
**НАДЕЖНОСТЬ, ПРОЧНОСТЬ, ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ
МАШИН И КОНСТРУКЦИЙ**

УДК 621.892

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ
НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИТА
НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА**© 2023 г. С. Ли¹, Е. Б. Седакова^{2,*}¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия²Институт проблем машиноведения РАН (ИПМашРАН), Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: elenasedakova2006@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.10.2022 г.

После доработки 10.02.2023 г.

Принята к публикации 20.02.2023 г.

Применен метод молекулярно-динамического моделирования для создания моделей полиэфирэфиркетона и двух его нанокомпозитов, с наполнителями в виде наночастиц меди и с фуллереном. Приведены результаты сравнительных исследований деформационно-прочностных свойств этих материалов посредством моделирования одноосного растяжения при постоянной скорости деформации. Получено, что при наполнении полиэфирэфиркетона фуллереном значение упругости композита снижается приблизительно в 2 раза, а в случае наполнения этой же матрицы наночастицами меди ее величина повышается приблизительно на 30%. При этом средняя величина энергии межмолекулярных связей композита с наночастицами меди в 2.65 раза превышает энергию межмолекулярных связей композита с фуллереном.

Ключевые слова: нанонаполнитель, полиэфирэфиркетон, композит, медь, фуллерен, деформационно-прочностные свойства, износостойкость, метод молекулярной динамики, упругость, энергия межмолекулярных связей

DOI: 10.31857/S0235711923030100, **EDN:** PQKLXD

Одним из перспективных направлений развития машиностроения является создание и применение конструкционных материалов нового поколения с улучшенными физико-механическими свойствами [1, 2]. Результаты исследований последних лет показывают, что к таким материалам можно отнести полимерные композиты, свойства которых позволяют включить их в группу машиностроительных материалов.

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) один из промышленных пластиков, являющийся полукристаллическим термопластом. ПЭЭК обладает термостойкостью, химической стойкостью, радиационной стойкостью и сравнительно высокой прочностью, благодаря наличию в химической формуле жесткого бензольного кольца, гибкой эфирной связи и карбонильной группе, которая улучшает межмолекулярное взаимодействие в макромолекулярной цепи [3]. Кроме того, ПЭЭК имеет сравнительно высокие температуры плавления и стеклования — 343 и 143°C соответственно. Поэтому верхняя граница температурного диапазона его применения при длительном времени использования может достигать до 250°C [4]. Тем не менее, существует необходимость дальнейшего улучшения характеристик полимерных материалов для возможности их применения в узлах трения машин и механизмов, предназначенных для эксплуатации в экстремальных условиях, включая космические. Одним из распространенных методов повышения износостойкости, прочности, термостойкости и теплопроводности

полимеров, является введение в них различных наполнителей, в том числе и наноразмерных дисперсных. Существует ряд исследований [12–14], в которых показана эффективность применения фуллерена C_{60} , для повышения механических и триботехнических свойств композитов. Авторами феноменологически предлагаются гипотезы, объясняющие повышение износостойкости таких композитов, в связи с возможностью образования сферолитов, действующих по типу роликовых опор для снижения трения, а также с возможным формированием каналов отвода тепла из зоны трения. В [15, 16] исследуются свойства полимерных композитов с наноразмерной медью. Использование такого наполнителя может способствовать увеличению срока службы узлов трения в связи с эффектом положительного влияния атомов меди на повышение антифрикционных свойств с образованием пленок переноса. Однако, по нашему мнению, причины повышения износостойкости нанокомпозитов остаются до конца не изученными.

Целью настоящей статьи является проведение на молекулярном уровне сравнительных исследований влияния наноразмерных дисперсных наполнителей в виде частиц меди и фуллерена на механические свойства и износостойкость композитов на основе ПЭЭК.

