双网络弹性体的设计及结构与性能的分子动力学模拟

张至宇, 刘军*, 张立群

北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029

* 联系人, E-mail: liujun@mail.buct.edu.cn

2018-08-15 收稿, 2018-09-06 修回, 2018-09-11 接受, 2018-10-24 网络版发表

国家自然科学基金(21674010, 51333004, 51403015)、国家自然科学基金重大国际(地区)合作研究项目(51320105012)和国家重点基础研究发展计划(2015CB654700, 2015CB654704)资助

摘要 采用分子动力学模拟构建了可修复的物理交联网络/共价键交联网络双网络的粗粒度模型, 发现在高温下通过交联反应形成的化学交联网络符合动力学关系, 与实验上的交联反应一致. 本文主要通过改变物理网络中交联点间的非键相互作用强度和共价键网络的交联度, 来实现性能的调控. 结果表明, 物理网络中交联点间的非键相互作用强度只有超过 5.0ϵ 时, 链段才会出现有效聚集、形成物理交联点, 以此提升其力学性能. 通过提升共价网络交联度, 物理网络对应力的贡献也显著提升, 体系力学性能明显提高. 同时, 可逆的物理网络赋予了材料良好的自修复性能. 本工作将为具有自修复功能的多重弹性体网络的设计提供指导.

关键词 双网络, 物理交联网络, 共价键网络, 结构与性能, 分子动力学模拟

弹性体基纳米复合材料中通常含有多种相互作用网络, 如橡胶基体中的化学交联网络、填料-填料网络及不同种类基体间形成的互穿网络^[1-3]. 作为复合材料的基体, 为了得到足够的强度, 纯弹性体网络常常需要进行化学交联才能被用作各种功能材料、结构材料^[4]. 近年来, 许多研究报道了通过双网络及多网络设计制备的弹性体或凝胶材料, 具有综合一系列优异的性能如刚性、韧性、强度、抗疲劳和自修复性能^[5-7]. 其中, 双网络理论揭示了提高材料韧性的新方法: 通过向材料中引入另一种易断裂的网络, 能够通过耗散能量, 防止裂纹扩展, 最终达到增韧的目的. Sun等人^[8]通过调控不同强度的离子键, 以两种不同强度的离子键设计双网络体系制备了高韧性水凝胶. 通过向化学交联体系内引入离子键以提升体系强度及韧性, Sun等人^[9]设计的复杂多网络水凝胶

的断裂伸长率可达到2300%.

另外, 为了达到一定的自修复性能, 材料通常需由可恢复的相互作用构成, 如氢键、金属配位键、离子键或物理缠结等相互作用. 这些可恢复的相互作用可以在体系受力破坏后, 再生成以实现体系的自修复性能. 但是, 这些相互作用通常强度较弱, 过多地引入到弹性体容易引起对体系力学性能的下降. 所以, 人们通常采用向可恢复相互作用网络中引入化学交联的方式以兼顾材料的力学性能及自修复性能. Wu等人^[10]通过在超支化体系的交联点间引入氢键, 在保证体系弹性体化学交联形成的同时保证了体系中存在可恢复的非共价相互作用, 制备了具有良好自修复性能的高韧性弹性体.

本文运用分子动力学模拟了化学交联反应的过程, 同时通过调节部分链段间非共价相互作用强度

引用格式: 张至宇, 刘军, 张立群. 双网络弹性体的设计及结构与性能的分子动力学模拟. 科学通报, 2018, 63: 3631-3641

Zhang Z Y, Liu J, Zhang L Q. Tuning the structure and mechanical properties of double-network elastomer: Molecular dynamics simulation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3631-3641, doi: 10.1360/N972018-00850

向体系内引入了物理交联点,构建了物理/化学交联双网络的粗粒度模型.由于以下原因,采用粗粒度模型进行研究.首先,与全原子模型相比,粗粒度模型可以在不引入新的珠子(原子)的情况下引入交联键,同时便于调节交联程度.另外,粗粒度方法相对更容易达到平衡状态并执行力学性能测试及相关模拟.这两个方面在联合原子或全原子模型中较难实现.我们发现,调节体系的交联度和物理交联点间的相互作用可以调控体系的结构及力学性能.当物理交联点间的相互作用强度达到 5.0ε 时,物理网络才能有效提升体系力学性能.

1 模型方法和力场

构建了含有共价键网络和可恢复的物理交联作用网络的双网络弹性体的粗粒度模型.弹性体分子链采用了Kremer和Grest的珠簧模型(bead-spring model)^[11,12].体系包含2种基本结构:单体I(线性结构,带有2个反应位点I)和单体II(支化结构,带有4个反应位点II).在初始状态时,体系含有1200个单体I和600个单体II(图1),两种单体能够提供的反应位点数目相同,每个反应位点只参与1个化学键的形成,理想情况下反应位点能够全部参与成键.模拟体系共含有32400个珠子(质量均为 m),体系的交联度可通过调节交联时间进行控制.通过交联反应,在形成永久化学交联点的同时,物理交联网络也通过不同反应位点间的非键相互作用形成.

