

УДК 678.07:004.94-026.5(048.83)
DOI [https://doi.org/10.15589/znp2024.2\(495\).3](https://doi.org/10.15589/znp2024.2(495).3)

DETERMINATION OF THERMAL CONDUCTIVITY OF COMPOSITE MATERIALS WITH POLYETHYLENE MATRIX BY MOLECULAR DYNAMICS METHODS

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ З ПОЛІЕТИЛЕНОВОЮ МАТРИЦЕЮ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

Iryna V. Omelchuk
irena_om@ukr.net
ORCID: 0000-0003-4543-4761
Anton Ya. Karvatskii
anton@rst.kpi.ua
ORCID: 0000-0003-2421-4700

I. В. Омельчук,
аспірантка
А. Я. Карвацький,
д-р техн. наук, професор

National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ

Abstract. The creation of new composite materials by classical methods is a difficult task, which is associated with significant costs of material and time resources. Therefore, there is a need to apply alternative approaches, including molecular dynamics (MD) methods. MD simulation is a powerful tool for theoretical research of the physical properties of polymer composites at the stage of their development without creating experimental samples.

Purpose. Determination of the effective thermal conductivity of polymer composites consisted from polyethylene (PE) matrix and carbon nanotubes (CNT) or graphene (graphene (GR)) reinforcement using MD modeling.

Method. The study utilizes the Green-Kubo method with an equilibrium MD approach, wherein the second-rank tensor of the thermal conductivity of the molecular system is determined by the fluctuation-dissipation theorem. This theorem combines the ensemble average of the autocorrelation of heat flow with thermal conductivity properties.

Results. Using LAMMPS, MD simulations were conducted to model the effective thermal conductivity (λ_{eff}) of PE-pure molecular systems and PE-CNT, PE-GR nanocomposites with varying filler volume fractions (α) over the temperature range of (275–350) K. The reliability of the MD results was confirmed through verification by comparing the current thermal conductivity data of PE-pure with experimental values. It was demonstrated that the difference between experiment and MD simulation data is: at 275 K – $\delta_{\lambda} = 4.9\%$, and at 350 K – $\delta_{\lambda} = 0.8\%$, with the dependence $\lambda_{\text{eff}}(T)$ exhibiting a decreasing trend as temperature increases, consistent with the experimental observations. Additionally, a comparison was made between the MD simulation data of the effective thermal conductivity of PE-CNT and PE-GR with corresponding values calculated using theoretical relationships for polymer composites. It was found that the theoretical relationships underestimate the effective thermal conductivity by (7–27)% compared to MD simulations.

Scientific novelty. The functional dependences of the effective thermal conductivity of PE-pure, PE-CNT and PE-GR on temperature within the range (275–325) K and varying filler volume fraction were obtained, along with dependences $\lambda_{\text{eff}}(\alpha)$ at the temperature of 293 K for PE-CNT and PE-GR.

Practical importance. The obtained data on the effective thermal conductivity of PE-CNT and PE-GR nanocomposites are essential to solving the problems of thermal state and unbounded thermoelasticity under the operational conditions of products made from nanocomposite materials in a continuum approximation.

Key words: nanocomposite; polyethylene; carbon nanotubes; graphene; thermal conductivity; thermoelastic state.

Анотація. Відомо, що створення нових композиційних матеріалів класичними методами є складною задачею, що пов'язана зі значними витратами матеріальних і часових ресурсів. Тому виникає потреба у застосуванні альтернативних підходів, до яких належать методи молекулярної динаміки (МД), що є потужним інструментом для теоретичного дослідження фізичних властивостей полімерних композиційних матеріалів ще на етапі їх розробки, тобто без створення експериментальних зразків.

Мета. Визначення ефективної теплопровідності полімерних композиційних матеріалів з поліетиленовою (polyethylene (PE)) матрицею і армуючими наповнювачами із вуглецевих нанотрубок (carbon nanotubes (CNT)) і графену (graphene (GR)) з використанням МД моделювання.

Методика. У роботі використано метод Green-Kubo з рівноважним підходом МД, за яким тензор другого рангу теплопровідності молекулярної системи визначається за флуктуаційно-дисипаційною теоремою, в якій поєднується середнє значення за ансамблем автокореляції теплового потоку з теплопровідністю.

Результати. З використанням LAMMPS здійснено МД моделювання ефективної теплопровідності (λ_{eff}) молекулярних систем PE-pure і нанокомпозитів PE-CNT, PE-GR за різної об'ємної частки наповнювача (α) на інтервалі температур (275–350) К. Достовірність отриманих результатів МД підтверджено верифікацією через порівняння поточних даних теплопровідності PE-pure з експериментом. Показано, що різниця між експериментом і даними МД моделювання становить: за температури 275 К – $\delta_\lambda = 4,9\%$, а за 350 К – $\delta_\lambda = 0,8\%$ і залежність $\lambda_{\text{eff}}(T)$ має спадаючий характер з ростом температури як і в експерименті. Також виконано порівняння даних МД моделювання ефективної теплопровідності PE-CNT і PE-GR з відповідними даними розрахованими за теоретичними залежностями для полімерних композиційних матеріалів. Встановлено, що теоретичні залежності дають занижені на (7–27) % значення ефективної теплопровідності порівняно з МД моделюванням.

Наукова новизна. Отримано функціональні залежності ефективної теплопровідності PE-pure, PE-CNT і PE-GR від температури на інтервалі (275–325) К та різної об'ємної частки наповнювачів та залежності $\lambda_{\text{eff}}(\alpha)$ за температури 293 К для PE-CNT і PE-GR.

Практична значимість. Отримані дані з ефективної теплопровідності нанокомпозитів PE-CNT і PE-GR потрібні для розв'язання задач теплового стану та незв'язаної термопружності в умовах експлуатації виробів з нанокомпозиційних матеріалів в континуальному наближенні.

Ключові слова: нанокомпозит; поліетилен; вуглецеві нанотрубки; графен; теплопровідність; термопружний стан.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Наразі, з розробкою нових полімерних композиційних матеріалів виникає потреба у визначенні їхніх фізичних властивостей і, зокрема теплопровідності. Відомо, що створення нових композиційних матеріалів класичними методами є складною задачею, що пов'язана зі значними витратами матеріальних і часових ресурсів. Тому виникає потреба у застосуванні альтернативних підходів дослідження фізичних властивостей вказаних матеріалів. Саме до таких підходів і належать методи молекулярної динаміки (МД), які є потужним інструментом для теоретичного дослідження теплопровідності, дають змогу визначати фізичні властивості полімерних композиційних матеріалів ще на етапі їх розробки, тобто без створення експериментальних зразків [1, 2].

АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПУБЛІКАЦІЙ

У статті [1] представлено результати дослідження теплопровідності (λ) нанокомпозиту, що включає матрицю з натурального каучуку (natural rubber (NR)) армовану листом графену. Для визначення λ нанокомпозиту NR-GR використано метод моделювання нерівноважної МД, заснований на законі Fourier. Показано, що додавання листів GR збільшило величину λ матриці з NR на 59%. Це пов'язано з тим, що наявність GR у матриці NR підвищує впорядкованість її структури, призводить до збільшення середнього вільного діапазону дифузії фононів та ослаблення їх розсіювання, і тим самим підвищує λ усієї системи NR-GR.

У статті [2] наведено результати досліджень λ поперечно-зшитих функціоналізованих CNT за фізичної

адсорбції PE ланцюгів в системі CNT-PE, що проведено на базі методу Muller-Plathe за допомогою МД моделювання. У дослідженні використовуються ковалентно приєднані функціональні групи з двома типами шаблонів розподілу: зіставлені та загорнуті конфігурації. Встановлено, що CNT-PE має значно меншу теплопровідність порівняно з CNT і показано, що λ функціоналізованих CNT зменшується через фізичну сорбцію ланцюгів PE зі збільшенням масового відсотка фізично сорбованого PE в CNT-PE.

У працях [3–7] для МД моделювання теплопровідності матеріалів використано рівноважний метод Гріна-Кубо (Green-Kubo (G-K)) та його модифікації.

У статті [3] зазначено, що рівноважний метод G-K на основі МД моделювання є підходом, який широко використовується. Він пов'язує теплопровідність із автокореляційною функцією теплового потоку через теорему дисипації-флуктуації та має такі переваги: слабка залежність від розміру системи та повна ангармонічність. Вказаний метод може бути застосований як до кристалічних, так і до неупорядкованих систем із довільними температурами. Наведено результати МД моделювання рідкого Ar і Si та аморфного Si на базі G-K методу за першими принципами. Показано, що розраховані значення теплопровідності добре узгоджуються з попередніми теоретичними та експериментальними результатами.

У праці [4] представлено формулювання перших принципів методу G-K, який дає можливість точно оцінити фонону теплопровідність твердих напівпровідників та ізоляторів у рівноважному *ab initio* МД моделюванні. Запропоновано унікальне *ab initio* визначення теплового потоку. Показано, що точна

збіжність розв'язку досягається за помірних обчислювальних ресурсів за допомогою надійної, асимптотично точної схеми екстраполяції. Продемонстровано можливості запропонованої методики на прикладі теплопровідності матеріалів із надзвичайно високою та низькою теплопровідністю, а саме Si (алмазна структура) та ZrO_2 з тетрагональною структурою.

Стаття [5] присвячена порівнянню результатів застосування методу G-K з методом гомогенної нерівноважної молекулярної динаміки (homogeneous non-equilibrium molecular dynamics (HNEMD)). На прикладі Si показано, що обидва методи добре працюють і дають значення λ у межах прийнятної невизначеності, але у випадку обчислення вакансій метод HNEMD має невелику перевагу над методом G-K за вимогами до обчислювальних ресурсів.

У статті [6] показано, що основним джерелом помилок методу G-K є те, що функція автокореляції потребує тривалого часу усереднення для зменшення залишкового шуму. Розроблено метод кількісної оцінки невизначеності транспортних властивостей, обчислених за допомогою формулювання G-K, який заснований на визнанні того, що інтегрований шум є випадковим блуканням. Показано, що можна вибрати такі умови інтегрування, щоб подолати систематичну помилку відсікання та мінімізувати невизначеність для заданого розподілу обчислювальних ресурсів.

У праці [7] розроблено новий метод для прямого розрахунку модальних внесків у теплопровідність – (G-K modal analysis (GKMA)), який можна застосовувати до будь-якого матеріалу/групи атомів, де атоми вібрують внаслідок певного термодинамічного стану навколо стабільних положень рівноваги, що включає нестехіометричні сполуки, випадкові сплави, аморфні матеріали та навіть жорсткі молекули. Показано, що прогнозована залежність λ від температури для аморфного кремнію, отримана з використанням GKMA, найкраще узгоджується з експериментами на сьогоднішній день.

ВІДОКРЕМЛЕННЯ НЕВИРІШЕНИХ РАНІШЕ ЧАСТИН ЗАГАЛЬНОЇ ПРОБЛЕМИ

З проведеного літературного огляду видно, що наразі недостатньо досліджено вплив типу й об'ємної частки нефункціалізованих нанопоповнювачів з довільним розміщенням у матриці на ефективну теплопровідність полімерних композиційних матеріалів.

МЕТА ДОСЛІДЖЕННЯ

Метою дослідження є визначення ефективної теплопровідності полімерних композиційних матеріалів з поліетиленовою (polyethylene (PE)) матрицею і армуючими наповнювачами із вуглецевих нанотрубок (carbon nanotubes (CNT)) і графену (graphene (GR)) з використанням МД моделювання на базі методу Green-Kubo.

МЕТОДИ, ОБ'ЄКТ ТА ПРЕДМЕТ ДОСЛІДЖЕННЯ

У роботі використано метод Green-Kubo з рівноважним підходом МД, за яким тензор другого рангу теплопровідності молекулярної системи визначається за флуктуаційно-дисипаційною теоремою, в якій поєднується середнє значення за ансамблем автокореляції теплового потоку з теплопровідністю. Об'єктом дослідження є теплопровідність полімерних нанокомпозиційних матеріалів з поліетиленовою матрицею. Предмет дослідження – залежності теплопровідності полімерних нанокомпозиційних матеріалів від температури та об'ємної частки наповнювачів.

ОСНОВНИЙ МАТЕРІАЛ

Методологія. Метод G-K є рівноважним підходом МД, за яким тензор другого рангу теплопровідності ґратки $\hat{\lambda}$ визначається за флуктуаційно-дисипаційною теоремою (1), в якій поєднується середнє значення за ансамблем автокореляції теплового потоку з теплопровідністю [3, 5]

$$\hat{\lambda} = \frac{1}{k_B T^2 V} \int_0^\infty \langle \mathbf{J}(t) \otimes \mathbf{J}(0) \rangle dt, \quad (1)$$

де k_B – стала Больцмана; t – час; V і T – об'єм і температура системи; $\mathbf{J}$ – вектор теплового потоку; $\langle \rangle$ – оператор середнього значення величини; $\otimes$ – оператор тензорного множення; $\wedge$ – означає тензор другого рангу.

У разі переважно ізотропної неупорядкованої системи для визначення ефективної теплопровідності враховуються лише діагональні члени $\hat{\lambda}$ [3], тобто

$$\lambda_{\text{eff}} = \frac{1}{3} \text{tr}(\hat{\lambda}), \quad (2)$$

де $\text{tr}()$ – оператор сліду тензора.

