

文章编号:1671-6833(2019)01-0087-05

氧化石墨烯/丁苯橡胶复合材料力学性能的分子动力学模拟

孙 斌, 郭 伟, 顾建兵, 米立伟

(中原工学院 材料与化工学院, 河南 郑州 451191)

摘 要: 利用分子动力学模拟和 ReaxFF 反应力场, 考察了加入氧化石墨烯后丁苯橡胶(SBR)的力学性能, 包括杨氏模量、硬度、摩擦性能等. 模拟结果表明, 加入氧化石墨烯后, 复合材料的杨氏模量相比于纯丁苯橡胶提高 77%, 硬度提高 20.30%, 摩擦系数降低 18%, 磨损率降低 38%. 通过计算摩擦过程中氧化石墨烯和丁苯橡胶之间氢键能和结合能的变化, 提出了摩擦性能增强的机制. 在摩擦过程中, 丁苯橡胶基体和氧化石墨烯之间的结合能逐渐增大, 结合能增大的原因之一是氢键作用的增强. 结合能的增大使得应力能够很好地从丁苯橡胶基体转移到强度更高的氧化石墨烯上, 从而提高复合材料的摩擦性能.

关键词: 氧化石墨烯; 丁苯橡胶; 分子动力学; 力学性能; 复合材料

中图分类号: TB332 文献标志码: A doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2019.01.008

0 引言

近年来, 碳基纳米填料如碳纤维、碳纳米管、石墨烯等广泛地应用到聚合物复合材料的力学改性中. 其中, 氧化石墨烯(graphene oxide, GO)作为一类新型的纳米填料, 越来越受到研究人员的关注^[1-2]. 氧化石墨烯是石墨烯的衍生物, 和纯石墨烯相比, 它含有许多官能团, 如羧基、羟基、羰基等. 这些含氧官能团的存在, 使得氧化石墨烯片能够很好地分散在水和聚合物基质中, 并且能够保留材料的力学性能^[3].

丁苯橡胶是应用最广泛的通用橡胶品种, 广泛应用于轮胎、胶带、电线电缆、医疗器具等领域^[4]. 但到目前为止, 关于氧化石墨烯/丁苯橡胶纳米复合材料体系的研究非常少. 笔者利用分子动力学模拟和 ReaxFF 反应力场, 考察了氧化石墨烯/丁苯橡胶纳米复合材料的拉伸性能、硬度和耐摩擦性能. 和 Frankland、Chawla 等^[5-6]的研究相比, 笔者的研究的创新之处有两个方面. 一方面是使用 Aryanpour 等^[7]开发的 ReaxFF 反应力场, 它能够准确的模拟化学反应中键的生成和断裂. 大量的研究表明, ReaxFF 反应势函数在模拟聚合物体系力学性能方面具有较高的准确性^[8]. 另一方面是使用氧化石墨烯

作为增强材料, 而不是石墨烯或氢功能化石墨烯.

1 计算方法

1.1 模型的建立

利用 Materials Studio 软件, 笔者构建了纯丁苯橡胶和氧化石墨烯/丁苯橡胶复合材料两种模型, 如图 1(a) 和 1(b) 所示. 模拟盒子的尺寸为 3.50 nm × 3.50 nm × 3.50 nm. 纯丁苯橡胶模型包含 10 条丁苯橡胶分子链, 每条分子链包含 30 个结构单元, 其中 1,3-丁二烯和苯乙烯单体的比例为 1:1^[9]. 图 1(c) 为丁苯橡胶结构简式. 纯丁苯橡胶模型由 Materials Studio 软件的 Amorphous Cell 模块构建完成, 结构为非晶态, 密度设定为 0.98 g/cm³. 在丁苯橡胶模型的中间, 删去一定厚度(0.70 nm)的原子, 将氧化石墨烯片嵌入其中, 构建了氧化石墨烯/丁苯橡胶复合材料模型, 如图 1(b) 所示. 为了使氧化石墨烯较好地与丁苯橡胶复合, 氧化石墨烯的尺寸设定为 2.50 nm × 2.50 nm, 包含有羟基(—OH)、羰基(—C=O—)、羧基(—COOH)和环氧基(—CH(O)CH—)等含氧基团, 见图 1(d). 各种基团的数量和分布见参考文献[9]. 大量的实验分析表明, 图 1(d)中氧化石墨烯的结构更具有普遍性^[10].

