

聚甲基丙烯酸甲酯与碳纳米管纳米复合材料玻璃化转变及其非线性力学行为的分子动力学模拟

黄多辉 万明杰 杨俊升

Molecular dynamics study of glass transition and nonlinear mechanical behavior of poly(methyl methacrylate)/carbon nanotubes nanocomposites

Huang Duo-Hui Wan Ming-Jie Yang Jun-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 218101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210752

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210752>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚酰亚胺/功能化石墨烯复合材料力学性能及玻璃化转变温度的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation on the glass transition temperature and mechanical properties of polyimide/functional graphene composites

物理学报. 2017, 66(22): 227101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.227101>

碳纳米管/二硒化钼有机玻璃的非线性吸收、非线性散射和光限幅特性

Nonlinear absorption, nonlinear scattering, and optical limiting properties of carbon nanotube/molybdenum diselenide organic glass

物理学报. 2018, 67(23): 236201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181583>

高储能密度铁电聚合物纳米复合材料研究进展

Research progress of ferroelectric polymer nanocomposites with high energy storage density

物理学报. 2020, 69(21): 217706 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201209>

椭球与圆球混合胶体体系的玻璃化转变

Glass transition in binary mixture of colloidal ellipsoids and spheres

物理学报. 2018, 67(10): 106401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180264>

纳米颗粒布朗扩散边界条件的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of Brownian diffusion boundary condition for nanoparticles

物理学报. 2021, 70(14): 148201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202240>

轴压和扭转复合载荷作用下氮化硼纳米管屈曲行为的分子动力学模拟

Buckling behavior of boron nitride nanotubes under combined axial compression and torsion via molecular dynamics simulations

物理学报. 2018, 67(24): 246101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180641>

聚甲基丙烯酸甲酯与碳纳米管纳米复合材料玻璃化转变及其非线性力学行为的分子动力学模拟*

黄多辉¹⁾ 万明杰¹⁾ 杨俊升^{1)2)†}

1) (宜宾学院理学部, 宜宾 644007)

2) (华南理工大学, 华南软物质科学与技术高等研究院, 分子科学与工程学院, 广州 510640)

(2021年4月20日收到; 2021年6月22日收到修改稿)

短纤维结构对聚合物材料玻璃化转变温度及非线性力学具有非常重要的影响. 本文利用粗粒化分子动力学方法研究了碳纳米管 (CNTs) 含量对聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 玻璃化转变、扩散系数及非线性力学特性的影响. 分子动力学模拟结果显示: 短 CNTs 纤维的加入的确会改变 PMMA 体系的玻璃化转变温度, 模拟结果与实验测量结果一致, 而且随着 CNTs 含量的增加其对应的玻璃化转变温度也会随着增加. 进一步分析扩散特性发现, CNTs 加入 PMMA 对于体系扩散特性的改变主要发生在玻璃化温度以上, 玻璃化温度以下结构对应的扩散系数差异非常的小. 聚合物材料在服役过程中难免要遭受应力-应变的作用, 而且其结构对应的模量和韧性成反比. 基于此, 本文通过非平衡分子动力学探究了短 CNTs 纤维添加 PMMA 复合材料的非线性力学特性. 模拟结果显示: 随着 CNTs 纤维的含量增加, 其对应的屈服模量也在不断的增加, 而且含有短 CNTs 纤维的体系还能够保持原来的韧性. 因此, 分子层面的理论研究策略可以为进一步的实验和加工提供理论指导.

关键词: 玻璃化转变温度, 非线性力学, 聚合物纳米复合材料, 扩散

PACS: 81.07.-b, 31.15.at, 02.70.Ns

DOI: 10.7498/aps.70.20210752

1 引言

通过短纳米纤维增强聚合物材料的力学、热学及电学性能的研究最近几年引起了研究者广泛的关注^[1-4]. 首先, 短纤维增强聚合物复合材料不仅在力学性能方面得到了很大的提升, 而且短纳米纤维材料可以使聚合物力学模量提升的同时其对应的韧性特征受到很小的损失. 其次, 短纳米纤维增强的聚合物纳米复合材料相比于连续性纤维材料更容易加工^[5], 成本更低, 更容易被市场接受. 故而, 在成本和性能之间的折衷使得短纤维聚合物复合材料成为材料领域优秀的替代品. 经过前期调

研, 我们发现在不同类型的纤维中, 随着碳纳米管 (CNTs) 制备技术的成熟以及其优异的力学及电学性能可以为高性能聚合物基复合材料的制备及产业化提供可能^[4,6,7].

