

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.04.011

碳纳米管尺寸对杜仲胶复合材料力学性能影响的分子模拟

潘月^{1,2}, 康海澜^{1,2}, 李龙^{1,2}, 韩文驰^{1,2}, 方庆红^{1,2}

(1. 沈阳化工大学材料科学与工程学院, 沈阳 110142; 2. 辽宁省橡胶弹性体重点实验室, 沈阳 110142)

摘要: 在全球环保趋势的驱动下, 杜仲胶(EUG)作为环保型生物基材料, 具有独特的橡塑二重特性, 展现出多行业应用潜力, 但其力学性能与功能性应用局限亟待突破。碳纳米管(CNTs)因其优异的力学性能, 已经作为改善塑料复合材料性能的高效填料得到了广泛应用。为探究CNTs尺寸对EUG力学性能的影响机制, 采用分子动力学模拟方法通过改变CNTs的轴向尺寸和径向尺寸建立了CNTs/EUG复合材料模型, 并对其室温下的力学性能进行模拟计算研究。结果表明, 在CNTs/EUG复合材料中, 材料的力学性能随CNTs直径的增大先升高后降低, 力学性能随CNTs长度的增大而上升。其中轴向尺寸中直径为8.14 Å及径向尺寸中长度为128 Å的CNTs对复合材料力学性能的增强效果较好, 相比于直径为2.71 Å和长度为68 Å的CNTs, 直径为8.14 Å和长度为128 Å的CNTs/EUG复合材料的拉伸弹性模量分别提升了59.70%和54.85%。

关键词: 碳纳米管; 杜仲胶; 复合材料; 分子动力学模拟; 力学性能

中图分类号: O631.2, TQ332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)04-0076-08

Molecular simulation of effects of carbon nanotubes size on mechanical properties of eucommia ulmoides gum composites

PAN Yue^{1,2}, KANG Hailan^{1,2}, LI Long^{1,2}, HAN Wenchang^{1,2}, FANG Qinghong^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Chemical University, Shenyang 110142, China;

2. Rubber Elastomer Key Laboratory of Liaoning Province, Shenyang 110142, China)

Abstract : Eucommia ulmoides gum (EUG) is an environmentally friendly bio-based material with unique rubber-plastic duality, and shows considerable potentials for multi-industry applications. However, the mechanical properties and functional applications of EUG still need to be further developed. Carbon nanotubes (CNTs) have been widely used as efficient fillers to enhance the performances of plastic composites due to their excellent mechanical properties. In order to explore the influence mechanism of CNTs size on the mechanical properties of EUG, the molecular dynamics simulation method was used to establish the CNTs/EUG composite model by changing the axial and radial dimensions of CNTs, and the mechanical properties at room temperature were simulated and studied. The results show that the mechanical properties of the CNTs/EUG composites increase first and then decrease with the increase of the diameter of CNTs, and increase with the increase of the length of CNTs. The CNTs with a diameter of 8.14 Å in the axial dimension and a length of 128 Å in the radial dimension have better enhancement effects on the mechanical properties of the CNTs/EUG composite, the modulus of elongation of the CNTs/EUG composite increase by 59.70% and 54.85% compared to CNTs with a diameter of 2.71 Å or a length of 68 Å, respectively.

Keywords : carbon nanotube ; eucommia ulmoides gum ; composite material ; molecular dynamics simulation ; mechanical property

基金项目: 国家自然科学基金项目(52073178), 辽宁省教育厅面上项目(JYTMS20231498)

通信作者: 韩文驰, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为高分子凝聚态理论和功能性高分子材料的结构设计与合成制造

收稿日期: 2025-02-07

引用格式: 潘月, 康海澜, 李龙, 等. 碳纳米管尺寸对杜仲胶复合材料力学性能影响的分子模拟[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(4): 76-83.

PAN Yue, KANG Hailan, LI Long, et al. Molecular simulation of effects of carbon nanotubes size on mechanical properties of eucommia ulmoides gum composites [J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(4): 76-83.

当前高分子材料制造业正朝着减轻对石油基原料依赖的方向持续发展,其中,我国特有的杜仲胶(EUG)作为一种生物基高分子材料,因其环保和可持续特性,成为了替代传统石化产品的重要候选材料。EUG的主要成分为反式-1,4-聚异戊二烯,分子主链含有双键,具有良好的结晶能力和独特的橡塑二重性,室温下,EUG由于分子链结晶呈现塑料刚性,与纳米填料共混后,在生物医疗、纺织、传感器和航空航天等领域的应用前景极为广阔^[1]。与其他高分子材料类似,EUG在经过适当的增强处理后,能够具备优异的力学性能、耐磨性以及导电导热性能。