У поточній роботі PE і нанокомпозити PE-CNT, PE-GR з довільним розміщенням наповнювачів розглядаються як умовно ортотропні матеріали і тому для визначення λ_{eff} можна скористатися формулою (2).

Потенціал взаємодії. Для здійснення моделювання теплопровідності на основі методів молекулярної динаміки (МД) використано модель об'єднаного атома (united atom (UA)), яка полягає в об'єднанні атомів водню з пов'язаними з ними атомами інших хімічних елементів та їх відображенні в моделі як одна частинка з відповідним потенціалом взаємодії [8–10]. Будова силового поля Dreiding заснована загальних силових константах і геометричних параметрах, які не залежать від конкретних комбінацій атомів, залучених до зв'язку, кута або кручення [8–10], і дає можливість його застосування для опису взаємодії за участю атомів водню.

Повна потенційна енергія силового поля Dreiding [8–10] включає такі складові

$$E_{\text{total}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{dihedral}} + E_{\text{vdW}}, \quad (3)$$

де E_{bond} , E_{angle} , E_{dihedral} , E_{vdW} – потенційна енергія, що пов'язана з хімічним зв'язком, валентним кутом, двограним кутом і силами взаємодії van der Waals, відповідно.

Функціональна форма перших трьох членів (3) має вигляд:

$$\begin{aligned} E_{\text{bond}} &= K_b (r - r_0)^2, K_b = \frac{1}{2} k_b; \\ E_{\text{angle}} &= K_\theta (\theta - \theta_0)^2, K_\theta = \frac{1}{2} k_\theta; \\ E_{\text{dihedral}} &= \sum_{i=0}^4 K_i (\cos \phi)^i, \end{aligned} \quad (4)$$

де k_b , k_θ і K_i , $i = \overline{0,4}$ – константи жорсткості валентного зв'язку, згинання валентного кута та кручення двогранного кута, відповідно; r , r_0 – поточна і рівноважна довжина валентного зв'язку, відповідно; θ , θ_0 , – поточне і рівноважне значення кута зв'язку, відповідно; ϕ – двограний кут.

Енергія незв'язаної взаємодії van der Waals описується потенціалом Lennard-Jones (LJ)

$$E_{\text{vdW}} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad r \leq r_{\text{cut}}, \quad (5)$$

де ϵ – глибина потенційної ями LJ; σ – відстань, на якій енергія взаємодії стає рівною нулю (діаметр LJ); r – відстань між двома частинками; r_{cut} – гранична відстань взаємодії сили van der Waals, більше якої ця взаємодія не враховується.

Функціональна форма силового поля Dreiding та значення його параметрів, що використано в поточній роботі, наведено у табл. 1. Рівняння (3)–(5) та значення коефіцієнтів (табл. 1) наведено у формі, що використовується в LAMMPS.

Початкові молекулярні системи та їх врівноваження. Для створення початкових молекулярних систем зразків чистого PE-pure і нанокомпозитів PE-CNT та PE-GR використано програмне забезпечення Polymer Builder CHARMM-GUI [11] і Packmol [12]. Початкові конфігурації молекулярних систем кубічних зразків нанокомпозитів PE-CNT і PE-GR в наближенні моделі UA наведено на рис. 1.

Для врівноваження створених початкових конфігурацій молекулярних систем PE-pure, PE-CNT і PE-GR використано вільно відкритий програмний код LAMMPS, призначений для МД моделювання. Процес врівноваження початкових конфігурацій молекулярних систем включав декілька етапів за періодичних граничних умов [9, 13]. На першому етапі початкові конфігурації піддавались мінімізації енергії з використанням методу спряженого градієнта. Далі за температури 500 К задавались початкові швидкості атомам, а потім здійснювалося врівноваження в ансамблі NVE за сталого об'єму і енергії разом з термостатом Langevin за температури 500 К впродовж 200 пс з кроком інтегрування за часом 1 фс. Затим, для збільшення початкової щільності молекулярних систем (від $\rho=0,001$ г/см³ до (0,6–0,7) г/см³)

Таблиця 1. Функціональна форма силового поля та параметри потенціалу Dreiding [8, 9] для МД моделювання нанокомпозиційних матеріалів з поліетиленовою матрицею

Тип взаємодії	Форма	Параметри (система одиниць real)
Довжина зв'язку	$E_{\text{bond}} = K_b (r - r_0)^2$	CH ₂ –CH ₂ $K_b=350$ kcal/mol, $r_0=1,53$ Å C–C $K_b=469$ kcal/mol, $r_0=1,4$ Å
Кут зв'язку	$E_{\text{angle}} = K_\theta (\theta - \theta_0)^2$	CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ $K_b=60$ kcal/mol/rad ² , $\theta_0=109,5^\circ$ C–C–C $K_b=63$ kcal/mol/rad ² , $\theta_0=120^\circ$
Двогранный кут	$E_{\text{dihedral}} = \sum_{i=1,n} K_i \cos^{i-1}(\phi), n=5$	CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ $K_1=1,736$; $K_2=-4,49$; $K_3=0,776$; $K_4=6,99$; $K_5=0,0$ kcal/mol C–C–C–C $K_1=0,0$; $K_2=7,25$; $K_3=0,0$; $K_4=0,0$; $K_5=0,0$ kcal/mol
Незв'язана взаємодія	$E_{\text{vdW}} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad r \leq r_{\text{cut}}$	CH ₂ $\epsilon=0,112$ kcal/mol, $\sigma=4,01$ Å C $\epsilon=0,066$ kcal/mol, $\sigma=3,4$ Å

виконувалось всебічне стискання кубічної комірки молекулярних систем за термостата Nose-Hoover (ізохорно-ізотермічного ансамблю – NVT) за температури 500 К впродовж 500 пс з кроком інтегрування 1 фс. Після цього здійснювався відпал за баростата Nose-Hoover (ізобарно-ізотермічного ансамблю – NPT) за температури 500 К і тиску 1 атм упродовж 500 пс з кроком інтегрування 0,5 фс. Потім структури охолоджувались під ансамблем NPT за тиску 1 атм до потрібних температур зі швидкістю (0,3–0,45) К/пс впродовж 500 пс з кроком інтегрування 0,5 фс. Затим молекулярні структури додатково врівноважувались під ансамблем NPT за певної температури й тиску 1 атм упродовж 500 пс з кроком інтегрування 0,5 фс.

У результаті за описаною процедурою було отримано врівноважені (термолізовані) молекулярні конфігурації PE-pure, PE-CNT і PE-GR за температур (275, 300, 325, 350) К. Врівноважені молекулярні конфігурації PE-CNT і PE-GR за температури 300 К наведено на рис. 2.