Метод исследования и материалы. Метод молекулярно-динамического моделирования является эффективным методом для исследования механических и триботехнических свойств материалов на молекулярном и атомном уровнях. В [7] отмечается, что этот метод можно использовать в качестве дополнительного для обоснования результатов экспериментальных исследований. Для моделирования на атомарном уровне силового поля межмолекулярного взаимодействия материала с конденсированной фазой использовалось силовое поле COMPASSII, которое позволяет достаточно точно прогнозировать поведение широкого спектра молекул в полимерных материалах в случае внешнего воздействия. При этом полная потенциальная энергия модели E рассматривается состоящей из ряда слагаемых [8]

$$E = \sum E^{(b)} + \sum E^{(\Theta)} + \sum E^{(\Phi)} + \sum E^{(\gamma)} + E^{(bb')} + \sum E^{(b\Theta)} + \sum E^{(b\Phi)} + \sum E^{(b'\Phi)} + \sum E^{(\Theta\Theta')} + \sum E^{(\Theta\Phi)} + \sum E^{(\Theta\Theta'\Phi)} + \sum E^{(vdw)} + \sum E^{(elec)}, \quad (1)$$

где b и b' – длины двух соседних связей, соответственно; θ и θ' – смежные углы между связями; γ – угол отклонения от плоскости; Φ – двугранный угол кручения.

Слагаемые в (1) можно разделить на две категории, а именно, $\sum E^{(b)}$; $\sum E^{(\Theta)}$; $\sum E^{(\Phi)}$; $\sum E^{(\gamma)}$ – слагаемые, учитывающие вклад в величину полной потенциальной энергии каждой из составляющих; $\sum E^{(bb')}$; $\sum E^{(b\Theta)}$; $\sum E^{(b\Phi)}$; $\sum E^{(b'\Phi)}$; $\sum E^{(\Theta\Theta')}$; $\sum E^{(\Theta\Phi)}$; $\sum E^{(\Theta\Theta'\Phi)}$ – слагаемые, учитывающие вклад в величину E , вносимые потенциальными энергиями перекрестных связей между составляющими. Энергия сил Ван-дер-Ваальса, $E^{(vdw)}$, представляется суммой отталкивающих и притягивающих членов Леннарда-Джонса [9]. Потенциал электростатической силы $E^{(elec)}$ представляется суммой энергетических взаимодействий между атомами. Энергию межмолекулярного взаимодействия, с учетом потенциалов сил Ван-дер-Ваальса и электростатических сил, можно рассчитать по уравнению [8]

$$\sum \text{nonbond} = \sum \epsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (2)$$

где r_{ij} – расстояние между центрами частиц; ϵ_{ij} – глубина потенциальной ямы; r_{ij}^0 – расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равна нулю; ϵ_0 – элек-

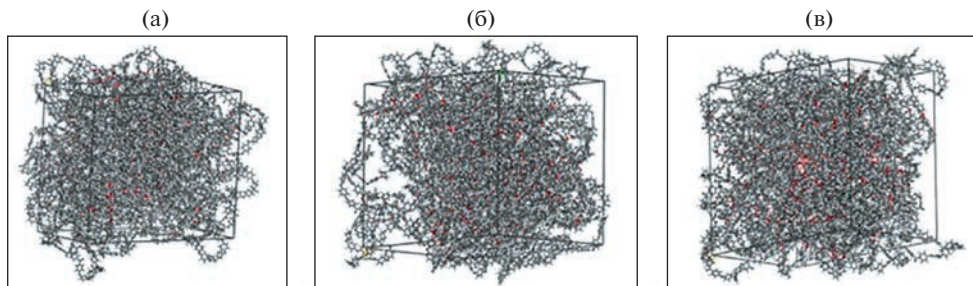


Рис. 1. Визуализация молекулярных моделей, полученных в результате стандартной трехэтапной оптимизации: (а) – ПЭЭК; (б) – ПЭЭК + C_{60} ; (в) – ПЭЭК + Cu.

трическая постоянная; q_i, q_j – заряды атомов, не кратные зарядам электронов, возникающие вследствие того, что атомы одних элементов стремятся притянуть к себе электронную пару ковалентной связи сильнее, чем атомы других элементов. Кроме того, при расчете несвязанного взаимодействия применялось ограничение радиуса взаимодействия до 1.55 нм.