在模拟中,体系总能量(E_{total})由非键相互作用($E_{\text{non-bonding}}(r)$)和键伸缩相互作用($E_{\text{bond}}(r)$)构成:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{non-bonding}}(r) + E_{\text{bond}}(r). \quad (1)$$

聚合物的各珠子之间的非键合相互作用采用截断、上移的Lennard-Jones(LJ)12-6势能:

$$U_{ij}(r) = \begin{cases} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - U(r_{\text{cutoff}}), & 0 < r < r_{\text{cutoff}}, \\ 0, & r \geq r_{\text{cutoff}}, \end{cases} \quad (2)$$

其中, r 为珠子间距, ε 和 σ 分别为能量参数和尺寸参数, $U(r_{\text{cutoff}})$ 用于保证势能函数的连续.聚合物主链间相互作用为长程吸引势, $\varepsilon_{\text{pp}}=1.0\varepsilon$,截断半径 $r_{\text{cutoff}}=2.5\sigma$;构成体系中物理交联网络的反应位点间的非键相互作用设置也为长程吸引势, $\varepsilon_{\text{site I-site II}}=5.0\varepsilon$, $r_{\text{cutoff}}=2.5\sigma$.所有涉及的非键相互作用如表1所示.

体系中分子链上相邻珠子采用harmonic键势来表示键伸缩相互作用:

$$E_{\text{bond}}(r) = 1/2k(r-r_0)^2, \quad (3)$$

其中, k 为键势强度, r_0 为平衡键长.包括通过交联反应形成的新化学键在内,体系中所有化学键均设为 $k=100\varepsilon/\sigma^2$, $r_0=1.0\sigma$.

为了得到双网络弹性体的初始构型,首先将2种单体在盒子内规整排列,从而得到1个低密度,高规整性的体系.在体系的三维方向上均采用周期性边界条件.采用Verlet速度算法对运动方程继续积分求解,设定模拟的单位时间步长为 $\Delta t=0.001\tau$.随后,为了得到平衡体系,采用NPT系综、Nosé-Hoover恒温恒压调节温度和压力^[13].此时保持温度 $T^*=1.0k_{\text{B}}/\varepsilon$ 不变(k_{B} 为玻尔兹曼常数),逐渐升高体系的压力,最终平衡在 $P^*=1.0P\sigma^3/\varepsilon$,并使体系的数密度控制在 $\rho^*\sim 0.85$,以对应聚合物的熔融状态^[12].为保证体系充分平衡,我们保证每条分子链质心至少移动 $2R_{\text{g}}$ 的距离.

图1 体系初始构型组成与双网络弹性体示意图.其中蓝色、红色和黄色珠子分别代表主链链段、单体I上反应位点及单体II上反应位点,反应位点间的箭头代表形成物理交联网络的非键相互作用

Figure 1 The schematic of the initial configurations of two kinds of monomers with different number of reactive site and the formed double-network elastomer. The blue, red and yellow beads in the figure represent the backbone, reactive sites on monomer I and reactive sites on monomer II, respectively. The arrows between the reactive sites represent the non-bonding interaction in the physical interaction network

表 1 体系中非键相互作用对势参数

Table 1 Potential parameters of the non-bonding interaction

非键相互作用对势构成		$\epsilon_{ij}(\epsilon)$	$\sigma(\sigma)$	$r_{\text{cutoff}}(\sigma)$
主链	主链	1.0	1.0	2.5
主链	反应位点I	1.0	1.0	2.5
主链	反应位点II	1.0	1.0	2.5
反应位点I	反应位点I	1.0	1.0	2.5
反应位点I	反应位点II	5.0	1.0	2.5
反应位点II	反应位点II	1.0	1.0	2.5

在未进行交联之前, 体系各单体间仅存在非键相互作用. 最后, 控制体系在温度 $T^* = 1.0k_B T/\epsilon$ 和压力 $P^* = 1.0P\sigma^3/\epsilon$ 的NPT系综下进行交联, 交联完成后在同样系综内保证构成交联网络的每个单体主链质心至少移动 $2R_g$, 以充分平衡得到永久的化学交联及图1所示形式的物理网络相互作用.

在考察力学性能时, 模拟了单轴拉伸的形变方式^[14]. 体系在 $T^* = 1.0k_B T/\epsilon$ 和压力 $P^* = 1.0P\sigma^3/\epsilon$ 的NVT系综下进行力学性能的测试. 在拉伸过程中保持盒子的总体积恒定, 通常把z方向的盒长按恒定应变速率由 L_0 拉伸至 $L_0\alpha$ (α 为伸长率), 同时, 在x和y方向上的盒长会对应地缩小为 $L_0\alpha^{-1/2}$. t 时刻体系应变为 $(L_z(t) - L_0(t))/L_0(t)$, 应变速率 $\dot{\epsilon}_{\text{stretch}}$ 选择如下^[15]:

$$\dot{\epsilon}_{\text{stretch}} = 0.0327/\tau, \quad (4)$$

其中, $L_z(t)$ 代表拉伸过程中z方向的盒长, 在拉伸过程中体系的应力计算如下^[16,17]:

$$\sigma_T = (1 + \mu)(-p_{zz} + p) \approx 3(-p_{zz} + p)/2, \quad (5)$$

其中, $p = \sum_i p_{ii}/3$ 代表体系的等静压, μ 代表体系的泊松比, 根据弹性体材料在变形过程中的不可压缩性, 取值0.5. 以上模拟工作均使用了Sandia国家实验室开发的大规模原子/分子集成并行模拟器(LAMMPS)^[18]. 更多的模拟细节可以参考以前的工作^[19-21].

