

高分子纳米复合材料拉伸及压缩的分子动力学模拟^{*}

李宁宁 王 雷 刘 源 梁好均^{**}

(中国科学院软物质化学重点实验室 中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘 要 利用高分子-纳米粒子粗粒化模型,对高分子纳米复合材料(polymer nano-composites, PNC)的拉伸、压缩及平衡态过程进行分子动力学模拟研究. 通过模拟 PNC 的拉伸及压缩过程,研究纳米粒子大小、质量分数对 PNC 力学性能的影响及拉伸、压缩过程中 PNC 体系微观交联网络的变化. 在纳米粒子表面积或质量分数相同的情况下,小尺寸纳米粒子对 PNC 的力学性能增强效果更显著. 对于含有质量分数不同的小尺寸纳米粒子的 PNC 体系,随纳米粒子质量分数增加,其力学性能增强,但增强程度逐渐减弱,且对于拉伸过程的材料增强效应,纳米粒子的质量分数存在最优值. 在 PNC 体系中存在高分子-高分子(polymer-polymer)、高分子-纳米粒子(polymer-NP)2种微观交联网络,拉伸及压缩过程中 PNC 体系中2种微观交联网络的变化趋势不同, PNC 拉伸及压缩产生应力的微观机制也相应有所不同. 此外,对含质量分数不同的小尺寸纳米粒子的 PNC 平衡态过程的模拟研究表明, PNC 体系中2种微观交联网络的比例直接影响其力学性能的变化,而纳米粒子的聚集则会降低 PNC 的力学性能增强效果.

关键词 高分子纳米复合材料, 力学性能, 分子动力学模拟, 微观交联网络

受纳米粒子的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等影响,高分子纳米复合材料(polymer nano-composites, PNC),即纳米尺寸填充物分散在聚合物体系中形成的复合材料,较传统材料在电学、光学、力学性能等方面得到有效调整,综合性能极大提升,在汽车工业、高级涂层材料等方面有重要应用^[1~5]. 填料尺寸从微米级别转为纳米级别,使得填料的比表面积急剧增大,材料力学性能发生明显变化. 例如,加入微米尺寸的填料使橡胶增强增韧是橡胶工业重要的应用技术^[6],而纳米二氧化硅替代橡胶中的炭黑则使材料的增强增韧性能更为显著^[7,8],作为一种橡胶补强剂广泛应用于轮胎制造.

研究表明,影响 PNC 宏观力学性能的因素主要有纳米粒子尺寸、形状、体积分数、分散度以及高分子基体性质、纳米粒子表面性质、高分子-纳米粒子界面作用等^[2,9,10]. 随着纳米技术的飞速发展以及扫描力显微镜、电子显微镜等设备的进步,人们更希望通过研究材料增强增韧产生机理,精确控制纳米粒子大小、形状及表面性质等因素,实现对复合材料宏观性能的预测和控制^[2]. 计算机

模拟能够直观地描述体系的微观结构,精确控制和调节纳米粒子大小、形状、质量分数以及其与高分子间相互作用等参数,较好地排除外在实验环境的影响,在 PNC 增强增韧机理研究、材料设计及性能预测方面有着重要作用^[11~19]. 模拟研究表明,高分子-纳米粒子相互作用强于或等于高分子间相互作用时,纳米粒子尺寸越小, PNC 的力学增强性能越明显^[13~15,17~19]. 在其他条件不变的情况下,当纳米粒子的尺寸一定时纳米粒子的体积分数会对整个体系的力学性能产生明显的影响,随纳米粒子体积分数增加, PNC 力学增强增韧程度变强,直至体积分数达一定值,之后随纳米粒子体积分数增加, PNC 增强增韧性能减弱,这与实验的结果相一致^[16,17,20]. Knauert 和 Kutvonen 等用模拟方法对不同形状(棒状、球形、三角形以及片状)的纳米粒子对 PNC 力学性能的影响进行了研究^[12,17],实验结果表明,对于碳纳米管或者片层结构黏土,长径比的增加会导致 PNC 力学性能的增强^[12,21,22].

虽然前人对 PNC 力学增强性能已经进行了大量研究,但在微观机理解释方面,仍然存在很多

^{*} 2014-02-20 收稿;2014-03-24 修稿.

^{**} 通讯联系人, E-mail: hjiang@ustc.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14052

未解决的问题. 现阶段人们对于 PNC 力学增强的微观机理解释主要分为结构和动力学两个方面. 在结构方面,人们侧重于研究纳米粒子的加入对 PNC 中高分子网络的影响. 相邻的纳米粒子间由于高分子链的桥接作用,形成新的高分子-纳米粒子网络^[16]. 在 高 分 子 与 纳 米 粒 子 的 界 面, 由 于 纳 米 粒 子 的 作 用, 高 分 子 的 局 部 链 段 取 向 及 结 构 与 高 分 子 至 纳 米 粒 子 的 距 离 相 关^[16,20], 使 原 有 的 高 分 子 网 络 发 生 改 变. 此 外, Robert 等 认 为 纳 米 粒 子 与 高 分 子 的 作 用 使 高 分 子 链 缠 结 也 是 PNC 体 系 出 现 宏 观 力 学 性 能 增 强 现 象 的 原 因 之 一^[23]. 在 动 力 学 性 质 方 面, 拉 伸 过 程 中, PNC 中 纳 米 粒 子 的 迁 移 率 高 于 高 分 子, 因 此 纳 米 粒 子 能 够 通 过 释 放 局 部 张 力 从 而 增 强 材 料 在 拉 伸 过 程 中 的 耐 受 性, 起 到 增 强 增 韧 的 效 果^[11,18].

迄今为止,对 PNC 体系的平衡态进行全原子或粗粒化分子动力学模拟能够很好地描述 PNC 体系平衡时的微观结构,加强了人们对 PNC 的增强增韧机理的理解^[13,19,24,25]. 同时,纳米粒子的分散性会影响体系的高分子网络的形成,从而影响材料的力学性能^[19,24]. 高分子-纳米粒子弱相互作用可能会导致纳米粒子的聚集,而高分子-纳米粒子之间的强吸引作用会使高分子倾向于分布在纳米粒子表面,促进纳米粒子的分散^[25]. 当高分子与纳米粒子间相互吸引时,在纳米粒子表面形成稳定的高分子层,该结构也是 PNC 力学增强性能产生的原因之一^[13]. 此外,全原子分子动力学模拟也表明,纳米粒子表面的高分子链有取向及顺反构象的变化^[25].

