

特约专栏

橡胶纳米复合材料计算机模拟研究进展与挑战

刘 军, 沈建祥, 张立群

(北京化工大学, 北京 100029)

摘 要: 总结了作者课题组采用分子动力学模拟研究橡胶纳米复合材料目前取得的主要进展, 包括不同几何形状的纳米颗粒在橡胶基体中的分散机理、颗粒与橡胶分子链间的界面结合(聚合物玻璃化层是否存在)、颗粒对应力应变增强机理、碳纳米弹簧的引入对橡胶粘弹性的调控以及橡胶纳米复合材料非线性行为(Payne 效应)产生的机理。模拟结果表明, 存在一个最佳界面相互作用与接枝密度以实现纳米颗粒均匀分散; 对于片状颗粒, 在类似氢键界面相互作用时, 存在聚合物玻璃化层。静态力学增强来自于两个方面: 一是颗粒诱导分子链取向与排列, 二是分子链吸附临近颗粒形成桥链在大变形下的有限链伸长。同时发现, 碳纳米弹簧的加入会明显降低复合材料的滞后损失, 并且得出纳米颗粒直接接触聚集与由分子链同时吸附多个颗粒成网对 Payne 效应非线性行为均有贡献。这些基础问题的澄清, 将为制备动静态力学性能兼顾的橡胶纳米复合材料提供重要科学依据与理论指导, 进而实现我国轮胎制品的高性能化与绿色化。最后针对橡胶纳米复合材料多层次多尺度结构与性能关系, 简要评述了计算机模拟研究存在的挑战。

关键词: 橡胶; 纳米增强; 分散; 界面; 动静态力学; 分子动力学模拟

中图分类号: TQ33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)04-0232-06

Achievements and Challenges of Computer Simulation Study of Rubber Nanocomposites

LIU Jun, SHEN Jianxiang, ZHANG Liquan

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Here we summarize the current main progress in the aspect of rubber nanocomposites studied through molecular dynamics simulation, including the dispersion mechanism of nanofillers with various geometrical shapes in rubbery chains, the interfacial interaction between fillers and rubbery chains (whether the glassy polymer layer exists), the strengthened mechanism of the stress-strain behavior, the adjusting of the visco-elasticity of rubbery chains by the introduced carbon nano-springs and the mechanism accounting for the non-linear behavior of rubber nanocomposites. The simulated results indicate that there exists an optimal interfacial interaction and grafting density to achieve a good dispersion of nanofillers. For the sheet-like nanoparticles (NPs), a glassy polymer layer is possible to exist in the case of the interfacial interaction similar to hydrogen bonding. The static mechanical reinforcement results from two aspects: one aspect is the alignment and orientation of polymer chains induced by NPs, and the other aspect is the limited extension of chain bridges formed by being adsorbed onto neighboring NPs at large deformation. The introduction of nano-springs will significantly reduce the hysteresis, and direct contact between NPs as well as the network formed by each polymer chain simultaneously adsorbed onto several NPs both contribute to the formation of the non-linear behavior of the Payne effect. Elucidating these basic questions will provide significant scientific basis and theoretical guidance for preparing rubber nanocomposites with both excellent static and dynamic mechanical properties, further promoting the development of Chinese green automobile tires with high performance. Lastly, we briefly evaluate the challenges with regards to the structure-property relation of rubber nanocomposites investigated through computer simulation.

Key words: rubber; nano-reinforcement; dispersion; interface; static and dynamic mechanics; molecular dynamics simulation

收稿日期: 2014-03-30

基金项目: 国家自然科学基金创新研究群体资助项目(51221002)

第一作者: 刘 军, 男, 1984 年生, 副教授, 硕士生导师

通讯作者: 张立群, 男, 1969 年生, 教授, 博士生导师, Email: zhanglq@mail.buct.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.04.05

1 前 言

轮胎用橡胶复合材料通常会加入炭黑或白炭黑等粉体, 其原生粒子 (Primary Particle) 尺寸在 100 nm 以下, 可被定义为橡胶纳米复合材料。随着各种新型纳米材料