根据现有的实验, 不难发现 CNTs 纤维与聚合物分子复合形成的聚合物纳米材料的确可以提高其对应的力学特性^[8,9], 这其中 CNTs 的长度、取向和含量等参数都起着非常重要的作用. 然而, 由于当前实验表征技术在分子层面表征的困难, 实验上还不能很好地描述 CNTs 和聚合物之间微观相互作用机理. 如何解释其中的微观相互作用机理弥补实验上的不足, 对于 CNT 与聚合物复合材料制备至关重要. 相比于实验技术, 分子动力学 (MD)

* 宜宾学院预研项目 (批准号: 2019YY06) 和宜宾学院计算物理四川省高等学校重点实验室开放课题基金 (批准号: YBXYJSWL-ZD-2020-003) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangjunsheng2005@163.com

模拟可以在纳米尺度揭示实验一些现象的详细信息^[10–13], 如链构象、结构堆积信息及非平衡条件下的结构与力学性质的关系等. MD 模拟也有助于解释一些实验现象并且为纳米复合材料的设计开辟一条新的策略. 因此, MD 模拟是理解纳米粒子增强聚合物纳米复合材料力学行为非常有利的手段.

尽管 MD 模拟已广泛应用于增强聚合物纳米复合材料的建模, 但对于一个全原子模型, 其模拟所需要的计算工作量完全限制了其在有限时间尺度上对分子系统的适用性. 很多时候只能通过单根 CNTs 与聚合物的界面相互作用来探究其对应的微观机理^[14–16], 但是对于实际聚合物纳米复合体系, 纳米管是无规则分布在聚合物熔体中, 在某种意义上来说小的全原子体系并不能体现出材料的宏观特性. 这些缺陷也阻碍了 MD 模拟研究纤维含量、尺寸和取向对增强聚合物纳米复合材料力学行为的影响. 为了克服这些困难和限制, 粗粒化 (CG) 模型无疑是最优的选择. 当然, 基于这些问题, 文献^[17–19]中针对石墨和 CNTs 已经发展了一系列粗粒化 MD 方法, 并且这些方法的可靠性也得到了进一步的验证. 目前, 基于 CG 模型大部分的研究主要还是在探究其结构对应的断裂行为, 或者模型可靠性方面的验证性工作, 对于聚合物纳米复合材料的热力学转变及结构和非线性力学关系的研究还非常的缺乏.

针对以上问题, 本文选取短 CNTs 纤维的 CG 结构模型和 PMMA 聚合物分子 CG 模型构成的复合材料模型为研究对象. 基于 CG 的分子力场来探究随机分布的短 CNTs 纤维增强聚合物基体的

玻璃化转变行为及非线性力学行为, 并且给出不同 CNTs 纤维含量下 PMMA 玻璃化转变、扩散系数及相关拉伸和取向结构与非线性力学的关系.

2 模型与计算方法

本文使用了前人最近开发的 CG 模型. 基于 CG 模型, 构建了 PMMA/CNTs 聚合物纳米复合材料的体系. 在该模型中, 将每个甲基丙烯酸甲酯 ($C_5O_2H_8$) 单体作为如图 1(a) 所示的原子质量为 100.12 amu 的珠子, 选择珠的中心作为单体的质量中心. CG 模型也用于建模 (5, 5) CNT, 将 5 个原子环映射成原子质量为 600.55 amu 的 CG 珠子 (见图 1(b)). 基于以上的单体模型, 本文构建了 3 种体系, 分别命名为 PMMA, PMMA/10CNTs 和 PMMA/20CNTs. 其中, PMMA 体系结构每根链含有 200 个珠子, 体系中包含 200 根链 (40000 个珠子). PMMA/10CNTs 和 PMMA/20CNTs 体系分别包含 10 根和 20 根 CNTs 纤维, 每根 CNT 纤维包含 30 个珠子, 并且 CNT 在最开始的时候是无规分布在 PMMA 熔体结构中, 图 2 给出了 PMMA 及其 CNT 在 PMMA 中的分布图.

