

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.09.014

PTFE/石墨烯复合材料拉伸性能的分子动力学模拟

焦杰彪^{1,2,3}, 韩登佳^{1,2,3}, 杨璐霞⁵, 付一政^{1,2,3,4}

(1. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051; 2. 中北大学材料科学与工程学院纳米复合材料山西省重点实验室, 太原 030051; 3. 中北大学材料科学与工程学院山西省高分子复合材料工程技术研究中心, 太原 030051; 4. 同济大学化学科学与工程学院, 上海 200092; 5. 太原师范学院计算机系, 太原 030006)

摘要: 采用分子动力学模拟方法研究了纯聚四氟乙烯 (PTFE) 和 PTFE/石墨烯复合材料的拉伸性能。构建了纯 PTFE 和 PTFE/石墨烯复合材料的模型, 优化后再使用单轴拉伸模拟方法计算两种材料的拉伸性能, 应变率设定为 $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 。结果表明, 加入石墨烯后, 复合材料的拉伸强度下降了约 16%。通过分析拉伸过程中的两种模型结构变化、质量密度的变化以及界面能量, 揭示了石墨烯降低 PTFE 拉伸性能的微观机理, 为研究纳米填料对聚合物复合材料拉伸性能的影响提供理论指导。

关键词: 石墨烯; 聚四氟乙烯; 拉伸性能; 分子动力学模拟

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)09-0073-04

Molecular Dynamics Simulation of Tensile Properties of PTFE/Graphene Composites

Jiao Jiebiao^{1,2,3}, Han Dengjia^{1,2,3}, Yang Luxia⁵, Fu Yizheng^{1,2,3,4}

(1. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Shanxi Province Key Laboratory of Functional Nanocomposites, School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 3. Research Center for Engineering Technology of Polymeric Composites of Shanxi Province, School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 4. School of Chemical Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 5. Computer Department, Taiyuan Normal University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: The tensile properties of pure polytetrafluoroethylene (PTFE) and PTFE/graphene composite were studied by molecular dynamics simulation method. The models of pure PTFE and PTFE/graphene composite were constructed. After optimization, the uniaxial tensile simulation method was used to calculate the tensile properties of the two materials, and the strain rate was set to $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. The results show that after adding graphene, the tensile strength of the composite material decreased by about 16%. By analyzing the structure changes, mass density changes and interface energy of the two models during the stretching process reveals that the microscopic mechanism of graphene reducing the tensile properties of PTFE, and provides theoretical guidance for studying the influence of nanofillers on the tensile properties of polymer composites.

Keywords: graphene; polytetrafluoroethylene; tensile property; molecular dynamics simulation

聚四氟乙烯 (PTFE) 广泛应用于生产生活中, 因其优异的力学性能、热学性能和摩擦性能而被称为“塑料王”。但是由于 PTFE 日常使用中磨损率较大, 在使用过程中极易损坏, 缩减了其使用寿命, 增加了使用成本^[1], 因此国内外许多学者致力于增强其摩擦性能, 尤其是增强其耐磨性^[2-3]。目前在工业上

使用比较广泛的填料包括玻璃纤维、氧化铝、二硫化钨、二硫化钼以及一些纳米填料, 包括碳纳米管、石墨烯等^[4-7]。

在实际使用过程中, 有些填料确实能够有效改善 PTFE 的摩擦性能、提高其耐磨性, 但是会导致其力学性能下降^[8-9]。目前关于加入一些填料导致

基金项目: 山西省新材料产业创新学科群项目, 西安 204 所开放合作创新基金项目 (204-J-2020-1437)

通信作者: 付一政, 副教授, 主要从事高分子材料模拟研究

收稿日期: 2021-07-05

引用格式: 焦杰彪, 韩登佳, 杨璐霞, 等. PTFE/石墨烯复合材料拉伸性能的分子动力学模拟 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(9): 73-76, 86.

Jiao Jiebiao, Han Dengjia, Yang Luxia, et al. Molecular dynamics simulation of tensile properties of PTFE/graphene composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(9): 73-76, 86.