Для исследований прочностных свойств полимерных материалов были построены молекулярные модели ПЭЭК, и его композитов с содержанием нанонаполнителей 5 об. % с помощью компьютерной программы MATERIALS STUDIO. В моделях атомы условно изображены шариками, а валентные связи – стержнями, соединяющими шарики.

В качестве нанонаполнителей в одном композите использовался фуллерен C_{60} , а в другом – наноразмерные частицы меди Cu шарообразной формы со средним диаметром 1 нм. На рис. 1 приведены единичные объемы (ячейки) молекулярных моделей ПЭЭК и его композитов кубической формы с линейным размером ребра 60.81 (Å). Представленные модели получены в результате стандартной трехэтапной оптимизации, характерной для метода молекулярно-динамического моделирования. На первом этапе проводилась оптимизация геометрии рассматриваемых объемов по заданному значению градиента функции с допустимым схождением энергии $1.0E-4$ ккал/моль и допустимым схождением силы 0.005 ккал/моль/Å [9]. Затем, для возможности релаксации структуры материалов при ансамбле NPT , где N – заданное количество атомов в рассматриваемой модели; P – заданное давление; T – заданная температура, моделировался пятицикловый отжиг с повышением температуры от 300 до 700 К в течение 800 пс. После, при этом же ансамбле, проводилась динамическая оптимизация модели в течение 1000 пс при 297 К.

При исследованиях деформационных процессов возникающие напряжения σ в ячейках принято изучать методом определения вириального напряжения, являющегося мерой механического напряжения в атомной шкале для однородных систем и определяемого, по производной от свободной энергии молекулярной системы относительно тензора деформации [10]. Для расчета напряженно-деформированного состояния полимерных композитов был применен метод минимизации постоянной деформации, при котором моделирование деформации проводилось за счет расширения размеров элементарной ячейки в направлении оси X . При этом грани элементарных ячеек были ориентированы перпендикулярно осям правосторонней системы координат. После каждого приращения деформации потенциальная энергия модели, заключенной в ячейку, минимизировалась для возможности релаксации межмолекулярных связей в объеме ячейки. Внешнее давление на гранях элементарной ячейки, перпен-

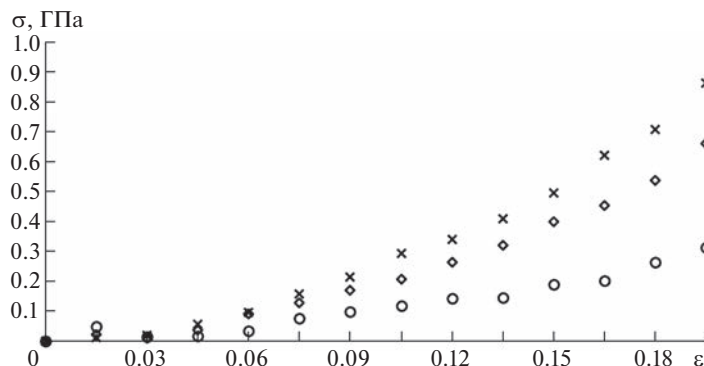


Рис. 2. Значения напряжений в зависимости от относительной деформации, полученные в результате моделирования пошагового приращения деформации одноосного растяжения для исследуемых материалов: × – ПЭЭК + Cu; ○ – ПЭЭК + C₆₀; ◇ – ПЭЭК.

дикулярных осям Y и Z , для контроля поперечных размеров ячейки поддерживалось на уровне значений атмосферного давления.

Результаты исследований. На рис. 2 для ПЭЭК и двух его композитов приведены значения величин напряжений в зависимости от относительной деформации ϵ , полученные в результате моделирования пошагового приращения деформации растяжения.

Величина упругости при одноосном растяжении определялась по данным (рис. 2), в результате усредненных расчетов $\Delta\sigma/\Delta\epsilon$ с шагом 0.015 по оси абсцисс для каждого из исследуемых материалов. Значения упругости (рис. 2) по результатам моделирования одноосного растяжения для исследуемых материалов различны. Для ПЭЭК величина упругости составила 3.39 ГПа, для ПЭЭК + C₆₀ ее значения 1.60 ГПа, а для ПЭЭК + Cu получено значение 4.43 ГПа.