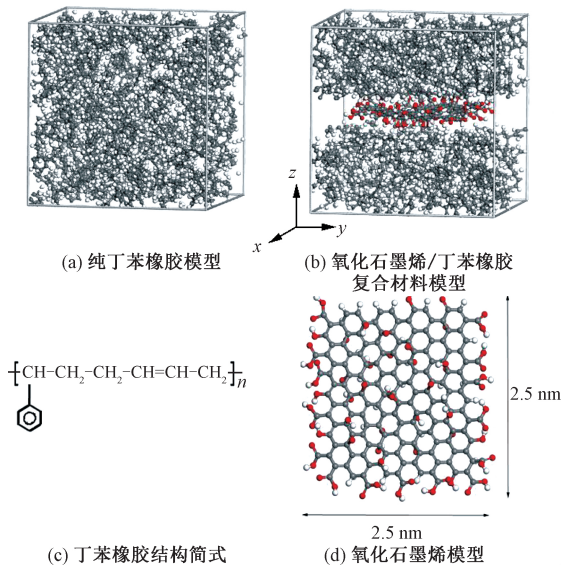


图 1 计算模型
Fig. 1 Calculation model

1.2 单轴拉伸模拟

分子动力学模拟软件 Lammmps 具体的模拟步骤如下:模型建立后,首先利用共轭梯度法对模型进行能量最小化处理,再利用 Nose-Hoover 热浴法控制体系在室温 293 K 下弛豫 50 ps 达到平衡态,同时控制体系各方向上压力为 1 个大气压.对弛豫后的模型沿 y 轴方向施加均匀的拉伸应变,应变率为 $1 \times 10^{-8}/s$,每次应变为 0.000 1,每加载一次应变后弛豫 5 000 步,分子动力学模拟的时间步长为 0.10 fs,即弛豫时间为 0.50 ps.重复此加载和弛豫过程,直到应变达到 60%.在拉伸过程中只对拉伸方向(y 轴)设置周期性边界,其他方向(x 轴和 z 轴)为自由边界.体系应力的计算使用的是维里应力计算方法^[11]:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^N r_{\alpha\beta}^i F_{\alpha\beta}^j - m^\alpha v_i^\alpha v_j^\alpha \right), \quad (1)$$

式中: i, j 表示应力的方向; α, β 代表原子序号; m 和 v 分别是原子 α 的质量和速度; $r_{\alpha\beta}$ 和 $F_{\alpha\beta}$ 分别代表原子 α 和 β 之间的距离和力; V 是系统总体积; N 是体系内的原子个数.

1.3 硬度和摩擦性能的模拟

为了全面考察加入氧化石墨烯后丁苯橡胶力学性能的变化,笔者计算了纯丁苯橡胶和氧化石墨烯/丁苯橡胶复合材料两种模型的硬度和摩擦性能.采用的模拟方法见参考文献[7],具体模拟步骤如下:首先建立了铁针-丁苯橡胶-铁块模型,如图 2 所示.在图 2 中,最上面的是铁针,尺寸为 $0.40 \text{ nm} \times 0.40 \text{ nm} \times 2 \text{ nm}$.中间是构建好的纯丁苯橡胶模型,见图 2(a),氧化石墨烯/丁苯橡胶复

合材料模型,见图 2(b).这里的纯丁苯橡胶和复合材料模型已经进行过 1.2 节所述的能量最小化和弛豫平衡处理.图 2 中的最下层是铁块,尺寸为 $3.50 \text{ nm} \times 3.50 \text{ nm} \times 1 \text{ nm}$.在模拟中,各个方向均采用周期性边界条件.