PTFE 拉伸性能下降的研究仍处于宏观,基于原子水平上的研究很少。随着计算机技术的发展,可以通过分子动力学 (MD) 模拟来研究原子尺度材料性质^[10],监测材料内部分子相互作用的微观信息和细节^[11]。

因此,笔者通过 MD 模拟研究了石墨烯对 PTFE 拉伸性能的影响,通过使用单轴拉伸模拟,计算了 PTFE 和 PTFE/石墨烯复合材料的拉伸强度,并通过分析模拟拉伸过程中的两种模型结构变化、质量密度的变化以及界面能量,从原子尺度揭示了石墨烯对 PTFE 拉伸性能的影响。

1 实验部分

1.1 力场选择

原子模拟研究凝聚相优化分子势 (COMPASS) 力场是用于原子模拟研究的凝聚态优化分子势力场,是第一个从头计算的力场,能够对聚合物的性能进行精确预测^[12]。在 COMPASS 力场中,总势能由键相互作用项和非键相互作用项组成。其键相互作用有键伸缩势能、键角弯曲势能、二面角扭转势能、离平面振动势能。而非键相互作用包括范德华力、氢键能和静电相互作用 (库仑函数)^[13]。非键相互作用势能的形式为 Lennard-Jones (LJ) 势能^[14],其表达式如下。

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

其中 ϵ 表示势阱深度,即势能最低点至势能为 0 的差; σ 表示两个原子之间的平衡距离; r 表示任意状态下两个原子之间的距离。该力场已被证明可用于描述石墨烯和聚合物的力学性能^[14]。

1.2 模型构建

利用 Materials Studio (MS) 软件分别构建了 PTFE 模型和 PTFE/石墨烯复合材料模型,如图 1 所示。

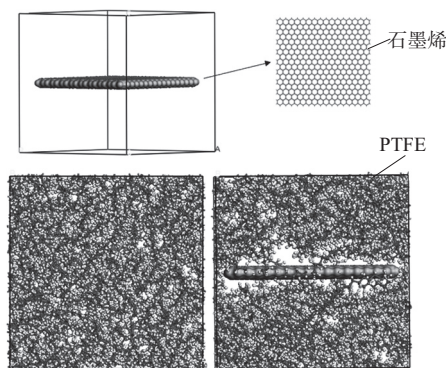


图 1 PTFE 和 PTFE/石墨烯复合材料模型

其中 PTFE 链聚合度 $n=15$,石墨烯尺寸约为 $3 \text{ nm} \times 3.6 \text{ nm}$ 。PTFE 模型构建方法为:使用 MS 软件的 Amorphous Cell 模块,采用 packing 方法,基于蒙特卡洛规则将 PTFE 链随机填充到大小为 $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ 的周期性盒子中;PTFE/石墨烯复合材料模型构建方法为:将石墨烯放入到与 PTFE 模型一样大小的周期性空盒子中间,并在石墨烯表面构建一个 Connolly surface,防止聚合物链进入石墨烯模型中,同样采用 packing 方法将 PTFE 链填充进去。PTFE 密度为 2.2 g/cm^3 ,建模初始温度为 298 K ,石墨烯质量分数约为 3%。

1.3 模型的优化

首先采用 smart 方法对两种模型进行 50 000 步的能量最小化,能量收敛阈值设为 10^{-5} kcal/mol ($4.18 \times 10^{-5} \text{ kJ/mol}$),力收敛阈值设为 $0.005 \text{ kcal/mol/\AA}$ (0.209 kJ/mol/nm);接着对模型进行 5 个循环的退火模拟,温度为 $300 \sim 500 \text{ K}$,采用正则系综 (NVT),温度梯度为 50 K ,总时间 1 ns ;然后在 NVT 系综下进行 1 ns 的模拟计算;最后在等温等压系综 (NPT) 下进行 1 ns 的模拟计算;在优化过程中,控温方式选择 Nose,控压方式选择 Berendsen。

1.4 拉伸模拟

拉伸模拟使用的软件是由美国 Sandia 国家实验室开发的大规模原子分子并行模拟器 (LAMMPS)。将 NPT 动力学的最后一帧的模型导入到 LAMMPS 软件中转化成输入文件 data 文件,使用单轴拉伸方法进行模拟计算。具体过程为首先对模型进行能量最小化处理,使得体系的能量达到一种相对稳定的状态;接着在 NPT 系综下对模型进行单轴拉伸模拟,拉伸方向为 Z 方向,并设置垂直于 Z 方向的两个方向 (X, Y 方向) 的压力为 1 atm 。模拟过程采用 fix deform 命令实现,拉伸应变率设定为 $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 。

