

石墨烯/聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合材料的拉伸性能: 粗粒化分子动力学模拟

侯国珍 陈小明 丁鹏 马河川 张洁 邵金友 吴建洋

Mechanical performance of graphene/polymethyl-methacrylate nano-composites under tension loads: A coarse-grained molecular dynamic simulation

HOU Guozhen, CHEN Xiaoming, DING Peng, MA Hechuan, ZHANG Jie, SHAO Jinyou, WU Jianyang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210707.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Pickering乳液技术制备纤维素纳米纤丝-还原氧化石墨烯/聚甲基丙烯酸甲酯电磁屏蔽复合材料

Preparation of cellulose nanofiber-reduced graphene oxide/poly (methyl methacrylate) electromagnetic interference shielding composites by Pickering emulsion technology

复合材料学报. 2020, 37(8): 1875-1883 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191226.001>

聚甲基丙烯酸甲酯@聚丁二烯核壳结构纳米粒子增韧双酚A型氰酸酯树脂性能

Bisphenol A-cyanate resin toughened by polymethyl methacrylate@polybutadiene core-shell structured nanoparticles

复合材料学报. 2018, 35(3): 514-520 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170602.002>

纳米SiO₂/聚甲基丙烯酸甲酯透明复合材料的制备及透光率

Preparation and transmittance of nano-SiO₂/PMMA transparent composites

复合材料学报. 2017, 34(7): 1423-1429 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161024.006>

石墨烯/铜复合材料剪切性能的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulations of the shear mechanical properties of graphene/copper composites

复合材料学报. 2018, 35(3): 632-639 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170504.001>

聚甲基丙烯酸甲酯包覆十二醇微胶囊的制备及表征

Preparation and characterization of n-dodecanol microcapsules in poly (methyl methacrylate)

复合材料学报. 2017, 34(1): 191-197 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160315.002>

多壁碳纳米管-丙烯酸酯嵌段共聚物共改性环氧树脂三元复合材料性能

Properties of multi-walled carbon nanotubes-acrylate block copolymers/epoxy resin ternary composites

复合材料学报. 2020, 37(4): 741-748 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190617.001>



DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210707.004

石墨烯/聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合材料的拉伸性能:粗粒化分子动力学模拟



分享本文

侯国珍¹, 陈小明^{*1}, 丁鹏¹, 马河川¹, 张洁², 邵金友¹, 吴建洋³

(1. 西安交通大学 机械工程学院, 西安 710049; 2. 西安交通大学 电子与信息工程学院, 西安 710049;

3. 厦门大学 物理科学与技术学院, 厦门 361005)

摘要: 高强度是复合材料设计追求的重要目标, 自然界中的珍珠层具有优异的力学性能, 受其复杂的层次结构的启发, 设计了一种石墨烯交错排布增强聚甲基丙烯酸甲酯的纳米复合材料。利用粗粒化分子动力学模拟, 系统地研究了拉伸载荷作用下石墨烯的二维几何形状、层数、空间排布对纳米复合材料整体力学性能的影响。结果表明, 不同几何形状的石墨烯对复合材料的增强效果有很大的差异, 其中, 矩形与锯齿形接近, 都强于梯形石墨烯; 存在最佳的石墨烯层数使复合材料的整体拉伸力学性能最强; 减少石墨烯层间距离或增加重叠距离, 都可提升其力学性能。总之, 现有的研究结果揭示了各个因素的影响规律及微观机制, 为设计具有目标性能的纳米复合材料提供了理论指导。

关键词: 粗粒化分子动力学; 石墨烯/聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合材料; 拉伸; 几何形状; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)06-2962-12

Mechanical performance of graphene/polymethyl-methacrylate nano-composites under tension loads: A coarse-grained molecular dynamic simulation

HOU Guozhen¹, CHEN Xiaoming^{*1}, DING Peng¹, MA Hechuan¹, ZHANG Jie², SHAO Jinyou¹, WU Jianyang³

(1. School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Electronics and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