不过,以往对 PNC 力学性能的模拟研究大都局限在 PNC 的拉伸过程,而实际上在压缩过程中 PNC 也表现出良好的增强增韧性能^[8],且压缩过程中材料的微观结构变化及应力-应变曲线的转变机制与拉伸过程完全不同. 本文利用典型的高分子-纳米粒子粗粒化模型,探索了纳米尺度上玻璃态 PNC 体系的拉伸及压缩过程的分子动力学模拟,通过对拉伸及压缩过程中 PNC 应力-应变曲线的分析,研究纳米粒子尺寸、质量分数对 PNC 力学性能的影响. 在微观结构方面,由于纳米粒子与高分子单元的相互作用,使体系中形成高分子-高分子 (polymer-polymer)、高分子-纳米粒子 (polymer-NP) 2 种瞬时微观交联网络. 本文通过统计 PNC 中 2 种微观交联网络在拉伸及压缩过程中的变化及其在不同平衡态体系中的组成差异,探究了 PNC 力学

增强性能的微观结构机理.

1 模型和方法

1.1 粗粒化模型及体系构建

在本文中,采用典型的高分子-纳米粒子粗粒化模型,将 $(CH_2)_4$ 视为一个重复单体单元 (分子量为 56),一个高分子链由若干单元键连而成;在模型中,纳米粒子被统一粗粒化为单一粒子.

在我们的模型中,非键作用均采用兰纳-琼斯势 (Lennard-Jones potential, L-J 势) (公式(1)),并且针对截断半径 (r_{cut}) 处的作用势对 L-J 势做了修正 (公式(2)). ϵ_{ij} 和 σ_{ij} 分别表示 i、j 两粒子间作用强度和基本尺度参数. 体系中相邻高分子单元的键连作用为 2~4 谐振子势 (公式(3)), r 为高分子单元间的距离, k_{h1} 和 k_{h2} 为常数, r_h^0 为高分子单元键长 (这里取 $k_{h1} = k_{h2}$ 以防止高分子链互穿). 模型中的各项参数如表 1 所示,下标 p 表示高分子 (polymer), n 表示纳米粒子 (nanoparticle), L、M、S 分别表示大 (large)、中 (middle)、小 (small) 3 种纳米粒子. 令 $\sigma_{pn} = (\sigma_{pp} + \sigma_{nn})/2.0$, $\epsilon_{nn} = 0.25\epsilon_{pp}$, $\epsilon_{pn} = 4.0\epsilon_{pp}$. 对于纳米粒子-纳米粒子,高分子-纳米粒子及处于同一高分子链的高分子单元间的 L-J 势相互作用,截断半径 $r_{cut,ij} = 2.1\sigma_{ij}$. 处于不同链的高分子单元间的 L-J 势相互作用 $r_{cut,ij} = 2^{\frac{1}{6}}\sigma_{ij}$.

$$u^{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \tag{1}$$

$$u(r_{ij}) = \begin{cases} u^{LJ}(r_{ij}) - u^{LJ}(r_{cut,ij}) & (r_{ij} < r_{cut,ij}) \\ 0 & (r_{ij} \geq r_{cut,ij}) \end{cases} \tag{2}$$

$$u_{harm}(r_{ij}) = \frac{1}{2}k_{h1}(r_{ij} - r_h^0)^2 + \frac{1}{4}k_{h2}(r_{ij} - r_h^0)^4 \tag{3}$$

Table 1 Parameters used in current model

k_{h2}	r_h^0	ϵ_{pp}	σ_{pp}	σ_L	σ_M	σ_S
27.56	0.47	4.73	0.47	0.92	0.61	0.46

^a Energy units for ϵ are kJ/mol and units of length for σ and r are nm respectively. k_{h1} is in 10^3 kJ/mol/nm²

构建体系时,设置高分子单元的质量密度为 $50\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{nm}^{-3}$,用自回避 (self-avoid walking, SAW) 方法在周期盒子中放入 n 条高分子链,每条高分子链由 l 个高分子单元键接形成. 平衡键长为 0.47 nm. 最后在体系中随机放入 m 个纳米

粒子. 本模型中, 纳米粒子密度同高分子单元相同, 即 $m_n/\sigma_{nn}^3 = m_p/\sigma_{pp}^3$ (m_n 、 m_p 分别为纳米粒子及高分子单元的质量, m_p 取 56 amu).

1.2 分子动力学模拟

在微正则系综 (NVE) 下对构建完成的 PNC 体系进行能量最小化处理: 限制每个时间步所有模拟粒子的运动距离, 设定粒子运动的速度小于 5×10^{12} nm/s, 使重叠在一起的粒子在文中力场的作用下受到斥力相互分离, 同时避免了因粒子能量过高导致模拟出错中断; 当能量约达到最小值之后, 我们对此体系进行压缩, 并在 1000 K 温度下让体系平衡, 接着以每次减小 50 K 的幅度使体系温度降至 T_{eq} ($T_{eq} = 200$ K), 在此过程中, 温度每变化一次, 体系依次在正则系综 (NVT) 和等温等压 (NPT) 条件下达到平衡. 最终 PNC 体系在 NPT 系综下 ($P = P_{eq}$, $T = T_{eq}$) 达到平衡. 为确保体系在拉伸及压缩模拟前平衡, 当体系在 NPT ($P = P_{eq}$, $T = T_{eq}$) 条件下模拟时, 我们的模拟时长为 20 ns, 体系能量收敛, 根据最后 5 ns 的模拟轨迹计算了体系的径向分布函数及微观网络的平均组成. 采用 LAMMPS 软件^[26]来实现 PNC 体系的分子动力学模拟, 并应用 VMD 软件^[27]对模拟结果进行分析.