在整个模拟计算过程中,静电相互作用和范德华力的计算方法分别选择 Ewald 和 Atom-Based,温度为 300 K ,压力为 1 atm ,截断半径设定为 1.25 nm ,时间步长为 1 fs ,边界条件为周期性。

2 结果与讨论

2.1 模型验证

首先为了验证使用方法是否合理,计算了 PTFE 拉伸过程中的应力-应变曲线,如图 2 所示。

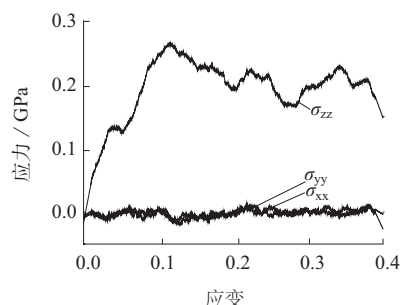


图2 PTFE拉伸应力-应变曲线

结果显示,在整个拉伸变形过程中,PTFE在 X 和 Y 方向上的应力 σ_{xx} 和 σ_{yy} 基本为零, Z 方向上的应力 σ_{zz} 随应变的增大而变化。由图2可知,PTFE的拉伸强度约为263 MPa,远远大于程梦萱等^[15]实验中的纯PTFE的拉伸强度。这是由于模拟计算时使用的应变速率 $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 远远大于实验中设定的拉伸速度。考虑到PTFE拉伸强度随拉伸速度的增大而增大,因此在较高应变速率下模拟值也在合理范围。

2.2 拉伸过程中的应力应变曲线

为了说明加入石墨烯对PTFE拉伸性能的影响,计算了PTFE和PTFE/石墨烯的应力-应变曲线,如图3所示。结果表明,在加入石墨烯后,PTFE/石墨烯复合材料的拉伸强度由263 MPa降为221 MPa,下降了约16%,但由于石墨烯的刚性强于PTFE的刚性,在加入石墨烯后,复合材料的拉伸弹性模量略有上升。

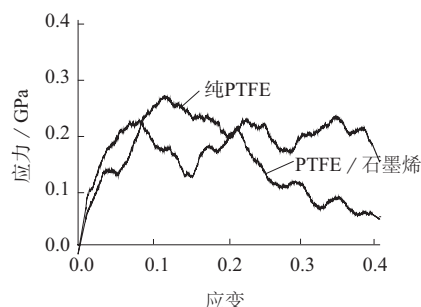


图3 PTFE和PTFE/石墨烯拉伸应力-应变曲线

2.3 拉伸过程中结构变化

为了能够直观的看到拉伸过程中PTFE体系内的微观变化,截取不同应变下的模型结构变化,如图4所示。由图4可知,初始时PTFE和PTFE/石墨烯复合材料的密度较高,结构较为紧密,随着拉伸过程中应变不断增加,体系的长度沿着拉伸方向不断变长,体系内出现明显的变形和空洞,应变越大空洞越多。此外,通过对比图4a和图4b中的聚合物

结构的变化,可以知道,在加入石墨烯后,PTFE/石墨烯复合材料在拉伸过程中空洞的数量和大小都明显大于PTFE,这表明在加入3%的石墨烯后,破坏了PTFE原有的稳定结构,阻碍了PTFE的分子链的运动,使得其在拉伸过程中内部缺陷增多,从而降低其拉伸强度。

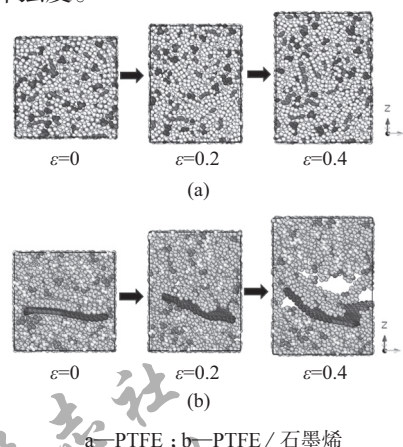


图4 拉伸过程中模型结构变化

2.4 质量密度

为了进一步说明拉伸过程中PTFE和PTFE/石墨烯复合材料在拉伸过程中的结构变化,分析了在应变 ε 为0,0.2,0.4时两种模型的质量密度分布,如图5所示。

由图5可知,在应变 ε 为0时,由于石墨烯的加入,使得PTFE/石墨烯复合材料在中间位置的密度高于PTFE的,其余位置密度相差不大;当应变 ε 为0.2的时候,由于拉伸作用,使得两种材料边界位置的密度上升,而中间位置的下降;当 ε 为0.4的时候,由于石墨烯的加入使得PTFE/石墨烯复合材料的拉伸强度下降,从而使得更多的PTFE分子链被拉伸到边界位置,因此PTFE中间位置的质量密度高于PTFE/石墨烯复合材料。这一点与2.3中得到的结论相同。