在进行硬度模拟时,对铁针沿 $-y$ 方向施加 3 个大小不同的冲击载荷,分别是 0.12、0.24 和 0.36 $\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{nm})$.然后测量铁针压入丁苯橡胶中的深度,把此作为压痕深度 h .

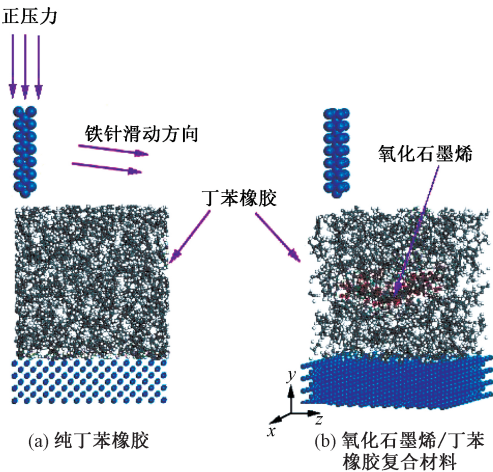


图 2 用于硬度和摩擦力计算的铁针-丁苯橡胶-铁块 3 层模型胶复合材料

Fig. 2 A three-layer model of iron needle-SBR-iron block for hardness and friction calculation

在进行摩擦性能模拟时,首先将铁针沿 $-y$ 方向缓慢移动到聚合物表面,对铁针施加一定的正压力使铁针同时向 $-y$ 方向和 z 方向移动,移动速度分别是 0.000 1 nm/fs 和 0.000 25 nm/fs .在移动过程中,记录下铁针最顶部原子的受力 (f_x, f_y, f_z) ,根据公式 $\mu = F/N$ (μ 为摩擦系数, F 为摩擦力, N 为正压力)计算出摩擦系数.摩擦过程结束后,由于吸附作用,铁针会将一部分丁苯橡胶分子链带走,依据带走的分子链的多少,可以计算出磨损率 I :

$$I = N_{\text{Fe}}/N_{\text{tot}}, \quad (2)$$

式中: N_{Fe} 是被铁针带走的碳原子数量; N_{tot} 是摩擦之前橡胶中碳原子的总数.

笔者还计算了摩擦过程中丁苯橡胶和氧化石墨烯之间结合能的变化,计算公式如下:

$$U_{\text{int}} = U_{\text{tot}} - U_{\text{GO}} - U_{\text{SBR}}, \quad (3)$$

式中: U_{int} 为氧化石墨烯和丁苯橡胶之间的结合能; U_{tot} 为氧化石墨烯/丁苯橡胶复合材料的势能; U_{GO} 为氧化石墨烯的势能; U_{SBR} 为丁苯橡胶的势能.

2 结果与讨论

2.1 拉伸性能

图 3 是纯丁苯橡胶和复合材料两种模型的应力-应变曲线. 由于应力波动较大,我们对两条曲线进行了线性拟合. 从图 3 可以看出,加入氧化石墨烯后,复合材料的杨氏模量明显增大. 纯丁苯橡胶的杨氏模量为 9.80 MPa,而氧化石墨烯/丁苯橡胶复合材料的杨氏模量达到 17.30 MPa. 相比于纯丁苯橡胶,复合材料的杨氏模量提高了 77%. 图 3 的结果与其他实验及计算机模拟的结果是一致的^[6,12]. 一般认为,氧化石墨烯的增强机制主要是氧化石墨烯的比表面积特别大,达到 2 600 m²/g. 如此大的表面积使得氧化石墨烯与聚合物基体的接触面积也很大,结合能很强,这使得应力能够很好地从基体传递到氧化石墨烯,从而增大了聚合物链抵抗变形的能力. 此外,这种结合作用也限制了聚合物链的局部运动,进而阻止了聚合物基体中裂纹的产生和扩展^[13].