被发现与成功实现大规模的可控合成,如碳纳米管与石墨烯,这进一步丰富了橡胶纳米复合材料的种类。目前一致认为,橡胶纳米复合是实现其高效增强的必要手段^[1]。本文针对橡胶常用纳米增强颗粒——三维球状(炭黑或白炭黑)、二维片状(粘土或石墨烯)与一维杆状(碳纳米管),橡胶纳米复合材料关键结构与性能——分散及机理、界面结合(应力传递)、静态力学(应力应变)与动态力学(滞后损失),总结了作者课题组在过去几年里,借用计算机模拟技术(分子动力学模拟)对这些关键基础科学问题的研究成果。对分子动力学模拟,采用典型的珠簧模型(Bead-Spring Model)来模拟橡胶分子链,粗粒度模型来模拟不同形状的纳米颗粒^[2]。模拟的力场包括 Lennard-Jones 相互作用能与有限伸长非线性弹性势能(Finite Extensible Non-Linear Elastic)分别模拟非键和能(Non-Bonded Interaction)与键和能(Bonded Interaction)^[3-4]。

2 橡胶纳米复合材料结构性能关系模拟

2.1 分散及机理

成功制备橡胶纳米复合材料的首要关键问题是如何实现颗粒纳米尺度的分散。模拟了球状纳米颗粒^[5]与表面接枝化学改性纳米颗粒^[6]在橡胶分子链中的分散行为,系统研究了分子链与颗粒界面相互作用、颗粒填充分数、接枝分子链长与接枝密度、本体分子链长与本体分子链与接枝分子链相容性对分散的影响。由图 1a 所示,发现对于平衡态体系而言,在界面相互作用为 $\varepsilon_{np}=2.0$ 时,Snapshot 图显示获得了一个最佳分散。从图 1b 可以看出,通过计算周围临近纳米颗粒的平均数目与第二维里系数,进一步定量地验证了该结果。该模拟结论与 Schweizer 等人理论预测的结论一致。通过计算颗粒-颗粒总的相互作用能与周围临近纳米颗粒的数目,模拟结果表明:存在一个最佳的接枝密度以获得纳米颗粒的均匀分散(如图 2a, b 所示)。同时,也考察了橡胶分子链长与片层相互作用能、温度、分子链长、表面改性剂与层间距对插层动力学的影响^[7]。采用第二勒让德多项式 $\langle P_2(\cos\theta) \rangle$ 表征了分子链在层间的取向排列,结果表明,靠近上下板处分子链平行于板排列,在远离板处分子链垂直于板排列,并且该趋势随着分子链与板间作用能增大而更明显(如图 3 所示)。对杆状颗粒,也发现存在一个最佳的界面作用来获得均匀分散的颗粒。通过对杆表面化学接枝或施加剪切场,均能有效降低其聚集程度^[8]。

2.2 界面结合

复合材料能否有效将力从橡胶基体传递给纳米颗粒取决于界面结合的好坏。考察了分子链与球状纳米颗粒

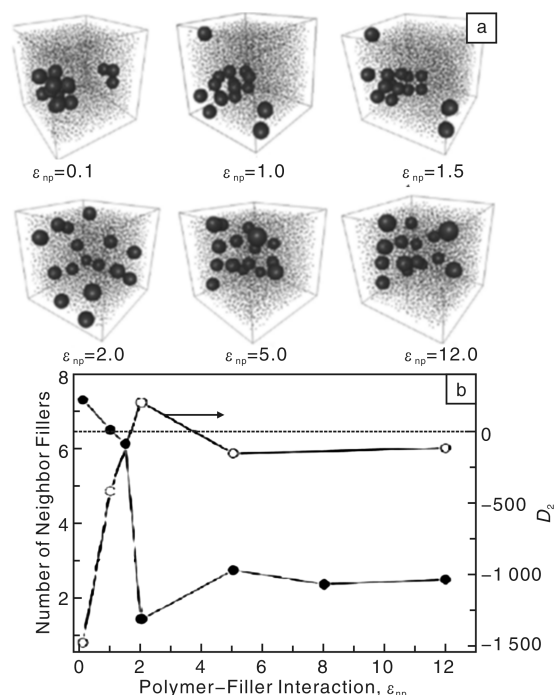


图1 不同界面相互作用下纳米颗粒分散的 Snapshot 图(a)和周围临近纳米颗粒的平均数目与第二维里系数随界面相互作用的变化(b)