Моделювання теплопровідності. Для визначення теплопровідності методами МД використано модифікований скрипт LAMMPS (*in.heatflux.lmp*) [10], у якому реалізовано метод Green-Kubo [3, 10]. Моделювання теплопровідності за певної температури й тиску 1 атм здійснювалось під ансамблем NVE за періодичних граничних умов з кроком інтегрування 0,2 фс упродовж 200 пс для кожного варіанту

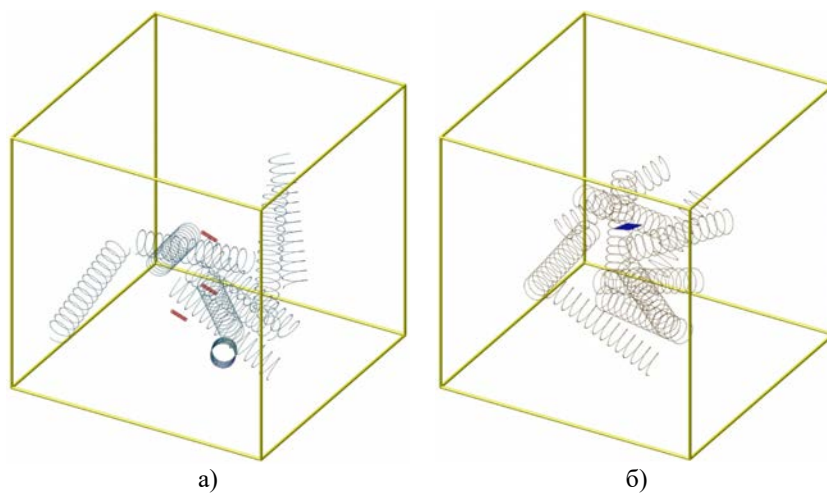


Рис. 1. Початкові конфігурації молекулярних систем зразків нанокомпозитів PE-CNT і PE-GR без функціоналізації CNT і GR та довільним розміщенням (PE – 10 ланцюгів по 1000 мономерів $[-CH_2-CH_2-]$ у вигляді спіралей)
а) – PE-CNT: 3 CNT armchair (6, 6) ($d=8,13$ Å, $L=49,24$ Å); б) – PE-GR: GR – $64,1 \times 64,1$ Å

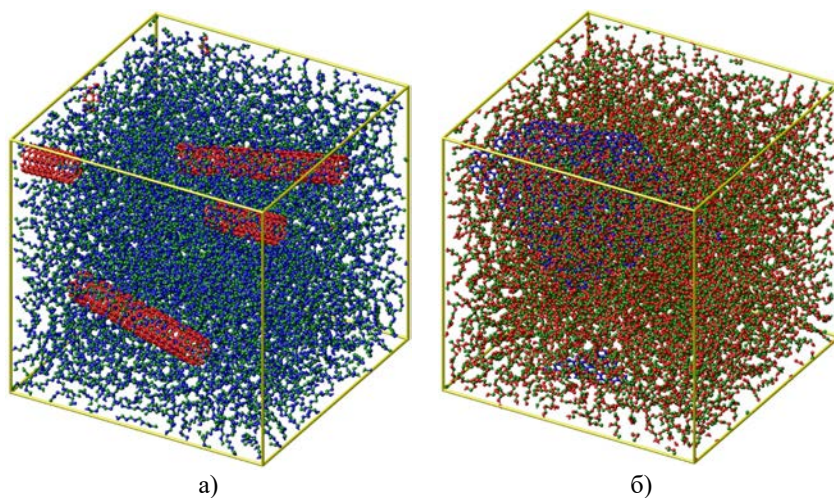


Рис. 2. Врівноважені молекулярні конфігурації PE-CNT і PE-GR за температури 300 К а) – PE-CNT, $\alpha=1,4$ %, $\rho=906$ кг/м³; б) – PE-GR, $\alpha=1,38$ %, $\rho=898$ кг/м³

розрахунків. МД моделювання теплопровідності проведено на сервері Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2690 0 @ 2.90GHz 16 Cores. Тривалість розрахунків одного варіанту з використанням 4 Cores становить (12–17) год CPU залежно від конфігурації молекулярної системи (PE-pure, PE-CNT, PE-GR).

Результати досліджень. Температурні залежності ефективної теплопровідності чистого PE-pure і нанокompозитів PE-CNT, PE-GR, отриманих за допомогою МД моделювання методом G-K, наведено на рис. 3.

Функціональні залежності λ_{eff} PE-pure, PE-CNT і PE-GR від температури на інтервалі (275–325) К (лінії тренду і коефіцієнти кореляції (рис. 3)) мають вигляд:

- PE-pure – $\lambda_{\text{eff}}(T) = -0,502 \cdot 10^{-3} T + 0,545$, $r = 0,906$;
- PE-CNT – $\alpha = 0,48\%$ –
 $\lambda_{\text{eff}}(T) = -0,481 \cdot 10^{-3} T + 0,594$, $r = 0,997$;
- PE-CNT – $\alpha = 1,4\%$ –
 $\lambda_{\text{eff}}(T) = -0,129 \cdot 10^{-2} T + 0,951$, $r = 0,964$;
- PE-GR – $\alpha = 1,38\%$ –
 $\lambda_{\text{eff}}(T) = -0,843 \cdot 10^{-3} T + 0,858$, $r = 0,864$.

Верифікація отриманих даних теплопровідності PE-pure шляхом порівняння поточних даних з експериментом показала, що різниця між експериментом

і даними МД моделювання становить: за температури 275 К – $\delta_{\lambda} = 4,9\%$, а за 350 К – $\delta_{\lambda} = 0,8\%$ і залежність $\lambda_{\text{eff}}(T)$ має спадаючий характер з ростом температури як і в експерименті. Це свідчить про достовірність отриманих результатів МД моделювання.

Теплопровідність PE-CNT і PE-GR зростає зі збільшенням об'ємної частки CNT і GR порівняно з PE-pure (рис. 3): PE-CNT – на 13,8 % при $\alpha = 0,48\%$ і на 43,7 % при $\alpha = 1,4\%$ за 293 К; PE-GR – на 13,6 % при $\alpha = 0,56\%$ і на 53,5 % при $\alpha = 1,38\%$ за 293 К. Це пов'язано з тим, що наявність CNT, або GR у матриці PE підвищує впорядкованість молекулярної структури, що призводить до збільшення середнього вільного пробігу фононів та зменшення інтенсивності їхнього розсіювання [1].

Температурні залежності нормальних складових ефективної теплопровідності поліетилену та композиційних матеріалів на його основі представлено на рис. 4.

З рис. 4 видно, що розбіжність між графіками $\lambda_{ii}(T)$, $i = 1, 2, 3$ зростає зі збільшенням об'ємної частки наповнювача α , який має значно більшу теплопровідність порівняно з PE.

