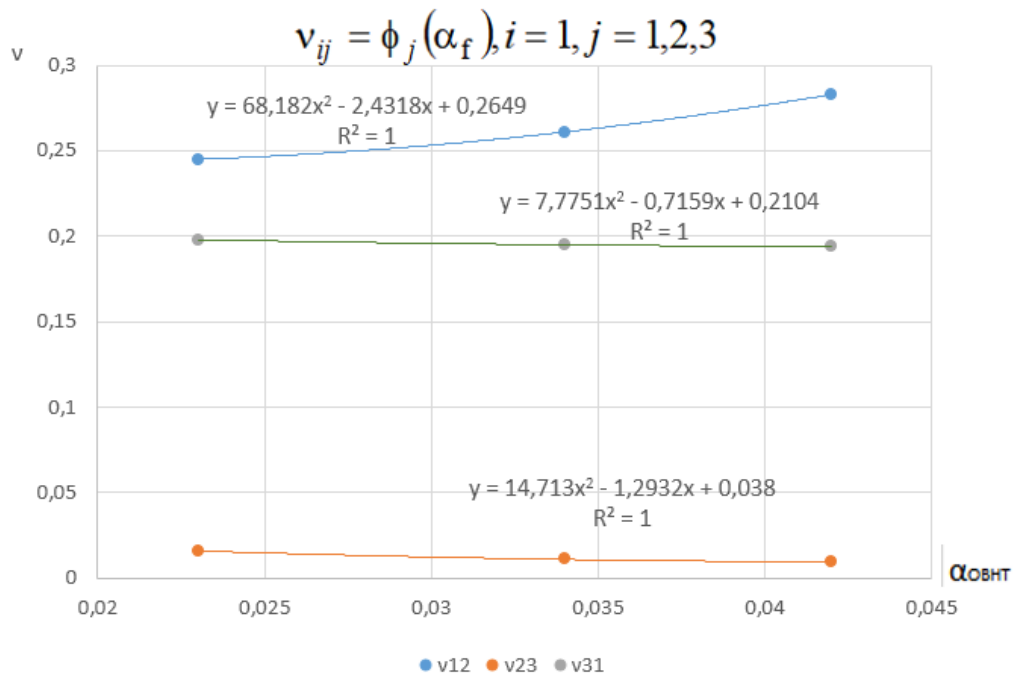


Рисунок 3.12 – Функціональні залежності коефіцієнта Пуассона композитів на основі ПНТ+ОВНТ («armchair») від зміни об'ємної частки армувального волокна

Отримані залежності (рисунки 3.10–3.12) можуть бути застосовані для прогнозування ефективних механічних властивостей на основі ПНТ+ОВНТ («armchair»), що спрощуватиме складні та громіздкі числові експерименти при розв’язанні оберненої задачі НДС.

Висновки до 3 розділу

1) На основі розглянутого в першому розділі формулювання задачі НДС для композитних матеріалів досліджено властивості композитів, матрицею яких є поліетилен, армованих ОВНТ типу «armchair» з різними індексами хіральності, а саме (8, 8), (12, 12) і (15, 15).

2) Розроблено числові моделі для розв’язання обернених задач НДС для визначення ефективних ортотропних механічних властивостей композитних виробів з різним ступенем армування. Встановлено, що використана дискретизація геометричних моделей зразків композитів (функціоналізованих ОВНТ) призводить до похибок у визначенні векторів модуля пружності і модуля зсуву, що не перевищують 0,05–0,2 %.

3) Проведено числові експерименти з визначенням ефективних механічних властивостей зразків ПКМ в наближенні ортотропного однорідного середовища, за результатами яких встановлено, що:

- зі збільшенням індексів хіральності нанототрубок всі три компоненти векторів модулів пружності та зсуву зростають (рисунки 3.8–3.9). Найбільше це спостерігається для компонентів векторів E_3 та G_2 , G_3 .
- коефіцієнти Пуассона зі збільшенням індексів хіральності ОВНТ зростають для ν_{12} , а ν_{23} і ν_{13} зменшуються.

4) Отримано залежності для прогнозування ефективних механічних властивостей на основі ПНТ+ОВНТ («armchair»), які можуть бути використані для спрощення складних та громіздких числових експериментів при розв’язанні оберненої задачі НДС.

5) Для оцінки достовірності результатів дослідження було проведено порівняння з аналітичними залежностями Фогейта та Реуса з використанням значень об'ємних часток полімерної матриці (ПНТ) та армувального елемента (ОВНТ) залежно від їх індексів хіральності. Значення відносних похибок розрахунків модуля пружності E та модуля зсуву G наведено в таблиці 3.5.

4 РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ВПРОВАДЖЕННЯ НАНОМОДИФІКОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ У ПАКУВАЛЬНУ ІНДУСТРІЮ

4.1 Визначення механічних властивостей наномодифікованих полімерів в ізотропному наближенні

У 3 розділі розроблено числові моделі для розв'язання обернених задач НДС для визначення ефективних механічних властивостей наномодифікованих полімерів на прикладі ПНТ+ОВНТ у ортотропному наближенні. Оскільки орієнтація часток армувального елемента в полімері є невизначеною (різноспрямованою), то розрахунки НДС пакувальної тари (наприклад, балону для зберігання та використання скрапленого газу) вимагають використання ізотропних властивостей матеріалів, з яких вони виготовлені.

У 1952 р. Родні Гілл (Hill) запропонував метод розрахунку пружних констант полікристалічних речовин. Він указав, що два класичні наближення – Фогойта та Реусса – дають граничні значення і пояснив, чому експериментально отримані пружні константи мають проміжні значення: Усереднення Фогойта ґрунтується на припущенні, що деформація однорідна по всій структурі твердого тіла і дає завищені значення пружних модулів; Реусс припустив, що однорідне напруження, що призводить до занижених результатів. Дійсні значення лежать у межах [63]:

$$K_P \leq K \leq K_\Phi, \quad (4.1)$$

$$G_P \leq G \leq G_\Phi \quad (4.2)$$

де K_P , G_P , K_Φ , G_Φ – усереднені значення коефіцієнта пружності та модуля зсуву за Фогойтом та Реуссом відповідно.

За методом Фогойта значення пружних констант визначаються з співвідношень

$$\begin{cases} 9K_\Phi = (c_{11} + c_{22} + c_{33}) + 2(c_{12} + c_{23} + c_{31}) \\ 15G_\Phi = (c_{11} + c_{22} + c_{33}) - (c_{12} + c_{23} + c_{31}) + 3(c_{44} + c_{55} + c_{66}) \end{cases}; \quad (4.3)$$

за Реуссом

$$\begin{cases} \frac{1}{K_{\Phi}} = (s_{11} + s_{22} + s_{33}) + 2(s_{12} + s_{23} + s_{31}) \\ \frac{15}{G_{\Phi}} = 4(s_{11} + s_{22} + s_{33}) - 4(s_{12} + s_{23} + s_{31}) + 3(s_{44} + s_{55} + s_{66}) \end{cases}, \quad (4.4)$$

де c_{ij}, s_{ij} – компоненти матриць жорсткості та піддатливості відповідно.

Коефіцієнти матриці піддатливості S визначаються із співвідношень [63]

$$\begin{cases} s_{11} = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12})} \\ s_{22} = \frac{-c_{12}}{(c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12})} \\ s_{44} = \frac{1}{c_{44}} \end{cases}. \quad (4.5)$$

За Гіллом, найближче до експериментальних значень модулів є середнє арифметичне двох граничних модулів [63]:

$$K = \frac{K_P + K_{\Phi}}{2}, \quad (4.6)$$

$$G = \frac{G_P + G_{\Phi}}{2}. \quad (4.7)$$

Таку схему усереднення пружних констант називають методом Гілла або методом Фогойта–Реусса–Гілла (ФРГ).