На рис. 3 приведены величины энергий межмолекулярных связей, определенные в результате моделирования одноосного растяжения исследуемых композитов.

При увеличении деформации в рассматриваемых пределах (рис. 3) энергия межмолекулярных связей в композите ПЭЭК + C₆₀ остается практически неизменной, а в композите ПЭЭК + Cu несколько повышается. При этом среднее значение энергии межмолекулярных связей в композите с фуллереном составляет 623 ккал/моль, а в композите с наночастицами меди эта величина существенно выше и достигает значения 1650 ккал/моль.

Обсуждение полученных результатов. Введение наполнителей в ПЭЭК (рис. 2) может приводить, как к снижению, так и к повышению упругости по сравнению с чистым ПЭЭК, для которого в результате моделирования одноосного растяжения получено значение упругости, равное 3.39 ГПа. Это значение, в среднем, соответствует справочным данным модуля упругости ПЭЭК, приведенного в литературных источниках [11]. Сравнительный анализ значений упругости при одноосном растяжении исследуемых материалов показал, что ее величина у композита с фуллереном приблизительно в 2 раз ниже, чем у чистого ПЭЭК, а упругость при одноосном растяжении композита с наночастицами меди приблизительно на 30% выше, чем у ПЭЭК.

Среднее значение энергии межмолекулярных связей в композите с наночастицами меди приблизительно в 2.65 раза выше, чем в композите с фуллереном (рис. 3). По-видимому, введение наночастиц меди в ПЭЭК способствует повышению адгезионной прочности на границе ПЭЭК–наполнитель. Эти результаты хорошо коррелируют

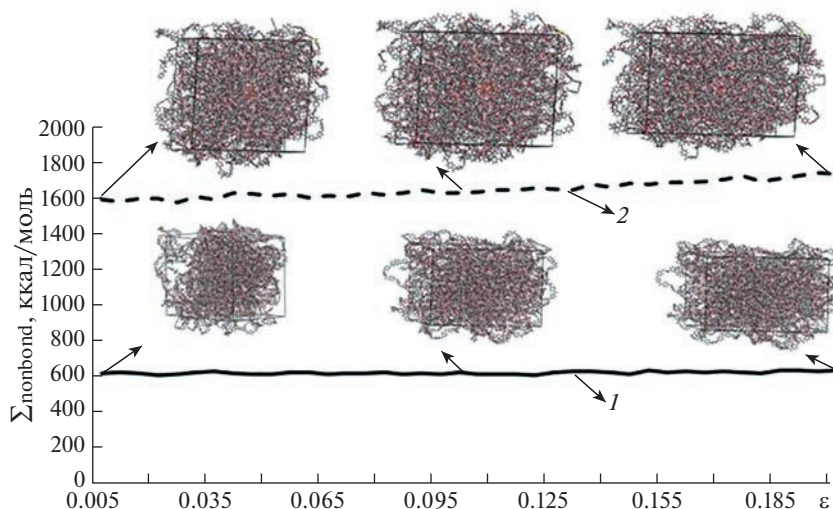


Рис. 3. Величины энергий межмолекулярных связей, определенные в результате моделирования одноосного растяжения исследуемых композитов и результаты визуализации построенных молекулярных моделей композитов на основе ПЭЭК, заключенных в элементарные кубические ячейки на разных этапах одноосного растяжения: 1 – ПЭЭК + C_{60} ; 2 – ПЭЭК + Cu.

с рассчитанными выше величинами упругости при одноосном растяжении рассматриваемых материалов. В [17] отмечается, что повышение механических свойств, в частности модуля упругости, композитов приводит к повышению их износостойкости. Ранее в [10, 11] на примере политетрафторэтилена и его композита Ф4К20 показано, что повышение энергии межмолекулярного взаимодействия в композите по сравнению с исходной матрицей препятствует его поверхностному разрушению и может быть одной из причин повышения износостойкости композита.