描述体系的粗粒化力场主要由非键相互作用 (E_{vdw})、键合 (E_b) 及键角 (E_a) 相互作用构成, 具体形式如下所示^[20]:

$$E_{vdw}(r) = D_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

$$E_b(d) = \frac{k_d}{2} (d - d_0)^2, \quad (2)$$

$$E_a(\theta) = \frac{k_\theta}{2} (\theta - \theta_0)^2, \quad (3)$$

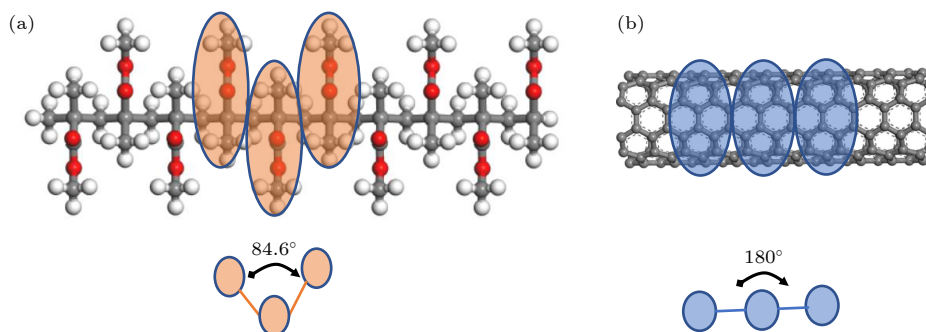


图 1 (a) 1 个 PMMA 聚合物链的 3 个单体及其由 3 个珠子组成的 CG 模型; (b) 1 个 (5, 5) 带有 10 个碳原子环的 CNT 及其由 3 个珠子组成的 CG 模型

Fig. 1. (a) Three monomers of a PMMA polymer chain and its CG model made of three beads; (b) a (5, 5) CNT with 10 rings of carbon atoms and its CG model made of three beads.

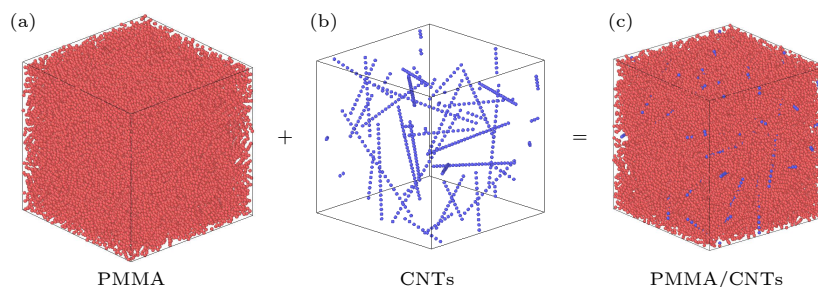


图 2 PMMA 及 PMMA/CNTs 结构示意图

Fig. 2. Schematic diagram of PMMA and PMMA/CNTs.

其中, D_0 和 r_0 分别为与平衡井深和平衡距离相关的 Lennard-Jones 参数, 在计算范德瓦耳斯 (vdW) 相互作用时, 截断半径为 1.25 nm. k_d 和 d_0 分别为键长弹簧常数和平衡键距; k_θ 和 θ_0 分别为键角的弹簧常数和平衡键角; 力场参数如表 1 所列. 本文中所有的模拟都是基于 Lammmps 开源并行 MD 软件, 在宜宾学院曙光超级计算机上进行. 为了保证体系的合理性, 将所研究的体系在高温 $T = 650$ K 下进行 20 ns 的 NPT 系综时间弛豫, 压强保持 1 atm ($1 \text{ atm} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$). 动力学弛豫和非平衡动力学过程中, 本文选取的时间步长都是 10 fs.

表 1 PMMA 及 PMMA-CNT 粗粒化粒子之间相互作用力场参数

Table 1. Parameters of the CG force field for PMMA and CNT beads.

Type of interaction	Parameters	PMMA	CNT	PMMA/CNT
Bond	$k_d/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-2})$	97.3	805.15	—
	$d_0/\text{\AA}$	4.05	9.45	—
Angle	$k_\theta/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-2})$	400	32140	—
	$\theta_0/(\text{^\circ})$	84.6	180	—
vdW	$D_0/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	0.56	5.34	1.4
	$r_0/\text{\AA}$	6.53	9.45	7.7

3 结果与讨论

3.1 PMMA 及 PMMA/CNTs 聚合物纳米复合材料玻璃化转变特性

玻璃化转变温度对于聚合物纳米复合材料体系的应用起着至关重要的作用. 图 3 中通过体系的比容变化给出了 PMMA, PMMA/10CNTs 及 PMMA/20CNTs 体系对应的玻璃化转变温度. 为了保证模拟的合理性, 降温过程中, 本文选取的降温速度为 20 K/10 ns. 在玻璃化转变温度 (T_g) 以

上或者以下, 比容基本都是趋于线性变化, 通过交叉点可以确定体系对应的玻璃化转变温度. PMMA 体系对应的玻璃化转变温度点约为 434 K, 与最近的实验及全原子模拟值基本相符 [16,21,22], 进一步证明本文中选取模型及方法的可靠性. 通过图 3 不难发现, 随着 CNTs 纤维含量的增加, 玻璃化转变温度随之增加, 两个体系对应的玻璃化转变温度为 454 K 和 475 K. 玻璃化温度的提升可以进一步拓展 PMMA 结构体系在极端环境的使用. 根据自由体系理论, CNTs 的加入, 限制了 PMMA 体系结构的运动能力, 这一点会在接下来作进一步阐述.