З отриманих значень K та G визначають усереднені значення модуля пружності та коефіцієнта Пуассона з лінійної системи рівнянь

$$\begin{cases} E = 3K(1 - 2\nu) \\ \nu = (E/2G) - 1 \end{cases}. \quad (4.8)$$

Розраховані за методом ФРГ величини пружних констант нанокомпозитів типу ПНТ+ОВНТ, наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Результати числових досліджень пружних констант композитів
ПНТ+ОВНТ методом Гілла

Композит	$\alpha_{ОВНТ}, \%$	$G, \text{ГПа}$	$K, \text{ГПа}$	$E, \text{ГПа}$	ν	$\sigma_{TS}, \text{МПа}$
ПНТ+ОВНТ (8, 8)	2,3	2,501	2,28	5,5	0,099	$1,39 \cdot 10^3$
ПНТ+ОВНТ (12, 12)	3,4	3,151	3,173	7,102	0,127	$2,05 \cdot 10^3$
ПНТ+ОВНТ (15, 15)	4,2	3,594	3,711	8,152	0,134	$2,53 \cdot 10^3$

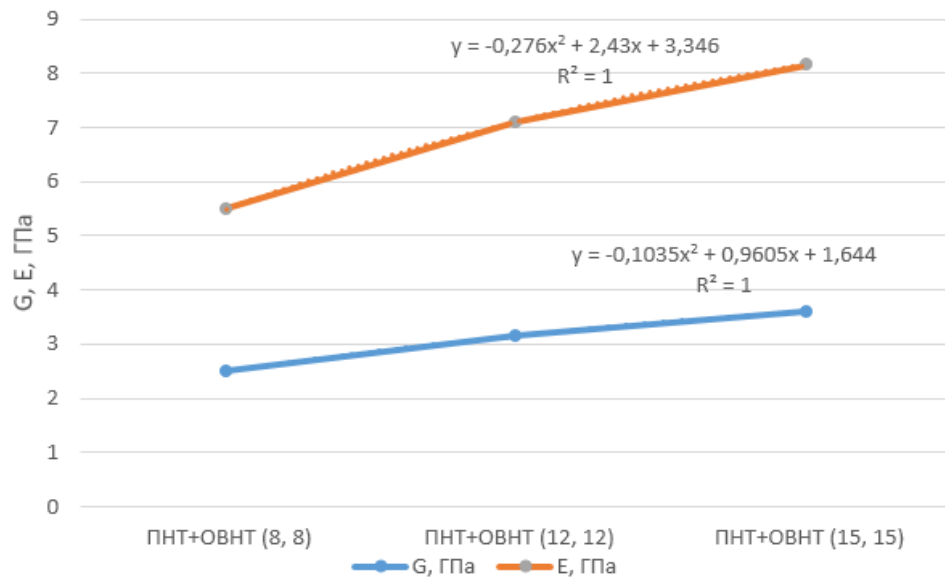


Рисунок 4.1 – Функціональні залежності модуля пружності та модуля зсуву композитів від зміни об'ємної частки ОВНТ усереднені за Гіллом

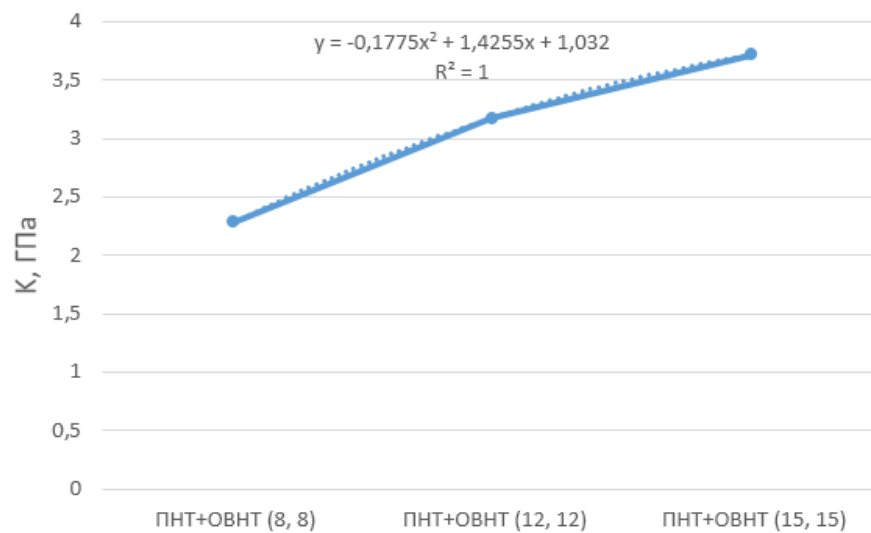


Рисунок 4.2 – Функціональні залежності коефіцієнта пружності композитів від зміни об'ємної частки ОВНТ усереднені за Гіллом

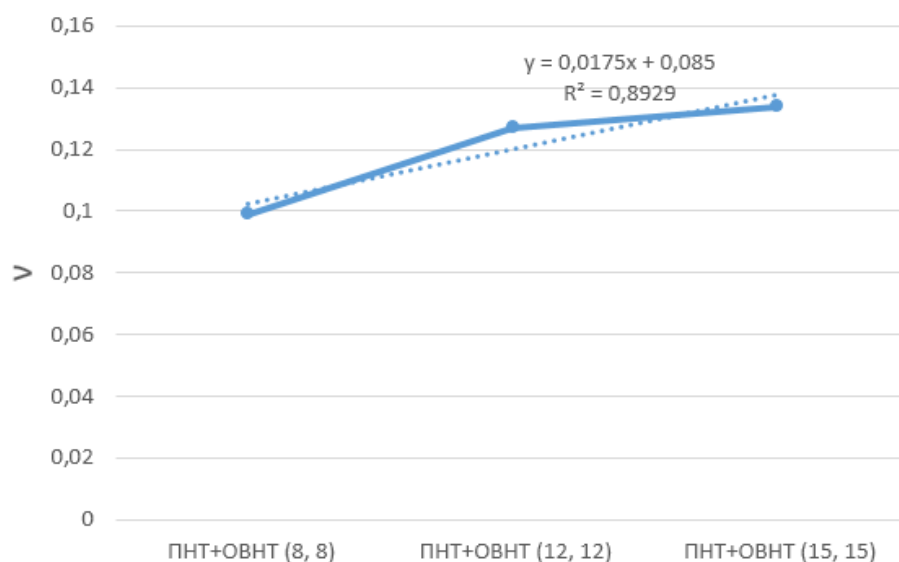


Рисунок 4.3 – Функціональні залежності коефіцієнта Пуассона композитів від зміни об'ємної частки ОБНТ усереднені за Гіллом

4.2 Розрахунки на міцність композитного балона для зберігання та використання скрапленого газу

Для виконання числового аналізу міцності тари з наномодифікованих полімерних матеріалів у дисертаційній роботі обрано композитний балон для зберігання скрапленого газу.

Композитний газовий балон (рисунок 4.4) – це колба з поліетилену, захищена корпусом із скловолокна (СВ), просоченого епоксидними смолами та наповнювачами. Для захисту ємності від механічних пошкоджень використовують зовнішній кожух з пластику. Умови виробництва, зберігання та експлуатації полімерних композитних балонів для зберігання скрапленого газу визначаються за стандартами ISO 11119 – 3:2020, EN 1222245:2002 [65].

Для побудови числової моделі тари у CAD-системі SolidWorks [66, 67] була розроблена твердотільна модель колби балону для зберігання скрапленого газу (рисунок 4.4, б).



a



б

a – зовнішній вигляд; *б* – твердотільна модель колби

Рисунок 4.4 – Композитний балон для зберігання скрапленого газу
(товщина стінки $t = 7$ мм)

Для числового аналізу НДС колби газового балону в середовищі ANSYS Workbench обрано тип аналізу Static Structural [62].

Для розрахунку тонкостінних оболонкових конструкцій в ANSYS використовуються елементи типу Shell (рисунок 4.5).



Рисунок 4.5 – Оболонкова модель колби

За умови, що товщина стінки: $l = 6$ мм, товщина шару ПНТ: $l_{\text{ПНТ}} = 1$ мм, товщина шару склопластику: $l_{\text{СВ}} = 5$ мм, осереднені властивості матеріалу наведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Властивості матеріалів оболонкової моделі

Матеріал	ρ , кг/м ³	E , ГПа	ν	$\sigma_{\text{ТС}}$, МПа
ПНТ	950	1,6	0,2	19
Склопластик	1800	55	0,32	1700
ПНТ+СВ	1658	46,1	0,3	1420

Для порівняння проведено числовий аналіз НДС колби, матеріал якої володіє властивостями ПНТ, армованого нанотрубками ОВНТ(12,12), об'ємна частка яких становить 3,4 %. Характеристики матеріалу приведені в таблиці 4.1.



Рисунок 4.6 – Дискретизація числової моделі колби: *а* – вузлів 1747, скінченних елементів – 1663; *б* – вузлів – 2927, скінченних елементів – 2832

Випробування на розрив композитних газових балонів проводяться за тиску 6,7 МПа [65]. На рисунку 4.7 наведені схема закріплення та навантаження числової моделі.