Выводы. 1. Получены численные значения упругости при одноосном растяжении нанокompозитов на основе ПЭЭК, причем ее значение для композита с наночастицами меди превосходит более чем в 3 раза значение, полученное для композита с фуллереном. **2.** Одной из причин изменения физико-механических свойств композитов по сравнению с исходной матрицей является изменение величины энергии межмолекулярных связей в присутствии наполнителей. **3.** Показано, что введение наночастиц меди в ПЭЭК приводит к существенному повышению энергии межмолекулярных связей, и, по-видимому, к увеличению износостойкости такого композита.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121112500318-1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кисель Ю.Е., Кравченко И.Н., Купреенко А.И. и др. Влияние прочности компонентов композиционных материалов на их физико-механические свойства // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2021. № 6. С. 43.
2. Лялякин В.П., Аулов В.Ф., Ишков А.В. и др. Свойства износостойких композиционных покрытий, полученных скоростным борированием // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2022. № 2. С. 47.
3. Atkinson J.R., Hay J.N., Jenkins M.J. Enthalpic Relaxation in Semi-crystalline PEEK // Polymer. 2002. V. 43 (3). P. 731.
4. Moby V., Dupagne L., Fouquet V. et al. Mechanical Properties of Fused Deposition Modeling of Polyetheretherketone (PEEK) and Interest for Dental Restorations: A Systematic Review// Materials. 2022. V. 15 (19). P. 6801.
5. Frankland S.J.V., Harik V.M., Odegard G.M et al. The stress strain behavior of polymer nanotube composites from molecular dynamics simulation // Compos. Sci. Technol. 2003. V. 63. P. 1655.
6. Sun H., Jin Z., Yang C. et al. COMPASS II: extended coverage for polymer and drug-like molecule databases // J. Mol. Model. 2016. V. 22 (2). P. 47.
7. Song J., Lei H., Zhao G. Improved mechanical and tribological properties of polytetrafluoroethylene reinforced by carbon nanotubes: A molecular dynamics study // Computational Materials Science. 2019. № 168. P. 131.
8. Arun K., Subramaniyan C.T. Sun. Continuum interpretation of virial stress in molecular simulations // Int. J. of Solids and Structures. 2008. V. 45 (14–15). P. 4340.
9. Najeef S., Zafar M.S., Khurshid Z., Siddiqui F. Applications of polyetheretherketone (PEEK) in oral implantology and prosthodontics // J. of Prosthodontic Research. 2016. V. 60 (1). P. 12.
10. Лу С., Седакова Е.Б. Применение метода молекулярно-динамического моделирования для анализа износостойкости композита в сравнении с исходной полимерной матрицей // Вопросы материаловедения. 2022. № 1 (109). С. 1.
11. Лу С., Седакова Е.Б. Молекулярное моделирование кинетики поверхностного разрушения полимерных композитов на примере Ф4К20 // Трение и износ. 2022. Т. 43. № 6. С. 612.
12. Гинзбург Б.М., Возняковский А.П., Евлашенко С.И., Тоцьников Д.Г. РФ Патент 2378297. Антифрикционный полимерный материал, 2010.
13. Savagatrup S., Makaram A.S., Burke D.J. et al. Mechanical properties of conjugated polymers and polymer fullerene composites as a function of molecular structure // Advanced Functional Materials. 2014. V. 24 (8). P. 1169.
14. Kim J.H., Noh J., Choi H. et al. Mechanical Properties of Polymer–Fullerene Bulk Heterojunction Films: Role of Nanomorphology of Composite Films // Chemistry of Materials. 2017. V. 29 (9). P. 3954.
15. Molefi J.A., Luyt A.S., Krupa I. Comparison of the influence of copper micro- and nano-particles on the mechanical properties of polyethylene/copper composites // J. of Materials Science. 2010. V. 45 (1). P. 82.
16. Harandi M.H., Alimoradi F., Rowshan G. et al. Morphological and mechanical properties of styrene butadiene rubber/nano copper nanocomposites // Results in physics. 2017. V. 7. P. 338.
17. Песецкий С.С., Богданович С.П., Мышкин Н.К. Триботехнические свойства нанокомпозитов, получаемых диспергированием наполнителей в расплавах полимеров // Трение и износ. 2007. Т. 28. № 5. С. 500.