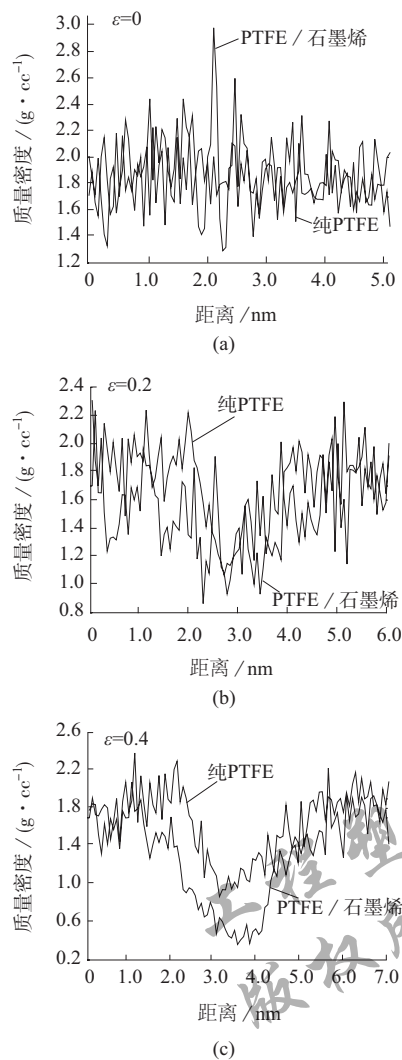
2.5 界面能量

为了进一步了解PTFE/石墨烯复合材料的界面特性,可以通过计算PTFE基体与石墨烯之间的界面相互作用能表示,计算过程为:

$$E_{\text{interaction}} = E_{\text{PTFE/石墨烯}} - E_{\text{PTFE}} - E_{\text{石墨烯}} \quad (2)$$

式中 $E_{\text{interaction}}$ 表示石墨烯与PTFE的界面相互作用能, $E_{\text{PTFE/石墨烯}}$ 表示复合材料总能量, $E_{\text{石墨烯}}$ 表示石墨烯的能量, E_{PTFE} 表示PTFE基体的能量。

图6表示了拉伸过程中PTFE基体与石墨烯之间的界面相互作用能的变化情况。



应变: a— $\varepsilon=0$; b— $\varepsilon=0.2$; c— $\varepsilon=0.4$

图5 不同应变下 PTFE 和 PTFE/石墨烯复合材料的质量密度分布

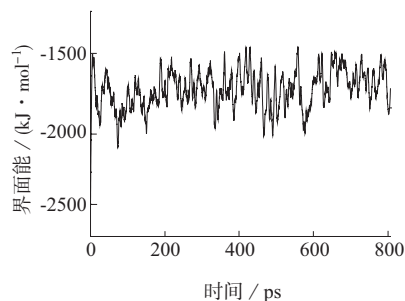


图6 复合材料中石墨烯与 PTFE 在拉伸过程中的界面能量变化

从图6可以看出,石墨烯与PTFE基体之间的相互作用表现为吸引力,且随着模拟时间的增加,界面相互作用减小了约733.1 kJ/mol。这是由于在拉伸过程中随着应变不断增加,体系在Z方向上的长度逐渐变大,原子间的紧凑程度逐渐减弱,使得石墨烯与PTFE基体之间的相互作用距离增大,相互作用能减少。

3 结论

通过MD模拟研究了石墨烯对PTFE拉伸性能的影响,通过使用单轴拉伸模拟,计算了PTFE和PTFE/石墨烯复合材料的拉伸强度。结果表明,在加入石墨烯后,PTFE/石墨烯复合材料的拉伸强度与PTFE相比下降了16%。通过分析拉伸过程中的两种模型结构变化、质量密度的变化以及界面能量可知,加入石墨烯后,破坏了PTFE原有的稳定结构,阻碍了PTFE的分子链的运动,使得其在拉伸过程中的内部缺陷增多,从而降低其拉伸强度。最后通过分析PTFE/石墨烯复合材料在拉伸过程中石墨烯与PTFE的界面能量变化,揭示了拉伸过程中石墨烯与PTFE之间相互作用的变化趋势。