3. School of Physical Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Strength is a important factor to consider when designing high-performance composite materials. Inspired by the excellent mechanical properties and complex hierarchical structure of nacre, a nanocomposite was designed, in which the graphene layers were interlaced in the polymethyl methacrylate matrix. Coarse-grained molecular dynamics simulations were used to investigate the effect of various geometrical variations on the mechanical properties under tension loads, including the two-dimensional geometric shapes of graphene, the number of graphene layers, the interlayer distance of the graphene sheets and the overlap length of the graphene sheets. The simulation results show that the strengthening effects of different geometries of graphenes on composites are very different, among which, the rectangle and sawtooth shapes are close to each other and are stronger than the trapezoidal graphene. There is an optimal number of graphene layers to make the composite have the strongest overall mechanical properties. The mechanical properties of graphene can be improved by reducing the interlayer distance of the graphene sheets or increasing the overlap length of the graphene sheets. Overall, this paper systematically studies the influencing factors of graphene-reinforced polymer composites and reveals the influence rules and microscopic mechanisms of each factor. This study provides a useful guidance for the design of nanocompo-

收稿日期: 2021-05-18; 修回日期: 2021-06-27; 录用日期: 2021-06-29; 网络首发时间: 2021-07-07 16:48:14

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210707.004>

基金项目: 国家自然科学基金 (51705411)

通信作者: 陈小明, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为多功能微纳复合材料 E-mail: xiaomingchen@xjtu.edu.cn

引用格式: 侯国珍, 陈小明, 丁鹏, 等. 石墨烯/聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合材料的拉伸性能: 粗粒化分子动力学模拟 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(6): 2962-2973.

HOU Guozhen, CHEN Xiaoming, DING Peng, et al. Mechanical performance of graphene/polymethyl-methacrylate nano-composites under tension loads: A coarse-grained molecular dynamic simulation[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(6): 2962-2973(in Chinese).

sites with targeted properties.

Keywords: coarse-grained molecular dynamics; graphene/polymethyl-methacrylate nanocomposites; tensile; geometric shapes; mechanical properties

高强度是复合材料设计追求的重要目标^[1]，一些天然材料，如珍珠层^[2]、骨头^[3]和木质^[4]等，同时具有高强度和高韧性，为高性能仿生结构材料的设计提供了思路，促进了仿生材料的发展^[5-10]。珍珠层是研究最为广泛的天然模型之一，具有由95%的硬质文石片和5%的柔性有机物组成的“砖-泥”交错层状结构，这种复杂的多尺度界面结构赋予其出色的刚度、强度和韧性^[11-15]，其中硬质相有助于提高强度，软相的层间剪切产生非弹性变形，可以消除局部应力，从而提高韧性^[16]，已成为高性能仿生复合材料领域的研究重点。石墨烯是一种二维材料，蜂窝状晶格结构由sp²杂化碳原子组成，其杨氏模量可达1 TPa，本征强度约为130 GPa，具有超高的比表面积，并在电学、热学和力学等方面表现出非凡的性能^[17-18]，是理想的纳米增强相材料。已有大量的研究表明，石墨烯可以显著增强聚合物基^[19-20]、陶瓷基^[21-22]和金属基^[23-24]等复合材料的力学性能。聚合物作为基体材料时具有比金属、陶瓷等传统材料质量更轻、可塑性好、热力学性能优良等优越的特性^[25]，促使研究人员致力于研究以石墨烯作为硬质增强相和聚合物作为柔性基体的仿珍珠层纳米复合材料，这些材料在杨氏模量^[26-28]、玻璃化转变温度^[27]，特别是断裂强度^[26-27, 29-31]和韧性^[29-31]方面表现出超强的性能。

早期对于纳米复合材料力学性能的研究主要是用实验方法，但是由于实验制备困难，并且缺乏对纳米增强材料与聚合物之间相互作用的微观物理解释，因此现阶段一般采用分子动力学(MD)等数值模拟方法分析其微观机制。Liu等^[32]利用粗粒化分子动力学模拟研究了界面交联可调的层状石墨烯和聚乙烯纳米复合材料的拉伸性能。结果表明，交联密度显著影响了纳米复合材料的强度和韧性，推测在拉伸过程中聚合物链之间的非键接触(范德华相互作用)增强及界面交联而导致聚合物链间特殊的延展性是影响复合材料整体性能的关键因素。Xia等^[33]利用多层石墨烯和聚合物纳米复合材料的分子模型，探索了石墨烯的层数、长度和重叠距离对于材料屈服失效的影响；提出了一个理论模型，以确定石墨烯的临界层数；

