

特约来稿

环境温度和碳纳米管拔出速度对天然橡胶基体温度的影响

马连湘, 陈浩, 何燕, 蒋英男, 唐元政*

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要:采用分子动力学模拟碳纳米管从天然橡胶基体中的拔出过程,研究环境温度和碳纳米管拔出速度对橡胶基体温度和碳纳米管受力的影响。结果表明:碳纳米管拔出速度越大,橡胶基体温度升高越明显,且环境温度越高,拔出速度对橡胶基体温度的影响越显著;碳纳米管拔出时,橡胶基体存在明显的粘附层和滑移层,滑移层温度不均匀升高且滑移层随着环境温度升高而外移;碳纳米管受力分析进一步说明橡胶基体温度随着碳纳米管拔出速度增大和环境温度升高而升高。

关键词:天然橡胶;碳纳米管;分子动力学;受力分析;拔出速度;环境温度;橡胶基体温度

中图分类号:TQ332;TQ330.38⁺³

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)07-0489-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.07.0489



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶是常用的高分子材料,由于其优异的耐腐蚀性能、粘弹性能和热电性能而被广泛地应用于工业工程、机械、航空航天、航海以及军事等领域。为获得良好的综合性能,橡胶需要补强。目前,橡胶的补强分为本构补强和填充补强,由于本构补强的研发和加工成本较高,填充补强成为研究热点。碳纳米管自1991年由日本饭岛澄男发现以来,以其超高的弹性模量和强度、大的比表面积和长径比,低的密度和电阻率等特性成为优质的橡胶补强填料^[1-5]。虽然碳纳米管填充橡胶复合材料的综合性能提升,但碳纳米管的补强机理研究

却因其纳米尺寸十分困难。分子动力学模拟以物质内所有原子为研究对象,通过物理现象或其过程中对分子运动方程求解,经统计分析,可获得所需物理量。分子动力学模拟克服了时间尺度和空间尺度的限制,是一种高效研究工具,构建了宏观与微观世界的桥梁。J. Guo等^[6]模拟碳纳米管从树脂材料中拔出的过程,发现单壁碳纳米管与环氧树脂分子间界面剪切应力达到75 MPa,并推测应力由环氧树脂转移至碳纳米管,因而碳纳米管起到补强作用。S. Hartmann等^[7]模拟碳纳米管从单晶金中拔出,发现碳纳米管的手性对拔出力有较大影响,而碳纳米管内嵌长度对拔出力的影响不显著。Y. Li等^[8]通过控制碳纳米管的长度和半径等尺寸参数进行模拟分析,发现碳纳米管长度对拔出力影响较小,而碳纳米管半径对拔出力有较大影响。

上述研究集中在碳纳米管拔出过程中复合材料体系的力学分析,而热破坏也是橡胶复合材料失效的重要形式,碳纳米管拔出过程中复合材料体系热响应的研究未见报道。本工作采用分子动力学方法构建碳纳米管填充天然橡胶复合材料原子模型,模拟碳纳米管拔出过程,研究环境温度和碳纳米管拔出速度对复合材料温度响应和碳纳米

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51576102)



作者简介:马连湘(1962—),男,河北南宫人,青岛科技大学党委书记、教授、博士生导师,致力于工程热物理和化工过程机械的教学和科研工作,是学校动力工程及工程热物理一级学科带头人,主要研究方向为工程热物理在高分子材料及加工

中的应用、废旧高分子聚合物循环利用、强化传热技术与设备、橡胶性能先进评价方法等。主持国家科技支撑计划重点项目1项以及国家高技术研究发展计划项目、国家自然科学基金项目、中国工程院战略咨询研究项目等20余项;获省部级科技奖励3项,市厅级科技奖励4项;发表论文130余篇,其中SCI和EI检索40余篇;编写教材和专著6部,其中两部获第八届中国石油和化学工业优秀科技图书奖;授权专利近20项。

*通信联系人(tangyuanzheng@163.com)