Fig. 1 Snapshots of the dispersion state of spherical with respect to the interfacial interaction (a) and the change of the number of neighbor fillers and second virial coefficient as a function of the polymer-filler interaction strength (b)

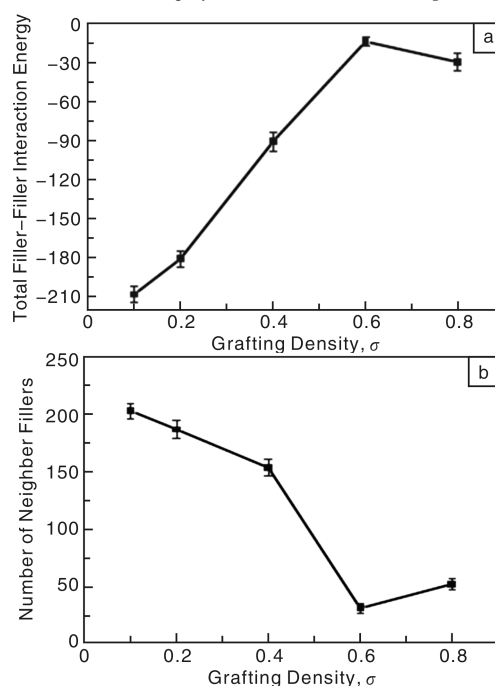


图2 颗粒-颗粒总的相互作用能(a)和周围临近纳米颗粒的数目(b)随接枝密度的变化

Fig. 2 The change of the total filler-filler interaction energy (a) and the number of neighbor fillers (b) as a function of the grafting density

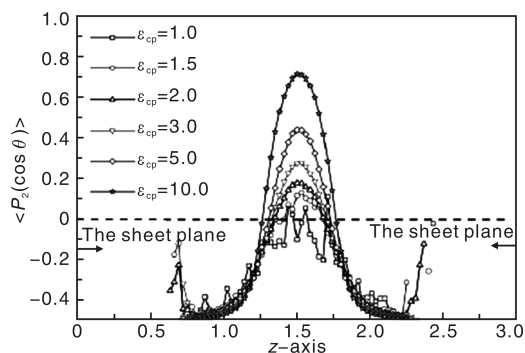


图3 片层间不同界面作用下分子链取向离板间距的变化
Fig. 3 Bond orientation as a function of its distance from clay sheet surface in the case of different interfacial interactions

界面结合状态^[9]。结果表明：界面区尺寸大概为分子链均方根回转半径 R_g ，与界面相互作用和颗粒尺寸无关。在弱界面作用下，分子链垂直于颗粒表面吸附，而在强界面作用下，分子链包覆在颗粒表面吸附（图 4a），同时界面区由不同分子链的链段构成（图 4b）。界面区分子链的取向与活性由界面焓（Interfacial Enthalpy）控制，而其尺寸与构象由构象熵（Conformational Entropy）控制。在强界面（类似氢键）作用下，模拟发现界面区分子链依然具有一定的活性，并能发生吸附-解吸附过程（图 4c），该发现与实验上报道的界面区存在聚合

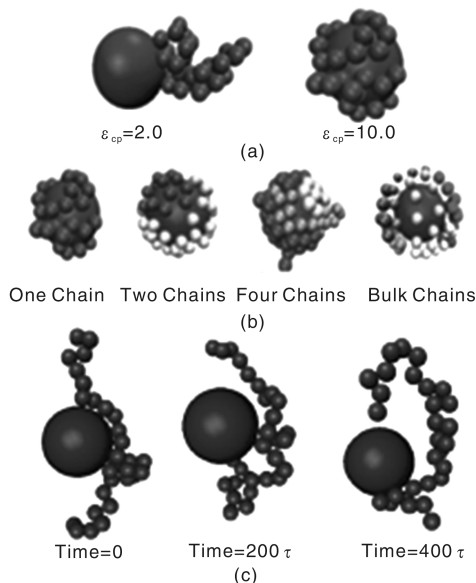


图4 不同界面相互作用下单根分子链在纳米颗粒表面吸附状态(a)，不同分子链数在纳米颗粒表面吸附状态(b)，类似氢键界面作用下分子链吸附-解吸过程(c)

