

УДК 539.3

**КОНТИНУАЛЬНО-МОЛЕКУЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ
ОБЛАСТЕЙ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИМЕРА
В ЭЛАСТОМЕРНОМ НАНОКОМПОЗИТЕ**

© 2011 г.

А.Л. Свистков

Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь

svistkov@icmm.ru

Поступила в редакцию 15.06.2011

Предложен подход построения континуально-молекулярной модели полимерного материала. Он сочетает в себе удобство работы с континуальными представлениями, позволяющими численно анализировать сложные процессы на наноуровне среды с характерным временем, измеряемым минутами. Одновременно с этим в модель вошли молекулярные представления, позволяющие вычислить свойства континуума с учетом особенностей взаимодействия звеньев полимерных цепей. При этом состояние материала может быть неоднородным на масштабном уровне, в несколько раз превышающем размер одного звена полимерной цепи.

Ключевые слова: континуальная модель, наноккомпозит, неравновесное состояние, слой, наполнитель, ориентация, полимерные цепи.

При моделировании процессов на наноуровне полимерных материалов приходится иметь дело с тысячами звеньев полимерных цепей и рассматривать изменение их состояния в течение нескольких минут. Применять аппарат квантовой механики невозможно для исследования таких систем и на таком интервале времени. Осуществление более простых исследований с помощью молекулярной динамики тоже связано с преодолением большого числа трудностей и возможно только при сильно упрощающих предположениях. Наиболее удобными являются континуальные модели. Для них имеются хорошо разработанные методы решения задач. Главной проблемой при этом является формулировка определяющих соотношений, которые задают свойства сплошной среды на наноуровне материала. В рамках континуальных моделей этот вопрос не решается. Свойства задаются на основе результатов анализа имеющихся экспериментальных данных или на основе расчетов с помощью молекулярной динамики. Оба этих пути невозможны, когда речь заходит о поведении полимеров около частиц наполнителя на наноуровне материала. Для осуществления такого типа исследований желательнее использовать новые подходы, сочетающие в себе удобство работы с континуальными моделями и возможность определения свойств среды молекулярных моделей. Один из таких подходов предлагается в [1]. В основу его положены три шага.

ШАГ 1. Ключевую роль в поведении молекулярных систем играют взаимодействия рассмат-

риваемого элемента (в настоящем исследовании это звено полимерной цепи) с остальными элементами материала. Переход от молекулярного к континуальному описанию осуществляется путем замены суммирования интегрированием по объему среды и исключением из него области, в которой находится рассматриваемый элемент. В качестве континуального аналога характеристик элементов материала должны использоваться близкие по физическому смыслу непрерывные дважды дифференцируемые функции, распределенные по объему среды. Происходит «размывание» и «сглаживание» по объему материала того, что в молекулярных моделях приписывается конкретным точкам пространства, в которых располагаются центры масс элементов материала (в настоящем исследовании центры звеньев полимерных цепей).

ШАГ 2. Формулируются феноменологические уравнения эволюции параметров континуальной модели. Их число совпадает с числом континуальных параметров. При этом в уравнениях должны содержаться источники, стремящиеся привести состояние рассматриваемого элемента материала в состояние, требуемое от него окружающими элементами. В рассмотренной модели это уравнение эволюции тензора ориентации.

ШАГ 3. Формулируются уравнения, конкретизирующие физический смысл параметров континуальной модели. При этом для нахождения характеристик молекулярных элементов, осредненных по множеству возможных состояний, дол-

жен использоваться континуальный аналог распределения Гиббса. Новым в исследовании является следующее. В распределении Гиббса используются энергия взаимодействий, осреднения по неоднородному состоянию материала. Следствием этого является возможность определения свойств среды, пригодных для описания неоднородных равновесных состояний на наномасштабном уровне, который в несколько раз превышает размер элементов материала (характерный размер звеньев полимерных цепей). Кроме этого устанавливается область, в которой свойства среды нужно доопределить, для того чтобы получить возможность моделировать неравновесные процессы на наноразмере материала.

Построена модель формирования ориентированного слоя полимера на поверхности наполнителя. Модель сочетает в себе удобство работы с континуальными представлениями, позволяющими численно анализировать сложные процессы в материале. Одновременно с этим в модель вошли молекулярные представления, позволяющие вычислить свойства континуума с учетом особенностей взаимодействия звеньев полимерных цепей.

На рис. 1 приведен пример формирования двуслоно-ориентированного слоя около поверхности наполнителя. На рисунке показаны профили распределения инварианта тензора ориентации в зависимости от расстояния до поверхности частицы наполнителя для различных моментов времени с интервалами 10 с.

Проведенные расчеты показали, что ориен-

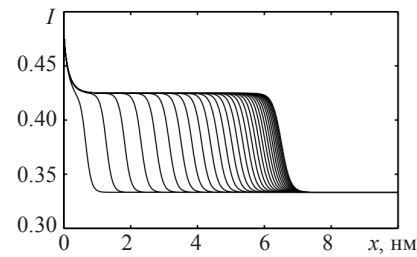


Рис. 1

тированный слой полимера может расти на большие расстояния. Происходит это в результате ориентирующего действия слоя на полимерные цепи около его границы. Это воздействие вызывает укладку полимерных цепей из неориентированной области на поверхность растущего слоя. Толщина ориентированной области полимера при этом увеличивается. Граница слоя смещается внутрь материала. Около самой границы, на расстоянии до одного нанометра, возможно заметное отличие состояния полимера от того, которое наблюдается в ориентированном слое на удалении от границы. Это дает основание для разговоров о существовании двух слоев около поверхности активного наполнителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований РАН 09-Т-1-1006 и государственного контракта №02.740.11.0442.

Список литературы

1. Свистков А.Л. // Изв. РАН. Механика твердого тела. 2010. №4. С. 82–96.

A CONTINUUM-MOLECULAR MODEL OF FORMATION OF ORIENTED POLYMER REGIONS IN AN ELASTOMER NANOCOMPOSITE

A.L. Svistkov

An approach for constructing a continuum-molecular model of a polymer material is proposed. The approach has the following advantages. It combines the convenience of dealing with the continuum representation, which permits numerically analyzing complicated processes on the nanolevel with the characteristic time measured in minutes. In addition, the model contains molecular representations which permit calculating the continuum properties with the specific features of interaction between links of molecular chains taken into account. Moreover, the state of the material can be inhomogeneous on the scale level that is several times greater than the dimension of a single link of the polymer chain.

Keywords: continuum model, nanocomposite, nonequilibrium state, layer, filler, orientation, polymer chains.