Залежності ефективної теплопровідності полімерних нанокompозитів PE-CNT і PE-GR від об'ємної частки наповнювачів наведено на рис. 5. Для побудови

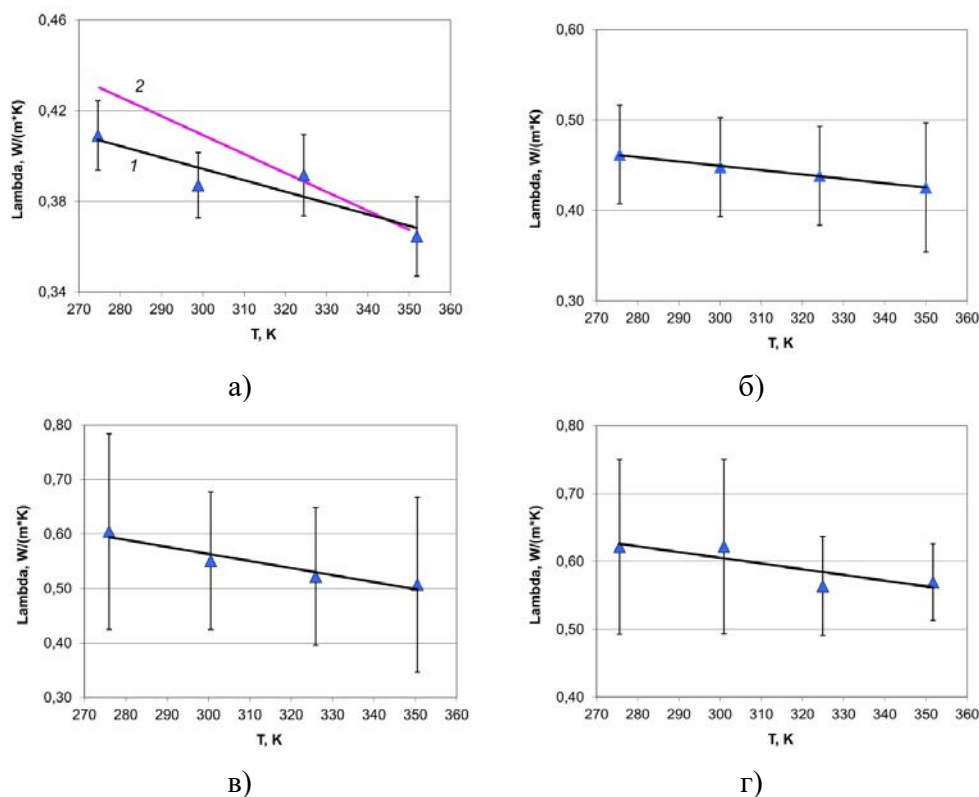


Рис. 3. Температурні залежності ефективної теплопровідності поліетилену та композиційних матеріалів на його основі зі значеннями стандартного відхилення
а) – PE-pure: 1) – МД моделювання, 2) – експеримент [14];
б) – PE-CNT (об'ємна частка CNT – $\alpha = 0,48\%$); в) – PE-CNT – $\alpha = 1,4\%$; г) – PE-GR – $\alpha = 1,38\%$

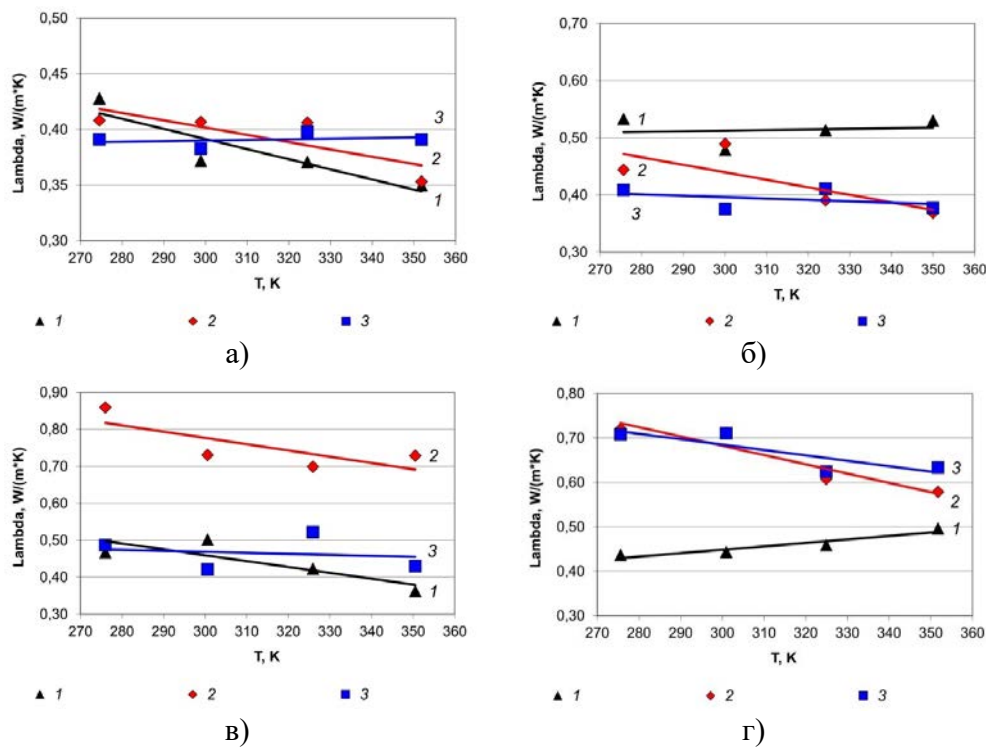


Рис. 4. Температурні залежності нормальних складових ефективної теплопровідності поліетилену та композиційних матеріалів на його основі
 а) – PE-pure; б) – PE-CNT (об’ємна частка CNT – $\alpha = 0,48\%$);
 в) – PE-CNT – $\alpha = 1,4\%$; г) – PE-GR – $\alpha = 1,38\%$; 1) – λ_{11} ; 2) – λ_{22} ; 3) – λ_{33}

графіка залежності $\lambda_{\text{eff}}(\alpha)$ PE-GR додаткового проведено моделювання теплопровідності за об’ємної частки GR $\alpha = 0,56\%$.