Fig. 4 The adsorption state of a single chain on the spherical NP surface (a), the equilibrated state of different number of chains adsorbed on the spherical NP surface (b), and the adsorption-desorption process in the case of strongly attractive interfacial interaction (hydrogen bonding) (c)

物玻璃化层结果相反^[10]。

同时，也探讨了橡胶分子链与片状纳米颗粒间界面相互作用（图 5）^[11]，发现界面区存在聚合物活性梯度。由于片上存在很多作用点，在类似氢键作用下，会出现聚合物玻璃化层，并对不同作用强度下界面区分子链吸附-脱吸附动力学过程进行了表征。

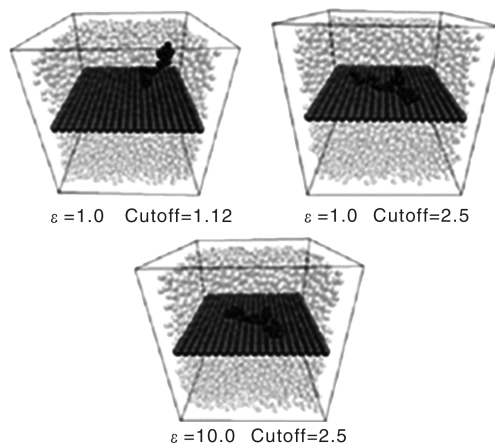


图5 不同界面作用下分子链在片状颗粒表面的吸附状态
Fig. 5 Adsorption state of displayed single chain on sheet surface

2.3 静态力学性能

纳米颗粒的加入能明显提高橡胶基体的力学性能，但其力学增强机理依然不清楚。模拟单轴拉伸（图 6a）^[9]，发现在一定界面作用下，存在一个最佳增强分数（图 6b 与 6c），原因是分子链取向存在一个最佳填充分数。模拟发现球状纳米颗粒增强橡胶来自于两方面：一是颗粒诱导分子链取向与排列，二是分子链吸附临近颗粒形成桥链在大变形下的有限链伸长。前者受颗粒含量、颗粒尺寸与颗粒-分子链相互作用的影响，后者随界面物理化学作用的增加而变得更明显。同时，分析出纳米颗粒增强塑料基体效果比较差的原因在于纳米颗粒的引入反倒降低了拉伸过程中分子链的取向度（图 6c）。提出了一个临界粒子间距（Critical Particle-Particle Distance, CPPD）来解释复合材料拉伸强度随填充充分数呈现的逾渗现象，并且解释了高效增强必须加入高填充的纳米颗粒的原因^[12]。

2.4 动态力学性能

如何有效降低轮胎用橡胶纳米复合材料的滞后损失是制备绿色轮胎首要解决的关键科学问题。首次模拟了碳纳米弹簧的引入对橡胶基体粘弹性的影响（图 7a 所示）^[13]。有文献报道，碳纳米弹簧具有力学可回复变形^[14]，与橡胶复合后，可用图 7b 中的粘弹性模型来描述，即两个弹簧与一个粘壶的并联。通过对其拉伸-回复过程的模拟（图 7c），发现体系动态滞后损失（Dynamic

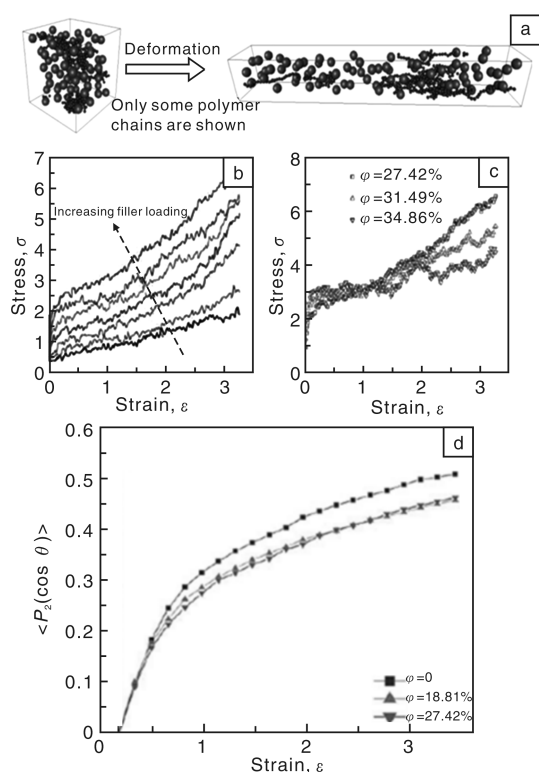


图6 球状填充体系单轴拉伸示意图(a), 低填充分数(b)与高填充分数(c)下应力应变曲线, 玻璃态下不同填充分数下分子链取向随拉伸应变变化示意图(d)