2 结果与讨论

2.1 化学交联网络动力学

在初始构型经过充分平衡后, 向体系内引入永久的化学交联, 同时通过非键相互作用形成物理交联网络. 2种单体在温度 $T^* = 1.0k_B T/\epsilon$ 和压力 $P^* = 1.0P\sigma^3/\epsilon$ 的NPT系综下进行自由运动, 在交联过程中, 每100步(0.01 τ)判断一次成键判据: 体系中

任意2个不同种单体上的反应位点发生接触时(反应位点I和II距离为 $r = 1.0\sigma$), 即在2个反应位点间引入harmonic键势. 需要强调的是, 1个反应位点只被允许生成1个新键. 整个交联过程是动态、连续的. 通过控制交联过程持续的时间, 即可得到不同交联程度的双网络弹性体结构.

体系中2种单体的活性位点数目相同, 所以定义体系理论最大交联程度为100%, 即反应位点全部参与成键, 到达交联反应终点. 同时定义任意时刻体系距离反应终点的距离为

$$\varphi(t) = \frac{N_m - N(t)}{N_m}, \quad (6)$$

其中, $N_m=2400$ 代表最大成键数目, $N(t)$ 代表交联过程中当前 t 时刻体系中已经增加的交联键个数. 同时定义 t 时刻体系的交联程度即 $\lambda(t) = 1 - \varphi(t)$. t 时刻 $\varphi(t)$ 值越小, 距离反应终点越近, 交联程度 $\lambda(t)$ 越高.

为了考察交联速率与时间的关系, 分别在不同温度下 ($T^* = 1.0, 2.0, 3.0, 4.0(k_B T/\epsilon)$) 进行了足够长时间的交联. 图2(a)和(b)分别为体系在不同温度下进行交联反应时, 体系内新增加的交联键的数目和 $\varphi(t)$ 随时间的变化关系. 可见升高温度能极大地提升体系成键速率. 图2(b)中体系 $\varphi(t)$ 曲线衰减表现出一定的特征松弛行为. 使用Kohlrausch-William-Watts (KWW)方程对 $\varphi(t)$ 曲线进行拟合^[22,23]:

$$\varphi(t) = \exp\left(-(t/\tau_r)^\beta\right), \quad (7)$$

其中, τ_r 代表曲线的特征反应时间, 即对应 $\varphi(t) = 1/e$ 时的交联反应持续时间. β 为一个范围0~1的参数.

通过对所有温度下得到的 $\varphi(t)$ 曲线的拟合(图2(b)), 得到了特征反应时间对温度倒数 $1/T^*$ 的函数关系(图2(c)). 可见在较宽的温度区间内 ($T^* =$

图2 (网络版彩色)温度对交联反应速率的影响. (a) 体系在不同温度下的交联反应中增加的交联键数目随时间的变化关系; (b) 不同温度下体系交联反应过程曲线及使用KWW方程拟合得到曲线; (c) 通过拟合得到的不同温度下交联反应的特征反应时间; (d) 较高温度下 ($T^* > 2.0k_B T/\epsilon$) 特征反应时间与 $1/T^*$ 的线性关系

Figure 2 (Color online) Reaction rate of cross-linking at different temperatures. (a) The variation of number of bonds in the systems cross-linking under different temperatures. (b) The description of cross-linking reaction by defining maximum number of increased bonds (lines) and the KWW fitting on the curves (scatters). (c) The characteristic reaction time corresponding to different temperatures of cross-linking. (d) The linear dependence of the characteristic reaction time on the reciprocal of temperature in the high temperature region ($T^* > 2.0k_B T/\epsilon$)

$1.0k_B T/\epsilon \sim 5.0k_B T/\epsilon$), 体系特征反应时间对应的交联反应速率对时间存在明显的转变. 且在高温区域 ($T^* > 2.0k_B T/\epsilon$) 中, 随着体系温度的升高, 体系成键速率逐步提升, 反映出分子链的运动能力随着温度升高而逐渐增强. 在较高温度下, 体系的特征反应时间的对数 $\ln \tau_r$ 与温度倒数 $1/T^*$ 可用Arrhenius方程进行描述(图2(d)), 体系交联反应的活化能 E_a^* 为^[24]

$$E_a^* = R^* \frac{d \ln \tau(T^*)}{d(1/T^*)}, \quad (8)$$

其中, 根据粗粒度力场单位与真实单位的换算关系得出 $R^* = R/k_B$, 为无量纲化的理想气体常数, k_B 为玻尔兹曼常数. 此时 $E_a^* = 15.3 \text{ J mol}^{-1} \epsilon^{-1}$, 根据 $E^* = E/\epsilon$, 得到该体系对应真实交联反应的活化能 $E_a = 15.3 \text{ J mol}^{-1}$, 远低于实验中报道的交联/缩聚反应报道的活化能 ($\sim 10 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[25-27]. 实际上, 相对于真实反应体系, 建立了由四官能度单体与双官能度单体交联成