碳基纳米材料,尤其是碳纳米管(CNTs),常被用作增强填料以提升复合材料的性能,其高强度和高模量能够增强塑料材料的拉伸强度和拉伸弹性模量,提高塑料的塑性形变能力,并且由于其具有优异的导电、导热性能,与塑料形成复合材料能够显著改善塑料材料的多方面性能^[2]。CNTs的含量、分布、排列方式均会影响材料的力学性能。Kang等^[3]研究了多层碳纳米管薄膜(CNF)/EUG复合材料的性能,结果表明,复合材料的力学强度显著优于纯EUG和纯CNF,其最大拉伸应力达到108.4 MPa。Kang等^[4]以EUG为基体,CNTs/石墨烯纳米片(GNP)混合物为填料,研究了生物基电磁干扰(EMI)屏蔽复合材料的性能,结果表明,填料形成了致密网络结构,复合材料的EMI屏蔽效能值提升至42 dB,导电性和屏蔽性能显著增强。随着计算技术的发展,分子动力学(MD)模拟被广泛应用于探究原子尺度和预测共混物的性能,如相容性、固有性能、力学性能和热学性能等^[5-7],并揭示CNTs增强填料促进聚合物复合材料力学、热学、电学等性能的内在机制^[8]。郑庆彬^[9]采用MD方法,研究了CNTs/聚合物复合材料中CNTs与聚合物分子的结合方式,并考察了官能团修饰对CNTs黏附性的影响。孙伟峰等^[10]应用MD方法模拟考察了CNTs/聚乙烯复合材料的结构和力学性能,结果表明CNTs能够显著增强聚乙烯的力学性能,复合材料展现各向同性的非晶态特征,随温度的升高以及CNTs含量的降低,复合材料的力学性能减弱。Burçak等^[11]通过MD模拟方法对聚乳酸(PLA)/碳酸钙(CaCO_3)和PLA/石墨烯(GR)纳米复合材料的力学性能开展了较为深入

的研究,结果显示与 CaCO_3 相比,添加GR纳米颗粒在增强PLA的力学性能方面效果更佳。

由于EUG复合材料的结晶性能、橡塑转变趋于可控,并且其相转变的环境区间极易获得,近年来在仿生材料、电磁响应材料领域的相关应用引起了广泛关注^[12],目前国内外关于EUG复合材料研究主要集中其力学性能、抗疲劳性能、自修复和形状记忆性能、电磁屏蔽性能等宏观性质方面^[13],尚缺乏在微观层面上对其内在作用机制的深入研究。此外,虽然以CNTs作为增强材料的MD研究开展较为广泛,但利用MD方法研究不同尺寸CNTs增强EUG基体力学性能及机理的研究仍不完备。基于此,笔者应用MD方法系统研究了不同尺寸CNTs增强EUG复合材料的力学性能,探讨了CNTs尺寸对CNTs/EUG复合材料力学性能影响的内在机制,为EUG在实际应用中的性能提升与功能化应用提供必要的理论支撑和工程指导。

1 模型构建与模拟方法

1.1 模型构建

研究工作在计算模拟软件Materials Studio 7.0上完成。首先按照1:1的比例设置80个重复单元的EUG分子链,然后建立6个不同直径的单壁CNTs,分别为2.71, 5.42, 8.14, 10.85, 13.56 Å和16.27 Å,长度均为29.51 nm,放置于长度为44 nm的周期性边界正方体盒子中心;接着建立3个不同长度的单壁CNTs,直径均为8.14 Å,长度分别为68, 97, 128 Å,置于周期性边界盒子中心,以上CNTs键长均为1.42 Å。为避免周期性效应,所有不同尺寸的CNTs两端进行加氢处理。最后,三维周期性模型构建采用Amorphous Cell (AC)模块,将CNTs与EUG进行共混。其中不同直径CNTs体系中每一个盒子包含9条分子链,不同长度CNTs体系中每一个盒子包含10条分子链,预设密度为0.96 g/cm³。建模过程如图1所示。

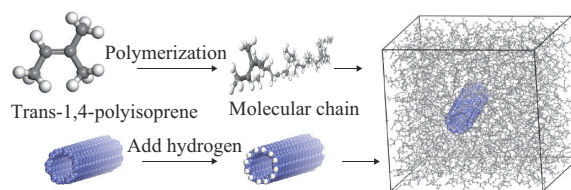
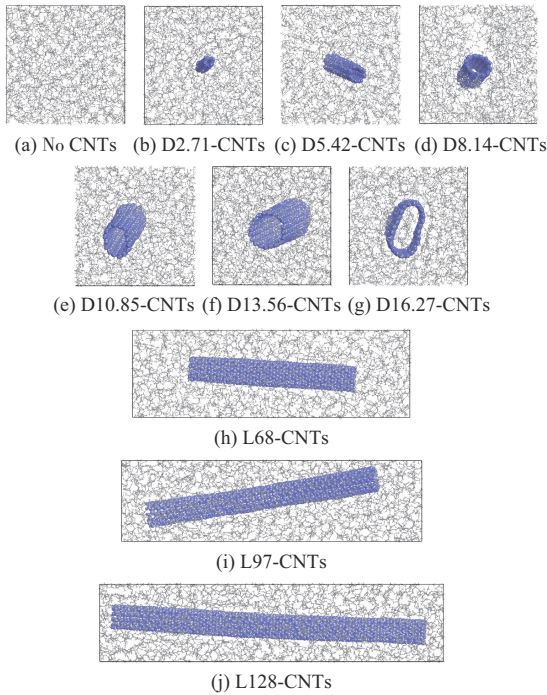