2.2 硬度计算

利用 1.3 节所述的模拟方法,笔者计算了两种模型的硬度. 表 1 是纯丁苯橡胶和氧化石墨烯/丁苯橡胶复合材料在不同载荷下的压痕深度 h . 可以看出,两种模型的压痕深度 h 均随载荷的增大而增加. 当载荷从 0.12 kJ/(mol·nm) 增加到 0.36 kJ/(mol·nm),纯丁苯橡胶压痕深度从 0.162 nm 增加到 1.057 nm,氧化石墨烯/丁苯橡胶复合材料的压痕深度从 0.123 nm 增加到 0.871 nm. 这表明添加氧化石墨烯后,复合材料的硬度增大,压痕深度比纯丁苯橡胶的平均减

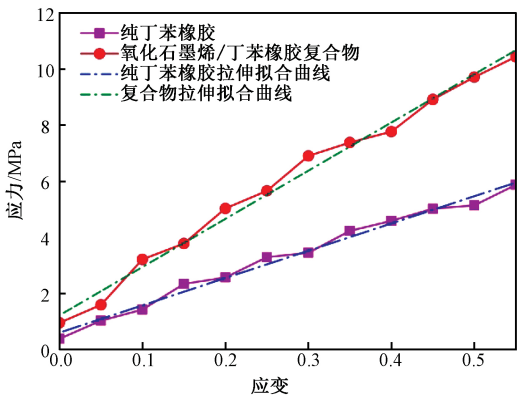


图 3 纯丁苯橡胶和氧化石墨烯/丁苯橡胶复合材料的应力-应变曲线

Fig.3 The stress-strain curves of pure SBR and GO/SBR composites

小 20.3%.

表 1 纯丁苯橡胶和氧化石墨烯/丁苯橡胶复合材料在不同载荷下的压痕深度

Tab.1 The indentation depth of pure SBR and GO/SBR composite under different loads

| 正压力/ (kJ·mol ⁻¹ ·nm ⁻¹) | 压痕深度/nm | | 降低率/% |
|---|---------|-------|-------|
| | 丁苯橡胶 | 复合材料 | |
| 0.12 | 0.162 | 0.123 | 24 |
| 0.24 | 0.548 | 0.445 | 19 |
| 0.36 | 1.057 | 0.871 | 18 |

2.3 摩擦性能

依据橡胶摩擦性能测试的原理,笔者建立了铁针-丁苯橡胶-铁块 3 层模型来计算不同体系的摩擦性能,包括摩擦系数、磨损率等. 此外,还考察了摩擦过程中氧化石墨烯和丁苯橡胶之间结合能和氢键能的变化以及铁原子(铁针中的铁)-碳原子(丁苯橡胶和氧化石墨烯/丁苯橡胶中的碳)的径向分布函数(RDF),以此来考察氧化石墨烯和丁苯橡胶间的相互作用机制.

图 4(a)和(b)分别是铁针摩擦过纯丁苯橡胶和氧化石墨烯/丁苯橡胶后的模型快照图. 如 1.3 节所述,根据摩擦力公式 $\mu = F/N$,通过记录摩擦过程中铁针顶端原子在 3 个方向上的受力 f_x, f_y, f_z ,我们可以计算摩擦系数 μ . 这里, $|f_y|$ 等于正压力 N , $|f_z|$ 等于摩擦力 F . 计算结果见表 2. 需要说明的是,表 2 给出的摩擦系数是不同阶段摩擦系数的算术平均值,即当 $t = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12$ ps 时,计算摩擦系数,然后求算术平均值. 表 2 还给出了两种不同模型的磨损率.