Fig. 6 Uni-axial tension of spherical NPs filled rubber system (a), stress-strain curves at low filler volume fraction (b) and high filler volume fraction (c), and bond orientation of glassy polymers with different filler volume fraction (d)

Hysteresis Loss, DHL) 随着碳纳米弹簧弹性系数的增加而逐渐减小(图 7d), 分析其中的原因是随着碳纳米弹簧弹性系数的增大, 在拉伸过程中储存的能量更多, 在回复过程中会更有效带动周围橡胶分子链的运动, 降低体系内摩擦与滞后损失。该发现为工业上制备低滞后损失的轮胎提供了科学依据与理论指导, 也为碳纳米材料的大规模工业化应用提供了新的途径。该研究结果在 2013 APS March meeting 上以题为 “Material Science Advances Energy Efficiency” 进行了 Highlight^[15]。

对橡胶纳米复合材料, 实验上发现体系储能模量随应变幅度的增大会逐渐变小, 且该非线性行为随着填充分数的逐渐增大而变得更明显, 该现象也被称为 “Payne 效应”。Payne 效应的出现会增大体系的滞后损失。但目前对其产生的分子机理还不清楚。模拟了两种不同分散状态下(如图 8a 与 9a)其模量随应变的变化, 其中图 8a 为纳米颗粒直接接触聚集, 图 9a 为纳米颗粒通过吸附分子链而连接成网。对这两种不同初始分散体系, 均发现随着填充分数的增加, 其非线性行为逐渐变得明

显, 如图 8b 与图 9b。前一种分散态其 Payne 效应由颗粒直接接触聚集引起, 而后一种分散态则是由分子链同时吸附多个颗粒成网而导致的。通过逐渐增大颗粒-颗粒相互作用能(图 8c), 颗粒-分子链相互作用能(图 9c), 其非线性行为均会变得更加明显。

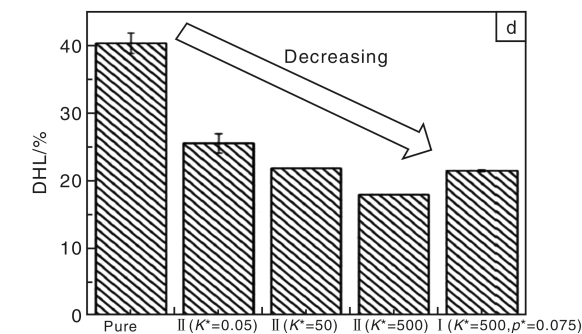
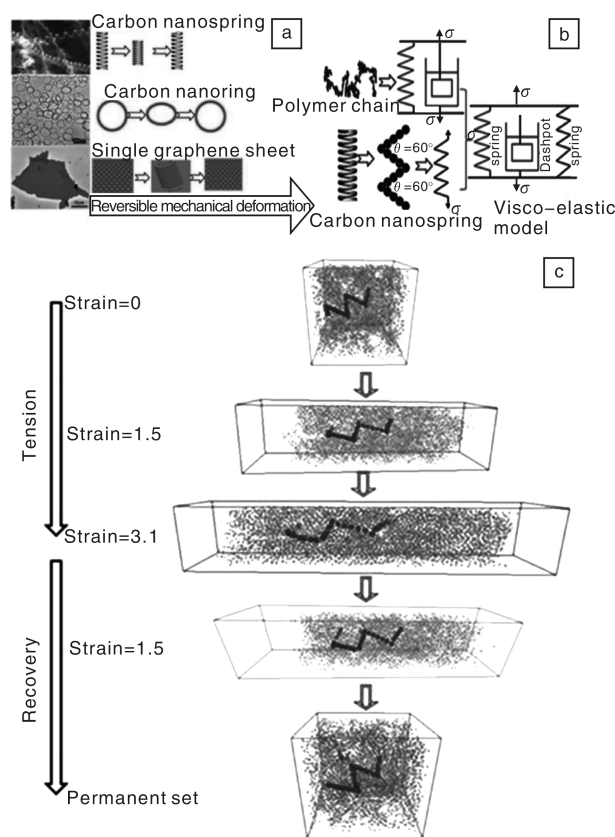