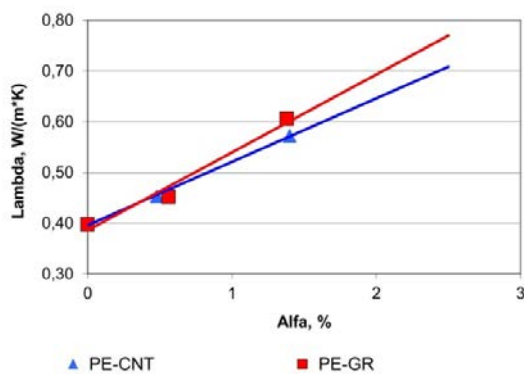


Рис. 5. Залежності ефективної теплопровідності полімерних наноккомпозитів PE-CNT і PE-GR від об’ємної частки наповнювачів за температури 293 K

Функціональні залежності ефективної теплопровідності полімерних наноккомпозитів PE-CNT і PE-GR від об’ємної частки наповнювачів за температури 293 K (лінії тренду і коефіцієнти кореляції (рис. 5)) мають вигляд:

- PE-CNT – $\lambda_{\text{eff}}(\alpha) = 0,125\alpha + 0,396$, $r = 0,999$;
- PE-GR – $\lambda_{\text{eff}}(\alpha) = 0,153\alpha + 0,386$, $r = 0,987$.

Отримані залежності $\lambda_{\text{eff}}(\alpha)$ потрібні для оперативного прогнозування ефективної теплопровідності полімерних композитів PE-CNT і PE-GR в межах зміни об’ємної частки наповнювачів до (2–2,5) %, що дає змогу під час розробки нових композиційних матеріалів не виконувати достатньо складні і тривалі числові експерименти на базі МД моделювання.

Оскільки теплопровідність графену є значно більшою за теплопровідність одношарової CNT ($\lambda_{\text{GR}} = 4840\text{--}5300$ Вт/(м·К) $>$ $\lambda_{\text{CNT}} = 3350$ Вт/(м·К)) [18], тому ефективна теплопровідність PE-GR дещо швидше зростає зі збільшенням об’ємної частки наповнювача порівняно з PE-CNT (рис. 5).

Для порівняння результатів МД моделювання теплопровідності наноккомпозитів з відповідними даними, отриманими за аналітичними (теоретичними) залежностями, використано три формули: логарифмічне рівняння Lichtenecker’s [15], рівняння Nielsen [16] і формула Maxwell-Aiken [14, 16]. Аналітичні залежності Voight і Reuss [17] не розглядаються, оскільки вони дають занадто завищені і занижені значення, відповідно.

Відомо, що теплопровідність двофазних систем з дисперсною високопровідною фазою, до яких і відносяться полімерні композиційні матеріали, описується рівнянням Lichtenecker’s [15], яке має вигляд

Таблиця 2. Порівняння результатів МД моделювання ефективної теплопровідності нанокompозитів PE-CNT і PE-GR з відповідними даними, отриманими за аналітичними залежностями за температури 293 К

Матеріал	λ_{eff} , Вт/(м·К) (поточні дані)	$\lambda_{\text{eff}}/\delta_\lambda$, Вт/(м·К) (рівняння Lichtenecker's [15])	$\lambda_{\text{eff}}/\delta_\lambda$, (м·К) (рівняння Nielsen [16])	$<\lambda_{\text{eff}}/\delta_\lambda$, Вт/(м·К) (формула Maxwell-Aiken [14, 16])
PE-CNT– $\alpha=0,48$ %	0,453	0,415/ 8,2	0,410/ 9,6	0,404/ 10,8
PE-CNT– $\alpha=1,4$ %	0,572	0,452/ 21,0	0,433/ 24,2	0,415/ 27,4
PE-GR– $\alpha=0,56$ %	0,452	0,422 / 6.6	–	–
PE-GR– $\alpha=1,38$ %	0,611	0,455/ 25,5	–	–

$$\lg \lambda_{\text{eff}} = (1 - \alpha) \lg \lambda_m + \alpha \lg \lambda_f, \quad (6)$$

де α – об'ємна частка наповнювача; λ_m – теплопровідність полімерної матриці; λ_f – теплопровідність наповнювача.

Рівняння Nielsen для визначення теплопровідності композиційних матеріалів, в якому враховується геометричні розміри частинок наповнювача, має вигляд [16]

$$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_m} = \frac{1 + AB\alpha}{1 - A\psi\alpha}, \quad (7)$$

де $A = f(L/d)$ – функція геометричних параметрів частинок наповнювача; L, d – довжина і діаметр частинок, відповідно; $\psi = 1 + \frac{1 - \alpha_{\text{max}}}{\alpha_{\text{max}}} \alpha$; α_{max} – максимальна об'ємна частка частинок наповнювача за їх найбільш щільному упакуванні.

Формула Maxwell-Aiken відноситься до найпростішої моделі ізольованих сферичних включень наповнювача, які рівномірно розподілені в матриці, і також використовується для опису теплопровідності композиційних матеріалів [14, 16]

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_m \frac{\lambda_f + 2\lambda_m - 2\alpha(\lambda_m - \lambda_f)}{\lambda_f + 2\lambda_m + \alpha(\lambda_m - \lambda_f)}. \quad (8)$$

Результати порівняння даних МД моделювання ефективної теплопровідності нанокompозитів з відповідними даними, отриманими за теоретичними залежностями (6)–(8) наведено в табл. 2. При цьому були використані такі значення параметрів (6)–(8): для PE-CNT – $\lambda_m = 0,4$ Вт/(м·К), $\lambda_f = 3350$ Вт/(м·К) [18], $\alpha = 0,48$; 1,4 %; для PE-GR – $\lambda_m = 0,4$ Вт/(м·К), $\lambda_f = (4840–5300)$ Вт/(м·К) [18], $\alpha = 0,56$; 1,38 %.

ОБГОВОРЕННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Порівняння даних МД моделювання ефективної теплопровідності PE-CNT і PE-GR з відповідними даними розрахованими за теоретичними залежностями для композиційних матеріалів (табл. 2) показало, що теоретичні залежності дають занижені на (7–27) % значення ефективної теплопровідності порівняно з МД моделюванням. При цьому розбіжність між значеннями теплопровідності зростає зі збільшенням

об'ємної частки CNT. Це також підтверджується даними роботи [16], в якій наведено порівняння експериментальних і теоретичних даних з ефективної теплопровідності полімерних композиційних матеріалів та показано, що теоретичні залежності дають занижені на (11–66) % значення порівняно з експериментом. Отже, достовірні дані з ефективної теплопровідності полімерних композиційних матеріалів можна отримати лише експериментальним шляхом, або МД моделюванням, яке є значно менш затратним порівняно з експериментом.

ВИСНОВКИ

Розроблено початкові конфігурації молекулярних систем кубічних зразків PE-pure і нанокompозитів PE-CNT, PE-GR з різною об'ємною часткою наповнювача з використанням програмних продуктів CHARMM-GUI і Packmol та виконано врівноваження вказаних молекулярних конфігурацій за температур (275, 300, 325, 350) К за допомогою програми LAMMPS.