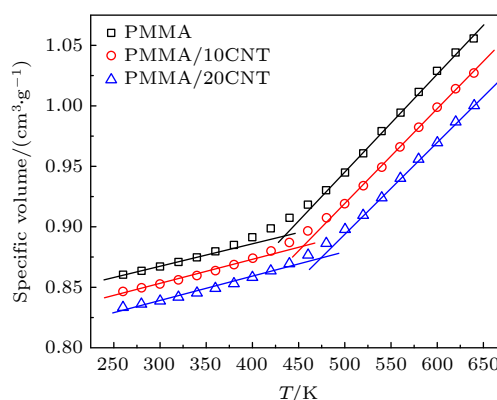


图 3 PMMA, PMMA/10CNTs 及 PMMA/20CNTs 体系对应的比容随着温度的变化

Fig. 3. Specific volumes of PMMA, PMMA/10CNTs and PMMA/20CNTs under the different temperatures.

CNTs 纤维加入 PMMA 之后, 它们之间的相互作用会直接影响 PMMA 的运动能力, 进而会影响其玻璃化温度的转变. 最近的实验数据也指出, 如果分子自由空间未被占据, 对应的分子的运动能力也比较强. 例如, 在玻璃化温度以下, 由于分子没有足够的自由空间, 分子就无法运动和转动. 但是目前, 针对这一点实验上很难从分子层面解释其对应的构效关系和微观相互作用机理. 为了进一步

在分子层面解释清楚玻璃化温度提升的原因, 分子层面上测定 PMMA 及 PMMA/CNTs 体系的运动及松弛动力学过程就尤为重要. 基于平衡的 MD 方法, 给出了所建 3 个体系中 PMMA 分子链整体的均方位移 (MSD), 根据 MSD 的变化, 计算了其对应的扩散系数. 根据爱因斯坦方程, 扩散系数与 MSD 的关系如下 [13]:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle [r(t+t_0) - r(t_0)]^2 \rangle, \quad (4)$$

其中, $r(t_0)$ 是粒子的初始坐标, $r(t+t_0)$ 是粒子在时刻 t 的坐标. 通过 MSD (图 4(a), PMMA/10CNTs 与 PMMA/20CNTs 对应的 MSD 图已略去) 与扩散系数满足的关系 (4) 式, 图 4(b) 给出了 PMMA, PMMA/10CNTs 及 PMMA/20CNTs 体系中 PMMA 分子链整体运动对应的扩散系数随着温度的变化. 从图 4(b) 不难发现, 很明显 CNTs 纤维加入之后 PMMA 的扩散系数在不同的温度下会发生明显的降低. 而且各体系都是以玻璃化温度为转变点发生突然的增长. 这一点也印证了实验上的自由

体积假说理论.

3.2 PMMA/CNTs 聚合物纳米复合材料非线性力学特性

聚合物材料在服役过程中难免要遭受外力场的作用, 深刻认识外力作用下材料的结构和性能关系不仅具有重要的学术价值, 也是决定材料能否长期有效服役的关键因素. 聚合物纳米复合材料凝聚态结构是由大量的高分子依靠分子内和分子间的范德瓦耳斯相互作用凝聚而成, 而且材料最后的拉伸性能是这些微观结构相互作用的结果. 因此, 非常有必要探究聚合物纳米复合材料结构与其非线性力学关系. 图 5(a) 中, 我们施加了一个恒定的拉伸速率 $1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 来探究 PMMA, PMMA/10CNTs 及 PMMA/20CNTs 结构体系的应力-应变过程, 温度为室温 (300 K). 随着应变的增加, 应力会经历典型的弹性形变、应力屈服、应力软化、应变硬化及断裂区. 进一步观察, 不难发现随着 CNTs 的含量不同, PMMA 结构对应的力学性能会有很大