键得到的支化体系, 将交联过程简化为在反应位点之间引入harmonic键势, 使原本仅存在非键相互作用的反应位点间增加了键伸缩作用. 在成键过程中, 反应位点间的成键判据仅为反应位点的碰撞(直接接触), 相对于实验过程中交联成键需要越过自由能垒和实验中其他复杂因素, 粗粒度化的交联成键更为容易, 反应速率较快. 通过以上分析计算我们认为, 在低温区域 ($T^* < 2.0k_B T/\epsilon$) 尤其是常用的平衡温度 ($T^* = 1.0k_B T/\epsilon$) 下, 动力学关系不适用于该温度下的交联反应. 而在较高温度 ($T^* > 2.0k_B T/\epsilon$) 下, 设计的交联反应是比较接近于真实体系的交联反应.

2.2 双网络弹性体结构表征

物理交联网络中的2种单体上反应位点之间的非键相互作用的强度对聚合物力学性能及系修复性能具有重要的影响. 首先考察形成物理交联网络的相

相互作用的强度 $\epsilon_{\text{site I-site II}}$ 对体系内物理交联点(单体I和II上的反应位点)分散与空间分布情况. 改变 $\epsilon_{\text{site I-site II}}$, 同时固定交联程度为 $\lambda(t) = 0.95$ 不变, 采用单体II上已经参与交联反应的反应位点II的径向分布函数(radial distribution function, RDF)来表征物理交联点的分散状态^[28]. 当将珠弹簧模型映射到真实的聚合物时, 相互作用参数 ϵ 通常设置为 $2.5 \sim 4.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, 具体根据聚合物化学结构决定. 此处物理网络相互作用强度 $\epsilon_{\text{site I-site II}}$ 范围为 $1.0\epsilon \sim 10.0\epsilon$, 即对应真实聚合物中 $2.5 \sim 40.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($0.6 \sim 9.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) 的非键合相互作用. 模拟结果如图3(a)所示, 改变物理交联网络中的非键作用强度, 当 $\epsilon_{\text{site I-site II}} = 1.0\epsilon$ 和 2.0ϵ 时, 径向分布函数在 $r = 1.12\sigma$ 的峰所对应的“成对的物理交联点”不明显. 体系中的单体II上反应位点均匀分散; 当 $\epsilon_{\text{site I-site II}} = 5.0\epsilon$ 和 10.0ϵ 时, 单体II上反应位点开始出现明显聚集, 并在 $r = 1.12\sigma$ 附近出现明显的“成对的物理交联点”的峰, 同时在 $r < 2\sigma$ 时出现的“非成

对的物理交联点”的峰. 图3(b)快照图体系只有在在强度 $\epsilon_{\text{site I-site II}} > 5.0\epsilon$ (真实聚合物中强度 $12.5 \sim 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ 的非键合相互作用)时才能形成有效的物理交联点. 而通过图3(c)对各体系中单体II上反应位点的临近相同粒子数和第二维里系数(B_2)的对比也能看出, 只有各反应位点在小范围内 ($r < r_{\text{cutoff}}$, $r_{\text{cutoff}} = 2.5\sigma$) 出现一定区域的聚集, 才能形成有效的物理交联网络. 尽管 $\epsilon_{\text{site I-site II}} = 5.0\epsilon$ 和 10.0ϵ 时 B_2 出现负值, 但是, 在整个体系内, 各反应位点及其所属的链段依然处于均匀分布状态.

另外, 我们也研究了交联密度对体系形貌和结构的影响. 此时, 固定 $\epsilon_{\text{site I-site II}} = 5.0\epsilon$, 改变体系交联程度 $\lambda(t) = 0.5, 0.65, 0.8, 0.95$. 不同交联密度体系的中单体II上反应位点的径向分布函数如图4(a)所示. RDF曲线在 $r = 1.12\sigma$ 的位置出现了一个强峰, 表明在非键相互作用下化学交联点也成功参与了“成对的物理交联点”的形成, 且随着交联密度增加, 这种“成

图 3 (网络版彩色)相互作用强度对物理交联点(单体I和II上的反应位点)分散与空间分布情况的影响. (a) 物理网络中不同相互作用强度下的单体II上反应位点的径向分布函数; (b) 不同非键相互作用强度下体系物理交联点分散示意图; (c) 左轴代表一定距离内 ($r < r_{\text{cutoff}}$, $r_{\text{cutoff}} = 2.5\sigma$) 单体II上反应位点临近的相同种类的反应位点数目, 右轴代表单体II上反应位点的第二维里系数