管受力的影响,为热破坏引起的橡胶复合材料失效研究提供参考。

1 模型建立

以碳纳米管填充天然橡胶复合材料为研究对象,天然橡胶基体中碳纳米管拔出过程模拟模型见图1。

研究单元的原子模型如图1(a)所示,模型尺寸为 $30\text{ Å}(x) \times 30\text{ Å}(y) \times 50\text{ Å}(z)$ ($1\text{ Å}=10^{-10}\text{ m}$),模型中央插入长度为 31.97 Å 、直径为 6.78 Å 的(5,5)单壁碳纳米管,外层橡胶基体由聚合度为20的天然橡胶(分子链)构成,整个模型共计4 988个原子。碳纳米管拔出过程如图1(b)所示,在 x 、 y 方向上采用周期性边界条件, z 方向采用自由边

界条件。选取碳纳米管最外侧(A区域)的20个碳原子(沿碳纳米管轴线方向对其施加速度)作为负电荷模拟碳纳米管拔出。先后对A区域施加 $0.3\text{ Å} \cdot \text{ps}^{-1}$ 和 $0.6\text{ Å} \cdot \text{ps}^{-1}$ 两个速度,以比较碳纳米管拔出速度对复合材料温度响应和碳纳米管受力的影响。将模型左侧D区域天然橡胶原子设置为固定原子,用于固定外层橡胶,防止因碳纳米管拔出带动整个模型发生平移运动。为考察碳纳米管拔出对复合材料生热的影响,需要对模型C区域天然橡胶原子的温度分布进行计算与分析,因此将模型C区域由内向外划分为如图1(c)所示的半径范围为 $5\sim 7.5$ 、 $7.5\sim 10$ 、 $10\sim 12.5$ 和 $12.5\sim 15\text{ Å}$ 的4层同心圆柱形区域,分别命名为第1层、第2层、第3层和第4层,用于统计温度。图1(c)中空隙区域指碳纳米管空腔以及由碳纳米管与天然橡胶分子之间因范德华力平衡间距形成的不相容空间。

碳纳米管中C—C键相互作用采用Tersoff势函数^[9]描述:

$$E_b = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} [V_R(r_{ij}) - B_{ij} V_A(r_{ij})] \quad (1)$$

式中: E_b 为相互键连接的 i 和 j 碳原子的键能之和; V_R 和 V_A 分别为排斥项和吸引项,是 i 和 j 碳原子距离(r_{ij})的函数; B_{ij} 为多体相互作用修正参数。

天然橡胶内部各原子间相互作用采用AIREBO势函数^[10-11]描述:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[E_{ij}^{\text{REBO}} + E_{ij}^{\text{LJ}} + \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} E_{ijkl}^{\text{TORSION}} \right] \quad (2)$$

式中, E^{REBO} 、 E^{LJ} 和 E^{TORSION} 分别为近程作用项、远程相互作用项和四体扭转项。

碳纳米管中碳原子与橡胶基体中原子之间的非键相互作用采用Lennard-Jones (12-6) 势函数描述:

$$E(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon[(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6] & r \leq r_{\text{cut}} \\ 0 & r > r_{\text{cut}} \end{cases} \quad (3)$$

式中: ϵ 和 σ 分别为能量常数和距离常数; r_{cut} 为截断半径,本试验取 10 Å 。

模拟过程划分为3个阶段:模型退火处理、正则系综(NVT)弛豫过程和巨正则系综(NVE)计算过程。经共轭梯度法能量最小化处理的初始模型首先经过5轮共 30 ps 的 $100\text{—}500\text{—}100\text{ K}$ 的退火处理,经验证,模拟系统的能量和应力波动达到收敛。为考察环境温度对模拟结果的影响,在NVT