增加石墨烯长度和层间界面相互作用强度都会增加能量耗散；揭示了两种截然不同的变形和失效机制：沿多层石墨烯和聚甲基丙烯酸甲酯界面处发生的拉出失效及在交错的石墨烯薄片之间发生滑动的屈服失效。Liu等^[34]通过粗粒化分子动力学模拟，研究了仿生石墨烯/聚乙烯纳米复合材料在冲击载荷作用下的力学性能。结果表明，聚合物相可以作为冲击时的缓冲，极大地降低了最大接触力，从而抑制石墨烯薄片中共价键的断裂；并且随着石墨烯重叠距离的增大，模型对冲击器能量的吸收能力也随之增大，为纳米复合材料在冲击载荷作用下的力学响应提供了系统地解释。

值得注意的是，以往的计算机模拟都集中在对规则矩形石墨烯的研究上^[32-34]。然而，在实际应用中其几何形状、尺寸等对复合材料的性能有很大的影响^[35-39]，因此充分掌握复合材料的宏观力学性能与结构在微观层面的变形规律之间的关联具有重要意义。与全原子分子动力学相比，粗粒化分子动力学(CGMD)在减少自由度的同时又保留了系统的分子特性，计算效率高，是研究大尺度纳米复合材料的理想方法。因此，本文采用CGMD模拟研究石墨烯的几何形状、空间排布及层数对石墨烯/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)纳米复合材料拉伸载荷下力学性能的影响机制。

1 模拟方法

仿造珍珠层结构以石墨烯为硬质层平行交错排列，PMMA为基体建立了结构模型。通过编写C++代码，采用自回避行走(SAW)算法构建PMMA链^[40]，获得模型。石墨烯采用了Ruiz等^[41]利用应变能守恒的方法建立的粗粒化模型，在这个模型中，石墨烯保持了六角形晶格结构，其中每1个珠子代表4个原子，模型对应的势函数和参数如表1所示。对于聚合物部分，采用Arash等^[42]建立的粗粒化链模型，再现了PMMA的原子结构，每个单体(C₅O₂H₈)被映射成一个珠子，与完整的原子体系相比，PMMA的粗粒化模型由单一种类的珠子组成，可使体系的自由度(DOF)降低15倍，相同计算条件下可使研究体系中模型的体积增加2个数量级，粗粒化PMMA所用力场的势函数及参数如表2所示。聚合物珠子和石墨烯

表 1 粗粒化石墨烯势函数及参数^[41]

Table 1 Functional form and parameters of the force filed for the coarse-grained graphene^[41]

Potential	Function	Parameter
Bond	$V_{\text{bond}} = k_{\text{b}}(1 - e^{-\partial(d-d_0)})^2$	$k_{\text{b}} = 194.61 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $d_0 = 0.28 \text{ nm}$; $\partial = 0.155 \text{ nm}^{-1}$
Angle	$V_{\text{angle}} = k_{\theta}(\theta - \theta_0)^2$	$k_{\theta} = 409.40 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\theta_0 = 120^\circ$
Dihedral	$V_{\text{dihedral}} = k_{\Phi}(1 - \cos(2\phi))$	$k_{\Phi} = 4.15 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
Non-bonded	$V_{\text{nb}} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right]$, $r < r_{\text{cut}}$	$\varepsilon = 0.82 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $r_{\text{cut}} = 1.2 \text{ nm}$; $\sigma = 0.346 \text{ nm}$

Notes: V_{bond} , V_{angle} , V_{dihedral} and V_{nb} —Sum over the energies of all the bonds, angles, dihedrals, and pair-wise non-bonded interactions of the system respectively; d , θ and φ —Bond stretching, bond angle bending and dihedral angle torsion; k_{b} and ∂ —Depth and a parameter related to the width of the potential well of the bond respectively; d_0 —Equilibrium distance of the bond; k_{θ} —Spring constant of the angle interaction; θ_0 —Equilibrium angle; k_{Φ} —Spring constant of the dihedral interaction; r —Distance between two atoms; ε —Depth of the Lennard-Jones potential well for non-bonded interactions; σ —Lennard-Jones parameter associated with the equilibrium distance between two non-bonded beads; r_{cut} —Cutoff distance of the non-bonded interactions.