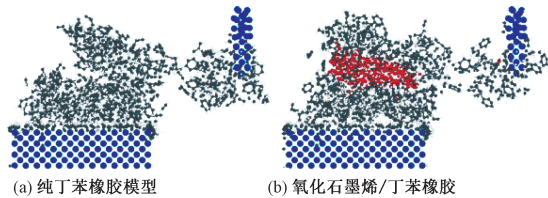


图 4 纯丁苯橡胶和氧化石墨烯/丁苯橡胶摩擦后的 3 层模型快照

Fig.4 After friction process three-layer model snapshot of pure SBR and GO/SBR

表 2 纯丁苯橡胶和氧化石墨烯/丁苯橡胶的摩擦系数及磨损率

Tab.2 Friction coefficient and wear rate of pure SBR and GO/SBR composites

| 材料 | 摩擦系数 μ | 磨损率 $I/\%$ |
|-------|------------|------------|
| 纯丁苯橡胶 | 0.55 | 20.00 |
| 复合材料 | 0.45 | 12.40 |

从表 2 可以看出,加入氧化石墨烯后,复合材料的摩擦系数和磨损率分别降低了 18% 和 38%,这说明加入氧化石墨烯后,丁苯橡胶的耐磨损性能增强. 为了考察氧化石墨烯对丁苯橡胶基体摩擦性能增强的机理,笔者计算了摩擦过程中氧化石墨烯和丁苯橡胶之间结合能的变化,如图 5 所示.

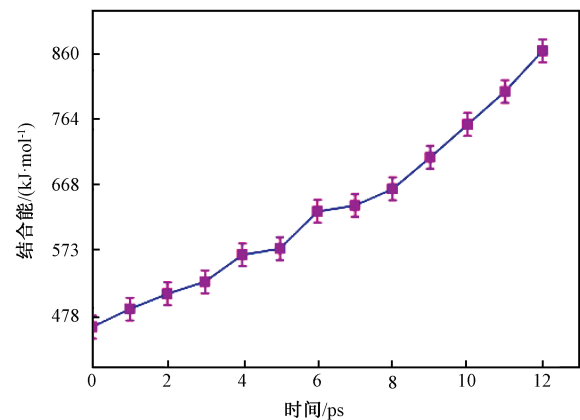


图 5 摩擦过程中氧化石墨烯和丁苯橡胶之间的结合能
Fig. 5 The variation of interaction potential energy between GO nanosheet and SBR matrix during the course of friction process

从图 5 可以看出,在摩擦过程中,氧化石墨烯和丁苯橡胶基体间的结合能从 463. 45 kJ/mol 增加到 867. 18 kJ/mol,增加了 87%. 也就是说,当材料受到摩擦力作用后,聚合物链和氧化石墨烯之间发生了更多的吸附作用或其他非键相互作用,从而使整个体系达到更稳定的状态. 在 Chawla 等^[6]的研究中,所用的增强填料为石墨烯,研究表明这种相互作用是电磁力和范德华力. 而在笔者的研究中,由于氧化石墨烯含有大量的含氧官能团,所以除了电磁力和范德华力之外,氧化石墨烯中的氧原子极有可能会和丁苯橡胶中的氢原子形成氢键. 为了验证这种假设,我们计算了摩擦过程中氧化石墨烯和丁苯橡胶间氢键能的变化,如图 6 所示. 从图 6 可以看出,随着摩擦时间的增加,氢键能逐渐增大,从 28. 7 kJ/mol 增大到 89. 3 kJ/mol,其主要原因是由于铁针产生的压力使氧化石墨烯分子和丁苯橡胶分子链距离更近,产生更多的氢键,从而氢键能增大. 据此可以得出,在摩擦过程中,丁苯橡胶与氧化石墨烯间结合能增加的原因之一是氢键作用的增强.