З використанням LAMMPS здійснено МД моделювання на базі методу Green-Kubo теплопровідності молекулярних систем PE-pure і нанокompозитів PE-CNT, PE-GR за різної об'ємної частки наповнювача на інтервалі температур (275–350) К. Верифікація отриманих даних теплопровідності PE-pure шляхом порівняння поточних даних з експериментом показала, що різниця між експериментом і даними МД моделювання становить: за температури 275 К – $\delta_\lambda = 4,9$ %, а за 350 К – $\delta_\lambda = 0,8$ % і залежність $\lambda_{\text{eff}}(T)$ має спадаючий характер з ростом температури як і в експерименті. Це свідчить про достовірність отриманих результатів МД моделювання. Також виконано порівняння даних МД моделювання ефективної теплопровідності PE-CNT і PE-GR з відповідними даними розрахованими за теоретичними залежностями для композиційних матеріалів. Встановлено, що теоретичні залежності дають занижені на (7–27) % значення ефективної теплопровідності порівняно з МД моделюванням. При цьому розбіжність між значеннями теплопровідності зростає зі збільшенням об'ємної частки CNT. Це також підтверджується даними роботи [16], в якій наведено

порівняння експериментальних і теоретичних даних з ефективною теплопровідністю полімерних композиційних матеріалів і встановлено що, розбіжність між цими даними становить (11–66) %. Отже, достовірні дані з ефективною теплопровідністю полімерних композиційних матеріалів можна отримати лише експериментальним шляхом, або МД моделюванням, яке є значно менш затратним порівняно з експериментом.

Отримано функціональні залежності теплопровідності PE-pure, PE-CNT і PE-GR від температури на інтервалі (275–325) К та різної об'ємної частки наповнювачів та залежності $\lambda_{\text{eff}}(\alpha)$ за температури 293 К для PE-CNT і PE-GR.

Залежності $\lambda_{\text{eff}}(\alpha)$ потрібні для оперативного прогнозування ефективною теплопровідністю полімерних композитів PE-CNT і PE-GR в межах зміни об'ємної частки наповнювачів до (2–2,5) %, що дає змогу під час розробки нових композиційних матеріалів не виконувати достатньо складні і тривалі числові експерименти на базі МД моделювання.

Отримані дані з ефективною теплопровідністю нанокompозитів PE-CNT і PE-GR у подальшому планується використати для розв'язання задач теплового стану та незв'язаної термопружності в умовах експлуатації виробів з нанокompозитних матеріалів в континуальному наближенні.

REFERENCES

- [1] Wang, Z., Su, M., Duan, X., Yao, X., Han, X., Song, J., & Ma, L. (2022). Molecular Dynamics Simulation of the Thermomechanical and Tribological Properties of Graphene-Reinforced Natural Rubber Nanocomposites. *Polymers*, 14(23), ID: 5056. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14235056>.
- [2] Ajori, S., Haghighi, S., & Ansari, R. (2021). Molecular dynamics study on the effect of polymer physisorption on the thermal conductivity of cross-linked functionalized carbon nanotubes. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 236(7), pp. 3663–3671. DOI: <https://doi.org/10.1177/09544062211042405>.
- [3] Kang, J., & Wang, L.-W. (2017). First-principles Green-Kubo method for thermal conductivity calculations. *Physical Review B*, 96(2), ID: 020302(R). DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.96.020302>.
- [4] Carbogno, C., Ramprasad, R., & Scheffler, M. (2017). Ab Initio Green-Kubo Approach for the Thermal Conductivity of Solids. *Physical Review Letters*, 118(17), ID: 175901. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.118.175901>.
- [5] Dongre, B., Wang, T., & Madsen, G. K. H. (2017). Comparison of the Green-Kubo and homogeneous non-equilibrium molecular dynamics methods for calculating thermal conductivity. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 25(5), ID: 054001. DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-651x/aa6f57>.
- [6] Oliveira, L. d. S., & Greaney, P. A. (2017). Method to manage integration error in the Green-Kubo method. *Physical Review E*, 95(2), ID: 023308. DOI: <https://doi.org/10.1103/physreve.95.023308>.
- [7] Lv, W., & Henry, A. (2016). Direct calculation of modal contributions to thermal conductivity via Green-Kubo modal analysis. *New Journal of Physics*, 18(1), ID: 013028. DOI: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/18/1/013028>.
- [8] Mayo, S. L., Olafson, B. D., & Goddard, W. A. (1990). DREIDING: a generic force field for molecular simulations. *The Journal of Physical Chemistry*, 94(26), pp. 8897–8909. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100389a010>.
- [9] Hossain, D., Tschopp, M. A., Ward, D. K., Bouvard, J. L., Wang, P., & Horstemeyer, M. F. (2010). Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene. *Polymer*, 51(25), pp. 6071–6083. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.10.009>.
- [10] Thompson, A. P., Aktulga, H. M., Berger, R., Bolintineanu, D. S., Michael Brown, W., Crozier, P. S., in 't Veld, P. J., Kohlmeyer, A., Moore, S. G., Nguyen, T. D., Shan, R., Stevens, M., Tranchida, J., Trott, C., & Plimpton, S. J. (2021). LAMMPS - A flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications*, ID: 108171. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>.
- [11] Choi, Y. K., Park, S.-J., Park, S., Kim, S., Kern, N. R., Lee, J., & Im, W. (2021). CHARMM-GUI Polymer Builder for Modeling and Simulation of Synthetic Polymers. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 17(4), pp. 2431–2443. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c00169>.
- [12] Martínez, L., Andrade, R., Birgin, E. G., & Martínez, J. M. (2009). PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 30(13), pp. 2157–2164. DOI: <https://doi.org/10.1002/jcc.21224>.
- [13] Omelchuk I.V., Karvatskii A. Ya. (2024). Zastosuvannya molekuliarno-dinamichnoho modeliuвання dlia vyznachennia fizyko-khimichnykh vlastyvostei polimernykh ta kompozytnykh materialiv na yikhni osnovi [Application of Molecular Dynamics Modeling to Determine Physical and Chemical Properties of Polymer and Composite Materials]. *Visnyk VPI*, 172(1), pp. 128–137. DOI: <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2024-172-1-128-137>.
- [14] Lukashova V. V., Mikulonok I. O., Radchenko L. B. (2011). *Ekstruziia pinopolimeriv: monohrafiia* [Extrusion of foam polymers: monograph]. Kyiv: NTUU «KPI». 175 p.
- [15] Mamunia Ye.P., Levchenko V.V., Parashchenko I.M., Lebediev Ye.V. (2016). Teploprovodnist i elektroprovodnist polimer-metalovykh kompozytiv z 1D strukturoiu napovniuvacha, sformovanoiu v mahnitnomu poli [Thermal conductivity and electrical conductivity of polymer-metal composites with a 1D filler structure formed in a magnetic field]. *Polimernyi zhurnal*, 38(1), pp. 3–17. Retrieved from: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Polimer_2016_38_1_3.
- [16] Sirenko H.O., Sviderskyi V.P., Baziuk L.V. (2005). Teplofizychni vlastyvosti kompozytsiinykh materialiv na osnovi aromatychnoho poliimidu, napovnenykh hrafitamy [Thermophysical properties of composite materials based on aromatic polyimide filled with graphite]. *Polimernyi zhurnal*, 27(4), pp. 272–277. Retrieved from: <https://elar.khmn.edu.ua/handle/123456789/2846>.