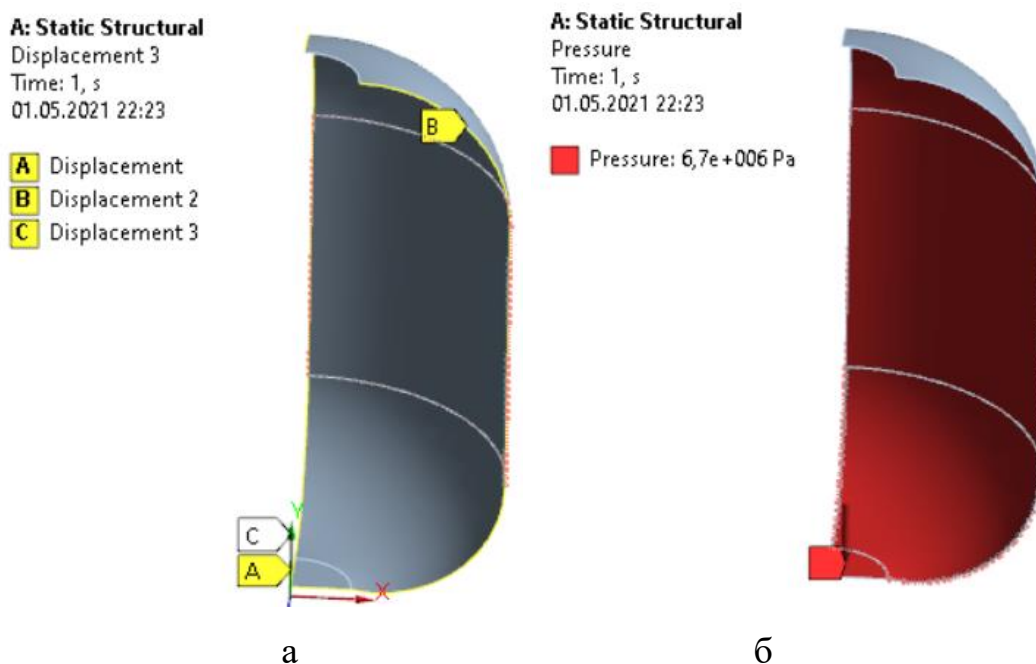
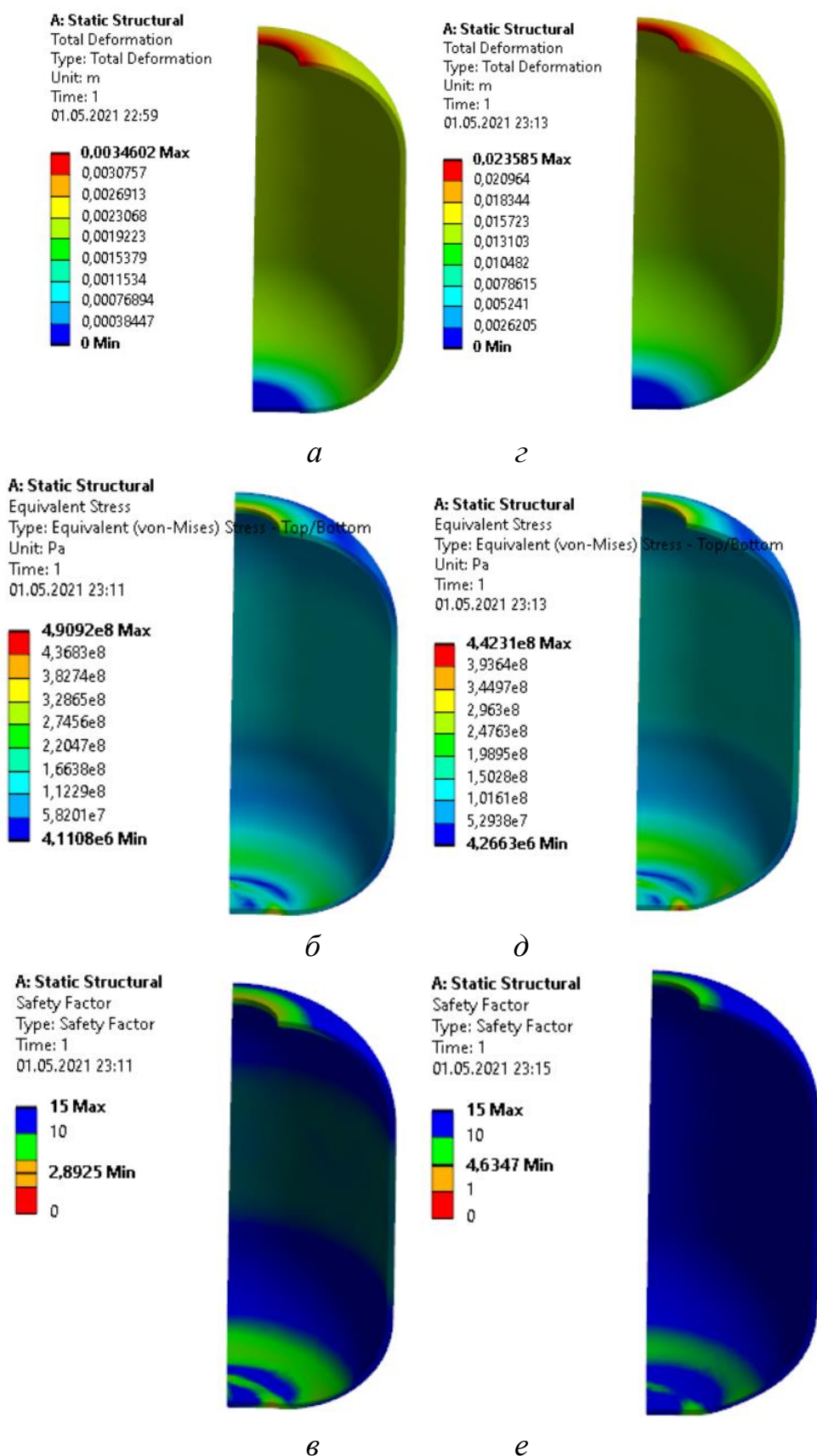


Рисунок 4.7 – Схема закріплення (а) та навантаження (б)

Результати розрахунків на міцність наведено на рисунку 4.8.

Для того, щоб впевнитися в достовірності отриманих результатів проведено числовий аналіз НДС моделі з більшою густиною сітки скінченних елементів, що показана на рисунку 4.6(б). Відносна похибка розрахунку δ становить не більше 0,6%.



a, c – поле переміщення; b, d – поле еквівалентного напруження за Мізесом; e, f – поле запасу міцності;
матеріал: a, b, e – ПНТ+СВ; c, d, f – ПНТ+ОВНТ(12, 12)

Рисунок 4.8 – Числовий аналіз НДС колби з вихідного матеріалу

Аналіз результатів розрахунку НДС показує, що у разі використання наномодифікованого поліетилену для виготовлення колби газового балону, запас міцності зростає в 1,5 рази ніж при використанні ПНТ+СВ.

Використання композиту ПНТ+ОВНТ дає змогу зменшити товщину стінки колби досягаючи зменшення витрати матеріалу.

4.3 Спосіб тривимірного друку виробів з композиційних і наномодифікованих матеріалів

Пропонований спосіб належить до матеріалів і засобів для перероблення вуглецевмісних або наномодифікованих матеріалів, наприклад, сипкого графіту, у виробі й може бути використана для адитивного виготовлення виробів з вуглецевмісних і функціоналізованих матеріалів за допомогою 3D-принтерів [76].

Найближчим за технічною сутністю до пропонованого технічного рішення є спосіб тривимірного друку виробів, виготовлених з матеріалу на основі зв'язуючого й наповнювача, за якого зв'язуюче переводять у в'язкотекучий стан, змішують з наповнювачем, після чого одержаний композиційний матеріал друкують за допомогою 3D принтера, при цьому як зв'язуюче використовують термопластичний полімер, а як наповнювач – армувальне волокно (пат. № UA131264U).

На відміну від аналога, що розглянуто, використання в перероблюваному матеріалі наповнювача у вигляді армувального волокна дає змогу поліпшити експлуатаційні властивості одержуваних виробів. Проте зазначений спосіб не може бути використаний для виготовлення виробів з ізотропного вуглецевмісного матеріалу, який забезпечує виробам високу міцність, електропровідність і хімічну стійкість.

В основу корисної моделі покладено задачу вдосконалити спосіб тривимірного друку виробів, виготовлених з матеріалу на основі зв'язуючого й наповнювача, у якому його нова реалізація забезпечує одержання виробів з

ізотропного вуглецевмісного матеріалу, який характеризується високою міцністю, електропровідністю й хімічною стійкістю.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі тривимірного друку виробів, виготовлених з матеріалу на основі зв'язуючого й наповнювача, за якого зв'язуюче переводять у в'язкотекучий стан, змішують з наповнювачем, після чого одержаний композиційний матеріал друкують за допомогою 3D принтера, згідно з пропонованою корисною моделлю новим є те, що як наповнювач композиційного матеріалу використовують частинки вуглецевмісного матеріалу, наприклад, графіту, а як зв'язуюче – кам'яновугільний та/або нафтовий пек, при цьому частинки вуглецевмісного матеріалу одержують його попереднім подрібненням.