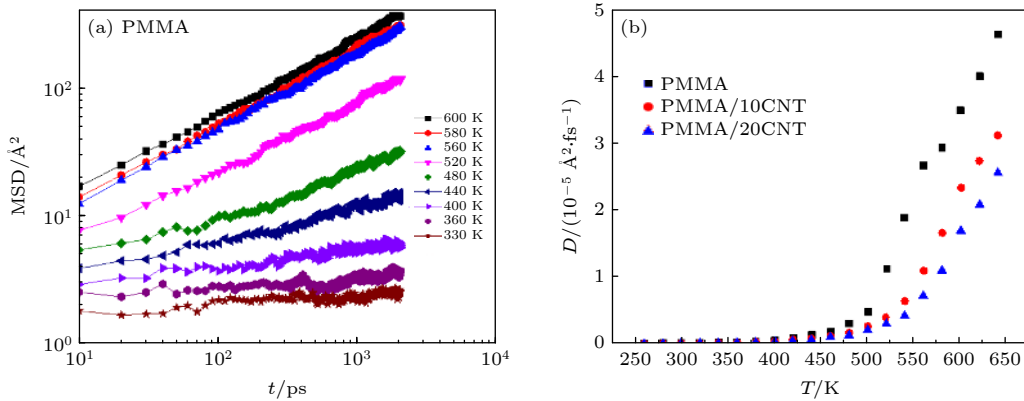


图 4 (a) PMMA 体系对应的 MSD; (b) PMMA, PMMA/10CNTs 及 PMMA/20CNTs 体系不同温度下对应的扩散系数

Fig. 4. (a) Evolution of mean square displacement (MSD) of PMMA system; (b) the diffusion coefficient of PMMA, PMMA/10CNTs and PMMA/20CNTs under the different temperatures.

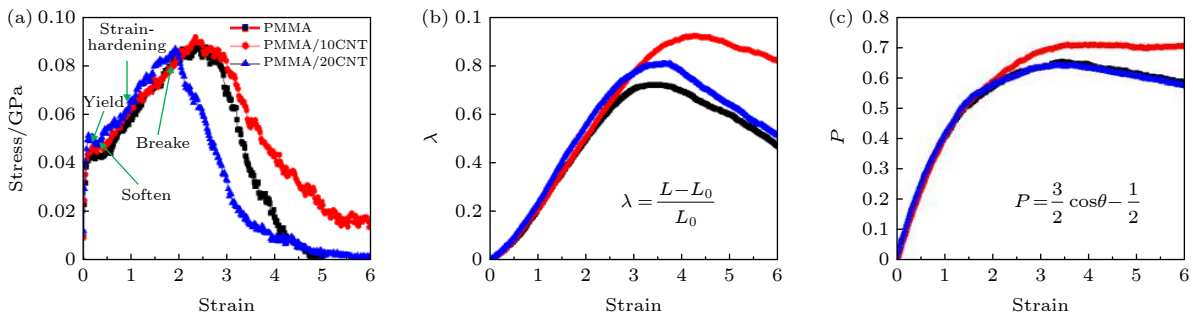


图 5 PMMA, PMMA/10CNTs 及 PMMA/20CNTs 体系在 300 K 下对应的应力-应变 (a)、拉伸比 (b) 和取向参数 (c) 变化曲线

Fig. 5. Evolutions of stress-strain curves (a), stretch ratio (b) and orientational parameter (c) of PMMA, PMMA/10CNTs and PMMA/20CNTs under the temperature of 300 K.

的差别. 随着 CNT 的含量增加, 其对应的屈服模量也在不断的增加. 但是 3 个体系的断裂伸长率并没有发生太大的改变, PMMA/10CNTs 相比于 PMMA 体系稍微有所增加, 但是随着含量的增加 PMMA/20CNTs 相比于 PMMA 就有所减小, 总体而言断裂应变的变化都不大.

聚合物纳米复合材料的力学特质主要由链构象对应的链结构微观拉伸比和链沿着拉伸方向的取向参数决定. 图 5(b) 和图 5(c) 分别给出了 PMMA, PMMA/10CNTs 及 PMMA/20CNTs 体系中 PMMA 分子链对应的链微观拉伸比和末端矢量取向参数. 采用 $\lambda = (L - L_0)/L_0$ 计算链结构在宏观拉伸过程对应的微观拉伸比, 其中, L_0 和 L 分别表示链原始末端距和受到拉伸以后的末端距, 采用公式 $P = \frac{3}{2} \cos \theta - \frac{1}{2}$ 计算取向参数, 其中, θ 代表末端矢量与拉伸方向的夹角. 不难发现, 最开始阶段 CNTs 含量越多, PMMA 分子拉伸比增加得越快, 这也是为什么在弹性形变区 CNTs 含量越高, 其结构对应的模量越高. 但在 3 个应变之后, PMMA/10CNTs

体系对应更高的拉伸比和断裂应变. 进一步分析取向参数, 不难发现同样是 PMMA/10CNTs 体系中 PMMA 分子取向参数最大. 根据拉伸比和取向参数不难得出, 应力-应变曲线主要是分子链拉伸和取向协同作用的结果.