图1 CNTs/EUG复合材料建模过程

Fig. 1 Modelling process of CNTs/EUG composites

1.2 模型优化

对CNTs/EUG初始构型进行几何优化与动力学弛豫。采用Smart算法进行了几何优化,指定的最大能量变化为 $1.0\text{e}\times 10^{-7}\text{ kJ/mol}$,对优化后的模型执行退火过程,温度范围为 $100\sim 600\text{ K}$;采用Andersen算法进行控温,应用Berendsen算法进行控压^[14],在模拟时间步长为 1 fs 条件下实现5个循环的退火处理。随后进行动力学平衡过程,首先在NPT系综下平衡了 $1\ 000\text{ ps}$,其次在NVT系综下平衡了 $1\ 000\text{ ps}$,最后在NVT系综下继续平衡 500 ps ,使体系充分达到平衡状态(图2)^[15]。模拟选取COMPASS力场,并应用Verlet积分算法求解牛顿运动方程^[16]。



D2.71-CNTs, D5.42-CNTs, D8.14-CNTs, D10.85-CNTs, D13.56-CNTs, D16.27-CNTs represent CNTs with diameters of 2.71, 5.42, 8.14, 10.85, 13.56 Å and 16.27 Å, respectively; L68-CNTs, L97-CNTs, L128-CNTs represent CNTs with lengths of 68, 97, 128 Å, respectively, the same below.

图2 动力学优化平衡后的不同尺寸CNTs/EUG复合材料示意图

Fig. 2 Schematic diagram of CNTs/EUG composite system with different sizes after dynamically optimised equilibrium

2 结果与讨论

2.1 力学性能

为了研究不同尺寸CNTs对EUG基体力学性能的影响,采用恒应变法计算复合材料模型的体积模量、剪切模量与拉伸弹性模量,在三维体系中沿 xx , yy , zz , yz , xz , xy 平面产生剪切变形,将方向分别记为11, 22, 33, 23, 13, 12。应力应变关系遵循胡克定

律,计算公式见式(1)。

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (1)$$

式中: C_{ij} 为弹性刚度常数; σ_i 为应力大小; ε_j 为应变张量。

EUG无定形盒子可近似看作各向同性,拉伸弹性模量 E 、体积模量 B 、剪切模量 G 可根据式(2)、式(3)和式(4)求得。

$$E = \mu \cdot \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \quad (2)$$

$$B = \lambda + \frac{2}{3}\mu \quad (3)$$

$$G = \mu \quad (4)$$

式中: μ 和 λ 为弹性常量。

μ 和 λ 的计算公式分别为式(5)和式(6)。

$$\lambda = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{2}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (5)$$

$$\mu = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (6)$$

E, G, B 均可用来衡量材料的刚性强弱,在外力作用下抵抗变形的能力,计算结果如图3和图4所示。由图3可见,随CNTs直径的增加,2.71, 5.42, 8.14, 10.85, 13.56 Å和16.27 Å的CNTs/EUG复合材料的拉伸弹性模量分别比EUG的拉伸弹性模量高出16.02%, 45.03%, 85.28%, 46.32%, 32.03%, 28.14%;剪切模量分别比EUG的剪切模量高出21.59%, 59.09%, 73.86%, 43.18%, 39.77%, 23.86%;体积模量分别比EUG的体积模量高出2.61%,

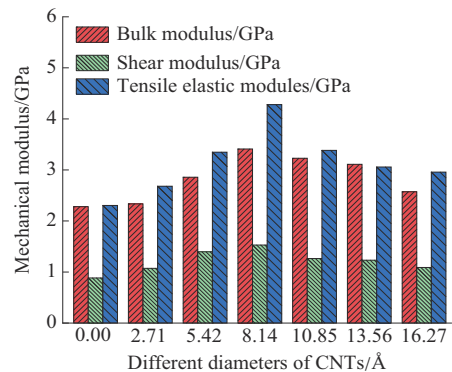


图3 不同直径CNTs增强的CNTs/EUG复合材料的力学性能

Fig. 3 Mechanical properties of CNTs/EUG composites reinforced by CNTs with different diameters

25.44%, 49.56%, 41.67%, 36.40%, 12.72%。可见CNTs对于EUG材料具有明显增强作用,其中直径为8.14 Å的CNTs/EUG复合材料的力学性能最佳,此体系的拉伸弹性模量为4.28 GPa,相较于直径为2.71 Å的CNTs/EUG复合材料的拉伸弹性模量2.68 GPa提升了59.70%。

由图4可见,随着CNTs长度由68 Å增加到128 Å, CNTs/EUG复合材料的拉伸弹性模量、剪切模量、体积模量比EUG的分别提升了54.85%, 46.43%, 11.91%。可知更长的CNTs具有更加优异的力学性能和大的长径比,主链上有共轭结构单元的EUG分子链可以与CNTs形成较强的分子间作用,并且EUG分子链能够实现对CNTs的有效包裹,从而增强界面间的相互作用,提升CNTs/EUG复合材料的力学性能。

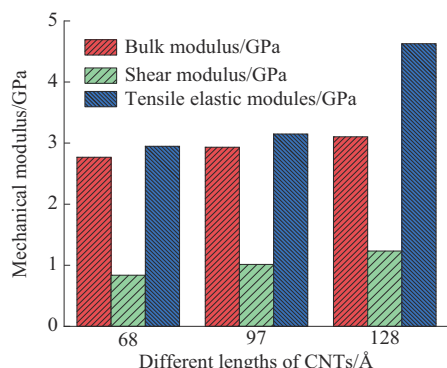


图4 不同长度CNTs增强的CNTs/EUG复合材料力学性能

Fig. 4 Mechanical properties of CNTs/EUG composites reinforced by CNTs with different diameters