Використання як наповнювача перероблюваного композиційного матеріалу частинок вуглецевмісного матеріалу, наприклад, графіту, а як зв'язуючого – кам'яновугільного та/або нафтового пеку, забезпечує одержання виробів з ізотропного вуглецевмісного матеріалу, який характеризується високою міцністю, електропровідністю й хімічною стійкістю. Такими виробами можуть бути зокрема електроконтактні прокладки заготовок електродної колони, складеної для їх графітування в печі прямого нагрівання за методом Кастнера.

Крім того, використання зазначених компонентів для процесу одержання відповідних виробів за допомогою 3D принтера, на відміну від традиційного методу пресування аналогічного композиційного матеріалу з наступним випалюванням пресованих виробів, дає змогу виготовляти вироби за безвідходною технологією.

Зазначений спосіб реалізують таким чином. Спочатку призначений для наповнення перероблюваної композиції вуглецевмісний матеріал подрібнюють, у результаті чого одержують частинки наповнювача – вуглецевмісного матеріалу – необхідних розмірів і форми.

Після цього зв'язуюче перероблюваного композиційного матеріалу (кам'яновугільний та/або нафтовий пек) переводять у в'язкотекучий стан,

змішують з наповнювачем (вуглецевмісним матеріалом, зокрема графітом), після чого одержаний композиційний матеріал друкують за допомогою 3D принтера у виріб, наприклад, електроконтактну прокладку заготовок електродної колони, складеної для їх графітування в печі прямого нагрівання за методом Кастнера.

Змінюючи характеристики зв'язуючого й наповнювача, навіть під час друку, можна змінювати склад та/або структуру перероблюваного композиційного матеріалу в різних місцях друкованого виробу, надаючи при цьому йому потрібних експлуатаційних властивостей.

Пропонований спосіб також можна застосовувати для просторового друку пакувальної тари спеціального призначення з наномодифікованого полімеру, наприклад, для виготовлення балончиків для зберігання і використання CO_2 [77].

Висновки до розділу 4

1) З використання методу Фогойта-Реусса-Гілла отримано величини пружних констант нанокомпозитів типу ПНТ+ОВНТ в ізотропному наближенні.

2) Отримано залежності для прогнозування ефективних механічних властивостей на основі ПНТ+ОВНТ («armchair») в ізотропному наближенні.

3) Розроблено числову модель НДС композитного балону для зберігання та використання скрапленого газу. Встановлено, що заміна матеріалу колби з ПНТ+СВ на композит ПНТ+ОВНТ(12, 12) з об'ємною часткою армувального елемента 3,4% підвищує запас міцності в 1,5 рази, що дає змогу зменшити товщину стінки колби та шару скловолокна, зменшуючи кількість використаного матеріалу чи збільшити ємність тари за збереження умови міцності. Відносна похибка розрахунку δ становить не більше 0,6%.

4) Запропоновано для просторового друку пакувальної тари спеціального призначення з наномодифікованого полімеру, наприклад, для виготовлення балончиків для зберігання і використання CO_2 .

5 РОЗРОБКА СТАРТАП-ПРОЄКТУ

5.1 Ідея стартап-проєкту

Метою даного стартап-проєкту є розробка програмного забезпечення для прогнозування фізичних властивостей полімерних матеріалів залежно від складу, температури та інших заданих зовнішніх умов з метою використання їх для створення бази даних, що може бути використана під час підбору технологічних параметрів процесу виготовлення упаковки.

Для реалізації стартап-ідеї використовується програмний пакет LAMMPS.

Впровадження ідеї дозволить відтворювати фізичні процеси в полімерних матеріалах, задаючи початкові та граничні умови для моделювання процесів, що відбуваються в матеріалах ще до того як матеріал буде синтезований. Це значно зменшить витрати на дослідження, що є конкурентною перевагою даного стартап-проєкту.

Цільова аудиторія: наукові інститути, підприємства галузі машинобудування.

Комерціалізація: зменшення затрат на матеріали для проведення експериментів та зменшення затрат часу.

Потреби цільової аудиторії, що задовольняє даний стартап: готові бази даних з властивостями полімерних матеріалів за заданих умов. Вирішується проблема матеріалів та часу, що використовуються під час експерименту, оскільки більшість вихідних даних, що необхідні для розрахунків та підбору технологічних параметрів обладнання знаходяться експериментально.

Конкуренти: інститути, що проводять експериментальні дослідження полімерних матеріалів.

За рахунок малих енерговитрат для персонального комп'ютера, ідея проєкту матиме підґрунтя для формування конкурентоспроможності. Слабкою стороною є малий спектр матеріалів, а отже вузька область застосування.

Аналоги: БД інших типів матеріалів.

Собівартість визначається за такими пунктами:

- вартість матеріалів, що необхідні для виконання НДР – робота передбачає моделювання процесів в полімерних матеріалах, тому матеріали в процесі не використовуються;
- вартість обладнання для проведення експерименту та інших наукових робіт – всі роботи виконуються на наявному обладнанні (ПК);
- заробітна плата (директор – відповідає за аналіз ринку та пошук клієнтів, інженер – розробка ПЗ);
- накладні витрати;
- невраховані витрати.

5.2 Аудит динаміки і основних тенденцій ринку дослідження полімерів

Полімерні матеріали, як пластмаси так і целюлозні є основною сировиною на ринку споживчої упаковки. За даними досліджень, споживання упаковки щороку зростає на 5–6 % і найбільшою проблемою є її утилізація. Для вирішення зазначеної проблеми виконується значна кількість експериментальних досліджень полімерних матеріалів для створення матеріалу з необхідними властивостями [73].

Це потребує великих фінансових затрат на матеріали та устаткування. Даний стартап-проект дасть змогу спрогнозувати властивості матеріалів ще до того, як він буде синтезований. Це є його конкурентною перевагою на даному ринку.

Прогресивні зміни ринку полімерних матеріалів відбуваються за рахунок появи нових видів пакувань, а структурні зрушення пов'язані з посиленням конкуренції, що стимулює виробників упроваджувати заходи, спрямовані на скорочення витрат, підвищення рівня якості, екологічної безпеки, освоєння нових технологій і матеріалів.

На діаграмі (рисунок 5.1) наведено динаміку ринку, що досліджується на прикладі фінансування державного замовлення науково-технічних розробок нових матеріалів.

Як видно з діаграми, протягом 2010–2014 рр. та 2017–2018 рр. відбувалося значне зростання розміру фінансування наукових досліджень. У періоди глобальної економічної кризи ріст уповільнювався. Це свідчить про те, що динаміка ринку, що досліджується, є синхронною з загальними тенденціями в економіці.

Ринок, на мою думку, знаходиться на стадії зростання, оскільки попит на нові, більш економічно вигідні та екологічно чисті, матеріали завжди існуватиме. Це також відповідає цілям сталого розвитку, а саме цілі №12: забезпечення переходу до раціональних моделей споживання і виробництва (раціональне освоєння й ефективне використання природних ресурсів, зменшення обсягу відходів, переробка та їх повторне використання).

Виходячи з наведеної тенденції ринку, можна припустити, що в майбутньому він і далі зростатиме. Про це також свідчать обсяги фінансування на дослідження полімерів у 2020 р. На початку року розмір фінансування уже становить майже половину фінансування попереднього року [72, 73].

Це дає можливість розраховувати на успіх запропонованого стартапу.

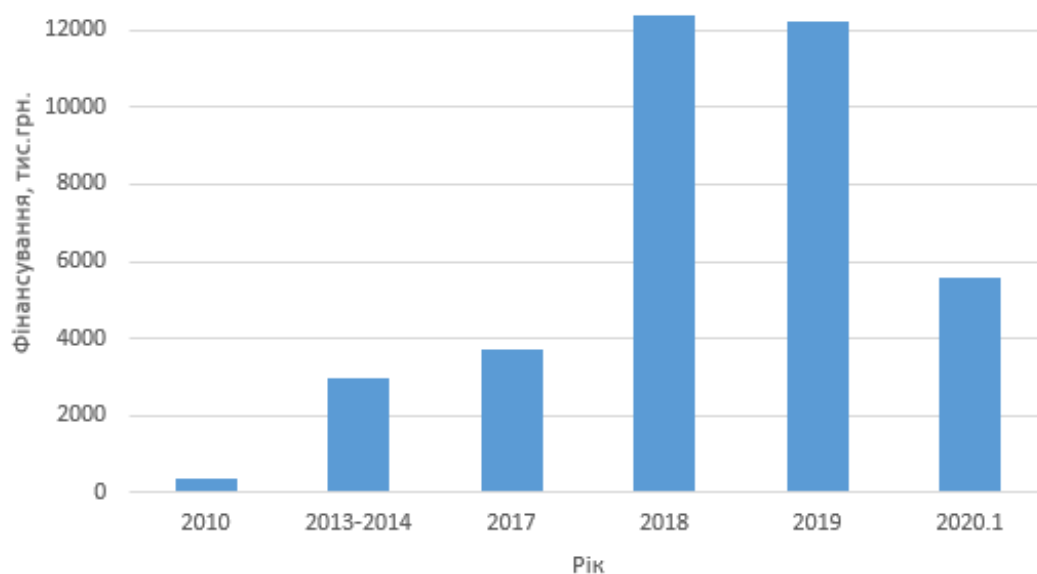


Рисунок 5.1 – Динаміка ринку дослідження полімерів [70, 71]