Figure 3 (Color online) Effect of the physical interaction strength on the dispersion of the physical cross-linking points. (a) RDF of the reactive sites on monomer II for different physical network interaction $\epsilon_{\text{site I-site II}}$. (b) Snapshots corresponding to different physical network interaction $\epsilon_{\text{site I-site II}}$. (c) Average number of neighbor reactive sites (monomer II only) and the virial coefficient B_2 as a function of $\epsilon_{\text{site I-site II}}$

图 4 (网络版彩色)交联程度对物理交联点(单体I和II上的反应位点)分散与空间分布情况的影响。(a) 不同交联密度的体系中单体II上反应位点的径向分布函数;(b) 不同交联密度的体系中物理交联点分散示意图;(c) 左轴代表一定距离内($r < r_{\text{cutoff}}$, $r_{\text{cutoff}} = 2.5\sigma$)单体II上反应位点临近的相同种类的反应位点数目,右轴代表单体II上反应位点的第二维里系数

Figure 4 (Color online) Effect of the cross-linking density on the dispersion of the physical cross-linking points. (a) RDF of the reactive sites on monomer II for different density of cross-linking. (b) Snapshots corresponding to different density of cross-linking. (c) Average number of neighbor reactive sites (monomer II only) and the virial coefficient B_2 as a function of $\lambda(t)$

对的物理交联点”的数目是逐渐增加的。曲线在 $r = 1.5\sigma$ 和 2σ 之间出现了宽峰,这反映的是“非成对的物理交联点”。可见,增大体系的交联密度,更有利于体系物理交联网络的形成。图4(b)的快照图也给出了进一步的证实,随着交联密度的增大,体系中的化学交联点逐渐增多,通过非键相互作用形成的物理交联点作用范围逐渐增大。同时,从单体II上反应位点的临近相同粒子数和第二维里系数的对比(图4(c))也能看出,虽然增大交联密度能使产生的更多的反应位点I和II形成的交联结构,反应位点II代表的链段逐渐聚集, B_2 逐渐减小为负值(接近0),但这种聚集有利于体系物理交联点的形成,且可使物理交联点均匀分散在体系中。

最后,讨论了温度对体系自由体积的影响,以表征高交联程度体系($\lambda(t) = 0.95$)的玻璃化转变温度(T_g),结果如图5所示。考察温度对体系体积的影响^[29],测得其玻璃化温度为 $T^* = 0.53k_B T/\varepsilon$,远低于平衡体系和力学性能测试所用的 $T^* = 1.0k_B T/\varepsilon$,证

图 5 (网络版彩色)温度对高交联密度体系($\lambda(t) = 0.95$)体积的影响

Figure 5 (Color online) Plot of the volume as a function of the temperature for system when $\lambda(t) = 0.95$

明弹性体在温度为 $T^* = 1.0k_B T/\varepsilon$ 时处于熔体状态。

2.3 双网络弹性体的力学性能

首先,在实际的弹性体复合材料中,引入金属配

位键、氢键、离子键作为物理交联点,其相互作用强度对体系力学性能具有重要影响.为了得到好的力学性能,探究了不同非键相互作用强度对体系力学性能的影响.改变 $\varepsilon_{\text{site I-site II}} = 1.0, 2.0, 5.0, 10.0(\varepsilon)$, 固定交联程度为 $\lambda(t)=0.95$ (高交联密度)不变.不同相互作用强度下体系应力应变曲线如图6(a)所示.同时,拉伸过程中体系物理交联网络中非键相互作用能占体系总相互作用能的比例如图6(b)所示.结合2.2节中低相互作用强度对体系结构的影响,可以看出,在非键相互作用强度为 $\varepsilon_{\text{site I-site II}}=1.0\varepsilon$ 和 2.0ε 时,体系虽然可以通过链段聚集形成物理交联点,但拉伸过程中物理交联网络被破坏后贡献的应力很小,不能有效提升力学性能.只有提高相互作用强度为 5.0ε 和 10.0ε 时,体系中链段通过较强的相互作用聚集形成具有一定强度的物理交联点,进而形成完善的、且具有一定强度的物理交联网络,在拉伸过程作为有效的牺牲键网络被破坏,从而能够起到增强作用.

此外,为了得到高强度的弹性体材料,往往要对其进行交联.本文表征了不同交联密度下的双网络弹性体的力学性能.固定物理网络中非键相互作用强度为 $\varepsilon_{\text{site I-site II}} = 5.0\varepsilon$, 得到不同交联密度的($\lambda(t) = 0, 0.5, 0.65, 0.8, 0.95$, $\lambda(t)=0$ 即未交联的初始构型体系)体系.图7(a)和(b)分别是不同交联密度的体系的应力-应变曲线和拉伸过程中体系主链(图1中蓝色长链)部分的取向情况.其中,体系主链的取向度由取向因子表示:

$$\langle P_2(\cos \theta) \rangle = (3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1)/2, \quad (9)$$

其中, θ 为链段中化学键与应变方向的夹角^[30].