图7 碳纳米弹簧、碳纳米环与单片石墨烯力学可回复变形示意图(a), 碳纳米弹簧填充橡胶体系粘弹性模型示意图(b), 碳纳米弹簧填充橡胶体系拉伸回复过程示意图(c), 动态滞后损失随着碳纳米弹簧弹性系数逐渐增大而减小(d)

Fig. 7 Schematics of the reversible mechanical deformation of carbon nanospring, carbon nanoring and single graphene sheet (a), the visco-elastic model of carbon nanosprings filled rubber system (b), snapshot of the reversible mechanical deformation of carbon springs filled rubber system (c), and the variation of the dynamic hysteresis loss (DHL) as a function of the elastic constant of the carbon nanosprings (d)

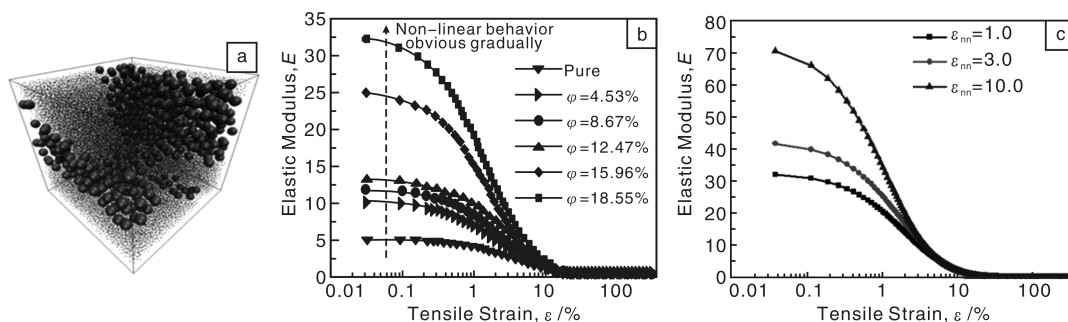


图 8 初始状态为球状颗粒聚集的体系(a), 非线性行为随着填充分数(b)与颗粒-颗粒相互作用能(c)增加而逐渐增大

Fig. 8 Aggregation state of spherical NPs as the initial state (a), the non-linear behavior becoming more obvious with the increase of the filler volume fraction (b) and the NP-NP interaction strengthening (c)

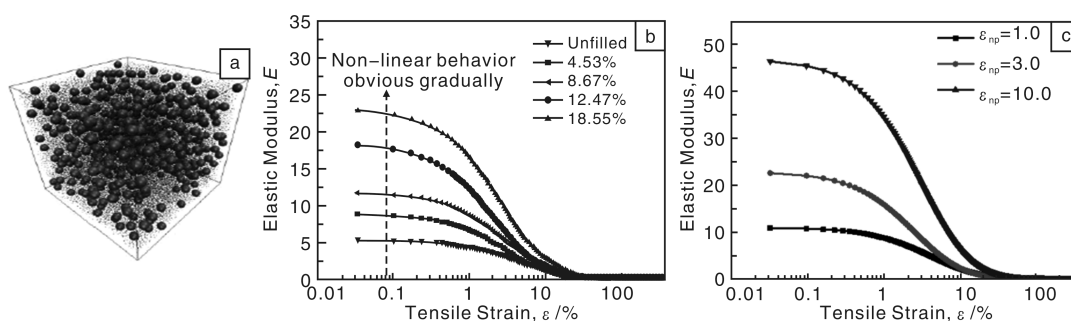


图 9 初始状态为球状颗粒分散的体系(a), 非线性行为随着填充分数(b)和颗粒-聚合物相互作用能(c)增加而逐渐增大

Fig. 9 Dispersion state of spherical NPs as the initial state (a), the non-linear behavior becoming more obvious with the increase of the filler volume fraction (b) and the NP-polymer interaction strengthening (c)