拉伸及压缩的模拟过程存在一定的非平衡效应, 即模拟结果与拉伸及压缩速率相关. 本文采用的应变速率及分析方法参考了 Franco、Gersappe 等工作^[11, 17, 18, 28, 29, 30]. 在拉伸和压缩的过程中, 参照了玻璃态高分子压缩动力学模拟^[28, 29]的相关参数设置, 采用 $NL_x\sigma_y\sigma_zT$ 系综, 即通过改变周期盒子 x 方向边长模拟拉伸/压缩过程, 同时保持体系粒子数、温度、 y 与 z 方向的压强不变. 本文中所有模拟过程的时间步长均为 2 fs, 采用的拉伸及压缩过程的应变速率分别为 1.0×10^9 s⁻¹ 和 1.0×10^{11} s⁻¹. 对于本文采用的有限粒子系统周期性条件模型, 较计算瞬时截面积来得到真应力, 计算工程应力更为实际有效. 我们采用下述方法, 通过模拟轨迹计算出 PNC 应力-应变曲线: 拉伸及压缩过程中体系的应力为 $A^{-1}dE/dx$, E 为体系总能量, x 为拉伸方向周期盒子的边长, A 为周期盒子垂直于拉伸方向的截面积 ($L_y \cdot L_z$), 体系应变为 $(L_x - L_{x0})/L_{x0}$, L_x 为周期盒子 x 方向的初始边长 (压缩过程应变取 $-(L_x - L_{x0})/L_{x0}$). 在相应的模拟尺度下, 选用纳米粒子尺寸较小, 我们并不考虑纳米粒子转动惯量的影响.

1.3 体系设置

本文中所有体系的参数设置如表 2 所示, 在所有的体系中, 高分子链数 $n = 128$, 链长 $l = 64$ (尺寸最大的纳米粒子约为上述自由高分子链熔融状态均方回转半径的 0.6 倍). 我们选择 6 个体系 (表 2) 研究纳米粒子大小在 PNC 形变过程中对力学性能的影响. S2、S3、S4 中分别含有大、中、小 3 种纳米粒子且纳米粒子质量分数相同, S3、S5、S6 中分别含有大、中、小 3 种纳米粒子且纳米粒子表面积相同. 此外, 也对含有不同质量分数的小尺寸纳米粒子的 PNC 体系 (表 3) 进行了模拟, 来研究质量分数对 PNC 力学增强性能影响及体系中纳米粒子聚集和微观网络变化的情况.

Table 2 PNC systems of different mass/volume loadings of nanoparticles of varying sizes

System	Mass loading (%)	Surface area (%)	NP number	NP diameter
S1	0	0	0	—
S2	15.4	8.5	198	σ_L
S3	15.4	12.2	668	σ_M
S4	15.4	15.7	1596	σ_S
S5	21.4	12.2	296	σ_L
S6	12.0	12.2	1188	σ_S

Table 3 PNC systems of different mass loadings of nanoparticles of the same size

System	Mass loading (%)	NP number	NP diameter
SF-wt8	8	887	σ_S
SF-wt21	21	2451	σ_S
SF-wt31	31	4053	σ_S
SF-wt39	39	5714	σ_S
SF-wt50	50	8737	σ_S
SF-wt60	60	13106	σ_S

2 结果与讨论

2.1 PNC 的玻璃化转变温度

在对 PNC 进行拉伸、压缩及平衡态分子动力学模拟之前, 首先需要估测 PNC 的玻璃化转变温度 (T_g). 与高分子在纳米尺度受限情况下 T_g 的变化情况类似, 在 高分子基体中加入纳米粒子也会导致玻璃化转变温度的变化^[31, 32]. 在模拟中, 通常采用求体系平衡体积-温度曲线斜率转变点的方法估算玻璃化转变温度 (图 1), 这样我们可以得到 S1 的玻璃化转变温度约为 280 K, S4 的玻璃化转变温度约为 440 K. 按照同样的方法, 我们计算了 S1-S4 4 个体系的玻璃化转变温度 (图 2). 在 PNC 中加入与高分子有强吸引作用的纳米粒子

使体系的玻璃化转变温度升高,这与实验和理论结果相一致^[32, 33, 34, 35]. 在进行 PNC 的拉伸、压缩及平衡态分子动力学模拟时,为了确保 PNC 处于玻璃化转变温度以下,我们选定所有体系的温度为 200 K.

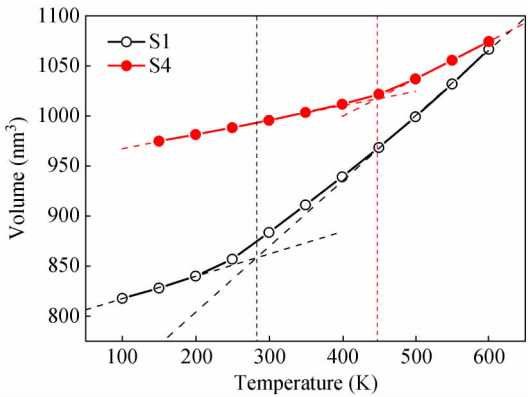


Fig. 1 The equilibration state volume-temperature curve
Two linear parts of the high and the low temperature regions (dashed line, S1 in hollow circle and S4 in solid circle) intersect at the glass-transition temperature.

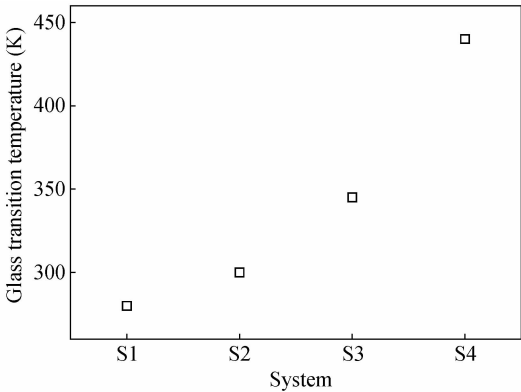


Fig. 2 The glass-transition temperatures of S1, S2, S3 and S4
According to this result, we choose 200 K as the equilibration temperature in all MD equilibration simulations.

2.2 PNC 的拉伸过程

在这一部分,通过对表 2 中各体系拉伸过程的分子动力学模拟(应变速率为 $1.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$),得到体系拉伸过程的应力-应变曲线、微观结构及能量的变化,从而来研究拉伸过程中纳米粒子大小及质量分数对 PNC 力学性能的影响.