表 2 粗粒化聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 势函数及参数^[42]

Table 2 Functional form and parameters of the force filed for the coarse-grained polymethyl methacrylate (PMMA)^[42]

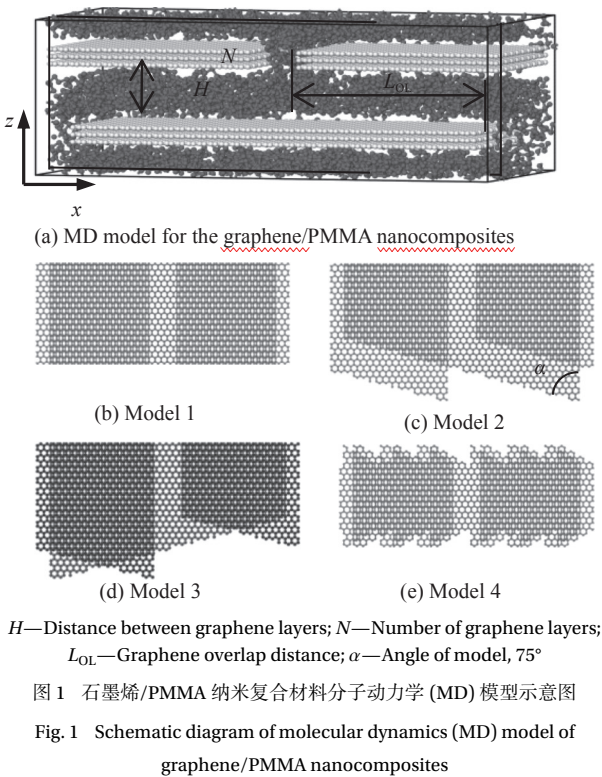
Potential	Function	Parameters
Bond	$V_{\text{bond}} = \frac{k_{\text{d}}}{2}(d - d_0)^2$	$k_{\text{d}} = 19461 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{nm}^{-2}$; $d_0 = 0.402 \text{ nm}$
Angle	$V_{\text{angle}} = \frac{k_{\theta}}{2}(\theta - \theta_0)^2$	$k_{\theta} = 794.89 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{rad}^{-2}$; $\theta_0 = 89.6^\circ$
Dihedral	$V_{\text{dihedral}} = \frac{k_{\Phi}}{2}(1 - \cos(2\phi))$	$k_{\Phi} = 42.05 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
Non-bonded	$V_{\text{nb}} = D_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$	$D_0 = 1.34 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $r_0 = 0.653 \text{ nm}$

Notes: k_{d} —Spring constant of the bond length; D_0 and r_0 —Associated with the equilibrium well depth and the equilibrium distance of the non-bonded interactions.

珠子之间的非键相互作用由 Lennard-Jones 势描述， ε 和 σ 分别为 11.6 eV 和 0.464 nm，由洛伦兹-贝特洛特混合法则^[43]确定的。

为了研究影响复合材料整体拉伸性能的因素，在保证结构完整性的同时节约计算成本，对最小结构单元进行建模研究。在整体拉伸模型中，设置了石墨烯层间距离 H 、石墨烯重叠距离 L_{OL} 、石墨烯层数 N 及石墨烯二维几何形状 4 个主要影响因素，如图 1(a) 所示，白色粒子代表石墨烯珠子，灰色部分代表 PMMA。选择了矩形、梯形、锯齿形三种典型的形状来代表不同的二维形状，并建立了 4 种模型 (模型 1~4)，如图 1(b)~1(e) 所示。首先，将石墨烯片以交错排列的方式预先放置在模拟盒中，石墨烯之间的距离设置为 0.346 nm。随后，用 SAW 算法将聚合物链插入剩余的空间，每条聚合物链由 100 个珠子组成的。在施加拉伸载荷之前，为了使计算模型达到合理的平衡状态，首先利用共轭梯度算法进行系统的能量最小化，使初始模型迅速达到一个低能量状态，实现模型

初步的平衡稳定。之后，将模型置于保持系统恒温等体积 (NVT) 系综中，采用 Nose-Hoover 法保持温度为 300 K，持续 1 ns；为了消除模型内部的残余应力，随后进行了淬火处理，由于 PMMA 的玻璃化转变温度为 383 K，选择在 1.5 ns 内缓慢以 1 K 的增量将系统从 300 K 加热到 500 K，并在 500 K 的环境下保持 1 ns。为了进一步释放系统残余应力，将模型放入保持系统恒温恒压 (NPT) 系综中，采用 Nose-Hoover 法保持温度，并控制三个方向压力为 1 个标准大气压。首先，在 500 K 条件下放松 1 ns。之后，进行退火模拟，再在 1.5 ns 内缓慢降温到 300 K，并放松 1.2 ns。最后，整个模型三个方向都采用周期性边界，在 NPT 系综中，保持温度为 300 K，并控制 y 和 z 两个方向的压力为 1 个标准大气压的环境下，以 0.04 nm/fs 的速度，沿 x 方向进行单轴拉伸模拟，每个模型建立 5 组平行试验统计误差，以消除数据的偶然性。采用大型原子 / 分子大规模并行模拟软件 (LAMMPS)^[44] 模拟整个过程。公开可视化工具