参考文献

- [1] 刘成才,刘杰,黄灵宇. 缆索承重桥梁附属结构工作状态分析[J]. 金陵科技学院学报,2017,33(1):29-34.
Liu Chengcai, Liu Jie, Huang Lingyu. Analysis on the working state of cable supported bridge structure[J]. Journal of Jinling Institute of Technology, 2017, 33(1):29-34.
- [2] Burris D L, Sawyer W G. Improved wear resistance in alumina-PTFE nanocomposites with irregular shaped nanoparticles[J]. Wear, 2006, 260(7-8):915-918.
- [3] 林启权,毛波,董文正,等. 二硫化钼与二硫化钨填充改性聚四氟乙烯的摩擦学性能[J]. 高分子材料科学与工程,2016,32(11):51-57.
Lin Qiquan, Mao Bo, Dong Wenzheng, et al. Tribological behaviour of polytetrafluoroethylene composites modified with molybdenum disulfide and tungsten disulfide[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(11):51-57.
- [4] Kandanur S S, Rafiee M A, Yavari F, et al. Suppression of wear in graphene polymer composites[J]. Carbon, 2012, 50(9):3 178-3 183.
- [5] 李朋辉,侯根良,毕松,等. 碳纳米管改性PTFE复合材料摩擦磨损性能[J]. 工程塑料应用,2018,46(5):108-112.
Li Penghui, Hou Genliang, Bi Song, et al. Friction and wear properties of PTFE composites filled with CNTs[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(5):108-112.
- [6] 魏刚,魏莉岚,谢强,等. GF/MoS₂改性PTFE密封唇片材料的力学及摩擦学性能[J]. 西华大学学报:自然科学版,2020, 39(3):22-28.
Wei Gang, Wei Lilan, Xie Qiang, et al. Mechanical and tribological properties of polytetrafluoroethylene composites modified by glass fiber and MoS₂ for seal lip application[J]. Journal of Xihua University: Natural Science Edition, 2020, 39(3):22-28.
- [7] 何春霞,丁为民,顾红艳. 纳米Al₂O₃/PTFE复合材料的制备及其力学性能[J]. 塑料工业,2001(4):16-17.

(下转第86页)

- Qiu Fangjun, Huang Hong, Li Nengwen, et al. The application situation of polyflow software in polymer molding process[J]. *Plastics Manufacture*, 2009(9):60-63.
- [6] 栗阳, 王振文, 吴敏. 双螺杆挤出机流道流场和操作参数的数值模拟研究进展[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(2):338-344.
- Li Yang, Wang Zhenwen, Wu Min. Research progress on numerical modeling of flow field and operating parameters in twin screw extruder[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(2):338-344.
- [7] Yu Huiwen, Xu Baiping, Wu Hongwu, et al. A visualization of flow patterns of viscoelastic fluid partially filled in a Co - rotating nontwin screw extruder[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2019, 59(S1).
- [8] 郭树国, 于淼, 王丽艳, 等. 带有开槽中性捏合块和反向螺纹双螺杆挤出机的三维流场分析[J]. *沈阳化工大学学报*, 2020, 34(4):358-362.
- Guo Shuguo, Yu Miao, Wang Liyan, et al. Three-dimensional flow field analysis of twin-screw extruder with slotted neutral kneading block and reverse thread[J]. *Journal of Shenyang University of Chemical Technology*, 2020, 34(4):358-362.
- [9] Domingues N, Gaspar-Cunha A, Covas J A. Global mixing indices for single screw extrusion[J]. *International Journal of Material Forming*, 2008(1):723-726.
- [10] 韩海川, 刘谨, 李开国, 等. 双螺杆啮合元件与反螺纹元件对流场影响的仿真[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(6):74-77, 87.
- Han Haichuan, Liu Jin, Li Kaiguo, et al. Simulation of influence of twin-screw meshing element and anti-thread element on flow field[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(6):74-77, 87.
- [11] 张国才, 韩海川, 陈占春. 剪刀式单螺杆螺棱头数和螺棱与机筒间隙对挤出流场影响的计算机模拟[J]. *机械设计*, 2021, 38(1):97-101.
- Zhang Guocai, Han Haichuan, Chen Zhanchun. Computer simulation of the effect of the number of screw edges and the gap between screw edges and barrel edges on the flow field of extrusion[J]. *Journal of Machine Design*, 2021, 38(1):97-101.
- [12] 姚爱英, 韩海川, 陈占春, 等. 新型剪刀式力化学反应器及其对聚合物挤出流场的影响[J]. *塑料科技*, 2020, 48(1):15-18.
- Yao Aiyang, Han Haichuan, Chen Zhanchun, et al. A new type of shear force chemical reactor and its effect on the extrusion flow field of polymer[J]. *Plastics Science and Technology*, 2020, 48(1):15-18.
- [13] Zhang Xianming, Feng Lianfang, Chen Wenxing, et al. Numerical simulation and experimental validation of mixing performance of kneading discs in a twin screw extruder[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2009, 49(9):1772-1783.
- [14] 刘彪, 徐百平, 谭寿再, 等. 差速非对称同向双螺杆挤出机内局部停留时间分布测试[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(5):74-80.
- Liu Biao, Xu Baiping, Tan Shouzai, et al. Local residence time distributions in a dual-speed co-rotating non-twin screw extruder[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(5):74-80.
- [15] René O V, Eduardo V-Lima, Octavio M. Simulation of nonlinear polyurethane production in a twin-screw extruder[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2006, 45(1):9-21.