2.2.1 应力-应变曲线

单一高分子体系及 PNC 体系拉伸过程的应力-应变曲线分为线性变化的弹性区域、非线性区域及软化区域 3 个部分(图 3). PNC 体系(S2-S6)

同单一高分子体系相比表现出力学增强性能. 通过计算应力-应变曲线线性变化区域的斜率可以估算出体系的杨氏模量,在应变速率为 $1.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 时,单一高分子体系的杨氏模量约为 1.4 GPa,体系 S4 的杨氏模量约为 3.0 GPa. 模拟结果表明,纳米粒子的尺寸会影响 PNC 力学性能(图 3(a),图 3(b)). 虽然模拟结果未和实验结果精确对应(由于模型选择、参数设置及模拟中纳米粒子分散程度较好等因素),不过随着尺寸相同的纳米粒子的质量分数增大,PNC 体系的杨氏模量呈现出逐渐增加的趋势,且增加的幅度逐渐减小;当纳米粒子质量分数大于 50% 时,体系的杨氏模量减小 ($6.528 \pm 0.003 \text{ GPa}$ (50%) $> 6.423 \pm 0.003 \text{ GPa}$ (60%)),与实验得到的变化趋势相一致(图 3(c))^[7].

2.2.2 接触数目(contact number)

若两个非成键粒子的距离小于 1.1σ (两粒子 L-J 势中 σ_{ij}),则称这两个粒子相互“接触”(contact). 通过计算体系中粒子形成相互接触结构的数目,可以定量表示拉伸或压缩过程体系微观结构的变化. S4 拉伸过程中接触数目的变化如图 4(a) 所示,与应力应变曲线的变化有对应的关系. 根据高分子纳米粒子组成的体系中可能形成的微观交联网络关系,我们对高分子-高分子(polymer-polymer)、高分子-纳米粒子(polymer-NP)、纳米粒子-纳米粒子(NP-NP) 3 种粒子接触进行了研究. 统计了 S4 拉伸过程中 3 组粒子的接触数目,并计算了其各自的比例(contact fraction),如图 4(b) 所示. 从图 4 中可以看到,与其他部分相比,NP-NP contact 所占比例较小,因此 polymer-polymer、polymer-NP 变化基本相对应. 首先,在线性变化的弹性区域,两者的接触数比例呈线性变化趋势;而在 PNC 到达屈服点后, polymer-polymer 部分比例逐渐升高, polymer-NP 的比例逐渐减小,同时 NP-NP 的接触数比例升高. polymer-polymer、polymer-NP 的接触数比例变化反映了 polymer-polymer 及 polymer-NP 2 种微观交联网络的变化情况,NP-NP 接触数比例变化则反映纳米粒子在拉伸过程中的聚集情况. 从结果来看, polymer-NP 接触数比例随着拉伸开始直至屈服,一直呈现上升的趋势,这说明 polymer-NP 交联网络对的 PNC 体系的此过程的体系强度有明显的增强效果;而在屈服点以后, polymer-NP 接触数比例随着拉伸进行而逐步降低;相反地,

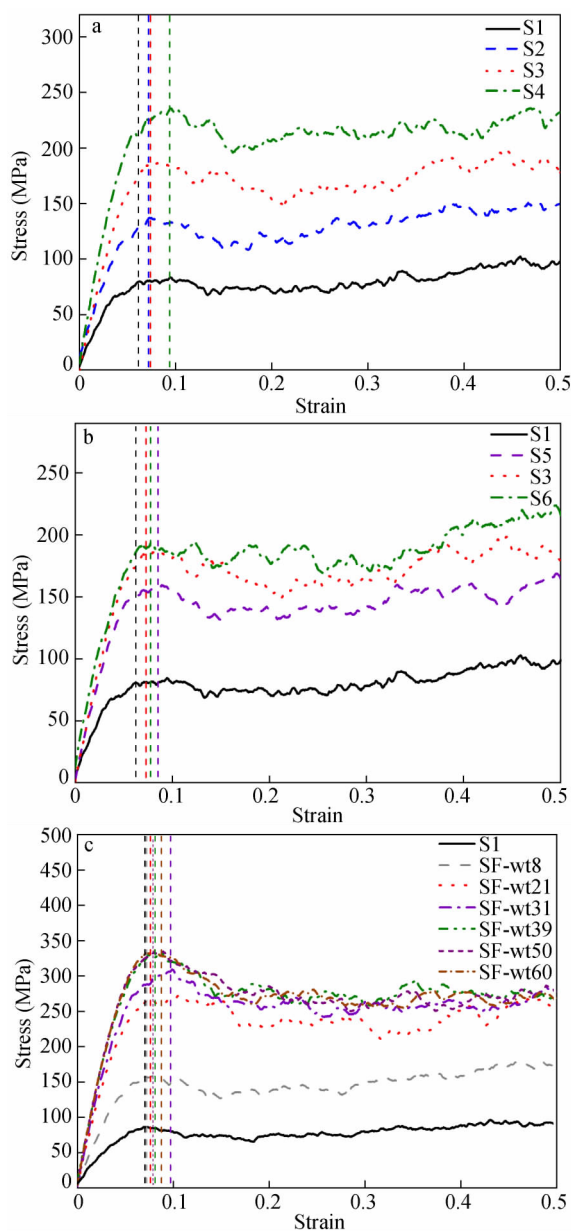


Fig. 3 The tensile stress-strain curve of (a) S1, S2, S3 and S4, (b) S1, S5, S3 and S6, (c) PNC systems of different mass loadings of nanoparticles of the smallest size in current model

polymer-polymer 和 NP-NP 交联网络逐步发生“自我聚集”,对此过程的体系强度起主要的力学增强作用.其他体系拉伸过程中接触数比例的变化趋势与 S4 类似.

2.3 PNC 的压缩过程

通过对表 2 中各体系压缩过程分子动力学模拟(应变速率为 $1.0 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$),得到体系压缩过程的应力-应变曲线、微观结构及能量的变化,并对纳米粒子大小及质量分数对 PNC 力学性能的影响进行研究.