3 结 语

橡胶纳米复合材料多层次多尺度主要表现在: 对分子链从重复单元 (≈ 1 nm) \rightarrow 链段 ($\approx 5 \sim 10$ nm) \rightarrow 分子链回转半径与分子链末端距 ($\approx 50 \sim 100$ nm), 对球状填充颗粒从原生粒子 ($\approx 20 \sim 50$ nm) \rightarrow 聚结体 ($\approx 100 \sim 200$ nm) \rightarrow 聚集体 ($\approx 10^4 \sim 10^6$ nm), 对各向异性颗粒其长径比会达到 1 000 左右 (长度会达到 mm 级) 而容易团聚。要通过计算机模拟科学全面地建立橡胶纳米复合材料微观结构与性能关系, 还有如下难题需要解决。

(1) 从分散与界面研究入手, 建立复合材料双网络结构模型 (化学交联网络与大分子链-颗粒形成的物理网络)。

(2) 系统模拟在动态应变与静态拉伸、压缩与剪切下网络结构的演化行为及规律。

(3) 构建网络结构参数与动态粘弹性 (储能模量、损耗模量与损耗因子)、动态裂纹引发与扩展、应力应变 (本构关系) 的定量模型。

参考文献 References

[1] Hamed G H, Reinforcement of Rubber[J]. *Rubber Chemistry*

and Technology, 2000, 73: 524.

- [2] Zeng Q H, Yu A B, Lu G Q. Multiscale Modeling and Simulation of Polymer Nanocomposites[J]. *Progress in Polymer Science*, 2008, 33 (2): 191-269.
- [3] Liu J, Cao D P, Zhang L Q, et al. Molecular Dynamics Simulation for Insight into Microscopic Mechanism of Polymer Reinforcement [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11: 11 365.
- [4] Liu J, Zhang L Q, Cao D P, et al. Computational Simulation of Elastomer Nanocomposites; Current Progress and Future Challenges[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2012, 85: 450.
- [5] Liu J, Gao Y Y, Zhang L Q, et al. Nanoparticle Dispersion and Aggregation in Polymer Nanocomposites; Insights from Molecular Dynamics Simulation[J]. *Langmuir*, 2011, 27: 7 926.
- [6] Shen J X, Liu J, Gao Y Y, et al. Revisiting the Dispersion Mechanism of Grafted Nanoparticles in Polymer Matrix; A Detailed Molecular Dynamics Simulation [J]. *Langmuir*, 2011, 27: 15 213.
- [7] Gao Y Y, Liu J, Shen J X, et al. Microstructure and Intercalation Dynamics of Polymer Chains in Layered Sheets[J]. *RSC Advances*, 2013(3): 21 655.
- [8] Gao Y Y, Liu J, Shen J X, et al. Molecular Dynamics Simulation of Dispersion and Aggregation Kinetics of Nanorods in Polymer Nanocomposites[J]. *Polymer*, 2014, 55: 1 273.

- [9] Liu J, Wu S Z, Zhang L Q, *et al.* Polymer-Nanoparticle Interfacial Behavior Revisited: A Molecular Dynamics Study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13: 518.
- [10] Merabia S, Sotta P, Long D R. A Microscopic Model for the Reinforcement and the Nonlinear Behavior of Filled Elastomers and Thermoplastic Elastomers (Payne and Mullins Effects) [J]. *Macromolecules*, 2008, 41: 8 252.
- [11] Gao Y Y, Liu J, Zhang L Q, *et al.* Existence of a Glassy Layer in the Polymer-Nanosheet Interface: Evidence from Molecular Dynamics[J]. *Macromolecular Theory and Simulation*, 2013, 23, 36.
- [12] Wang Z H, Liu J, Wu S Z, *et al.* Novel Percolation Phenomena and Mechanism of Strengthening Elastomers by Nanofillers[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12: (12), 3 014 - 3 030.
- [13] Liu J, Lu Y L, Tian M, *et al.* The Interesting Influence of Nanosprings on the Viscoelasticity of Elastomeric Polymer Materials: Simulation and Experiment [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23: 1 156.
- [14] Poggi M A, Boyles J S, Bottomley L A. Measuring the Compression of a Carbon Nanospring[J]. *Nano Lett*, 2004, 4(6): 1 009 - 1 016.
- [15] Liu Jun(刘 军), Zhang Liquan(张立群), Cao Dapeng(曹达鹏). *The Interesting Influence of Nanosprings on the Viscoelasticity of Elastomeric Polymer Materials: Simulation and Experiment* (纳米弹簧调节聚合物粘弹性的模拟与实验研究) [EB/OL]. (2013 - 03 - 18) [2014 - 04 - 04]. <http://www.newswise.com/articles/2013-aps-march-meeting-to-feature-advances-in-energy-armor-quantum-communication-medicine-and-much-more>.