可见,随着交联程度增加,应变下主链取向诱导的体系的力学性能逐渐提升.对比体系中物理交联网络中的非键相互作用能对非键相互作用能的贡献情况(图7(c)),发现体系交联程度越高,其对体系非键相互作用能和应力贡献程度逐渐增加;且高交联度体系内在应变过程中非键相互作用在应变变化范围内能不断降低,对应的为物理交联网络的破坏,可使体系应力不断增强;而较低交联密度下($\lambda(t) = 0.65$ 和 $\lambda(t) = 0.5$)体系在应变大于3.0后物理交联网络对体系非键相互作用能的贡献变化不明显,无法继续提升体系力学性能.

另外,在完成拉伸变形后固定所有体系的尺寸,在温度 $T^* = 1.0k_B T/\varepsilon$ 和压力 $P^* = 1.0P\sigma^3/\varepsilon$ 的NVT系综下观察不同交联度的体系表现出的应力松弛,得到体系的松弛应力随时间的变化关系(图7(d)).可以看出,经过一段时间松弛后,交联体系的应力能逐渐松弛到一个有限值,且体系交联密度越大,松弛应力的最终值越高.这也验证了我们交联反应的合理性.

2.4 双网络弹性体的自修复性能

双网络体系中的非共价键交联网络在应变过程中可起到“牺牲键”的作用,材料自修复性能的好坏

图6 (网络版彩色)非键相互作用强度对体系力学性能的影响. (a) 物理交联网络中不同非键相互作用强度下高交联密度体系($\lambda(t) = 0.95$)的应力应变曲线; (b) 不同非键相互作用强度体系中物理网络相互作用能占体系非键相互作用能的比例随应变增大的变化情况

Figure 6 (Color online) Mechanical property of the systems with different physical interaction strength. (a) The stress-strain curves for different physical network interaction $\varepsilon_{\text{site I-site II}}$ when $\lambda(t) = 0.95$. (b) The non-bonding interaction contributed by physical network, $E_{\text{physical network}}/E_{\text{all interaction}}$ as a function of the tensile strain for different physical network interaction $\varepsilon_{\text{site I-site II}}$ when $\lambda(t) = 0.95$

图 7 (网络版彩色)交联程度对体系力学性能的影响. 应力应变曲线(a)和主链取向(b)随应变增大的变化情况; (c) 不同交联密度体系中物理网络相互作用能占体系非键相互作用能的比例随应变增大的变化情况; (d) 不同交联密度体系在固定尺寸松弛过程中应力随时间变化情况

Figure 7 (Color online) Mechanical property of the systems with different cross-linking density. (a) The stress-strain curves for different density of cross-linking when $\epsilon_{\text{site I-site II}} = 5.0\epsilon$. (b) The bond orientation with respect to the strain for different density of cross-linking when $\epsilon_{\text{site I-site II}} = 5.0\epsilon$. (c) The non-bonding interaction contributed by physical network, $E_{\text{physical network}}/E_{\text{all interaction}}$ as a function of the tensile strain for different density of cross-linking when $\epsilon_{\text{site I-site II}} = 5.0\epsilon$. (d) Plot of the stress relaxation as a function of time for different density of cross-linking when $\epsilon_{\text{site I-site II}} = 5.0\epsilon$.

直接取决于非共价交联网络的修复效率, 常温下实现材料的自修复也是材料的发展趋势. 选择了交联程度为 $\lambda(t)=0.5$ 和 $\lambda(t)=0.95$ 的 2 个研究体系中物理交联网络在不同温度下的自修复情况. 在体系经过 1 次拉伸变形后, 采用与拉伸速率相同的回复速率, 体系盒子沿 z 方向逐渐回复到初始形状, 回复所需要的时间等同于拉伸过程所需要的时间. 在体系回到初始状态后, 再让其分别在不同温度 $T^*=1.0, 2.0, 3.0(k_B T/\epsilon)$ 、压力 $P^*=1.0P\sigma^3/\epsilon$ 的系综内进行自修复, 修复时间同为 $1.0 \times 10^5 \tau$. 修复后再次在温度 $T^*=1.0k_B T/\epsilon$ 和压力 $P^*=1.0P\sigma^3/\epsilon$ 的 NVT 系综下进行第 2 次拉伸形变, 应变方式与初始拉伸测试相同, 整个过程如图 8(a) 所示. 经过不同温度修复后体系第 2 次拉伸形变的应力-应变曲线如图 8(b) 和 (c) 所示. 可见, 在低交联度 $\lambda(t)=0.5$ 体系内, 除在 $T^*=1.0k_B T/\epsilon$