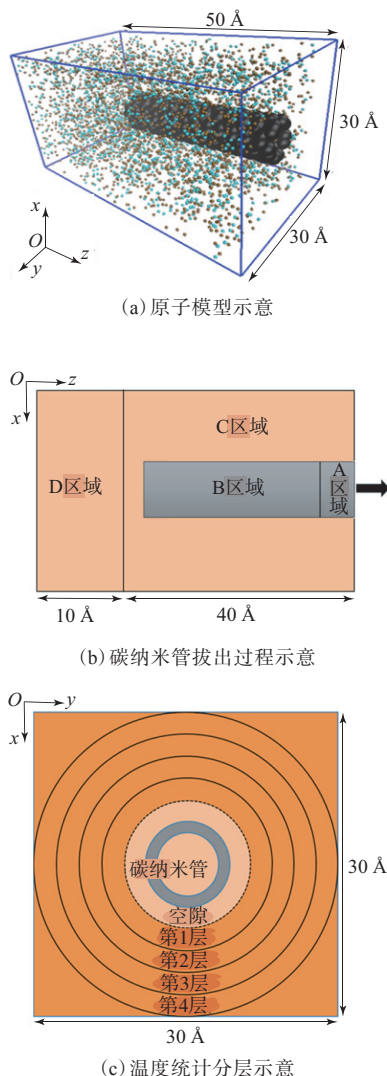


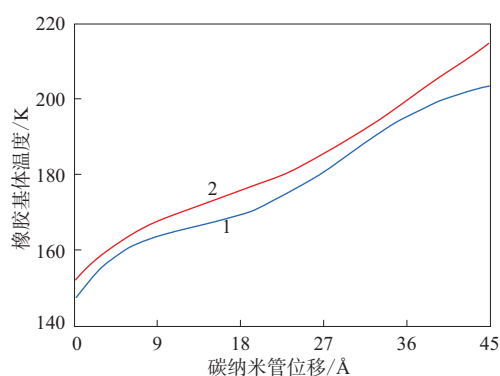
图1 天然橡胶基体中碳纳米管拔出过程模拟模型

弛豫过程中对除固定橡胶原子外所有原子进行控温,共运行100 ps ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$)。本试验选择的两个环境温度为150和230 K,分别处于橡胶的玻璃态和高弹态温度范围。在NVE过程中,实施碳纳米管拔出,并计算和统计温度分布以及碳纳米管受力等物理量,此过程运行150 ps。所有计算过程采用的时间步长为0.1 fs,牛顿运动方程求解采用Verlet算法,计算软件为LAMMPS^[12]代码,模型和数据的前处理和后处理使用VMD^[13]代码。

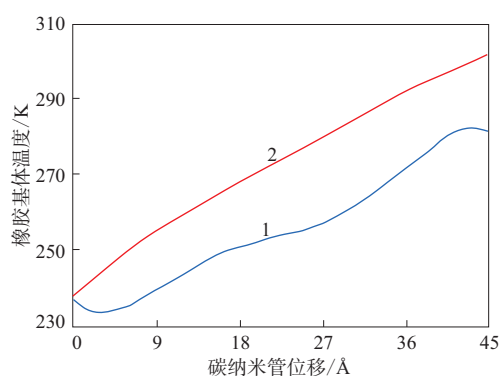
2 结果与讨论

2.1 碳纳米管拔出过程中橡胶基体温度变化

环境温度和碳纳米管拔出速度对橡胶基体温度的影响如图2所示。



(a) 环境温度为150 K



(b) 环境温度为230 K

碳纳米管拔出速度/($\text{Å} \cdot \text{ps}^{-1}$): 1—0.3; 2—0.6。

图2 环境温度和碳纳米管拔出速度对橡胶基体温度的影响

从图2可以看出,在相同环境温度下,碳纳米管拔出速度大,橡胶基体的响应温度高,分析认为,对于相同的橡胶基体尺寸,碳纳米管的拔出速

度越大,单位时间内碳纳米管和橡胶基体原子间相对位移越大,拔出过程要克服更大的能量势垒,因为相对位移过程的摩擦以热能形式耗散,较大的拔出速度必将引起更加显著的基体温度升高。环境温度高时,碳纳米管拔出速度对橡胶基体响应温度的影响大,这是因为环境温度越高,系统内原子随机热运动的速度均值越大,原子间碰撞几率增大,相对运动阻碍加剧,与较低环境温度相比,相同的碳纳米管拔出速度会引起更大的热能耗散。