除此之外, 还探究了不同温度对于 PMMA, PMMA/10CNTs 及 PMMA/20CNTs 结构体系的应力-应变过程的影响. 图 6(a)–(c) 给出了 PMMA, PMMA/10CNTs 及 PMMA/20CNTs 体系在不同温度下对应的应力-应变曲线. 不难发现, 玻璃化温度以下 3 个结构体系相比于玻璃化温度以上都发生了明显的应力软化现象及应变硬化现象. 而且, 随着 CNTs 纤维含量的增加, 硬化和屈服现象也越发得明显. 为了进一步探究相同过冷度下, 图 6(d) 给出了 3 个体系在过冷度 ($\Delta T = T_g - T = 135$ K) 下的应力-应变曲线. 不难发现, 相同过冷度下随着 CNTs 含量的增加, 屈服强度明显的增加. 但是 PMMA/20CNTs 体系的断裂应变也会随着 CNTs 含量的增加而减小.

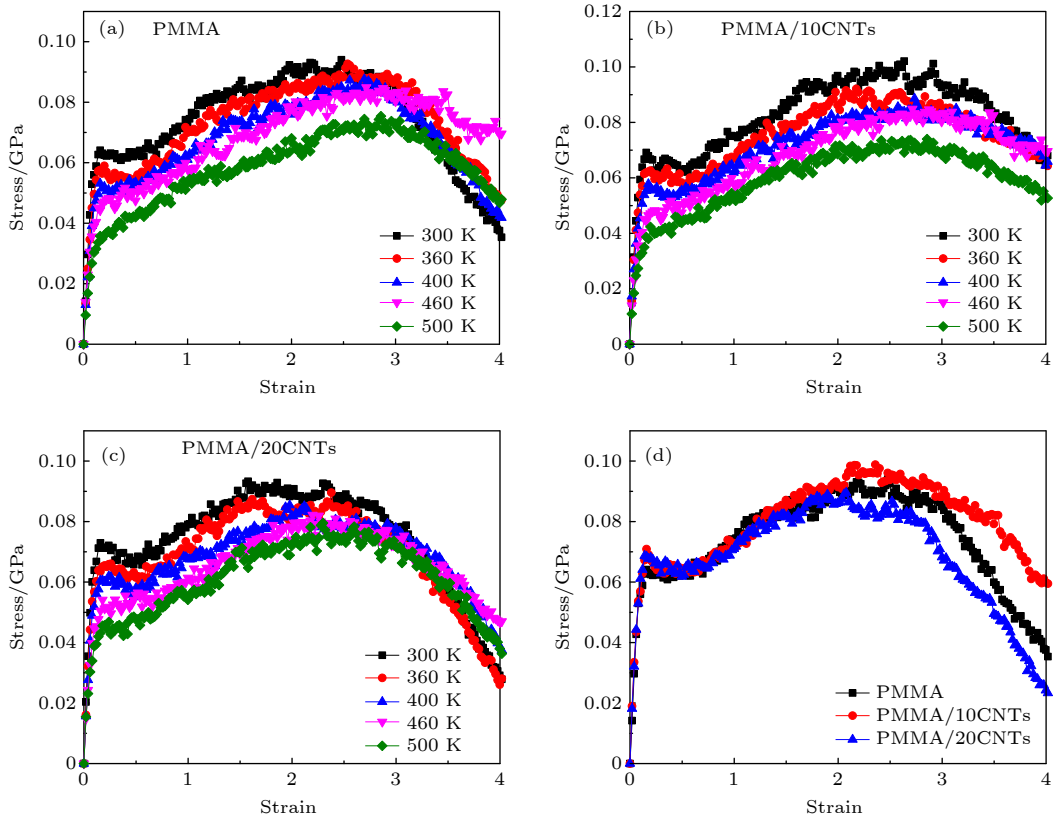


图 6 PMMA (a), PMMA/10CNTs (b) 及 PMMA/20CNTs (c) 结构体系在不同温度下对应的应力-应变曲线及在相同过冷度 ($\Delta T = 135$ K) 下 3 个体系结构对应的应力-应变曲线 (d)

Fig. 6. E of stress-strain curves of PMMA (a), PMMA/10CNTs (b) and PMMA/20CNTs (c) under the different temperatures and the same cooling depth ($\Delta T = 135$ K)(d).