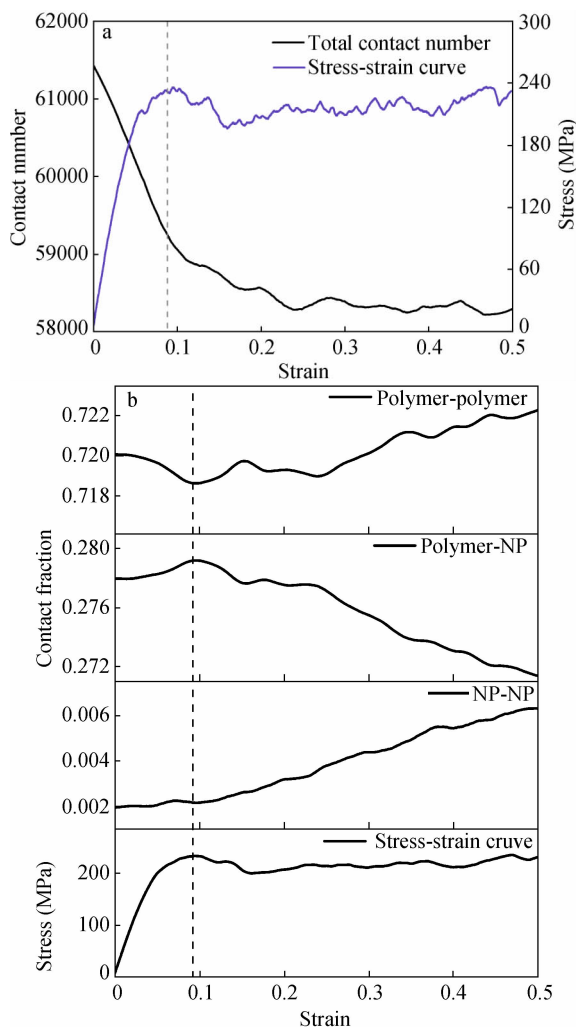


Fig. 4 (a) Total contact number and (b) the polymer-polymer, Polymer-NP and NP-NP contact fraction versus strain in tensile test of S4

2.3.1 应力-应变曲线

单一高分子体系及 PNC 体系压缩过程的应力-应变曲线如图 5 所示,应力-应变曲线依然呈线性变化的弹性区域、非线性区域及软化区域 3 个部分. PNC 体系 (S2-S6) 同单一高分子体系相比表现出力学增强性能.与实验结果类似^[36],压缩过程中应力应变曲线在应变接近 0.5 时明显升高.小尺寸的纳米粒子对 PNC 有更好的力学增强作用(图 5(a)、5(b)).当纳米粒子尺寸相同时,随着纳米粒子的质量分数不断增加 PNC 线性变化区域的斜率增长幅度越来越小,实验中对 PNC 体系压缩性能的相关研究也得到类似的结果^[8,37].值得一提的是,压缩过程的应变速率比拉伸过程的选取值要高,这也是由于体系本身的性质导致,为了看到明显的增强效应,我们选取应变速率为 $1.0 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$;与此同时,我们也对相同应

变速率的拉伸过程进行了测试,同应变速率下的拉伸、压缩过程的杨氏模量数据吻合的很好,由于此结果并不是我们这里所要阐述的重点,其数据并未在此处给出.

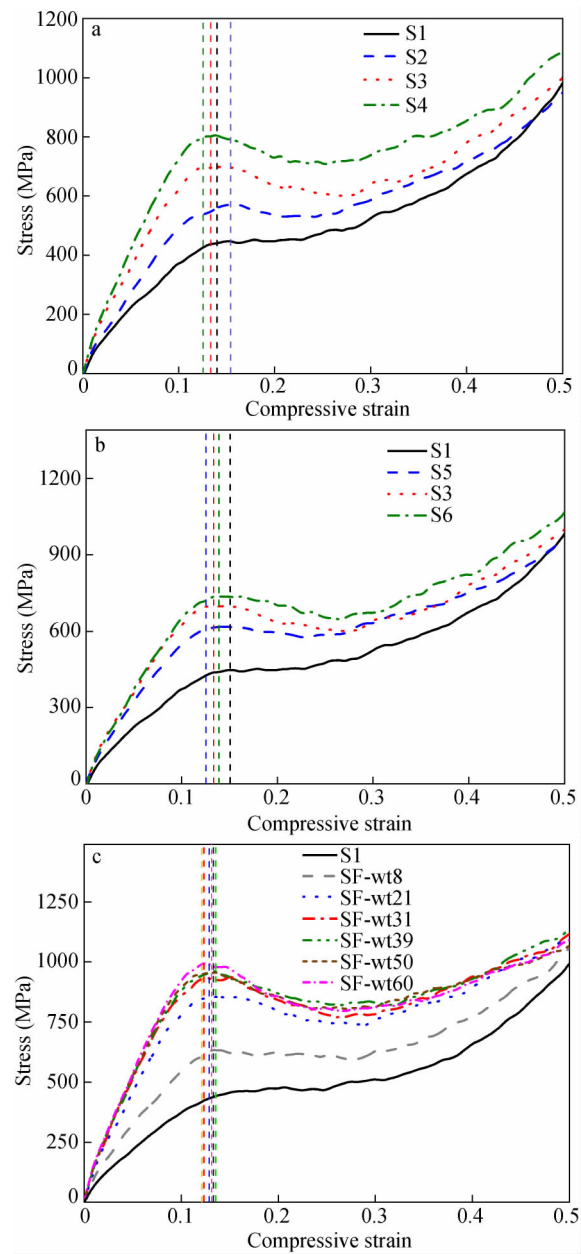


Fig. 5 The compression stress-strain curves of (a) S1, S2, S3 and S4, (b) S1, S5, S3 and S6, (c) PNC systems of different mass loadings of nanoparticles of the smallest size in current model

2.3.2 接触数目(contact number)

S4 压缩过程中接触数目总数及接触数比例变化如图 6 所示. 接触数目与应力应变曲线的变化有对应关系(图 6(a)). 如图 6(b)所示,整个压缩过程中 polymer-polymer 接触数目和 NP-NP 接

触数比例逐渐增大,同时 polymer-NP 接触数比例逐渐减小, NP-NP 接触数比例比例较小,因此 polymer-polymer、polymer-NP 变化基本对应. 在线性变化的弹性区域,各部分接触数比例呈线性变化,在 PNC 体系发生屈服后各部分接触数比例变化愈发加剧. 由此可见,S4 压缩过程中微观双网络变化同拉伸过程相比有较大差异,体系屈服前后 polymer-polymer 形成的微观交联网络比例均在升高,而相对应 polymer-NP 微观网络比例降低. 整个压缩过程中,虽然高分子-纳米粒子作用对体系的影响随着压缩进行而逐渐减弱,但是体系应力主要来源于高分子-高分子和高分子-纳米粒子微观网络的结构变化. 其他 PNC 体系在压缩过程中接触数比例的变化趋势与 S4 类似.