2.2 碳纳米管拔出过程中原子分布和橡胶基体温度分布

为了更直观和更深入地展示碳纳米管从橡胶基体中拔出现象,解释拔出过程引起的温度响应,本试验对模拟过程中原子的运动路径和橡胶基体温度的空间分布进行了跟踪与分析。

图3示出了部分代表性时刻的原子分布。

由图3可见:碳纳米管被拔出时,其周围粘附有橡胶分子链,该部分粘附层原子随碳纳米管平动;碳纳米管和粘附层构成的原子集团与外侧橡胶基体产生相对滑移,滑移层中原子的相对滑移产生摩擦,引起温度升高。

图4示出了碳纳米管拔出速度为 $0.3 \text{ Å} \cdot \text{ps}^{-1}$ 时橡胶基体中各层的温度变化。

从图4可以看出,随着碳纳米管位移增大,橡胶基体中各层的温度均呈升高趋势,这与上述碳纳米管拔出造成层间滑移产生摩擦热引起温度升高的结论一致。当环境温度为150 K时,第1层和第4层温度呈平稳线性升高,第2层和第3层温度则表现为不均匀升高;当环境温度为230 K时,温度不均匀升高区域随着环境温度升高发生外移,这是因为碳纳米管拔出过程中,滑移层产生剧烈变形、相对运动和摩擦热,其温度不均匀升高,且随着环境温度升高,滑移层产生外移现象。150 K环境温度下,碳纳米管拔出并不能改变橡胶基体全部处于玻璃态,橡胶分子链变形和运动需要克服很大的能量势垒,橡胶分子链柔性差,粘附层较薄,滑移层靠近碳纳米管;230 K环境温度下,橡胶基体整体处于高弹态,橡胶分子链柔性好,粘附层较厚,滑移层远离碳纳米管。