随CNTs直径增加, CNTs/EUG复合材料的体积模量、剪切模量及拉伸弹性模量均呈现先增加后减小的趋势,其中直径8.14 Å的CNTs对于EUG基体具有相对较好的增强效果。当CNTs直径大于8.14 Å时,部分EUG分子链会进入CNTs内部, CNTs与其内部的EUG分子链相互作用会导致其结构发生改变,使其对EUG基体的增强作用降低。随CNTs长度增加, CNTs/EUG复合材料的体积模量、剪切模量及拉伸弹性模量均呈现增大的趋势,这是由于随CNTs长度的增加,聚合物链在CNTs表面的分布和取向更加规整,界面间结合作用增强,从而提高了CNTs/EUG复合材料的力学性能。

为进一步探究CNTs尺寸对EUG基体力学性能影响的机制,还计算了复合材料的自由体积分数、均方位移、回转半径以及相互作用能等参数,对CNTs增强EUG基体作用机制进行了深入探讨。

2.2 自由体积分数

自由体积分数表征了复合材料内部能够提供给分子链运动所需的空间大小及难易程度,可采用康诺利曲面法,利用公式(7)计算自由体积分数 F ,康诺利半径和网格间距分别为1 Å和0.75 Å。

$$F = \frac{V_{\text{Free}}}{V_{\text{Total}}} \times 100\% = \frac{(V_{\text{Total}} - V_{\text{Occupied}})}{V_{\text{Total}}} \times 100\% \quad (7)$$

式中: V_{Total} , V_{Free} 和 V_{Occupied} 分别表示体系的总体积、自由体积和占用体积。

不同直径、长度的CNTs/EUG复合材料的自由体积分数计算结果分别如图5和图6所示。其中灰色区域表示自由体积的截面,蓝色部分表示自由体积空间^[17]。

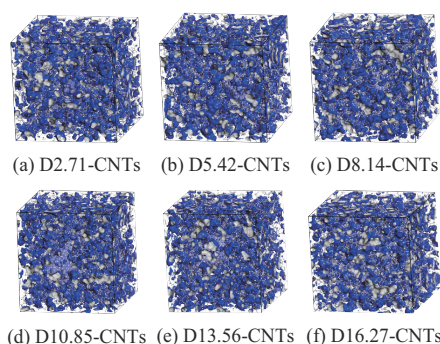


图5 不同直径CNTs增强的CNTs/EUG复合材料自由体积分数模型示意图

Fig. 5 Free volume fraction model of CNTs/EUG composites reinforced by CNTs with different diameters

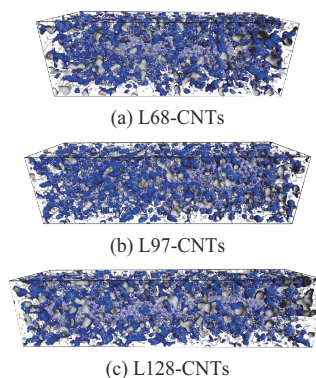


图6 不同长度CNTs增强的CNTs/EUG复合材料自由体积分数模型示意图

Fig. 6 Free volume fraction model of CNTs/EUG composites reinforced by CNTs with different lengths

图7为不同直径的CNTs/EUG复合材料的自由体积分数。由图7可见,随不同直径的CNTs加入, CNTs/EUG复合材料的自由体积分数整体呈下降趋势。这是由于CNTs对EUG分子链具有吸附作用,导致体系自由体积分数下降,使分子链运动空间变

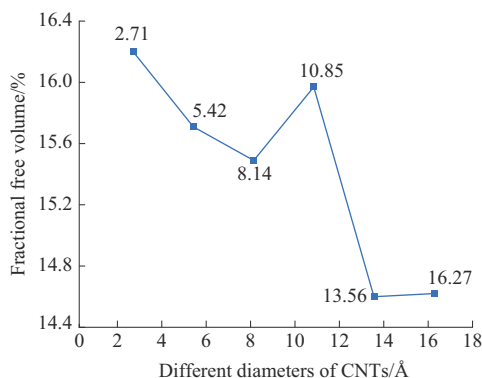


图7 不同直径CNTs增强的CNTs/EUG复合材料的自由体积分数
Fig. 7 Free volume fraction of CNTs/EUG systems reinforced by CNTs with different diameters

小,运动能力降低,复合材料刚性增加,进而提升力学性能。在直径为10.85 Å的CNTs/EUG复合材料中,较大的CNTs直径可使EUG分子链进入CNTs内部,导致CNTs外部自由体积增大,分子链运动能力增加,体系力学性能减弱;而在直径为13.56 Å和16.27 Å的CNTs/EUG复合材料体系中,由于CNTs的直径过大,碳与氢原子数目变多,CNTs与EUG分子链的界面相互作用更大,较强的界面相互作用能够抑制界面区域自由体积空穴的形成从而导致体系自由体积分数明显降低^[18]。