5.3 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап проєкту

Таблиця 5.1 – Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії; щоб бути конкурентно-спроможною)
Чиста конкуренція	Немає підприємств чи компаній, які повністю завоювали ринок у галузі, суперництво між компаніями мало впливає на загальну ситуацію на ринку.	Надання максимально-якісних послуг, гарантії надійності продукції, що пропонується. Відповідність продукції новітнім тенденціям та вимогам до технологій, що з'являються у світі.
Локальна конкурентна боротьба	Кожна фірма розробляє програму під потреби свого виробництва.	Підвищення функціональності програми
Внутрішньогалузева ознака	Програма використовується в конкретному виробництві (хімічна промисловість).	Розширення можливостей програми.
Товарно-видова конкуренція	Неможливість існування ідентичних структур програм.	Оригінальність програмного коду.
Конкурентна перевага і цінова і нецінова	Якість продукту та її цінова категорія.	Розроблена програма дешевша за програми конкурентів, оскільки охоплює меншу функціональність.
Немарочна	Програма не має спеціальної марки.	Адаптація під різні матеріали може призводити до змін функцій програми.

Таблиця 5.2 – Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером

Складові аналізу	Конкуренти	Висновки
Прямі конкуренти в галузі	—	—
Потенційні конкуренти	— Підприємства-клієнти; — Випробувальна лабораторія MonoFilament; — Інститут-хімії високомолекулярних сполук.	Вхід в ринок можливий за наявності вагомої аргументації товару та забезпечення його якості. Потенційними конкурентами є компанії що займаються експериментальними дослідженнями полімерних матеріалів. Строки їх виходу на ринок залежать від потреб суспільства, а саме вимог до швидкості появи нових матеріалів, які відповідатимуть цілям сталого розвитку.
Постачальники	—	В даному випадку не проводяться дослідження, які потребують використання матеріалів. Результатом роботи є програма, а розробник є постачальником своєї продукції.
Клієнти	Виробництва хімічної та харчової промисловості.	Наявність багатофункціонального товару
Товари-замінники	Послуги, які надають компанії, що є потенційними конкурентами.	Пропонування багатофункціонального програмного забезпечення.

Одними з конкурентів даного стартап-проекту на українському ринку є:

— випробувальна лабораторія MonoFilament, що надає послуги з аналізу полімерів, пластмас, еластомерів, полімерних композитів і інших полімерних матеріалів. розшифрування кількісного складу полімерного матеріалу —

ідентифікацію виду полімеру, зміст неорганічних наповнювачів, домішок, стабілізаторів, барвників;

– Інститут хімії високомолекулярних сполук, послугами якого є фізико-хімічні властивості та технологія функціональних полімерів і композитів на їх основі; теоретичні основи модифікації синтетичних полімерів і композитів на їх основі природними полімерами та продуктами малотоннажної хімії; теоретичні основи формування полімерів медичного призначення; наукові засади формування функціональних органо-неорганічних полімерів та композитів на основі природних сполук.

Таблиця 5.3 – Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що створюють фактори для порівняння конкурентних проєктів)
1	Нові конкуренти	Моніторинг ринку, спроби технологічно випереджувати конкурентів
2	Взаємозамінні товари	Робота над адаптивністю систем для впровадження на різні типи, види та рівні виробництва
3	Існуючі конкуренти	Порівняння, аналіз товару конкурентів, запозичення гарних тенденцій та запобігання помилок конкурентів

Таблиця 5.4 – Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін стартапу

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1–20	Рейтинг товарів-конкурентів у порівнянні з стартапом						
			—3	—2	—1	0	+1	+2	+3
1	Нові конкуренти	5					Б		А
2	Взаємозамінні товари	20	А, Б						
3	Існуючі конкуренти	7	А	Б					

Таблиця 5.5 – Таблиця факторів макромаркетингового середовища

ФАКТОРИ	ВПЛИВ		Шляхи вирішення
	проблеми	можливості	
ЕКОНОМІЧНЕ СЕРЕДОВИЩЕ 1) Ціни	Зростання цін на матеріали та обладнання	Просування дешевшого продукту	Вихід на ринок Вклад у розвиток економіки
ПОЛІТИКО-ПРАВОВЕ СЕРЕДОВИЩЕ 1) Зміна законодавства	Постійні зміни законів	Введення інновацій?	Слідкування за чинним законодавством
2) Нестабільність економіки	Пошук інвесторів	—	Оригінальність і якість продукту для залучення інвесторів
ПРИРОДНЕ СЕРЕДОВИЩЕ 1) Забруднення навколишнього середовища	Загроза екологічної катастрофи	Пошук вирішення проблеми, яка має менший вплив на екологію	Висока енергоефективність, відсутність витрат матеріалів
ДЕМОГРАФІЧНЕ СЕРЕДОВИЩЕ 1) Чисельність населення	Високі темпи еміграції, як результат зменшення населення молодого віку	Нові робочі місця	Створення нових робочих місць
СОЦІО-КУЛЬТУРНЕ СЕРЕДОВИЩЕ 1) система цінностей та звичок	Стабільність поглядів, конфлікт поколінь, нові тенденції	Дієвість нових методів	Надання якісних послуг
НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНЕ СЕРЕДОВИЩЕ 1) високий рівень розвитку технологій	Швидке моральне зношення обладнання	Зниження витрат виробництва, можливість контролю за цінами	Використання потужніших ПК, слідкування за новими розробками в сфері МД
2) Захист інтелектуальної власності	—	Безпека та захист інформації	Захист інформації
3) Легка поширюваність інформації через глобалізацію	Викрадення інформації та технологій	Підвищення комунікаційних можливостей, скорочення строків просування	Оригінальність власного продукту. Захист інформації

Таблиця 5.6 – SWOT-АНАЛІЗ

СИЛЬНІ СТОРОНИ	СЛАБКІ СТОРОНИ
1) Наявність великої кількості інформації про властивості полімерів 2) Малі енерговитрати 3) Невелика кількість обладнання 4) Необмеженість ресурсів	1) Вузька область застосування 2) Необхідність розрахунку кожного матеріалу окремо 3) Низький асортимент продукції
МОЖЛИВОСТІ	ПРОБЛЕМИ
1) Розробка нових, модернізованих технологій виробництва 2) Розвиток сфери пакування в Україні	1) Відсутність висококваліфікованих працівників 2) Відсутність інвестицій 3) Криза та війна в країні 4) Відсутність досвіду роботи на ринку

За рахунок розробки нових, альтернативних програм на основі методів МД та LAMMPS, можна розширити цільову аудиторію. Але за час розробки нового ПЗ можуть з'явитися товари-замінники, які стануть конкурентами. Для того, щоб забезпечити розвиток стартапу необхідно враховувати зміни потреб споживачів, умови на ринку та вимоги до продукції, яка розробляється. При розробці стартапу необхідно враховувати нові тенденції в сфері комп'ютерних технологій, нові розробки на основі методів молекулярної динаміки та вимоги до полімерних пакувальних матеріалів.

Наявність ліцензії для програмного забезпечення підвищує рівень довіри до виробника зі сторони споживача.

Початок повномасштабного виробництва потребує наявності кваліфікованих співробітників у галузі.