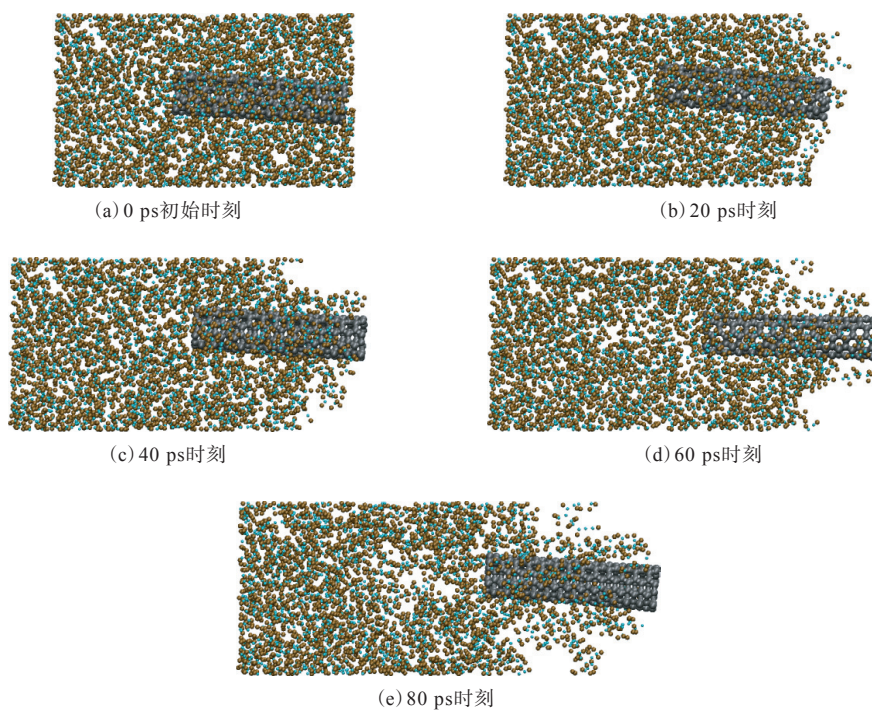
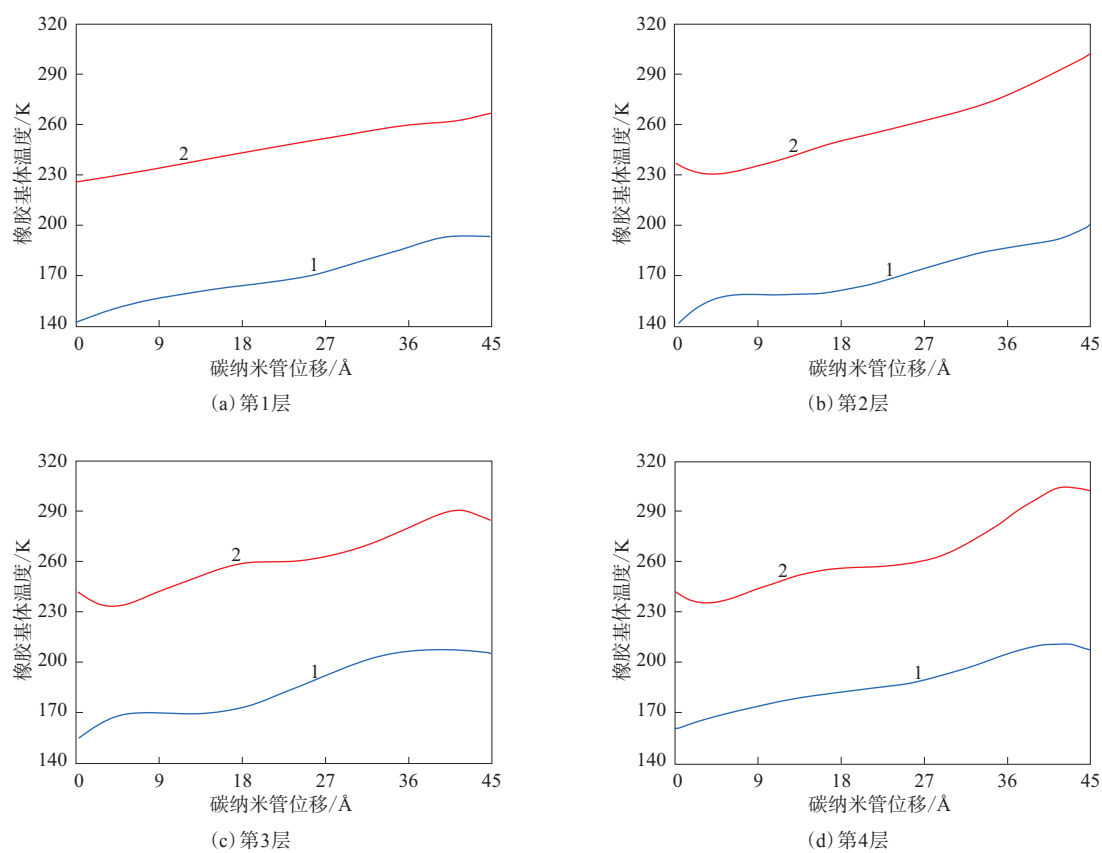


图3 部分代表性时刻的原子分布



环境温度/K: 1—150; 2—230。

图4 橡胶基体中各层的温度变化

碳纳米管以 $0.6 \text{ \AA} \cdot \text{ps}^{-1}$ 的速度拔出时,橡胶基体中各层的温度分布与以 $0.3 \text{ \AA} \cdot \text{ps}^{-1}$ 速度拔出的情况类似,不再赘述。