图8为不同长度CNTs增强的CNTs/EUG复合材料的自由体积分数。由图8可知,随CNTs长度增加,CNTs/EUG复合材料的自由体积分数呈上升趋势。这是由于随CNTs长度增加,EUG分子链更倾向于吸附在结构较规整的CNTs周围,导致CNTs之间及EUG分子之间的空间相对增加,外部自由体积增大。此外,随CNTs长度增加,其空间位阻效应使EUG分子链在CNTs周围倾向于有序排列,也会导致CNTs之间未被占据的空间增大,进一步增加自

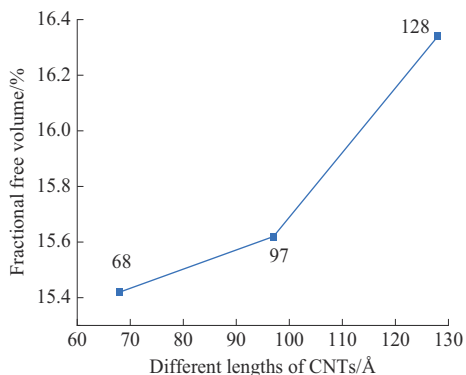


图8 不同长度CNTs增强的CNTs/EUG复合材料的自由体积分数
Fig. 8 Free volume fraction of CNTs/EUG systems reinforced by CNTs with different lengths

由体积。因此,CNTs长度增加能够在一定程度上影响EUG分子链的排列和分布,导致自由体积增加。

2.3 均方位移

均方位移反映了粒子随时间扩散和运动的趋势,定义为 t 时刻粒子与初始位置的距离,由公式(8)得到。

$$M = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (8)$$

式中: M 为均方位移; $r(0)$ 和 $r(t)$ 分别为原子在初始时刻和 t 时刻的位置向量; $\langle \rangle$ 表示系统中所有原子的平均值。

不同直径、不同长度CNTs增强的CNTs/EUG复合材料在弛豫过程中的均方位移变化如图9和图10所示,均方位移越大表明分子链的运动能力越强。由图9可知,随CNTs直径的增加,CNTs/EUG复合材料的均方位移先减小后增大,其中不添加CNTs的EUG体系均方位移最大,其次是直径2.71 Å的CNTs/EUG复合材料,直径8.14 Å的CNTs/EUG复合材料均方位移最小,表明8.14 Å的CNTs与EUG基体结合相对较好,使EUG分子链相对更

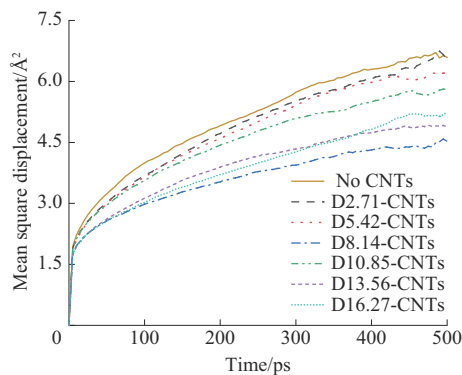


图9 不同直径CNTs增强的CNTs/EUG复合材料的均方位移
Fig. 9 Mean square displacements of CNTs/EUG composites reinforced by CNTs with different diameters

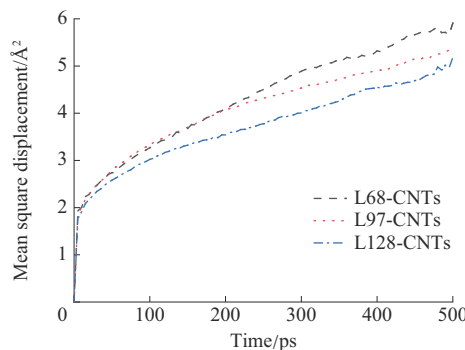


图10 不同长度CNTs增强的CNTs/EUG复合材料的均方位移
Fig. 10 Mean square displacements of CNTs/EUG composites reinforced by CNTs with different lengths

加稳定,运动能力减弱,此时复合材料具有较好的力学性能,而较小直径的CNTs对EUG基体的增强效果较为有限。在具有更大直径的CNTs/EUG复合材料中(直径为10.85, 13.56, 16.27 Å),部分EUG分子链会进入CNTs的内部,可导致CNTs发生形变,破坏了其规整结构从而限制了其对杜仲胶的增强效果,上述结论与Gao等^[19]的研究大致相符。由图10可知,随CNTs长度增加,CNTs/EUG复合材料的均方位移逐渐减小,更长的CNTs具有较大的与EUG基体接触的面积,从而增加体系表面能及相互作用能;并且较长的CNTs空间位阻效应也较大,这两方面原因都会限制EUG分子链的运动,从而提高复合材料的力学性能。

2.4 回转半径

回转半径反映分子链的弯曲程度,定义为分子链上的各个原子至链质心的均方根距离,可由公式(9)得出^[20]。

$$R_g^2 = \frac{\sum_{i=1}^n m_i r_i^2}{\sum_{i=1}^n m_i} \quad (9)$$

式中: R_g 为分子链回转半径; n 为分子链内原子的数目; m_i 为原子质量; r_i 为原子到分子链质心的距离。

图11为不同直径CNTs增强EUG复合材料的回转半径。由图11可见,随CNTs直径增加,CNTs/EUG复合材料的回转半径值有所降低,说明分子链间相互作用逐渐增大,排列逐渐紧凑。当CNTs直径为8.14 Å时,CNTs/EUG的回转半径最小;当CNTs直径超过8.14 Å时,回转半径增大,这与自由体积变化和均方位移变化结论一致。图12为不同长度CNTs/EUG复合材料的回转半径。由图12可