为了进一步说明 PMMA, PMMA/10CNTs 及 PMMA/20CNTs 结构体系在应力-应变过程的结构失效机制, 图 7 和图 8 给出了 PMMA 及 PMMA/10CNTs 结构的分子构象演化及其对应的原子维诺体积的变化图. 从局部结构维诺体积变化发现, PMMA 及 PMMA/10CNTs 体系在屈服、软化过程及应变硬化过程并没有发生结构的断裂, 断裂发生在 2 次屈服软化点附近.

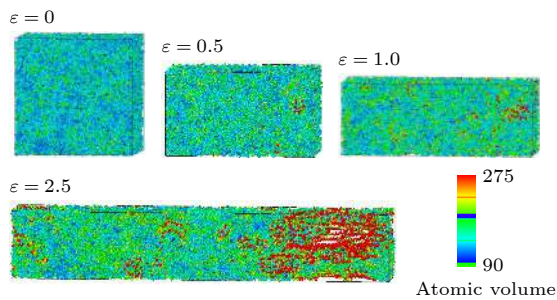


图 7 PMMA 体系维诺体积随着应变的变化过程
Fig. 7. Voronoi volume of PMMA system under the different strain.

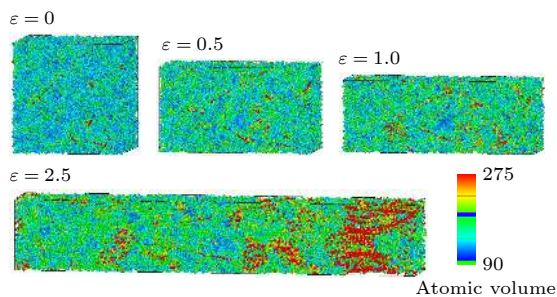


图 8 PMMA/10CNTs 体系维诺体积随着应变的变化过程
Fig. 8. Voronoi volume of PMMA/10CNTs system under the different strain.

4 总结

本文通过粗粒化的 MD 方法对 PMMA 及 PMMA/CNTs 聚合物复合体系的玻璃化转变、扩散、黏性及非线性力学特性进行了系统研究, 具体结论如下:

1) 通过比容变化, 给出了不同温度下 PMMA 及 PMMA/CNTs 体系的特征体积, 随着 CNT 含量的增加引起特征体积的进一步减小 (密度增加). 根据特征体系拟合出了 PMMA 及 PMMA/CNTs 体系的玻璃化转变温度, 玻璃化转变温度会随着 CNTs 纤维含量的增加而增加, 这些结果与实验一致.

2) 通过分析 PMMA 及 PMMA/CNTs 体系扩散特性发现, CNTs 纤维加入 PMMA 对于体系扩散特性的改变主要发生在玻璃化温度以上. 而且 PMMA, PMMA/10CNTs 及 PMMA/20CNTs 体系扩散系数在玻璃化温度以上成指数增长.

3) 通过 CNTs 纤维添加 PMMA 复合材料的非线性力学特性分析发现, 随着 CNTs 纤维的含量增加, 其对应的屈服模量也在不断的增加, 但是含有 CNTs 的体系还能够保持原来的韧性, 这一点可以为进一步的实验和加工提供理论指导.