2.3 拔出过程中碳纳米管受力分析

不同环境温度和拔出速度下碳纳米管的受力情况如图5所示。

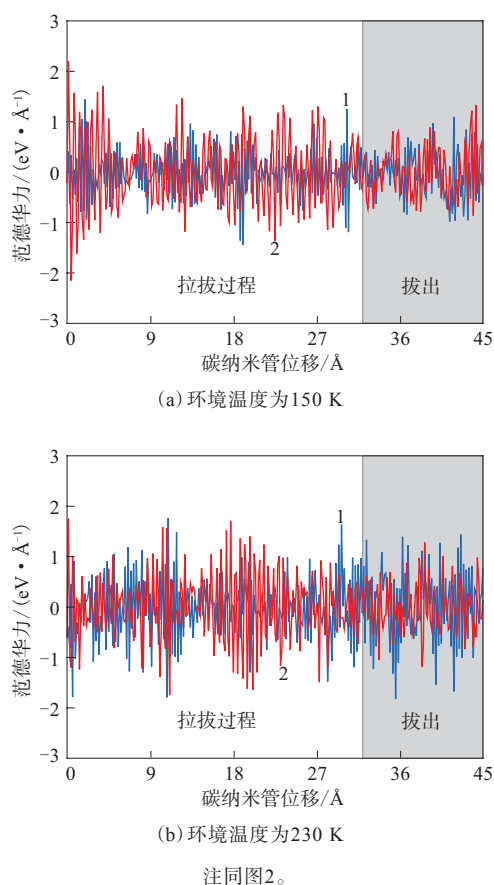


图5 不同环境温度和拔出速度下碳纳米管的受力情况

从图5可以看出,拔出过程中碳纳米管受力表现为有明显震荡的应力波动。当碳纳米管位移未达到碳纳米管管长,即 $31.97 \text{ \AA}$ 时,碳纳米管在橡胶基体中处于拉拔过程;当碳纳米管位移超出 $31.97 \text{ \AA}$ 时,碳纳米管被完全拔出。在碳纳米管拉拔过程中,拔出速度较大时,碳纳米管平均受力较大,这表明在较高速度下拔出碳纳米管,需要消耗更多的外部能量;环境温度越高,碳纳米管受力的波动幅度呈增大趋势,这表明在较高环境温度下拔出碳纳米管,需要消耗更多的外部能量。在碳纳米管拔出过程中,绝大部分外部能量转化为系统内能,表现为随着碳纳米管拔出速度增大和环

境温度升高,橡胶基体的温度升高。

3 结论

(1) 碳纳米管拔出速度越大,橡胶基体温度升高越明显,且环境温度越高,碳纳米管拔出速度对橡胶基体温度的影响越显著。

(2) 碳纳米管拔出时,橡胶分子链存在粘附和滑移现象,滑移层温度不均匀升高且滑移层随着环境温度升高而外移。

(3) 拔出过程中碳纳米管受力分析进一步说明,橡胶基体温度随着碳纳米管拔出速度增大和环境温度升高而升高。

参考文献:

- [1] 卢煜彬. 基于碳纳米管纤维和石墨烯的碳纳米复合材料的界面性能研究[D]. 北京:北京工业大学,2016.
- [2] 朱艳峰,刘峰,黄小清,等. 橡胶材料的本构模型[J]. 橡胶工业,2006,53(2):119-125.
- [3] 何燕,曹志芳,马连湘,等. 碳纳米管类型对天然橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2017,64(10):602-606.
- [4] Ma T, Tan H, Wei J. Pullout Behavior of Large-diameter Collapsed Double-walled Carbon Nanotubes[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition,2017,32(5):1001-1007.
- [5] 凌翠翠. 表面改性碳纳米管径向力学特性的分子动力学模拟研究[D]. 青岛:中国石油大学,2013.
- [6] Gou J, Minaie B, Wang B, et al. Computational and Experimental Study of Interfacial Bonding of Single-walled Nanotube Reinforced Composites[J]. Computational Materials Science,2004,31(3-4):225-236.
- [7] Hartmann S, Wunderle B, Hölck O. Pull-out Testing of SWCNTs Simulated by Molecular Dynamics[J]. International Journal of Theoretical and Applied Nanotechnology,2012,1(1):59-65.
- [8] Li Y, Liu Y, Peng X, et al. Pull-out Simulations on Interfacial Properties of Carbon Nanotube-reinforced Polymer Nanocomposites[J]. Computational Materials Science,2011,50(6):1854-1860.
- [9] Tersoff J. Modeling Solid-state Chemistry: Interatomic Potentials for Multicomponent Systems[J]. Physical Review B,1989,39(8):5566-5568.
- [10] Stuart S J, Tutein A B, Harrison J A. A Reactive Potential for Hydrocarbons with Intermolecular Interactions[J]. Journal of Chemical Physics,2000,112(14):6472-6486.
- [11] Brenner D W, Shenderova O A, Harrison J A, et al. A Second-generation Reactive Empirical Bond Order (REBO) Potential Energy Expression for Hydrocarbons[J]. Journal of Physics: Condensed Matter,2002,14(4):783-802.
- [12] Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-range Molecular

Dynamics[J]. Journal of Computational Physics, 1995, 117(1): 1-19.