- [17] V.V. Solovei, A.Ia. Karvatskyi, T.V. Lazarev, I.O. Mikulonok, I.V. Omelchuk (2021). Vyznachennia mekhanichnykh vlastyvostei 3D-drukovanykh polimernykh vyrobiv metodamy strukturnoi mekhaniky [Determination of mechanical properties of 3D-printed polymer products by methods of structural mechanics]. *Visnyk NTUU "KPI im. Ihorii Sikorskoho". Khimichna inzheneriia, ekolohiia ta resursozberezhennia*, 2(20), pp. 16–32. DOI: <https://doi.org/10.20535/2617-9741.2.2021.235853>.
- [18] Vasilevskiy O.M., Kompanets D.M. (2016) Analiz metodiv vymiriuvannia teploprovodnosti hrafenu [Analysis of methods for measuring the thermal conductivity of graphene]. *Visnyk Inzhenernoi akademii Ukrainy*, № 3, pp. 167–170. Retrieved from: <http://ir.lib.vntu.edu.ua/handle/123456789/14243>.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Wang, Z., Su, M., Duan, X., Yao, X., Han, X., Song, J., Ma, L. (2022). Molecular Dynamics Simulation of the Thermomechanical and Tribological Properties of Graphene-Reinforced Natural Rubber Nanocomposites. *Polymers*, 14(23), ID: 5056. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14235056>.
- [2] Ajori, S., Haghighi, S., Ansari, R. (2021). Molecular dynamics study on the effect of polymer physisorption on the thermal conductivity of cross-linked functionalized carbon nanotubes. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 236(7), pp. 3663–3671. DOI: <https://doi.org/10.1177/09544062211042405>.
- [3] Kang, J., Wang, L.-W. (2017). First-principles Green-Kubo method for thermal conductivity calculations. *Physical Review B*, 96(2), ID: 020302(R). DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.96.020302>.
- [4] Carbogno, C., Ramprasad, R., Scheffler, M. (2017). Ab Initio Green-Kubo Approach for the Thermal Conductivity of Solids. *Physical Review Letters*, 118(17), ID: 175901. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.118.175901>.
- [5] Dongre, B., Wang, T., Madsen, G. K. H. (2017). Comparison of the Green-Kubo and homogeneous non-equilibrium molecular dynamics methods for calculating thermal conductivity. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 25(5), ID: 054001. DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-651x/aa6f57>.
- [6] Oliveira, L. d. S., Greaney, P. A. (2017). Method to manage integration error in the Green-Kubo method. *Physical Review E*, 95(2), ID: 023308. DOI: <https://doi.org/10.1103/physreve.95.023308>.
- [7] Lv, W., Henry, A. (2016). Direct calculation of modal contributions to thermal conductivity via Green-Kubo modal analysis. *New Journal of Physics*, 18(1), ID: 013028. DOI: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/18/1/013028>.
- [8] Mayo, S. L., Olafson, B. D., Goddard, W. A. (1990). DREIDING: a generic force field for molecular simulations. *The Journal of Physical Chemistry*, 94(26), pp. 8897–8909. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100389a010>.
- [9] Hossain, D., Tschopp, M. A., Ward, D. K., Bouvard, J. L., Wang, P., Horstemeyer, M. F. (2010). Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene. *Polymer*, 51(25), pp. 6071–6083. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.10.009>.
- [10] Thompson, A. P., Aktulga, H. M., Berger, R., Bolintineanu, D. S., Michael Brown, W., Crozier, P. S., in 't Veld, P. J., Kohlmeyer, A., Moore, S. G., Nguyen, T. D., Shan, R., Stevens, M., Tranchida, J., Trott, C., Plimpton, S. J. (2021). LAMMPS - A flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications*, ID: 108171. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>.
- [11] Choi, Y. K., Park, S.-J., Park, S., Kim, S., Kern, N. R., Lee, J., Im, W. (2021). CHARMM-GUI Polymer Builder for Modeling and Simulation of Synthetic Polymers. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 17(4), pp. 2431–2443. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c00169>.
- [12] Martínez, L., Andrade, R., Birgin, E. G., Martínez, J. M. (2009). PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 30(13), pp. 2157–2164. DOI: <https://doi.org/10.1002/jcc.21224>.
- [13] Омельчук І. В., Карвацький А. Я. (2024). Застосування молекулярно-динамічного моделювання для визначення фізико-хімічних властивостей полімерних та композитних матеріалів на їхній основі. *Вісник ВПІ*, 172(1). С. 128–137. DOI: <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2024-172-1-128-137>.
- [14] Лукашова В. В., Мікульонюк І. О., Радченко Л. Б. (2011). *Екструзія пінополімерів : монографія*. Київ : НТУУ «КПІ». 175 с.
- [15] Мамуля Є.П., Левченко В.В., Паращенко І.М., Лебедев Є.В. (2016). Теплопровідність і електропровідність полімер-металевих композитів з 1D структурою наповнювача, сформованою в магнітному полі. *Полімерний журнал*, 38(1). С. 3–17. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Polimer_2016_38_1_3.
- [16] Сіренко Г.О., Свідерський В.П., Базюк Л.В. (2005). Теплофізичні властивості композиційних матеріалів на основі ароматичного полііміду, наповнених графітами. *Полімерний журнал*, 27(4). С. 272–277. URL: <https://clar.khmn.edu.ua/handle/123456789/2846>.
- [17] Соловей В.В., Карвацький А.Я., Лазарев Т.В., Мікульонюк І.О., Омельчук І.В. (2021). Визначення механічних властивостей 3D-друкованих полімерних виробів методами структурної механіки. *Вісник НТУУ "КПІ ім. Ігоря Сікорського". Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження*, 2(20). С. 16–32. DOI: <https://doi.org/10.20535/2617-9741.2.2021.235853>.
- [18] Васілевський О.М., Компанець Д.М. (2016) Аналіз методів вимірювання теплопровідності графену. *Вісник Інженерної академії України*. № 3. С. 167–170. URL: <http://ir.lib.vntu.edu.ua/handle/123456789/14243>.

© Омельчук І. В., Карвацький А. Я.

Дата надходження статті до редакції: 22.04.2024

Дата затвердження статті до друку: 07.04.2024