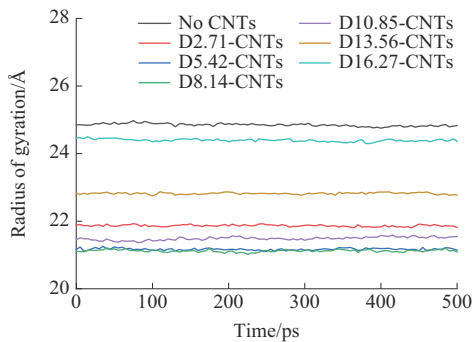


图11 不同直径CNTs增强的CNTs/EUG复合材料的回转半径

Fig. 11 Radius of gyration of CNTs/EUG composites reinforced by CNTs with different diameters

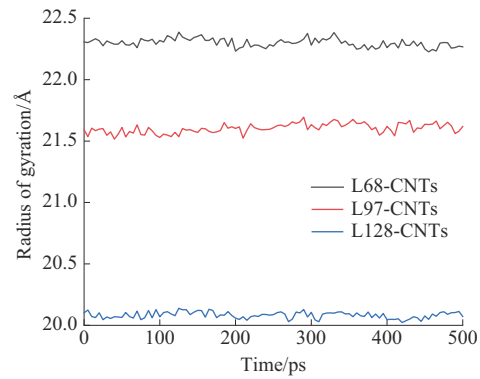


图12 不同长度CNTs增强的CNTs/EUG复合材料的回转半径

Fig. 12 Radius of gyration of CNTs/EUG composites reinforced by CNTs with different lengths

知,随着CNTs长度增大,CNTs/EUG复合材料的回转半径减小,表明随CNTs的长度增加,CNTs与基体间的相互作用增强,并且能够有效限制EUG分子链段的运动,使分子链卷曲程度提高。

2.5 相互作用能

为深入探讨模型中CNTs与EUG基体之间的相互作用,通过公式(10)对不同直径CNTs/EUG复合材料进行能量计算与分析。

$$E_i = E_t - E_e - E_c \quad (10)$$

式中: E_i , E_t , E_e 和 E_c 分别表示CNTs与EUG基体之间的结合能、体系的总能量、EUG基体的能量和CNTs的能量。

由表1和表2给出的能量计算数值可知,随着CNTs直径的增加,CNTs/EUG复合材料的表面积增大,与EUG基体的接触面积也随之增加,二者总结合能呈升高趋势。表3给出了CNTs/EUG复合材料的非键能($E_{\text{Non-bond}}$)、范德华相互作用能(E_{Vdw})以及静电能(E_{Elec})的贡献值,可以看出,CNTs与EUG基体之间的相互作用能随(E_{int})着CNTs直径的增加呈增大趋势;结合图3复合材料力学性能的计算结果可知,在直径为10.85, 13.56, 16.27 Å的CNTs/EUG复合材

表1 不同直径CNTs增强的CNTs/EUG复合材料的能量值

Tab. 1 Energy values of CNTs/EUG composite reinforced by CNTs with different diameters

Diameters/Å	E_t /(kcal·mol ⁻¹)	E_e /(kcal·mol ⁻¹)	E_c /(kcal·mol ⁻¹)
2.71	3 411.026	-1 812.020	5 368.385
5.42	7 411.841	-1 835.530	9 486.059
8.14	11 887.450	-1 804.600	14 013.020
10.85	16 264.420	-1 740.030	18 563.390
13.56	20 749.040	-1 690.010	23 140.600
16.27	25 261.310	-1 682.960	27 759.570

Notes: E_t is total energy of composite system; E_e is energy of EUG matrix; E_c is energy of CNTs.

表 2 不同直径 CNTs 增强的 CNTs/EUG 复合材料的结合能
Tab. 2 Binding energy of CNTs/EUG composites reinforced by CNTs with different diameters

CNTs diameters/Å	$E_{\text{int}}/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$
2.71	-145.337
5.42	-238.688
8.14	-320.965
10.85	-558.929
13.56	-701.552
16.27	-815.306

Note: E_{int} is interaction energy between CNTs and EUG matrix.

表 3 不同直径 CNTs 增强的 CNTs/EUG 复合材料的结合能的贡献值
Tab. 3 Contribution value of the binding energy in CNTs/EUG composite reinforced by CNTs with different diameters

CNTs diameters/Å	$E_{\text{Non-bond}}/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{\text{Elec}}/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{\text{Vdw}}/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$
2.71	-145.337	-0.816	-136.391
5.42	-238.688	-1.510	-221.068
8.14	-320.965	-1.974	-295.141
10.85	-558.929	-2.267	-524.962
13.56	-701.552	-2.397	-660.019
16.27	-815.306	-3.646	-765.207

Notes: $E_{\text{Non-bond}}$, E_{Vdw} and E_{Elec} represent the non-bond energy, van der Waals interaction energy and electrostatic energy of CNTs/EUG composites, respectively.