Dynamics[J]. Journal of Molecular Graphics, 1996, 14(1): 33-38.

[13] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: Visual Molecular

收稿日期: 2020-02-16

Effects of Ambient Temperature and Carbon Nanotubes Pull-out Speed on NR Matrix Temperature

MA Lianxiang, CHEN Hao, HE Yan, JIANG Yingnan, TANG Yuanzheng

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: The pull-out process of carbon nanotubes from natural rubber (NR) matrix was simulated using molecular dynamics, and the effects of ambient temperature and pull-out speed on the rubber matrix temperature and carbon nanotube stress were studied. The results showed that the higher the pull-out speed was, the more obvious the rubber matrix temperature rise was, and the higher the ambient temperature was, the more significant the rubber matrix temperature rise was. During the pull-out, there were an adhesion layer and a slip layer in the rubber matrix, the temperature of the slip layer increased unevenly and the slip layer moved outward as the ambient temperature increased. The force analysis of carbon nanotubes further illustrated the rubber matrix temperature increased as the carbon nanotubes pull-out speed and the ambient temperature increased.

Key words: NR; carbon nanotubes; molecular dynamics; force analysis; pull-out speed; ambient temperature; rubber matrix temperature

东南亚天然橡胶产出恢复缓慢 日前,在东南亚各国的共同努力之下,新冠肺炎疫情得到了良好控制。随着多数产胶国管控措施的放松以及季节性原因,天然橡胶主产区先后进入开割季,但第2季度东南亚天然橡胶产出恢复缓慢,产量不及上年同期。

进入5月份,泰国、马来西亚、越南、柬埔寨每日新增新冠肺炎病例减少至个位数,而印度及印度尼西亚疫情形势仍然相对严重。泰国经济活动正在逐渐复苏,割胶工作也逐步展开。泰国东北部自4月下旬开始进入割胶期,但由于气温高、雨水少,橡胶产出不足;泰国南部逐渐向开割期过渡,预计6月份产出逐渐正常。泰国天然橡胶加工厂表示,目前每日入厂胶液量仅20~70 t,原料收购紧张。

马来西亚天然橡胶主产区气候良好,正常开割,前期受疫情影响,原料产出有限。全球天然橡胶需求恢复缓慢,市场采购相对不高,且疫情尚未完全解除,港口货物运输效率偏低,橡胶加工厂采

购原料的积极性有限,限制了原料产出增速。

疫情对印度尼西亚天然橡胶产业造成了较大影响。印度尼西亚天然橡胶主要出口欧美地区,对天然橡胶需求的影响短时间难以恢复,印度尼西亚橡胶加工厂面临推迟船期甚至毁约压力,采购原料的需求有限。另外,印度尼西亚胶农对胶价的敏感度更高,低价抑制胶农的割胶积极性,致使印度尼西亚天然橡胶产出恢复缓慢。

越南和柬埔寨天然橡胶产区4月下旬进入开割期,但进入5月后,气温高、干旱,胶农少有割胶,原料供应偏紧。疫情冲击胶价,越南天然橡胶进口商主动要求推迟船期的情况仍然存在。

总体来说,虽然东南亚天然橡胶主产区陆续进入开割期,但疫情的“余震”影响仍然存在,且胶价低迷、天气因素等对割胶进程造成一定限制,预计6月份产出量会逐渐增大,但第2季度东南亚天然橡胶产出总体恢复缓慢,产量不及上年同期。

(摘自《中国化工报》,2020-05-25)