(OVITO)^[45] 用于可视化 MD 数据和生成快照。

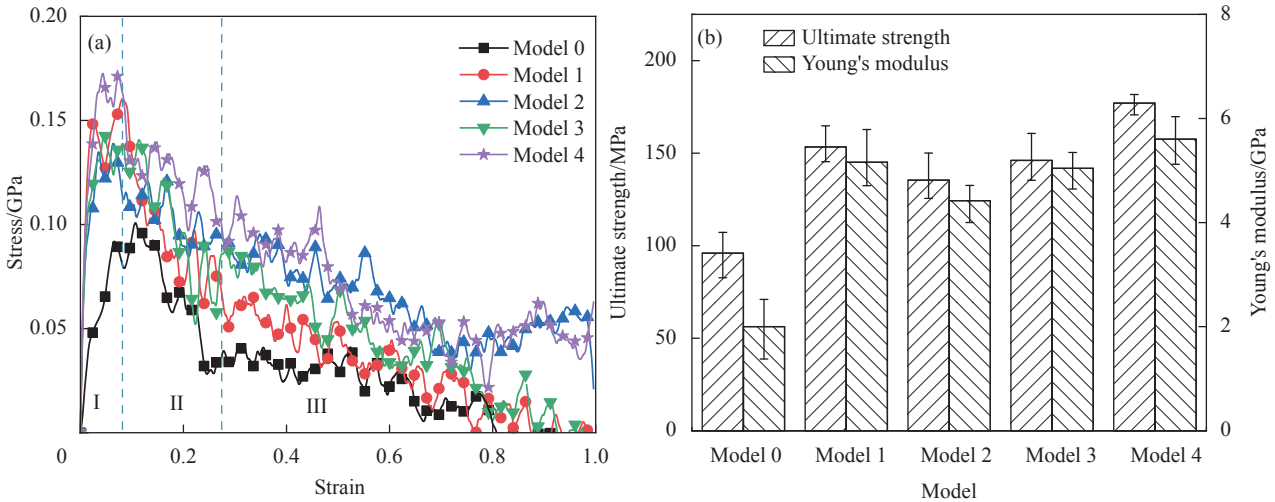
2 结果与讨论

2.1 石墨烯几何形状对石墨烯/PMMA 纳米复合材料拉伸性能的影响

为了探究石墨烯的几何形状对纳米复合材料拉伸力学性能的影响，保持石墨烯的重叠距离为 8 nm、层间距离为 2.5 nm 及石墨烯层数为单层不变，并且添加了一个纯 PMMA 模型，即 Model 0，

与图 1(b)~1(e) 中的四个模型进行对比。其中，梯形石墨烯角度 α 设置为 75° ，锯齿形石墨烯的锯齿宽度为 3 nm。图 2(a) 显示了四种模型与纯 PMMA 的拉伸应力-应变曲线，整个拉伸过程可以分为 3 个阶段：在阶段 I，随着载荷的增加聚合物基质发生弹性变形，应力随应变的增加而增大，并最终达到复合材料的极限强度；阶段 II 中，应力急剧地下降，这表明聚合物链间及聚合物链与石墨烯片之间出现相对滑动，纳米复合材料内部的摩擦力由静态向动态转变。应力在下降过程中的明显波动，是由于裂纹扩展过程中聚合物链的运动较剧烈；在进入阶段 III 后，应力的下降速率明显降低，可能的原因是石墨烯层延缓了裂纹的扩展速度。不同的是，纯 PMMA 模型由于无石墨烯的增强和对裂纹的阻挡作用，在第 II 阶段裂纹扩展更迅速，到第 III 阶段，聚合物链间的缠绕作用使其保持一段稳定的应力状态，直到缠绕解除，材料彻底失效。由图 2(b) 可以明显观察到，石墨烯的添加使 PMMA 的杨氏模量和极限强度都得到大幅度提升，至少分别提升 41% 和 77%；在增强效果上，锯齿形石墨烯与矩形石墨烯相似，且都强于梯形石墨烯；同时复合材料的韧性也有一定程度的提升，并且模型 4 的韧性提升最明显。