温度下修复后的体系应力应变曲线与初始应力应变曲线差别较大外, 在更高温度下体系应力应变曲线接近初始值; 对于在高交联度 $\lambda(t)=0.95$ 体系, 在经过 $1.0 \times 10^5 \tau$ 的修复后, 体系在设置的所有温度下修复后的力学性能曲线均无法与原有曲线相重合. 修复后体系的力学性能随着修复温度的提升逐渐提升. 定义体系中物理交联网络的修复效率:

$$\Phi = \frac{\sigma_{\max}^*}{\sigma_{\max(\text{original})}}, \quad (10)$$

其中, $\sigma_{\max}^*$ 为修复后拉伸过程中体系应力最大值, $\sigma_{\max(\text{original})}$ 为体系初始拉伸过程中应力最大值. 经过计算, $\lambda(t)=0.5$ 和 $\lambda(t)=0.95$ 两个体系在不同温度下的修复效率如图 8(d) 所示. 可见, 尽管高交联度体系的自修复效率略低于低交联度体系, 但是, 在温度 $T^*=1.0k_B T/\epsilon$ 下各体系修复后仍能获得约 80% 的最大应力.

图 8 (网络版彩色)温度对自修复性能的影响. (a) 体系拉伸-回复-修复过程示意图; $\lambda(t)=0.5$ 体系(b)和 $\lambda(t)=0.95$ 体系(c)在经过拉伸回复后在不同温度下修复 $1.0 \times 10^5 \tau$ 后的应力应变曲线; (d) $\lambda(t)=0.5$ 和 $\lambda(t)=0.95$ 两个体系在不同温度下的自修复效率 Φ

Figure 8 (Color online) Self-healing properties of double-network systems. (a) The snapshots for the stretch-recovery-healing process in the self-healing test. The stress-strain curves for the system (b) $\lambda(t)=0.5$ and (c) $\lambda(t)=0.95$ after the corresponding healing process under different temperature. (d) Healing efficiency, Φ of the healing process for the system $\lambda(t)=0.5$ and $\lambda(t)=0.95$

3 结论

本文构建了粗粒化、可修复的物理交联网络/共价键交联网络双网络模型,通过调节形成物理交联网络的链段之间的相互作用强度和共价键网络交联密度研究了体系结构形貌与力学性能的关系.物理交联点间作用强度和共价键网络的交联密度直接决

定物理网络的分布,进而影响体系的力学性能.其中,只有体系物理网络中交联点间的非键相互作用强度在超过 5.0ϵ 时,体系内的各反应位点才能逐渐聚集,形成物理交联点,最终提升体系的力学性能.这种双网络体系在常温下自修效率能够达到80%,物理网络在更高的温度下体系能够完全修复.

参考文献

- 1 Klüppel M. The role of disorder in filler reinforcement of elastomers on various length scales. *Adv Polym Sci*, 2003, 164: 1–86
- 2 Mai Y, Eisenberg A. Self-assembly of block copolymers. *J Chem Soc Rev*, 2012, 41: 5969–5985
- 3 Hamed G R. Reinforcement of rubber. *Rubber Chem Technol*, 2000, 73: 524–533
- 4 Nielsen L E. Cross-linking-effect on physical properties of polymers. *J Macromol Sci C*, 1969, 3: 69–103
- 5 Gong J P. Materials both tough and soft. *Science*, 2014, 344: 161–162
- 6 Zhang X, Tang Z, Huang J, et al. Strikingly improved toughness of nonpolar rubber by incorporating sacrificial network at small fraction. *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 2016, 54: 781–786
- 7 Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, et al. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength. *Adv Mater*, 2003, 15: 1155–1158