Таблиця 5.7 – Альтернатива ринкового впровадження стартап-проєкту

№ п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1	Розробка додаткового програмного забезпечення для обробки отриманих результатів	40%	1,5 роки
2	Ліцензування програми	70%	1 рік
3	Повномаштабне виробництво	50%	3 роки

5.4 Розробка ринкової стратегії стартап-проєкту

Таблиця 5.8 – Вибір цільових груп потенційних споживачів

№ п/п	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту)	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу у сегмент
1	Дослідницькі лабораторії та інститути, підприємства хімічної промисловості	50%	70%	Конкуренція невисока, оскільки поширеним є саме експериментальне дослідження полімерних матеріалів	Спілкування напряму з представниками цільової аудиторії, загострення уваги не перевагах нашої програми

Які цільові групи обрано: Для старту роботи та подальшого розвитку проєкту спочатку треба сконцентрувати увагу на невеликих підприємствах з малим фінансуванням та невеликою базою обладнання для досліджень. Далі збільшувати аудиторію, включаючи більші лабораторії та дослідницькі центри, пропонуючи багатофункціональну програму

Таблиця 5.9 – Визначення базової стратегії розвитку

№ п/п	Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкуренто- спроможні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку*
1	Доступна ціна для початку	Масовий маркетинг	Ідеальне для клієнта співвідношення ціна/якість	Стратегія лідерства по витратах
2	Підписання довгострокових контрактів	Диференційований маркетинг	Супровід систем, їх технічне обслуговування, навчання персоналу	Стратегія диференціації

Таблиця 5.10 – Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№ п/п	Чи є проєкт «першопрохідцем» на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конку- рентної поведінки
1	Ні на світовому, проте так на українському ринку	Пошук тих, хто готовий до нововведень	Ідеєю стартапу є пропозиція не аналогічного товару, а його замінник	Стратегія заняття конкурентної ніші

Таблиця 5.11 – Визначення стратегії позиціонування

№ п/п	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкуренто- спроможні позиції власного стартап-проєкту	Вибір асоціацій, які мають сформувати комплексну позицію власного проєкту (три ключових)
1	Аргументована ціна. Супроводження товару. Необхідна якість.	Стратегія диференціації	Можливість зеконотити на ресурсах. Супровід товару.	Якість та надійність. Відповідність цілям сталого розвитку. Економічність.

5.5 Маркетингові стратегії стартап-проєкту

Таблиця 5.12 – Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
1	Зменшення витрат на дослідження полімерів.	Зменшення кількості обладнання, що необхідна; економічність досліджень.	Відсутність схожих концепцій в Україні.

Таблиця 5.13 – Опис трьох рівнів моделі товару

Рівні товару	Сутність та складові
I. Метод за задумом.	Впровадження ідеї дозволить відтворювати фізичні процеси в полімерних матеріалах, задаючи початкові та граничні умови для моделювання процесів, що відбуваються в матеріалах
II. Товар у реальному виконанні.	Властивості/характеристики 1) програма; 2) ілюстрування процесів, що відбуваються у матеріалах; 3) необхідні лише ПК та знання принципу функціонування програми. Якість: вимога відповідності уже наявним результатам досліджень, що визначені експериментально. Пакування: відсутнє Марка: Polimer Modeling 
III. Товар із підкріпленням	До продажу – не потребує особливих навичок. Після продажу – уміння клієнта аналізувати отримані дані.
За рахунок чого потенційний товар буде захищено від копіювання: Наявність оригінального програмного коду, який не входить у список результатів.	

Таблиця 5.14 – Визначення меж встановлення ціни

№ п/п	Рівень цін на товари-замінники	Рівень цін на товари-аналоги	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу
1	30–50 тис.грн	—	70–80 тис.грн	8–15 тис.грн

Таблиця 5.15 – Формування системи збуту

№ п/п	Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
1	Замовлення продукту з необхідними властивостями у лабораторіях або пошук обладнання для розробки власними силами	Підтримка розробленої програми	Канали нульового рівня	Мережа Інтернет, виставки...

Таблиця 5.16 – Концепція маркетингових комунікацій

№ п/п	Специфіка поведінки цільових клієнтів	Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти	Ключові позиції, обрані для позиціонування	Завдання рекламного повідомлення	Концепція рекламного звернення
1	Клієнти дізнаються про нові матеріали та способи їх дослідження з наукових публікацій, сайтів, рекомендацій	Соціальні мережі, сайти, конференції	Контент- маркетинг	Представлення товару, його позиціонування з метою залучення клієнтів	«збережемо екологію!»

Висновки до розділу 5

1) Розроблено стартап-проект, метою якого є розробка програмного забезпечення для дослідження фізичних властивостей полімерних та композитних для створення бази даних, що може бути використана під час підбору технологічних параметрів процесу виготовлення упаковки.

2) Визначено цільову аудиторію та конкурентну спроможність стартап-проекту.

3) Проведено SWOT-аналіз та визначено альтернативи впровадження проекту.

4) Описано маркетингові стратегії стартап-проекту.

ВИСНОВКИ

За результатами магістерської дисертації на тему: «Визначення фізичних властивостей полімерних і композиційних матеріалів методами молекулярної динаміки і структурної механіки» можна зробити такі висновки:

- 1) Проаналізовано сучасний стан і тенденції розвитку теоретично-експериментальних досліджень фізичних властивостей полімерних та композитних матеріалів (ПКМ) методами молекулярної та структурної механіки. Невирішеною частиною наукової проблеми є складність числових розрахунків НДС ортотропних фізичних систем з полімерів та композитних матеріалів. Для дослідження механічних властивостей полімерів можуть бути використані методи молекулярної динаміки та структурної механіки.
- 2) На основі принципів молекулярної динаміки розроблено програмний код для побудови комп'ютерної моделі ланцюга поліетилену у середовищі вільно відкритого пакету прикладних програм LAMMPS. За допомогою команд LAMMPS визначено густину створеної моделі. На основі скриптів LAMMPS виконано розрахунок механічних та теплофізичних властивостей поліетилену. Отримані результати лежать в межах літературних значень.
- 3) Створено скрипт для побудови одношарової вуглецевої нанотрубки. На основі скриптів LAMMPS виконано розрахунок таких механічних властивостей ОБНТ як модуль пружності, модуль зсуву та коефіцієнт Пуассона. Отримані значення знаходяться у межах допустимої похибки 1,8–3 %.
- 4) На основі теорії структурної механіки сформульовано математичні моделі задач НДС для моделювання випробувань функціоналізованих полімерів/ОБНТ у наближеннях ізотропного та ортотропного середовищ. Розроблено числові моделі для розв'язання обернених задач

НДС для визначення ефективних ортотропних механічних властивостей композитних виробів з різним ступенем армування.

- 6) Проведено числові експерименти з визначенням ефективних механічних властивостей зразків ПКМ в наближенні ортотропного однорідного середовища. Досліджено властивості композитів, матрицею яких є поліетилен, армований ОВНТ типу «armchair» з різними індексами хіральності, а саме (8, 8), (12, 12) і (15, 15). Встановлено, що:
- зі збільшенням індексів хіральності нанототрубок всі три компоненти векторів модулів пружності та зсуву зростають (рисунок 3.8–3.9). Найбільше це спостерігається для компонентів векторів E_3 та G_2 , G_3 ;
 - коефіцієнти Пуассона зі збільшенням індексів хіральності ОВНТ зростають для ν_{12} , а ν_{23} і ν_{13} зменшуються.
- 5) Отримано залежності для прогнозування ефективних механічних властивостей на основі ПНТ+ОВНТ («armchair») в ортотропному наближенні, які можуть бути використані для спрощення складних та громіздких числових експериментів при розв’язанні оберненої задачі НДС.
- 6) Для оцінки достовірності результатів дослідження проведено порівняння з аналітичними залежностями Фогойта та Реусса з використанням значень об’ємних часток полімерної матриці (ПНТ) та армувального елемента (ОВНТ) залежно від їх індексів хіральності.
- 7) За методом Фогойта-Реусса-Гілла розраховано механічні властивості наномодифікованих полімерів типу ПНТ+ОВНТ в ізотропному наближенні. Отримано залежності для прогнозування ефективних механічних властивостей на основі ПНТ+ОВНТ («armchair») в ізотропному наближенні.
- 8) Розроблено числову модель НДС композитного балону для зберігання та використання скрапленого газу. Встановлено, що заміна матеріалу колби з ПНТ+СВ на композит ПНТ+ОВНТ (12, 12) з об’ємною часткою

армувального елемента 3,4% підвищує запас міцності в 1,5 рази, що дає змогу зменшити товщину стінки колби та шару скловолокна та збільшити ємність тари за збереження умови міцності. Відносна похибка розрахунку δ становить не більше 0,6%.