(上接第76页)

- He Chunxia, Ding Weimin, Gu Hongyan. Preparation and mechanical properties of nano- Al_2O_3 / PTFE composites[J]. *China Plastics Industry*, 2001(4):16-17.
- [8] 顾红艳, 何春霞, 史丽萍. 不同纳米材料填充聚四氟乙烯复合材料的力学性能研究[J]. *塑料*, 2008, 37(5):86-88.
- Gu Hongyan, He Chunxia, Shi Liping. Mechanical property of PTFE composites filled with different nano-material[J]. *Plastics*, 2008, 37(5):86-88.
- [9] 王永虎, 王玲娟, 宋利明, 等. 氧化石墨烯-聚四氟乙烯纳米复合材料及其性能[J]. *化工生产与技术*, 2014, 21(2):12-14, 66.
- Wang Yonghu, Wang Lingjuan, Song Liming, et al. Oxidized graphene-polytetrafluoroethylene nanocomposites and their properties[J]. *Chemical Production and Technology*, 2014, 21(2):12-14, 66.
- [10] 解挺, 杨华平, 杨辉. 摩擦磨损过程的数值模拟研究[J]. *润滑与密封*, 2013, 38(12):88-92.
- Xie Ting, Yang Huaping, Yang Hui. Numerical simulation of the process of friction and wear[J]. *Lubrication Engineering*, 2013, 38(12):88-92.
- [11] 郭志婧, 刘伟帅, 曹晓雪. 基于分子动力学模拟的环氧/多层石墨界面拉伸性能[J]. *工程塑料应用*, 2018, 46(5):42-47.
- Guo Zhijing, Liu Weishuai, Cao Xiaoxue. Interfacial tensile properties of epoxy / multilayer graphene based on molecular dynamics simulation[J]. *Engineering Plastics Application*, 2018, 46(5):42-47.
- [12] Li Yunlong, Wang Shijie, Wang Quan. Enhancement of tribological properties of polymer composites reinforced by functionalized graphene[J]. *Composites Part B*, 2017, 120 :83-91.
- [13] 陈正隆. 分子模拟的理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- Chen Zhenglong. The theory and practice of molecular simulation[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [14] Li Yunlong, Wang Shijie, Wang Quan. A molecular dynamics simulation study on enhancement of mechanical and tribological properties of polymer composites by introduction of graphene[J]. *Carbon*, 2017, 111 :538-545.
- [15] 程梦萱, 吕建峰, 程鑫, 等. 聚四氟乙烯 / MoS_2 复合材料的制备及性能研究[J]. *广东化工*, 2020, 47(3):1-2, 11.
- Cheng Mengxuan, Lyu Jianfeng, Cheng Xin, et al. Preparation and property of PTFE / MoS_2 composites[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2020, 47(3):1-2, 11.