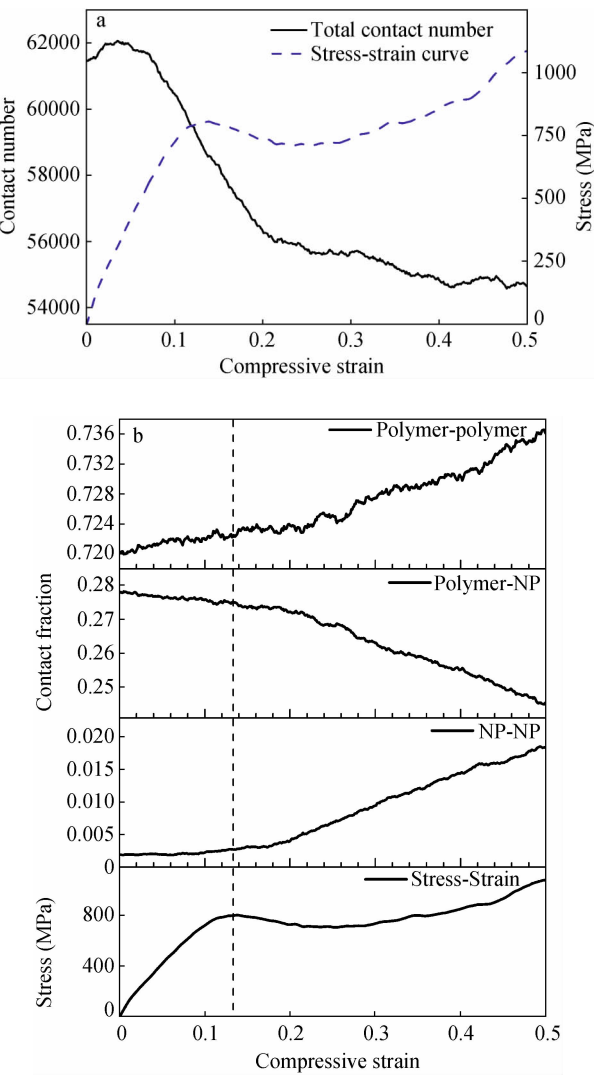


Fig. 6 (a) Total Contact Number and (b) the polymer-polymer, polymer-NP and NP-NP contact fraction versus strain in compression test of S4

2.4 PNC 平衡态分子动力学模拟

对小尺寸纳米粒子 PNC 体系的平衡态进行分子动力学模拟研究,即对前述 PNC 平衡步骤中最后 NVT(200 K)过程体系的微观结构信息进行分析与讨论,旨在阐述纳米粒子的大小和质量分数不同对 PNC 体系内部交联网络结构和性能的影响.

2.4.1 径向分布函数(RDF)

各 PNC 体系平衡时纳米粒子-纳米粒子(g_{nn})径向分布函数如图 7 所示. 当纳米粒子质量分数为 8% 时, g_{nn} 前两个峰的位置约在 0.9 nm、1.05 nm, 接近 $(\sigma_{pp} + \sigma_{nn}) = 0.93$ nm 及 $2^{\frac{1}{6}}(\sigma_{pp} + \sigma_{nn}) = 1.04$ nm. 可以推测 2 个峰对应的高分子、纳米粒子结构均是单个高分子与相邻纳米粒子形成的桥接结构,即形成 polymer-NP 微观网络的基本结构,也是 polymer-NP 接触作用最强的结构. 当纳米粒子质量分数大于 8%, g_{nn} 在 0.5 nm 附近出现纳米粒子的聚集峰,随纳米粒子质量分数增大,峰值升高. 与此同时, polymer-NP 桥接结构对应的峰值不断减弱. 尤其当纳米粒子质量分数大于 50% 时,力学增强效应反倒会被削弱(纳米粒子质量分数为 60% 的 g_{nn} 在 1 nm 右的多重峰的出现,也说明了聚集发生后纳米粒子间出现更加紧密和多样化的微观结构). 由此可见,随纳米粒子质量分数增加纳米粒子逐渐聚集,单个高分子与纳米粒子形成的桥接结构减少,使 PNC 的力学增强趋势减缓.

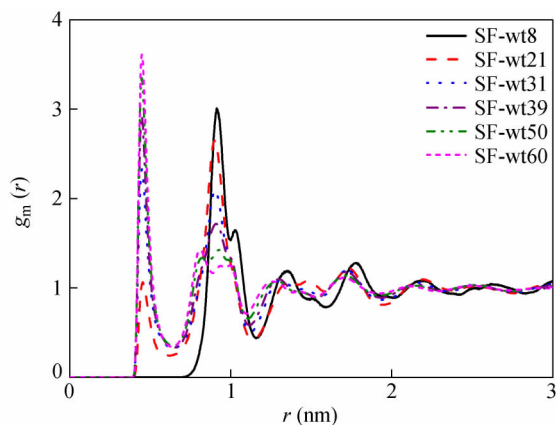


Fig. 7 The equilibration-state radial distribution functions of PNC systems of different mass loadings of nanoparticles of the smallest size in current model

2.4.2 接触数比例(contact fraction)