- 9) Розроблено стартап-проект, метою якого є розробка програмного забезпечення для дослідження фізичних властивостей полімерних та композитних для створення бази даних, що може бути використана під час підбору технологічних параметрів процесу виготовлення упаковки. Визначено цільову аудиторію та конкурентну спроможність стартап-проекту. Наведено SWOT-аналіз та визначено альтернативи впровадження проекту. Описано маркетингові стратегії стартап-проекту.
- 10) За темою дисертації опубліковано 7 друкованих праць, у тому числі 3 наукові статті в наукових фахових виданнях України категорії Б, 3 доповіді в збірниках доповідей всеукраїнських конференцій, 1 заявка на патент України на корисну модель.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Leach A. R. Molecular modeling principles and applications : sec. edd. Dorchester : Dorset Press, 2001. 773 с.
2. Oxford English Dictinary. URL : <https://www.oed.com/> (дата звернення: 20.02.2021).
3. Иванов В. А., Рабинович А. Л., Хохлов А. Р. и др. Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров. Москва: УРСС, Либроком, 2009. 696 с.
4. Валуев А. А., Норман Г. Э., Подлипчук В. Ю. Метод молекулярной динамики: теория и приложения // Математическое моделирование. Физико-химические свойства вещества. Москва : Наука, 1989. С. 5–40.
5. Lee June Gunn. Computational Materials Science AN INTRODUCTION / Sec. ed. Boca Raton : CRC Press Taylor & Francis Group, 2017. 351 p.
6. Норман Г. Э., Стегайлов В. В. Метод классической молекулярной динамики: вклад в основания статистической физики. URL: <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2009/01.pdf> (дата звернення: 28.09.2020)
7. The Nobel Prize in Chemistry 2013. The Nobel Prize. URL : <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2013/summary/> (дата звернення: 27.09.2020).
8. Karplus, Levitt, Warshel win Nobel chemistry prize for cyber experiments (Update 3). URL : [https://phys.org/news/2013-10-karplus-levitt-warshel-nobel-chemistry.html#:~:text=Materials%20Science-,Karplus%2C%20Levitt%2C%20Warshel%20win%20Nobel%20chemistry%20prize,for%20cyber%20experiments%20\(Update%203\)&text=Three%20U.S.%2Dbased%20scientists%20won,interactions%20and%20create%20new%20drugs](https://phys.org/news/2013-10-karplus-levitt-warshel-nobel-chemistry.html#:~:text=Materials%20Science-,Karplus%2C%20Levitt%2C%20Warshel%20win%20Nobel%20chemistry%20prize,for%20cyber%20experiments%20(Update%203)&text=Three%20U.S.%2Dbased%20scientists%20won,interactions%20and%20create%20new%20drugs) (дата звернення: 27.09.2020).
9. Селезнев А. А. Основы метода молекулярной динамики. Саров : СарФТИ, 2017. 72 с.

10. Allen M. P., Tildesley A. K. Computer Simulation of Liquids. Oxford : Clarendon Press, 1987. 400 p.
11. Кривцов А. М. К теории сред с микроструктурой // Тр. СПбГТУ. №443, 1992. С. 9–17.
12. Рапапорт Д. К. Искусство молекулярной динамики. Ижевск : ИКИ, 2012. 632 с.
13. Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. Москва : Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982. 312 с.
14. McCammon J.A., Harvey S.C., Dynamics of proteins and nucleic acids, Cambridge: Cambridge University Press, 1987.
15. Sharma Sumit. Molecular Dynamics Simulation of Nanocomposites Using BIOVIA Materials Studio, Lammmps and Gromacs, 2019. 303 p.
16. LAMMPS Documentation. URL: <https://lammmps.sandia.gov> (дата звернення: 27.09.2020).
17. Modeling and Simulations of Polymers. A Roadmap. URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.8b01836#> (дата звернення: 27.09.2020).
18. Опейда Й., Швайка О. Глосарій термінів з хімії / Ін-т фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецький національний університет. Донецьк : «Вебер», 2008. 758 с.
19. Computational materials Multi-scale modeling and simulation of nanostructured materials / T. S. Gates, G. M. Odegard, S. J. V. Frankland, T. C. Clancy // Composites Science and Technology. 65. 2005. P. 2416–2434.
20. Механіка суцільних середовищ – 1. Механіка суцільних середовищ в інженерних розрахунках [Електронний ресурс]: Текст лекцій для студентів спеціальності «Галузеве машинобудування», спеціалізації «Інжиніринг, обладнання та технології виробництв полімерних та будівельних матеріалів і виробів» / Уклад.: О.С. Сахаров, А.Я. Карвацький – К. : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017. – 233с. – іл. – Бібліогр.: с.124–126.

21. Atomistic modeling of mechanical properties of polymeric glasses / D. N. Theodorov, U. W. Suter // *Macromolecules*. 1986. P. 139–154.

22. About definition of the elasticity module of single-walled carbon nanotubes by methods of structural mechanics / A.Ya. Karvatskii, I.O. Mikulionok, T.V. Lazarev, K. M. Korolenko // *Mechanics and Advanced Technologies*. 2019. Vol. 85. No 1. P. 13-25. doi : [10.20535/2521-1943.2019.85.153877](https://doi.org/10.20535/2521-1943.2019.85.153877).

23. Основные механические и тепловые свойства веществ и материалов. URL : <http://khd2.narod.ru/info/datamech.htm> (дата звернення: 27.09.2020).

24. Короленко К. М., Карвацький А.Я., Мікульонюк І.О. Побудова континуально-просторово-каркасних моделей функціалізованих вуглецевих нанотрубок у полімерній матриці // IX Всеукраїнська науково-практична конференція : Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки, 6-7 червня 2019 р., Київ. Київ : КПП ім. Ігоря Сікорського, 2019. С. 62–63.

25. Karvatskii A. Ya., Omelchuk I. V., Mikulionok I. O., Vytvytskyi V. M. Investigation of the properties of polymers by molecular dynamics using LAMMPS (review) // *Visnik NTUU "KPI im. Igorya Sikors'kogo". Himichna inzheneriya, ekologiya ta resursozberezhennya*. 2020. No 4(19). P. 17–28. doi : [10.20535/2617-9741.4.2020.219780](https://doi.org/10.20535/2617-9741.4.2020.219780).

26. А. В. Визначення ефективних пружних характеристик односпрямованого композиційного матеріалу // *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: технічні науки*. 2020. Т. 31(70), Ч. 1, № 2. С. 44– 51. doi : [10.32838/2663-5941/2020.2-1/07](https://doi.org/10.32838/2663-5941/2020.2-1/07).

27. Jones R. M. *Mechanics of composite materials*: 2nd ed. Philadelphia : Taylor & Francis, 1999. 519 p.

28. Luan C., Yao X., Zhang C. et al. Integrated self-monitoring and self-healing continuous carbon fiber reinforced thermoplastic structures using dual-material three-dimensional printing technology // *Composites Science and Technology*. 2020. No 188. doi: [10.1016/j.compscitech.2019.107986](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107986).

29. Voight W. *Lehrbuch der Kristallphysik*. Berlin : Teubner, 1928. 962 p.

30. Thompson M., Thompson J. ANSYS Mechanical APDL for Finite Element Analysis. 1st ed. Oxford : Butterworth-Heinemann, 2017.

31. Карвацький А. Я. Механіка суцільних середовищ. Теоретичні основи навчальної дисципліни [Електронний ресурс]: навч. посіб. для студ. спеціальностей 131 «Прикладна механіка», 133 «Галузеве машинобудування», спеціалізації «Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та проектування обладнання пакування», «Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та проектування обладнання виробництв полімерних і будівельних матеріалів і виробів». Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. 290 с. Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 10 від 21.06.2018 р.) URL : <http://ela.kpi.ua/handle/123456789/23917> (дата звернення: 27.02.2021).

32. Карвацький А. Я. Метод скінченних елементів у задачах механіки суцільних середовищ. Лабораторний практикум з навчальної дисципліни [Електронний ресурс]: навч. посіб. для студ. спеціальностей 131 «Прикладна механіка», 133 «Галузеве машинобудування», спеціалізації «Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та проектування обладнання пакування», «Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та проектування обладнання виробництв полімерних і будівельних матеріалів і виробів». Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. 391 с. Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 10 від 21.06.2018 р.) URL : <http://ela.kpi.ua/handle/123456789/23916> (дата звернення: 27.02.2021).

33. Мазо А. Б. Основы теории и методы расчета теплопередачи: учебное пособие / А. Б. Мазо. – Казань: Казанский университет, 2013. – 144 с.

34. Крайнов А.Ю. Основы теплопередачи. Теплопередача через слой вещества : учеб. пособие.– Томск : STT, 2016. – 48 с.

35. Темникова Е. Ю. Определение теплоемкости влажного воздуха / Е. Ю. Темникова, А. Р. Богомолов, С. А. Шевырев. – Кемерово: Издательский центр КузГТУ, 2016. – 13 с.

36. Полиэтилен молекулярная структура [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://chem21.info/info/375329/> (дата звернення: 21.04.2021).

37. OVITO Open Visualization Tool [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://www.ovito.org/> (дата звернення: 21.04.2021).

38. Полиэтилен и его физико-механические свойства [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://citiweld.ru/node/29> (дата звернення: 21.04.2021).

39. Полиэтилен: основные свойства и области применения [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://poltavhim.pl.ua/refernce/13-polyethylene.html> (дата звернення: 18.04.2021).

40. Полиэтилен низкого давления (ПЭНД) [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://mplast.by/encyklopedia/polietilen-nizkogo-davleniya-pend/> (дата звернення: 18.04.2021).

41. Физико-механические свойства РЕ [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://smp-agru.ru/svoystva-materialov-inzhenernogo-oplastika/material-pe/> (дата звернення: 18.04.2021).