参考文献

- [1] Mackay M E, Dao T T, Tuteja A, Ho D L, van Horn B, Kim H C, Hawker C J 2003 *Nat. Mater.* **2** 762
- [2] Polizos G, Tuncer E, Agapov A L, Stevens D, Sokolov A P, Kidder M K, Jacobs J D, Koerner H, Vaia R A, More K L, Sauters I 2012 *Polymer* **53** 595
- [3] Mammari F, Teyssandier J, Connan C, Le Bourhis E, Chehimi M M 2012 *RSC Adv.* **2** 2462
- [4] Luo J T, Wen H C, Wu W F, Chou C P 2008 *Polym. Compos.* **29** 1285
- [5] De S K 1996 *Short Fibre-polymer Composites* (Woodhead: Woodhead Publishing) p257
- [6] Salami-Kalajahi M, Haddadi-Asl V, Behboodi-Sadabad F, Rahimi-Razin S, Roghani-Mamaqani H 2012 *Polym. Compos.* **33** 215
- [7] Van Loock F, Fleck N A 2018 *Polymer* **148** 259
- [8] Haggenueller R, Gommans H H, Rinzler A G, Fischer J E, Winey K I 2000 *Chem. Phys. Lett.* **330** 219
- [9] Du F, Fischer J E, Winey K I 2003 *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **41** 3333
- [10] Wang J F, Yang J P, Tam L h, Zhang W 2021 *Mech. Syst. Singal PR* **153** 107530
- [11] Yang J S, Zhu Z L, Cao Q L 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 038101 (in Chinese) [杨俊升, 朱子亮, 曹启龙 2020 *物理学报* **69** 038101]
- [12] Chen C, Duan F L 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 1 93102 (in Chinese) [陈超, 段芳莉 2020 *物理学报* **69** 1 93102]
- [13] Yang J S, Yang C L, Wang M S, Chen B D, Ma X G 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 15476
- [14] Skountzos E N, Mermigkis P G, Mavrantzas V G 2018 *J. Phys. Chem. B* **122** 9007
- [15] Jiang Q, Tallury S S, Qiu Y, Pasquinelli M A 2020 *Nanotechnol. Rev.* **9** 136
- [16] Mohammadi M, fazli H, karevan M, Davoodi J 2017 *Eur. Polym. J.* **91** 121
- [17] Zhao J, Jiang J W, Wang L, Guo W, Rabczuk T 2014 *J. Mech. Phys. Solids* **71** 197
- [18] Arash B, Park H S, Rabczuk T 2015 *Compos. Struct.* **134** 981
- [19] Meng Z, Soler-Crespo R A, Xia W, Gao W, Ruiz L, Espinosa H D, Ketten S 2017 *Carbon* **117** 476
- [20] Mousavi A A, Arash B, Zhuang X, Rabczuk T 2016 *Compos. B. Eng.* **95** 404
- [21] Ash B J, Siegel R W, Schadler L S 2004 *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **42** 4371
- [22] Mohammadi M, Davoodi J, Javanbakht M, Rezaei H 2018 *Mater. Res. Express* **6** 035309

Molecular dynamics study of glass transition and nonlinear mechanical behavior of poly(methyl methacrylate)/carbon nanotubes nanocomposites*

Huang Duo-Hui¹⁾ Wan Ming-Jie¹⁾ Yang Jun-Sheng^{1)2)†}

1) (*Faculty of Science, Yibin University, Yibin 644007, China*)

2) (*South China Advanced Institute for Soft Matter Science and Technology, School of Molecular Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

(Received 20 April 2021; revised manuscript received 22 June 2021)

Abstract

The glass transition temperature and nonlinear mechanics of polymer nanocomposites are strongly influenced by the short fibers. In this paper, coarse-grained molecular dynamics simulations are used to study the effects of single-walled carbon nanotube (CNT) content on the glass transition, diffusion coefficient, viscosity and nonlinear mechanical properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA)/CNT nanocomposites. The glass transition temperature T_g is very important for the application of the materials. The T_g is related to the specific volume of the system. Generally, the location of the discontinuity on the curve of specific volume vs. temperature is the position of T_g . Our simulation results show that the T_g of PMMA/CNT composite increases with CNT content, and the result is consistent with the experimental value (434 K). This increase of T_g is evidently due to the presence of CNTs, which imposes a limit on the mobility of the molecules of PMMA. For the free volume in the liquid state, recent experiments pointed out that the molecular mutation is relatively easy to occur because the unoccupied volume is large. Further analysis of the diffusion coefficient of the PMMA/CNT indicates that the difference in diffusion characteristic occurs above the glass transition temperature, and the diffusion coefficient of PMMA system and PMMA/CNT system are the same below the glass transition temperature. Polymer materials in the service process will inevitably suffer the deformation, and the modulus and toughness of material are inversely proportional. Based on this problem, the nonlinear mechanical properties of short CNTs added PMMA composite are studied by nonequilibrium molecular dynamics. Our results show that the yield modulus increases with the CNT content increasing. However, the toughness is almost unchanged. In order to further understand the origin of stress of PMMA/CNT nanocomposites, the stretch ratio and orientation parameters of MPPA chains are also investigated in the present work. According to the stretch ratio and orientation parameters, it is not difficult to conclude that the stress-strain curve is mainly the result of the synergistic effect of molecular chain stretching and orientation. This work provides a theoretical guidance for further experiments and processing at the atomic and molecular level.

Keywords: glass transition temperature, nonlinear mechanics, nanocomposites, diffusion coefficient

PACS: 81.07.-b, 31.15.at, 02.70.Ns

DOI: [10.7498/aps.70.20210752](https://doi.org/10.7498/aps.70.20210752)

* Project supported by the Pre-Research Project of Yibin University, China (Grant No. 2019YY06) and the Open Research Fund of Computational Physics Key Laboratory of Sichuan Province, Yibin University, China (Grant No. YBXYJSWL-ZD-2020-003).

† Corresponding author. E-mail: yangjunsheng2005@163.com