- 8 Sun T L, Kurokawa T, Kuroda S, et al. Physical hydrogels composed of polyampholytes demonstrate high toughness and viscoelasticity. *Nat Mater*, 2013, 12: 932
- 9 Sun J Y, Zhao X, Illeperuma W R, et al. Highly stretchable and tough hydrogels. *Nature*, 2012, 489: 133
- 10 Wu J, Cai L H, Weitz D A. Tough self-healing elastomers by molecular enforced integration of covalent and reversible networks. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702616
- 11 Grest G S, Kremer K. Molecular dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath. *Phys Rev A*, 1986, 33: 3628
- 12 Kremer K, Grest G S. Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation. *J Chem Phys*, 1990, 92: 5057–5086
- 13 Allen M P, Tildesley D J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Oxford University Press, 2017
- 14 Hagita K, Morita H, Doi M, et al. Coarse-grained molecular dynamics simulation of filled polymer nanocomposites under uniaxial elongation. *Macromolecules*, 2016, 49: 1972–1983
- 15 Liu J, Liu J, Wang S, et al. An advanced elastomer with an unprecedented combination of excellent mechanical properties and high self-healing capability. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 25660–25671
- 16 Rottach D R, Curro J G, Budzien J, et al. Permanent set of cross-linking networks: Comparison of theory with molecular dynamics simulations. *Macromolecules*, 2006, 39: 5521–5530
- 17 Rottach D R, Curro J G, Grest G S, et al. Effect of strain history on stress and permanent set in cross-linking networks: A molecular dynamics study. *Macromolecules*, 2004, 37: 5468–5473
- 18 Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J Comp Phys*, 1995, 117: 1–19
- 19 Liu J, Zhang L, Cao D, et al. Computational simulation of elastomer nanocomposites: Current progress and future challenges. *Rubber Chem Technol*, 2012, 85: 450–481
- 20 Liu J, Zhang L, Cao D, et al. Static, rheological and mechanical properties of polymer nanocomposites studied by computer modeling and simulation. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11: 11365–11384
- 21 Liu J, Zheng Z, Li F, et al. Nanoparticle chemically end-linking elastomer network with super-low hysteresis loss for fuel-saving automobile. *Nano Energy*, 2016, 28: 87–96
- 22 Alvarez F, Alegria A, Colmenero J. Relationship between the time-domain Kohlrausch-Williams-Watts and frequency-domain Havriliak-Negami relaxation functions. *Phys Rev B*, 1991, 44: 7306
- 23 Liu J, Wu S, Cao D, et al. Effects of pressure on structure and dynamics of model elastomers: A molecular dynamics study. *J Chem Phys*, 2008, 129: 154905
- 24 Laidler K J. The development of the Arrhenius equation. *J Chem Educ*, 1984, 61: 494
- 25 Lauver R W. Kinetics of imidization and crosslinking in PMR polyimide resin. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1979, 17: 2529–2539
- 26 Fasce D P, Williams R J. Polycondensation of bismaleimides with aromatic diamines. *Polym Bull*, 1995, 34: 515–522
- 27 Crane L W, Dynes P, Kaelble D. Analysis of curing kinetics in polymer composites. *J Polym Sci Pol Lett Ed*, 1973, 11: 533–540
- 28 Liu J, Gao Y, Cao D, et al. Nanoparticle dispersion and aggregation in polymer nanocomposites: Insights from molecular dynamics simulation. *Langmuir*, 2011, 27: 7926–7933
- 29 Binder K, Baschnagel J, Paul W. Glass transition of polymer melts: Test of theoretical concepts by computer simulation. *Prog Polym Sci*, 2003, 28: 115–172
- 30 Allegra G, Raos G, Vacatello M. Theories and simulations of polymer-based nanocomposites: From chain statistics to reinforcement. *Prog Polym Sci*, 2008, 33: 683–731

Summary for “双网络弹性体的设计及结构与性能的分子动力学模拟”

Tuning the structure and mechanical properties of double-network elastomer: Molecular dynamics simulation

Zhiyu Zhang, Jun Liu* & Liqun Zhang

College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

* Corresponding author, E-mail: liujun@mail.buct.edu.cn

Double-network polymers constructed by physical interaction network and covalent network, have aroused many concerns for their improved mechanical properties. Even though many experiments have revealed how to combine the physical interaction network with the covalent network, we still need a understanding of the structure-property relationship in the double-network polymers. Through coarse-grained molecular dynamics (MD) simulation, we have successfully designed the double-network system consisting of repairable physical interaction network and covalent cross-linking network. Firstly, we examined the kinetic of the covalent cross-linking reaction under high temperature ($T^* > 2.0 k_B T / \epsilon$), which is consistence with the experiment. With the model above, we try to tune the mechanical properties by adjusting the covalent cross-linking density and the strength of non-bonding physical interaction. By systematically analyzing the radial distribution function, the virial coefficient of the beads constructing the physical interaction network under equilibration state and the stress-strain curves of all systems under uniaxial deformation, we found that the strength of non-bonding interaction finally dominate the contribution from physical network on the mechanical properties. Typically, only when the strength of non-bonding interaction of the physical network is higher than 5.0ϵ can the physical network finally form via the aggregation of physical cross-linking sites and then enhance the mechanical properties of the system. Meanwhile, the covalent network with high cross-linking density evidently perform an improvement of the tensile stress, which also better promote the contribution from physical network on the total non-bonding interaction energy. Moreover, the stress relaxation curves of double-network systems with different covalent cross-linking density also validate that the coarse-grained cross-linking process is reasonable. Finally, to investigate the self-healing property of the physical interaction network, we defined the efficiency of self-healing and study the effect of temperature. The physical interaction network could be fully reversible at high temperature ($T^* > 1.0 k_B T / \epsilon$), though it cannot fully recover to its initial state after long enough self-healing process at the normal temperature $T^* > 1.0 k_B T / \epsilon$. In general, we found the threshold of the physical interaction network where the physical network can effectively strength the mechanical properties. Constructing double-network with proper strength of physical interaction (above 12.5 kJ mol^{-1}) may achieve the formation and good dispersion of physical cross-linking sites. Recently, the double-network polymer consisting of the physical and chemical cross-linking network has become the new trend, which may combine good mechanical properties and self-healing properties. Our work above may provide some guidances for the design of high-performance elastomer by studying the structure double-network, and it also meets the demand of tuning the structure and property of the double-network polymer.

double-network, physical interaction network, covalent network, structures and properties, molecular dynamics simulation

doi: 10.1360/N972018-00850