料中, CNTs 与 EUG 之间相互作用能的增加并没有使复合材料力学性能有所提升, 反而导致其力学性能逐渐下降。

根据细观力学理论^[21], CNTs/EUG 复合材料的整体性能与 EUG 基体、CNTs 及二者之间的界面特性密切相关。随 CNTs 直径的不断增大, 会导致部分 EUG 分子链进入 CNTs 内部, 使 CNTs 与 EUG 分子链相互作用能增加。较大的相互作用能可使 CNTs 原有规整结构改变从而导致其发生形变, 使复合材料力学性能的下降, 从而降低 CNTs 对 EUG 复合材料的增强效果。可见 CNTs 的结构特性是增强 CNTs/EUG 复合材料力学性能的关键因素。

由表 3 和表 4 可知, CNTs/EUG 复合材料体系中非键能占主导地位, 其中主要的贡献来自范德华相互作用能, 随着直径的增加, 范德华相互作用能分别占总相互作用能的 93.84%, 92.62%, 91.95%,

表 4 不同长度 CNTs 增强的 CNTs/EUG 复合材料结合能的贡献值
Tab. 4 Contribution value of the binding energy in CNTs/EUG composite reinforced by CNTs with different lengths

CNTs lengths/Å	$E_{\text{Non-bond}}/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{\text{Elec}}/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{\text{Vdw}}/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$
68	-635.889	-1.518 78	-586.411
97	-934.863	-1.145 48	-865.022
128	-1 210.600	-3.173 31	-1 119.78

93.92%, 94.08%, 93.86%; 随着长度的增加, 范德华相互作用能分别占总相互作用能的 92.22%, 92.53%, 92.50%。表明复合材料的相互作用主要表现为 CNTs 与 EUG 分子间的相互作用。

尽管直径为 10.85, 13.56, 16.27 Å 的 CNTs 与 EUG 基体之间相互作用能较高, 但过高的相互作用能会破坏 CNTs 自身的结构优势, 并不能使复合材料的力学性能得到增强。相比之下, 直径为 8.14 Å 的 CNTs 在不改变自身结构的情况下, 能够使其增强的 EUG 复合材料表现出更优的力学性能。

由表 5 和表 6 给出的能量计算数值可知, 随 CNTs 长度增加, 其与 EUG 基体之间的相互作用能增大, EUG 链段和分子链运动需要突破更高的能量势垒才能发生; 这使得 CNTs 与 EUG 基体结合更加紧密, 可以有效提升复合材料的拉伸弹性模量, 有助于材料在受到外力作用时保持其完整性, 阻止裂纹的产生和扩展。

表 5 不同长度 CNTs 增强的 CNTs/EUG 复合材料的能量值
Tab. 5 Energy values of CNTs/EUG composite reinforced by CNTs with different lengths

CNTs lengths/Å	$E_{\text{Total}}/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{\text{EUG}}/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{\text{CNTs}}/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$
68	27 868.500	-1 886.460	30 390.850
97	42 733.800	-1 838.250	45 506.910
128	57 745.480	-1 661.830	60 617.910

表 6 不同长度 CNTs 增强的 CNTs/EUG 复合材料的结合能
Tab. 6 Binding energy of CNTs/EUG composite reinforced by CNTs with different lengths

CNTs lengths/Å	$E_{\text{int}}/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$
68	-635.889
97	-934.863
128	-1 210.600

3 结论

(1) 在不同直径 CNTs/增强的 CNTs/EUG 复合材料中, 力学性能随 CNTs 直径的增大呈先升高后降低的趋势, CNTs 直径在一定范围均有助于增强复合材料的力学性能, 然而较大直径的 CNTs 会导致 EUG 分子链进入其内部使其发生变形, 破坏了其规整结构, 从而致使复合材料的力学性能下降。其中, 直径为 8.14 Å 的 CNTs/EUG 复合材料的力学性能最优。相比于 CNTs 直径为 2.71 Å 的 CNTs/EUG, CNTs 直径为 8.14 Å 的 CNTs/EUG 复合材料的拉伸弹性模量提升了 59.70%。

(2) 在不同长度 CNTs/增强的 CNTs/EUG 复合材料中, 力学性能随 CNTs 长度的增加也随之提升。

其中,长度为128 Å的CNTs/EUG复合材料表现出更好的力学性能。相比于长度为68 Å的CNTs/EUG复合材料,长度为128 Å的CNTs/EUG复合材料的拉伸弹性模量提升了54.85%。