铁基磷族化合物超导体高压研究获进展

近年来,科学家们在新的铁基超导体的探索 and 对其超导机理的研究方面取得了卓有成效的进步。 $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_n\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ ($n=3, 4$) 是一种新型的具有复杂结构的铁基磷族化合物超导体,其晶体结构可描述为在 CaFe_2As_2 晶格中交替用 Pt_nAs_8 中间层(被成为方钴矿层)来置换 Fe_2As_2 层,即在一个晶胞中以 $\text{Ca-Pt}_n\text{As}_8\text{-Ca-Fe}_2\text{As}_2$ 复杂的层状形式堆垛而成。这类化合物有两类不同的中间层,其相应的物理性能也明显不同。当中间层为 Pt_3As_8 时,未掺杂的 $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_3\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ 化合物为反铁磁半导体,用 Pt 部份替代其 FeAs 层中的 Fe,可使其出现超导电性。当中间层为 Pt_4As_8 时,与大多数其它铁基磷族超导体类似,在常压下表现出金属特性,并在 26K 温度下出现超导电性。由于 $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_3\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ 化合物具有独特的半导体特性的中间层使其在已有报导的铁基超导体中占有特殊的地位。另外,其构成为电荷库层和导电层,这使其可能会成为一种联接铜氧化物和磷族铁基超导体的理想化合物,为高温超导体的研究提供了新的实验体系。

为研究这种具有复杂结构化合物在高压下可能表现出的丰富物理行为,中科院物理研究所超导国家重点实验室赵忠贤院士团队的孙力玲研究员和博士生高佩雯等与美国普林斯顿大学 R. J. Cava 教授和 N. Ni 博士合作,通过高压原位电阻、交流磁化率、霍尔测量及同步辐射 X 射线结构分析等综合实验手段,对这类化合物进行了深入系统的研究。发现压力在有效抑制样品中的反铁磁长程序后,导致了超导电性的出现。获得的温度-压力相图清楚的显示在 3.5 ~ 7 GPa 压力范围有一拱形的超导区域,其最高超导转变温度为 8.5 K,出现在 4.1 GPa 处。高压原位同步辐射结构分析结果表明,在本研究的压力范围内没有结构相变的产生。对比温度-压力电子相图和 Fe 位掺 Pt 的温度-掺杂电子相图,可以看出两者之间有明显的相似和不同。在 4.1 GPa 以内,压力和电子掺杂对体系的反铁磁转变温度、超导转变温度的影响十分相似,然而在更高压力下,压力对该系统的 TC 随压力变化关系与电子掺杂的变化关系完全不同,表明两种途径诱发超导电性的直接起因不同。另外,这类化合物的电子相图中不存在反铁磁和超导共存的两相区,这与其他已知的铁基磷族化合物 122 型超导体不同。高压原位霍尔测量结果表明,压力导致电子从电荷库层到铁砷层的转移,为实现超导电性提供了载流子。值得注意的是,掺杂和压力下其载流子都为电子型的,对这两类超导相图的对比显示在一定的压力和掺杂范围内其对反铁磁的抑制和对超导电性的诱发作用是类似的,但在更高的压力和掺杂比例下则完全不同。这些实验结果为进一步深入开展对铁基超导体的实验和理论研究提供了重要的信息。相关研究结果发表在近期《先进材料》杂志上(Advanced Materials, 2014, 26: 2 346 - 2 351)。

(From http://www.cas.cn/ky/kyjz/201404/t20140416_4090968.shtml)