42. Свойства и технические характеристики полиэтилена [Електронний ресурс]–Режим доступу до ресурсу: <https://propolyethylene.ru/index/svoystva.html>.

43. Коэффициент Пуассона [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: https://life-prog.ru/1_19722_koeffitsient-puassona.html (дата звернення: 18.04.2021).

44. Одержання та властивості нанокompозитів на основі термопластичних полімерів, наповнених вуглецевими нанотрубками (огляд) / Н.А. Гаврилюк, Г.П. Приходько, М.Т. Картель // Поверхность. — 2014. — Вип. 6 (21). — С. 206-240. — Бібліогр.: 212 назв. — укр.

45. Гончаренко В. В. Технологія композиційних матеріалів: Навчальний посібник / В. В. Гончаренко, І. В. Коваленко. – Київ, 2007. – 131 с.

46. A review on carbon nano-tubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites / G. Mittal, V. Dhand, K.Y. Rhee, S.-J. Park, W.R. Lee // J. Ind. Eng. Chem. 2015. Vol. 21. P. 11–25. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.03.022

47. Lau K.-T., Hui D. The revolutionary creation of new advanced materials – carbon nanotube composites // Composites Part B: Engineering. 2002. Vol. 33. P. 263–277.
48. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. 1991. N 354. P. 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
49. Джурка Г. Ф. Полімерні композиційні матеріали [Електронний ресурс] / Г. Ф. Джурка. – 2008. – Режим доступу до ресурсу: <http://dspace.pnpu.edu.ua/bitstream/123456789/3306/1/Dgurka.pdf> (дата звернення: 08.04.2021).
50. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load / M.-F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer et al. // Science. 2000. Vol. 287, Issue 5453. P. 637–640. <https://doi.org/10.1126/science.287.5453.637>
51. Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation / T. W. Tombler, C. Zhou, [L. Alexseyev](#) et al. // Nature. 2000. Vol. 405, Issue 6788. P. 769–772. <https://doi.org/10.1038/35015519> (дата звернення: 08.04.2021).
52. Li, C., Chou, T.-W. (2003), “A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes“, International Journal of Solids and Structures, vol. 40, pp. 2487-2499. [https://doi.org/10.1016/S0020-7683\(03\)00056-8](https://doi.org/10.1016/S0020-7683(03)00056-8) (дата звернення: 08.04.2021).
53. Tserpes, K.I., Papanikos, P. (2005). “Finite element modeling of single-walled carbon nanotubes“, Composites: Part B, vol. 36, pp. 468-477. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2004.10.003> (дата звернення: 21.04.2021).
54. Lu, X., Hu, Z. (2012), “Mechanical property evaluation of single-walled carbon nanotubes by finite element modeling” Composites: Part B, Engineering, vol. 43, no. 4, pp. 1902-1913. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.02.002> (дата звернення: 21.04.2021).
55. Meo, M., Rossi, M. (2006), “Prediction of Young’s modulus of single wall carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element modeling”,

Composites Science and Technology, vol. 66, pp. 1597-1605.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.11.015> (дата звернення: 21.04.2021).

56. Rossi, M. Meo, M. (2009), “On the estimation of mechanical properties of single-walled carbon nanotubes by using a molecular-mechanics based FE approach,” Compos. Sci. Technol., vol. 69, no. 9, pp. 1394-1398.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.09.010> (дата звернення: 21.04.2021).

57. Esbati, A.H., Irani, S. (2017), “Failure analysis of carbon nanotubes with a Stone-Wales defect using nonlinear finiteelement methods”, Mechanics of Composite Materials, vol. 53, no. 5, pp. 631-644. <https://doi.org/10.1007/s11029-017-9692-6>(дата звернення: 21.09.2020).

58. Shvachko D.G., Shcherbina V. Yu., & Borshchik S. A. (2021). Thermal protection insulation in the lining of the rotary kilns. Modern engineering and innovative technologies. (16-01), 18–23. <https://doi.org/10.30890/2567-5273.2021-16-01-033>(дата звернення: 11.07.2020).

59. Мікульонюк І. О. Технологічні основи перероблення полімерних матеріалів. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. 293 с. URL: <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/35084>

60. Мігущенко Р. П., Саприкіна М. І., Куштим К. Ю. Перспективність FDM технологій у 3D друку Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. 2016. №18. С. 148–152. DOI: <https://doi.org/10.20998/2413-4295.2016.18.21> (дата звернення: 21.09.2020).

61. Luan, C., Yao, X., Zhang, C., Fu, J. and Wang, B. (2020). “Integrated self-monitoring and self-healing continuous carbon fiber reinforced thermoplastic structures using dual-material three-dimensional printing technology”, Composites Science and Technology, vol. 188. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107986>

62. ANSYS Workbench. [Electronic resource]. Режим доступу: <https://www.ansys.com/> (дата звернення: 16.04.2020).

63. Мэзон У. Физическая акустика. Динамика решетки. – М. : Мир, 1968. – Т.3, Ч.Б. – 391 с.

64. Капитонов А. М.. Физико-механические свойства композиционных материалов. Упругие свойства: монография / А. М. Капитонов, В. Е. Редькин. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2013. – 532 с.

65. Руководство по эксплуатации [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <https://evroballon.ru/rukovodstvo-po-exploatacii/>.

66. Каплун С.А., Худякова Т.Ф., Щекин И.В. Solidworks. Оформление чертежей по ЕСКД / учебн. Пособ.: — Solidworks russia, 2009. — 190 с.

67. SolidWorks. Расширенное моделирование деталей. – 2010. – 333 с.

68. Характеристики стеклопластика [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <http://www.steklo-tech.ru/About/characterist.html>.

69. Розроблення стартап-проекту [Електронний ресурс] : Методичні рекомендації до виконання розділу магістерських дисертацій для студентів інженерних спеціальностей / За заг. ред. О.А. Гавриша. – Київ : НТУУ «КПІ», 2016. – 28 с.

70. ПРО ЗАТВЕРДЖЕННЯ ПРОПОЗИЦІЙ ЩОДО ДЕРЖАВНОГО ЗАМОВЛЕННЯ НА НАУКОВО-ТЕХНІЧНІ (ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ) РОЗРОБКИ ТА НАУКОВО-ТЕХНІЧНУ ПРОДУКЦІЮ, СФОРМОВАНИХ ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ КОНКУРСНОГО ВІДБОРУ [Електронний ресурс]. – 2019. – Режим доступу до ресурсу: <https://mon.gov.ua/ua/npa/pro-zatverdzhennya-propozicij-shodo-derzhavnogo-zamovlennya-na-naukovo-tehnicni-eksperimentalni-rozrobki-ta-naukovo-tehnicnu-produkciyu-sformovanih-za-rezultatami-konkursnogo-vidboru-630>.

71. МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ НАКАЗ 21.07.2017 N 1080 Про затвердження пропозицій щодо державного замовлення на науково-технічні (експериментальні) розробки та науково-технічну продукцію, сформовані за результатами конкурсного відбору [Електронний ресурс]. – 2017. – Режим доступу до ресурсу: <http://consultant.parus.ua/?doc=0ARKS26B93>.

72. Фінансове забезпечення інноваційного розвитку України [Електронне видання] : монографія / [М. І. Дибя, О. М. Юркевич, Т. В. Майорова,

І. В. Власова та ін.] ; за ред. д.е.н., проф. М. І. Дибби і к.е.н., доц. О. М. Юркевич. — К. : КНЕУ, 2013. — 425, [7] с

73. Ринок полімерної упаковки [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://www.packgroup.com.ua/ru/2013-08-23-11-37-40/175-rinok-polimernoji-upakovki.html>.

74. Інститут хімії високомолекулярних сполук [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://www.nas.gov.ua/UA/Org/About/Pages/default.aspx?OrgID=0000334>.

75. MonoFilament [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://monofilament.com.ua/>.

76. Заявка u202100800 Україна, МПК(2021.01) C01B 32/00. Спосіб тривимірного друку виробів / А. Я. Карвацький, С. В. Лелека, І. О. Мікульонок, В. В. Соловей, І. В. Омельчук ; заявники – вони же. № u202100800 ; дата подання 22.02.2021.

77. Короленко К. М., Омельчук І. В., Карвацький А.Я., Мікульонок І.О. Числова оцінка можливості застосування функціоналізованих полімерів для виготовлення балончиків стисненого газу // XI Всеукраїнська науково-практична конференція : Ефективні процеси та обладнання хімічних виробництв та пакувальної техніки, 4-5 червня 2020 р., Київ. Київ : КПП ім. Ігоря Сікорського, 2020. С. 76–78. https://cpsm.kpi.ua/Doc/Conf_XI_CPSM_2020.pdf

Додаток А

Копії статей, доповідей та тез доповідей, патентів