当纳米粒子尺寸相同、质量分数逐渐增加,接触数比例变化的趋势更为明显(如图 8). 随质量

分数增加, polymer-polymer 接触数比例(CF_{pp})逐渐下降,而 polymer-NP contact fraction(CF_{pn})呈上升趋势. 纳米粒子随质量分数升高趋于聚集,并且在微观结构中占据的比例升高. 为了更好的表示 polymer-polymer 及 polymer-NP 2 种微观网络的变化,我们分别计算了 polymer-polymer 及 polymer-NP 2 种接触结构在微观网络中的比例,即 $CF_{pp}/(CF_{pp} + CF_{pn})$ 、 $CF_{pn}/(CF_{pp} + CF_{pn})$ (见图 8 内小图). 随纳米粒子质量分数增加, PNC 中 polymer-polymer 网络比例减小,而相对应 polymer-NP 网络比例增加. 为了更好的研究 polymer-polymer、polymer-NP 双网络结构与 PNC 力学增强性能的关系,我们计算了单一高分子体系和小尺寸纳米粒子 PNC 体系在拉伸及压缩过程中的杨氏模量,即 PNC 应力-应变曲线线性变化区域的斜率(拉伸、压缩过程均取应变为 0% ~ 3% 部分的曲线进行线性拟合),如表 4 所示. 随 PNC 中纳米粒子质量分数增加,拉伸过程得到的杨氏模量先增大后减小,且增大的程度越来越小,而压缩过程得到的杨氏模量不断增大,且增大的程度越来越小,这与实验得到的杨氏模量随纳米粒子质量分数的变化趋势基本一致^[7,8,37]. 高分子-纳米粒子的相互作用强于高分子-高分子相互作用,体系中 polymer-NP 网络的比例不断增长,有助于 PNC 力学增强性能的提升,而纳米粒子的逐渐聚集则减缓 PNC 力学增强性能提升的程度. 对于拉伸过程,纳米粒子聚集的影响则更为明显,纳米粒子质量分数为 60% 的情况下 PNC 体系的杨氏模量已经略小于

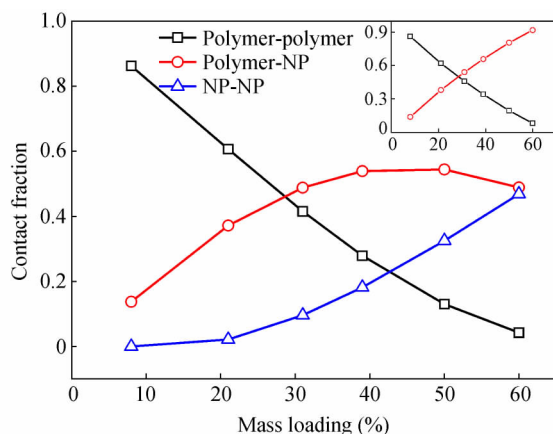


Fig. 8 The contact fraction changes of different microscopic cross-linked networks of different mass loadings of nanoparticles of the same sizes

The inset shows the relative contact fraction change of polymer-polymer and polymer-NP microscopic cross-linked networks.

纳米粒子质量分数为 50% 情况下 PNC 体系的杨氏模量. 可见, 使用接触数比例来描述 PNC 体系内部的微观网络, 能够同体系力学性能的增强一一对应, 从而非常准确的反映其变化.

Table 4 Young's modulus (GPa) of tension and compression tests of pure polymer system and PNC systems of SF Nanoparticles

System	Young's modulus (tension) (GPa)	Young's modulus (compression) (GPa)
S1	1.599 ± 0.003	4.918 ± 0.035
SF-wt8	3.339 ± 0.003	7.449 ± 0.042
SF-wt21	5.306 ± 0.003	9.737 ± 0.067
SF-wt31	5.985 ± 0.004	10.115 ± 0.042
SF-wt39	6.378 ± 0.004	10.935 ± 0.078
SF-wt50	6.528 ± 0.003	10.961 ± 0.042
SF-wt60	6.463 ± 0.003	11.146 ± 0.071

3 结 论

通过对不同 PNC 体系及单一高分子体系拉伸及压缩过程的模拟, 研究了纳米粒子尺寸、质量分数对 PNC 拉伸及压缩性能的影响. 在纳米粒子质量分数或表面积相同的条件下纳米粒子尺寸是影响 PNC 力学增强性能的重要因素, 在 高 分 子 基 体 中 加 入 纳 米 粒 子 均 能 达 到 力 学 增 强 的 效 果, 小 尺 寸 的 纳 米 粒 子 力 学 增 强 作 用 更 明 显. 在 拉 伸 及 压 缩 过 程 中, 纳 米 粒 子 趋 于 聚 集, 高 分 子-高 分 子 及 高 分 子-纳 米 粒 子 两 种 微 观 网 络 的 变 化 与 PNC 应 力-应 变 曲 线 的 变 化 相 对 应, 由 于 纳 米 粒 子 接 触

结构数目较少, 高分子-高分子及高分子-纳米粒子两种微观结构的变化基本呈相反的变化趋势. PNC 拉伸和压缩时 2 种微观网络的变化趋势完全不同, 拉伸和压缩是 2 个机制完全不同的过程. 对于纳米粒子尺寸相同的 PNC 体系, 纳米粒子质量分数增加 (<60%) PNC 力学增强性能变强, 但增强程度逐步减弱.

通过对 PNC 体系平衡态的动力学模拟, 分析了 PNC 体系微观结构及微观网络变化, 探究 PNC 的增强增韧的微观结构机制. 对于小尺寸纳米粒子的 PNC 体系, 随纳米粒子质量分数增大, polymer-polymer 直接作用结构的比例减小, polymer-NP、NP-NP 直接作用结构的比例增多. polymer-NP 的直接作用结构比例增多, 在 polymer-polymer、polymer-NP 双网络结构中 polymer-NP 的比例增多, 直接导致了 PNC 力学增强性能的不断 提 高. 而 NP-NP 直 接 作 用 结 构 的 比 例 增 多, 以 及 高 纳 米 粒 子 质 量 分 数 下 纳 米 粒 子 聚 集 数 目 的 增 多, 影 响 了 PNC 体 系 的 力 学 增 强 性 能, 随 纳 米 粒 子 质 量 分 数 增 加, PNC 力 学 性 能 的 增 强 幅 度 越 来 越 弱. 我 们 所 提 出 和 所 采 用 接 触 数 目 比 例 来 描 述 PNC 体 系 微 观 网 络 结 构 的 方 法, 能 够 非 常 准 确 的 反 映 出 体 系 力 学 性 能 的 情 况, 对 纳 米 粒 子 的 成 分 比 例 对 于 增 强 PNC 体 系 力 学 性 能 有 着 很 好 的 指 导 意 义.

