

Дослідження механічних властивостей аморфного поліетилентерефталату методами молекулярної динаміки з використанням силового поля ReaxFF

Тетерятников Г.В., асп., Карвацький К.Ю., студ.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ

За допомогою програмного забезпечення AMSjob створено початкову аморфну атомістичну структуру поліетилентерефталату (ПЕТ), що включає 5 ланцюгів довжиною 50 мономерів $-\text{[C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{]}-$ кожний, та з використанням реактивного силового поля ReaxFF здійснено її геометричну оптимізацію, стискання і врівноваження з метою одержання стабільного енергетичного стану молекулярної структури з наперед заданою щільністю 1.37 г/см^3 . Проведено продуктивне молекулярно-динамічне моделювання механічних властивостей ПЕТ та їх порівняння з літературними даними.

Ключові слова: молекулярна динаміка, силове поле, ізобарно-ізотермічний ансамбль, модуль пружності, коефіцієнт Пуассона.

Вступ. Поліетилентерефталат (ПЕТ) – це термопласт, який є найпоширенішим представником поліестерів. Завдяки своїм унікальним механічним і трибологічним властивостям, сферою застосування ПЕТ є виготовлення тари для рідин, поліестерного волокна, різних типів плівок, деталей ковзання тощо [1].

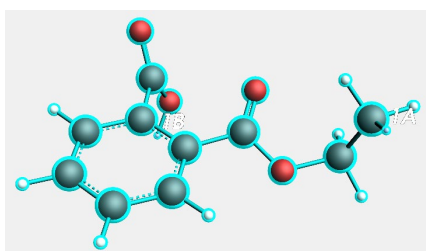
Наразі для розширення сфери застосування наявних полімерів широкого застосування отримала технологія їхньої наномодифікації, тобто створення нових наноккомпозитів, яка полягає в наповненні полімерної матриці наночастинками вуглецю, глини або металів тощо [2].

З метою мінімізації матеріальних та людських ресурсів для визначення механічних властивостей полімерів та наноккомпозитів на їхній основі запропоновано використання методів молекулярно-динамічного (МД) моделювання [3].

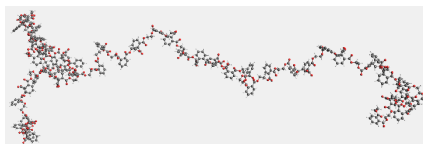
Оскільки, при створенні наноккомпозитів можлива хімічна взаємодія між наповнювачем і матрицею, тому для відстеження такої взаємодії використано реактивне силове поле ReaxFF [3].

Для оцінки достовірності отримуваних результатів проведено реактивне ReaxFF МД моделювання механічних властивостей чистого ПЕТ, а числові експерименти з наноккомпозитами заплановано у подальших дослідженнях.

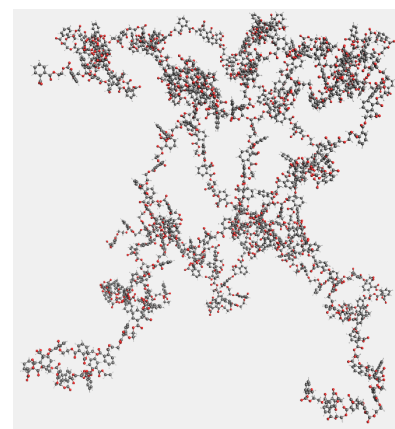
Для МД моделювання механічних властивостей чистого ПЕТ використано програмного забезпечення AMSjob [4]. На першому етапі було створено початкову аморфну атомістичну модель поліетилентерефталату за такою послідовністю: мономер $-\text{[C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{]}-$ (рис. 1, а); ланцюг з 50 мономерів (рис. 1, б); 5 ланцюгів по 50 мономерів (рис. 1, в).