参考文献

- [1] 方庆红. 杜仲胶的基础与应用研究进展[J]. 橡胶工业, 2023, 70(9): 686–702.
FANG Qinghong. Progress of basic and applied research of eucommia ulmoides gum[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(9):686–702.
- [2] 李风, 王乐, 张瑾, 等. 分子动力学模拟在碳材料增强复合材料中的研究进展[J]. 化学反应工程与工艺, 2024, 40(2):177–185.
LI Feng, WANG Le, ZHANG Jin, et al. Research progress of molecular dynamics simulation in carbon material reinforced composites[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2024, 40(2):177–185.
- [3] KANG Z L, ZHANG B X. Multilayer carbon nanotube film/*Eucommia ulmoides* gum composite films with excellent electromagnetic shielding performance and infrared-triggered shape memory behavior[J]. ACS Omega, 2024, 9(49):48 563–48 570.
- [4] KANG H L, LUO S, DU H Y, et al. Bio-based *Eucommia ulmoides* gum composites with high electromagnetic interference shielding performance[J]. Polymers, 2022, 14(5). DOI: 10.3390/polym14050970.
- [5] SEVINIS OZBULUT E B, SEVEN S, BILGE K, et al. Blends of highly branched and linear poly(arylene ether sulfone)s: Multiscale effect of the degree of branching on the morphology and mechanical properties[J]. Polymer, 2020, 188. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.122114.
- [6] ZHANG X, ZHAO N Q, HE C N. The superior mechanical and physical properties of nanocarbon reinforced bulk composites achieved by architecture design-A review[J]. Progress in Materials Science, 2020, 113. DOI:10.1016/j.pmatsci.2020.100672.
- [7] LIU B W, LV F C, FAN X Z, et al. Molecular dynamics study of the influence of nano SiO₂ on the thermodynamic properties of PMIA composites[J]. Polymers, 2022, 14(15). DOI: 10.3390/polym14153134.
- [8] 何燕, 姚明坤, 唐元政. 碳纳米管/聚乙烯导热系数分子动力学模拟[J]. 弹性体, 2017, 27(5):28–33.
HE Yan, YAO Mingkun, TANG Yuanzheng. Molecular dynamics research on thermal conductivity of CNT/PE composite[J]. China Elastomerics, 2017, 27(5):28–33.
- [9] 郑庆彬. 碳纳米管/聚合物复合材料的计算机模拟研究[D]. 青岛: 中国石油大学, 2008.
Zheng Qingbing. Computer simulation of carbon nanotube/polymer composites[D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2008.
- [10] 孙伟峰, 高俊国, 郭宁. 碳纳米管/聚乙烯复合物分子动力学模拟研究[J]. 复合材料学报, 2014, 31(2):286–294.
SUN Weifeng, GAO Junguo, GUO Ning. Molecular dynamics simulation study of carbon nanotube/polyethylene nanocomposites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2):286–294.
- [11] ZEHIR B, BOGA C, SEYEDZAVVAR M. Molecular dynamics simulation and experimental investigation of mechanical properties of calcium carbonate and graphene reinforced polylactic acid nanocomposites[J]. Journal of Molecular Modeling, 2023, 29 (6):187.
- [12] SUN N, JIANG Z S, GENG J T, et al. Ultra-hydrophobic *Eucommia* gum coating with temperature-responsive and shape-memory performance[J]. Polymer, 2024, 308. DOI: 10.1016/j.polymer.2024.127379.
- [13] 蔡念之, 康海澜, 何志豪, 等. 杜仲胶晶型调控对复合材料吸波性能的影响[J]. 功能材料, 2023, 54(11):11 198–11 205.
CAI Nianzhi, KANG Hailan, HE Zhihao, et al. Effect of crystal form regulation of eucommia ulmoides gum on the absorption performance of composites[J]. Journal of Functional Materials, 2023, 54(11):11 198–11 205.
- [14] 李亚莎, 赵光辉, 曾跃凯, 等. 不同官能团修饰碳纳米管填充PP复合材料分子模拟[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(3):13–20.
LI Yasha, ZHAO Guanghui, ZENG Yuekai, et al. Molecular simulation of PP composites modified by carbon nanotubes with different functional groups[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(3):13–20.
- [15] 曹晶晶, 张玉迪, 邓玉媛, 等. 不同尺寸的碳纳米管接枝聚酰亚胺复合材料的分子动力学模拟[J]. 材料导报, 2022, 36(23): 215–219.
CAO Jingjing, ZHANG Yudi, DENG Yuyuan, et al. Molecular dynamics simulation of carbon nanotube grafted polyimide composites of different sizes[J]. Materials Reports, 2022, 36(23): 215–219.
- [16] YANG Z R, GUO Z W, YUAN C Q, et al. Tribological behaviors of composites reinforced by different functionalized carbon nanotube using molecular dynamic simulation[J]. Wear, 2021, 476. DOI:10.1016/j.wear.2021.203669.
- [17] TENG F, WU J, SU B L, et al. Enhanced tribological properties of vulcanized natural rubber composites by applications of carbon nanotube:A molecular dynamics study[J]. Nanomaterials, 2021, 11 (9). DOI:10.3390/nano11092464.
- [18] PONNAMMA D, RAMACHANDRAN R, HUSSAIN S, et al. Free-volume correlation with mechanical and dielectric properties of natural rubber/multi walled carbon nanotubes composites[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2015, 77: 164–171.
- [19] GAO X L, LI K. A shear-lag model for carbon nanotube-reinforced polymer composites[J]. International Journal of Solids and Structures, 2005, 42(5/6):1 649–1 667.
- [20] 苏曼曼, 司春棣, 张洪亮. 纳米 ZnO 改性沥青分子动力学模拟研究[J]. 重庆交通大学学报(自然科学版), 2021, 40(11):118–127.
SU Manman, SI Chundi, ZHANG Hongliang. Molecular dynamics simulation of nano-ZnO modified asphalt[J]. Journal of Chongqing Jiaotong University (Natural Science), 2021, 40(11): 118–127.
- [21] THOSTENSON E T, CHOU T W. On the elastic properties of carbon nanotube-based composites:Modelling and characterization [J]. Journal of Physics D:Applied Physics, 2003, 36(5):573–582.