REFERENCES

1 Paul D, Robeson L. *Polymer*, 2008, 49(15): 3187 ~ 3204
2 Balazs A, Emrick T, Russell T. *Science*, 2006, 314: 1107 ~ 1110
3 Hussain F. *J Compos Mater*, 2006, 40(17): 1511 ~ 1575
4 Kumar S, Krishnamoorti R. *Annu Rev Chem Biomol*, 2010, 1: 37 ~ 58
5 Schmidt G, Malwitz M. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2003, 8(1): 103 ~ 108
6 Heinrich G, Klüppel M, Vilgis T. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2002, 6(3): 195 ~ 203
7 Kontou E, Anthoulis G. *J Appl Polym Sci*, 2007, 105(4): 1723 ~ 1731
8 Jumahat A, Soutis C, Jones F, Hodzic A. *J Mater Sci*, 2010, 45(21): 5973 ~ 5983
9 Jordan J, Jacob K, Tannenbaum R, Sharaf M, Jasiuk I. *Mater Sci Eng A*, 2005, 393(1-2): 1 ~ 11
10 Chisholm N, Mahfuz H, Rangari V, Ashfaq A, Jeelani S. *Compos Struct*, 2005, 67(1): 115 ~ 124
11 Gersappe D. *Phys Rev Lett*, 2002, 89(5): 058301
12 Knauert S, Douglas J, Starr F. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2007, 45(14): 1882 ~ 1897
13 Cho J, Sun C. *Comput Mater Sci*, 2007, 41(1): 54 ~ 62
14 Adnan A, Sun C, Mahfuz H. *Compos Sci Technol*, 2007, 67(3-4): 348 ~ 356
15 Brown D, Marcadon V, Mélé P, Albérola N. *Macromolecules*, 2008, 41(4): 1499 ~ 1511
16 Liu J, Wu S, Zhang L, Wang W, Cao D. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13(2): 518 ~ 529
17 Kutvonen A, Rossi G, Puisto S, Rostedt N, Ala-Nissila T. *J Chem Phys*, 2012, 137(21): 214901
18 Kutvonen A, Rossi G, Puisto S, Rostedt N, Ala-Nissila T. *Phys Rev E*, 2012, 85(4): 041803

- 19 Yan L, Xie X. *Prog Polym Sci*, 2013, 38(2): 369 ~ 405
- 20 Rahimi M, Iriarte-Carretero I, Ghanbari A, Böhm M, Müller-Plathe F. *Nanotechnology*, 2012, 23(30): 305702
- 21 Buxton G, Balazs A. *J Chem Phys*, 2002, 117(16): 7649 ~ 7658
- 22 Peng R, Zhou H, Wang H, Mishnaevsky L. *Comput Mater Sci*, 2012, 60: 19 ~ 31
- 23 Riggelman R, Toepferwein G, Papakonstantopoulos G, Barrat J, Pablo J. *J Chem Phys*, 2009, 130(24): 244903
- 24 Ferdous S, Sarker M, Adnan A. *Polymer*, 2013, 54(10): 2565 ~ 2576
- 25 Patra T, Singh J. *J Chem Phys*, 2013, 138(14): 144901
- 26 Plimpton S. *J Comput Phys*, 1995, 117: 1 ~ 19
- 27 Humphrey W, Dalke A, Schulten K. *J Mol Graph*, 1996, 14: 33 ~ 38
- 28 Mahajan D, Basu S. *Int. J Appl Mechanics*, 2010, 02(03): 515 ~ 541
- 29 Capaldi F, Boyce M, Rutledge G. *Polymer*, 2004, 45(4): 1391 ~ 1399
- 30 Alejandro A, Romesh C. *Polymer*, 2013, 54: 819 ~ 840
- 31 Natarajan B, Li Y, Deng H, Brinson L, Schadler L. *Macromolecules*, 2013, 46(7): 2833 ~ 2841
- 32 Rittigstein P, Priestley R, Broadbelt L, Torkelson J. *Nat Mater*, 2007, 6(4): 278 ~ 282
- 33 Berriot J, Montes H, Lequeux F, Long D, Sotta P. *Macromolecules*, 2002, 35(26): 9756 ~ 9762
- 34 Papakonstantopoulos G, Yoshimoto K, Doxastakis M, Nealey P, Pablo J. *Phys Rev E*, 2005, 72(3): 031801
- 35 Liu J, Zhang L, Cao D, Wang W. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11(48): 11365 ~ 11384
- 36 Gall K, Dunn M, Liu Y, Stefanic G, Balzar D. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(2): 290 ~ 292
- 37 Subramaniyan A, Sun C. *Composites: Part A*, 2006, 37(12): 2257 ~ 2268

Molecular Dynamics Investigation of the Compression and Stretching of Polymer Nano-composite Systems

Ning-ning Li, Lei Wang, Yuan Liu, Hao-jun Liang*

(CAS Key Laboratory of Soft Matter Chemistry, Department of Polymer Science and Engineering,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The tensile, compressive and equilibrium-state properties of polymer nano-composites (PNC) are studied using molecular dynamics (MD) with coarse-grained polymer-nanoparticle model. The influence of the size and the mass loading of the nanoparticles on PNC's mechanical properties, and the microscopic change of the cross-linked networks of PNC systems are investigated by the tensile and the compression tests of the PNC MD simulations. We find that nanoparticles of relatively smaller size reinforce the mechanical property more, when the surface area or the mass loading of nanoparticles of different sizes are kept still. Secondly, the mechanical property of PNC system increases while the increment becomes smaller, as the mass loading of nanoparticles increases; and there exists an optimised value of the mass loading of nanoparticles for enhancing the tensile property of PNC system. Most important, the microscopic polymer-polymer and polymer-NP cross-linked networks existing in PNC systems compete with each other, and affect the tensile and compression stress with different microscopic mechanisms. Additionally, the equilibration-state MD simulations of varying mass loading of nanoparticles illustrate that the ratio of respective microscopic cross-linked networks determines the mechanical properties of PNC systems, and the aggregation of the nanoparticles induced by overloading weakens such effects.

Keywords Polymer nano-composites, Mechanical property, Molecular dynamics, Microscopic cross-linked network

* Corresponding author: Hao-jun Liang, E-mail: hjliang@ustc.edu.cn