а



б



в

Рисунок 1 – Етапи побудови початкової атомістичної моделі ПЕТ: а – мономер $-\text{[C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{]}-$; б – ланцюг з 50-ти мономерів; в – початкова молекулярна структура з 5-ти ланцюгів з коміркою розміром $100 \times 100 \times 100 \text{ \AA}^3$

Потім до початкової молекулярної моделі ПЕТ було під'єднано силове поле ReaxFF [3] і проведено її геометричну оптимізацію та стискання за температури 300 К під ізохорно-ізотермічним ансамблем NVT з використанням термостата Berendsen з метою отримання наперед заданої щільності 1.37 г/см³. Стискання молекулярної моделі ПЕТ виконувалося за періодичних граничних умов з кроком інтегрування за часом 0.25 фс з постійною демпфування 100 фс у продовж 550 пс. В результаті отримано комірку молекулярної моделі ПЕТ розміром 38.75×38.75×38.75 Å³.

Врівноваження також здійснювалося за температури 300 К й тиску 0.1 МПа, але під ізобарно-ізотермічним ансамблем NPT з використанням баростата і термостата Berendsen з постійними демпфування 100 фс і 1500 фс, відповідно, за періодичних граничних умов з кроком інтегрування за часом 0.25 фс у продовж 2 нс. В результаті отримано комірку молекулярної моделі ПЕТ розміром 39.46×39.21×37.84 Å³ щільністю 1.364 г/см³. Врівноважену молекулярну модель ПЕТ наведено на рис. 2.

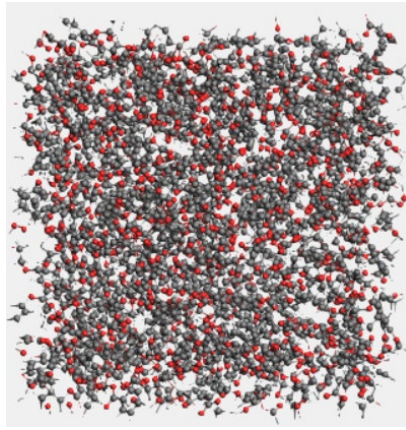


Рисунок 2 – Врівноважена комірка молекулярної моделі ПЕТ розміром 39.46×39.21×37.84 Å³ щільністю 1.364 г/см³

Продуктивне МД моделювання [5] з метою визначення механічних властивостей ПЕТ виконувалося під ансамблем NPT з використанням баростата і термостата Berendsen за допомогою одновісного розтягу комірки за трьома напрямками за швидкості деформування 4·10⁻⁸ с⁻¹ при температурі 300 К й тиску 0.1 МПа з кроком інтегрування за часом 0.25 фс з постійними демпфування 100 фс і 1500 фс у продовж 500 пс для кожного напрямку.

Обробка результатів МД моделювання у вигляді кривих напруження-деформація і поперечної деформації від поздовжньої деформації проводилась за методикою [4, 6] з використанням інструментів AMSjob [4] для побудови лінійної регресії на інтервалі деформації $\varepsilon = 0-0.04$.

Результати обробки даних МД моделювання одновісного розтягу комірки в напрямку *yy* наведено на рис. 3. При цьому модуль пружності визначається як тангенс кута нахилу лінійної регресії напруження-деформація, тобто $E_y = 2210$ МПа (див. рис. 3, *a*), а коефіцієнт Пуассона, оскільки молекулярна система ПЕТ є аморфною – як середнє значення двох тангенсів кута нахилу лінійних залежностей поперечної деформації по *xx* і *zz* від поздовжньої деформації *yy*, тобто $\nu_{xz} = (0.49+0.245)/2 = 0.368$ (див. рис. 3, *б*). Для двох інших напрямків розтягу відповідні величини E_x , E_z , ν_{yz} і ν_{xy} визначались аналогічно.

Остаточні ефективні значення механічних властивостей ПЕТ визначались за формулами:

$$E = (E_y + E_y + E_y)/3 = (2720+2210+1600)/3 = 2177 \text{ МПа,}$$

$$\nu = (\nu_{xz} + \nu_{xz} + \nu_{xz})/3 = (0.277+0.368+0.351)/3 = 0.332.$$

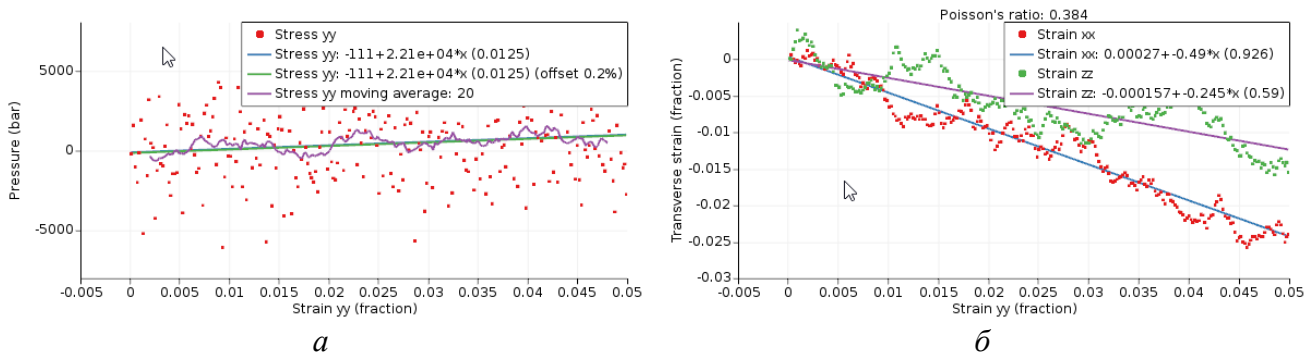


Рисунок 3 – Графіки залежностей тиску (а) і поперечної деформації (б) від поздовжньої деформації

В табл. 1 наведено порівняння результатів МД моделювання механічних властивостей аморфного ПЕТ з літературними даними.

Таблиця 1 – Порівняння результатів МД моделювання механічних властивостей аморфного ПЕТ з літературними даними

Властивість	Щільність, кг/м ³	Модуль пружності, МПа	Коефіцієнт Пуассона
Поточні дані	1.364	2177	0.332
Дані [7]	1.3–1.4	2000–2700	0.37–0.44 (орієнтовно)

Висновки. Одержані дані МД моделювання механічних властивостей аморфного ПЕТ або збігаються з літературними даними, або наближені до них. Подальші дослідження планується продовжити в напрямку МД моделювання температурних залежностей фізико-механічних властивостей полімерів та нанокompозитів на їхній основі.

Перелік посилань

- Ji Li-na. Study on Preparation Process and Properties of Polyethylene Terephthalate (PET) // Applied Mechanics and Materials. 2013. Vol. 312. P. 406–410. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.312.406>
- Одержання та властивості нанокompозитів на основі термопластичних полімерів, наповнених вуглецевими нанотрубками (огляд) / Н. А. Гаврилюк, Г. П. Приходько, М. Т. Картель // Поверхня. 2014. Вып. 6. С. 206–240. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Pov_2014_6_21
- The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions / T. P. Senftle, S. Hong, M. M. Islam, S. B. Kylasa, Y. Zheng, Y. K. Shin, C. Junkermeier, R. Engel-Herbert, M. J. Janik, H. M. Aktulga, T. Verstraelen, A. Grama, A. C. T. van Duin // Computational Materials. 2016. Vol. 2, Issue 1. Article ID: 15011. doi: <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.11>
- Amsterdam Modeling Suite : ReaxFF. URL: <https://www.scm.com/amsterdam-modeling-suite/reaxff/> (дата звернення: 11.09.25)
- Чолак, І. В., Карвацький, А. Я. Прогнозування фізичних властивостей нанокompозитів на основі поліетилену методами молекулярної динаміки. Технічні науки та технології. 2024. № 3(37), С. 89–100. [https://doi.org/10.25140/2411-5363-2024-3\(37\)-89-100](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2024-3(37)-89-100)
- Comparing the mechanical response of di-, tri-, and tetra-functional resin epoxies with reactive molecular dynamics / M. S. Radue, B. D. Jensen, S. Gowtham, D. R. Klimek-McDonald, J. A. King and G. M. Odegard // Inc. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2018. Vol. 56. P. 255–264. <https://doi.org/10.1002/polb.24539>
- Polyethylene terephthalate Key Properties. URL: <https://www.phoenixtechnologies.net/media/371/PET%20Properties%202008.pdf> (дата звернення: 15.09.25)