笔者还计算了摩擦过程结束后,即图 4(a) 和 4(b) 铁针中的铁原子和丁苯橡胶及氧化石墨烯/丁苯橡胶复合材料中碳原子间的径向分布函数(RDF),结果见图 7. 从图 7 可以看出,纯丁苯橡胶

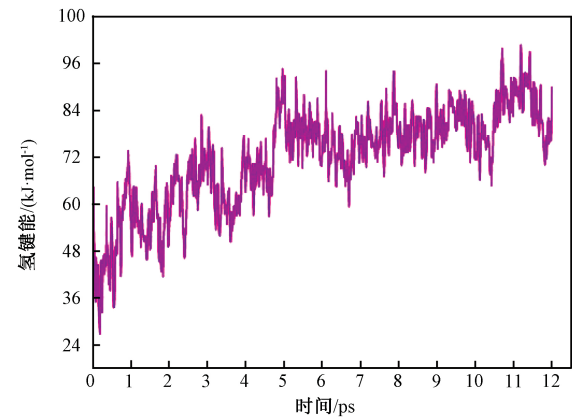


图 6 摩擦过程中氧化石墨烯和丁苯橡胶之间氢键能的变化
Fig. 6 The variation of hydrogen bond energy between GO and SBR during the course of friction process

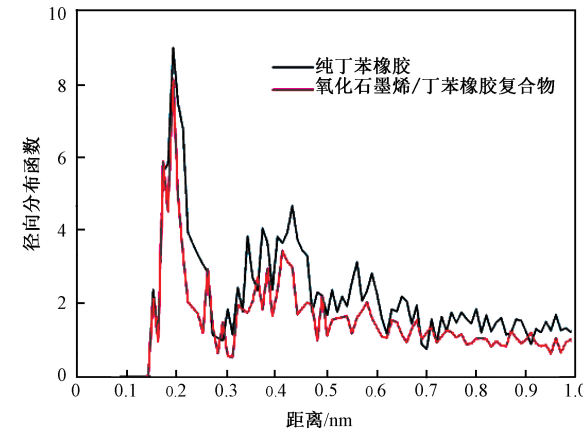


图 7 铁针中的铁原子和丁苯橡胶及氧化石墨烯/丁苯橡胶复合材料中碳原子间的径向分布函数
Fig. 7 Radius distribution function between iron atoms in the iron needle and carbon atoms in the pure SBR or GO/SBR composites

的 RDF 值要略高于复合材料的,这说明在氧化石墨烯/丁苯橡胶复合材料中,和铁棒发生吸引作用的丁苯橡胶分子要少一些. 这个结论也可以很直观地从图 4(a)、(b) 看出. 这个结果也再次证明,加入氧化石墨烯后,丁苯橡胶基体和氧化石墨烯之间发生了更多非键相互作用和氢键作用,导致基体和填料间结合能的增加,这也正是氧化石墨烯/丁苯橡胶复合材料摩擦性能增强的微观机理.

3 结论

笔者利用分子动力学模拟和 ReaxFF 反应力场,研究了加入氧化石墨烯后丁苯橡胶的力学性能及其增强机理. 单轴拉伸模拟表明,加入氧化石墨烯后,复合材料的杨氏模量比纯丁苯橡胶提高了 77%. 并建立了铁针-丁苯橡胶-铁块 3 层模型,考察了复合材料的硬度和摩擦性能. 计算结果表

明,加入氧化石墨烯后,复合材料的硬度提高 20.30%,摩擦系数和磨损率分别降低 18.20% 和 38%。笔者还计算了摩擦过程中氧化石墨烯和丁苯橡胶之间结合能及氢键能的变化,提出了摩擦性能增强的机理。在摩擦过程中,丁苯橡胶基体和氧化石墨烯之间的结合能逐渐增大,结合能增大其中的一个原因是氢键作用的增强。结合能的增大使得应力能够很好地从丁苯橡胶基体转移到强度更高的氧化石墨烯上,从而提高复合材料的耐摩擦性能。

参考文献:

- [1] 杨永岗,陈成猛,温月芳,等. 氧化石墨烯及其与聚合物的复合[J]. 新型炭材料, 2008, 23(3):193-200.
- [2] 罗亚萍,邱兆文. 氧化石墨烯-水和乙二醇混合基纳米流体对氢发动机散热影响研究[J]. 郑州大学学报(工学版),2018,39(4):25-29.
- [3] 李国兴,赵景珊,孙科,等. 原位聚合制备聚氨酯/氧化石墨烯纳米复合材料的力学性能和热稳定性研究[J]. 材料研究学报, 2014, 28(12):901-908.
- [4] 赵玉中,李毅,王桂轮,等. 国内外丁苯橡胶发展态势分析[J]. 弹性体, 2003, 13(4):55-60.
- [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[J]. Composites science & technology, 2003, 63(11):1655-1661.
- [6] CHAWLA R, SHARMA S. A molecular dynamics

study on efficient nanocomposite formation of styrene-butadiene rubber by incorporation of graphene[J]. Graphene technology, 2018,3,(2/3/4):25-33.

- [7] ARYANPOUR M, DUIN A C T V, KUBICKI J D. Development of a reactive force field for iron-oxy-hydroxide systems[J]. The journal of physical chemistry A, 2010, 114(21):6298-6307.
- [8] COMPTON O C, CRANFORD S W, PUTZ K W, et al. Tuning the mechanical properties of graphene oxide paper and its associated polymer nanocomposites by controlling cooperative intersheet hydrogen bonding[J]. ACS nano, 2012, 6(3):2008-2019.
- [9] ANTONLERF, HEYONG HE, MICHAEL FORSTER A, et al. Structure of graphite oxide revisited[J]. Journal of physical chemistry B, 1998, 102(23):4477-4482.
- [10] GAO W, ALEMANY L B, CI L, et al. New insights into the structure and reduction of graphite oxide[J]. Nature chemistry, 2009, 1(5):403-408.
- [11] AWAD I, LADANI L. Mechanical integrity of a carbon nanotube/copper-based through-silicon via for 3D integrated circuits: a multi-scale modeling approach. [J]. Nanotechnology, 2015, 26(48):485705.
- [12] WANG J, JIA H, TANG Y, et al. Enhancements of the mechanical properties and thermal conductivity of carboxylated acrylonitrile butadiene rubber with the addition of graphene oxide[J]. Journal of materials science, 2013, 48(4):1571-1577.
- [13] 戴静,郎美东. 氧化石墨烯/PMMA 和表面官能化的石墨烯/PMMA 复合材料的制备及其力学性能的研究[J]. 化学学报, 2012, 70(11):1237-1244.

Molecular Dynamics Simulation of Mechanical Properties of Graphene Oxide/Styrene Butadiene Rubber Composites

SUN Bin, GUO Wei, GU Jianbing, MI Liwei

(School of Materials and Chemical Engineering, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 451191, China)

Abstract: Using molecular dynamics simulation and ReaxFF reactive force-field, the mechanical properties of graphene oxide(GO)/styrene butadiene rubber (SBR) composites, including young's modulus, hardness and friction properties, were investigated in this paper. The simulation results showed that compared with pure SBR, the young's modulus of composites increased by 77%, hardness increased by 20.3%, friction coefficient decreased by 18%, and wear rate decreased by 38%. By calculating the variation of hydrogen bond energy and interaction energy between GO and SBR during the friction process, the mechanism on enhancing friction performance was proposed. In the process of friction, the interaction potential energy between SBR matrix and GO increased gradually. One of the reasons for the increase of interaction potential energy was the enhancement of hydrogen bonds energy. The increase of the interaction potential energy made the stress transfer well from the SBR matrix to the graphene oxide with higher intensity, thus improving the friction properties of the composites.

Key words: graphene oxide; styrene butadiene rubber; molecular dynamics simulation; mechanical properties; composite material