为了进一步解释上述现象，选取了四个模型在拉伸试验过程中不同应变水平下的结构变形的快照，如图 3 所示。由于拉伸载荷主要由石墨烯层承担，通过聚合物基体传递，基体主要受剪切载荷影响^[46-47]，而聚合物基体比石墨烯层更易产



生变形，因此变形主要发生在聚合物区域。在第 I 阶段，聚合物链发生轻微变形重排，聚合物和石墨烯之间保持相对静止，应力随着应变的增加而增加。当应力应变曲线到达最高点时，聚合物链的变形量达到临界，应力达到最大值，原有缺陷成为裂纹扩展的源点(图 3 中第 I 阶段虚线标记的区域)。第 II 阶段，由于聚合物链间的相对滑动，裂纹在聚合物基质中快速扩展，导致材料在拉伸方向的承载能力降低，表现为应力的迅速减小。当纵向快速扩展的裂纹遇到石墨烯阻挡时，裂纹快速扩展阶段结束，图 3 中第 II 阶段的箭头标记了裂纹扩展过程。由于石墨烯的阻挡，应力在石墨烯/PMMA 的界面出现短暂积聚，之后裂纹沿着界面横向缓慢扩展，这时进入第 III 阶段，如图 3 所示。随着变形的增加，断裂面上不同部位的裂纹逐渐贯通，聚合物链之间的缠绕缓慢解除，材料最终失效。首先，材料的变形过程表明，聚合物链之间最先出现相对滑动，应变较大时聚合物和石墨烯之间才出现相对滑动现象，说明此模型中石墨烯/聚合物界面的强度大于聚合物基体的强度，这正是石墨烯能够显著提高 PMMA 材料的力学性能的原因之一。并且石墨烯的交错排布方式可以有效减缓裂纹的扩展速度，增加裂纹扩展路径，增大变形过程中能量的消耗，从而进一步增强了材料的抗拉伸能力。图 3(b) 和图 3(c) 中的插

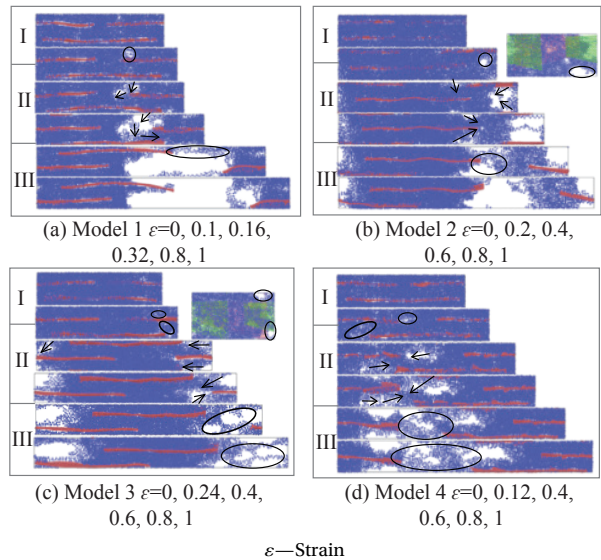


图 3 不同石墨烯几何形状的石墨烯/PMMA 纳米复合材料的拉伸变形过程 ((b) 和 (c) 内的插图分别为 xy 平面应变为 0.2 和 0.24 的快照)

Fig. 3 Tensile deformation processes of graphene/PMMA nanocomposites with different graphene geometries (Illustrations in (b) and (c) are snapshots of the xy plane when the strains are 0.2 and 0.24)

图表明，梯形石墨烯模型中存在大量聚合物未被强化的区域，导致此区域中聚合物的相对运动更加容易，同时失去了石墨烯层的阻挡作用，裂纹在此区域的扩展更为快速，导致梯形石墨烯模型的抗拉伸性能弱于锯齿形和矩形石墨烯模型。而对于锯齿形与矩形石墨烯模型，两者具有相似的聚合物分布状态，因此抗拉伸性能相近。但聚合物链和石墨烯之间相对滑动时，石墨烯层侧边的锯齿对于聚合物链的运动造成一定程度上的阻塞，导致模型 4 的强度更高。

选择模型拉伸过程中 PMMA 链的四种典型构型变化，提取了 PMMA 与石墨烯的相互作用能以更加深入地剖析石墨烯对复合材料性能的影响机制，如图 4 所示。图 4(a) 显示该 PMMA 链吸附在两层石墨烯之间，整个拉伸过程构型及与石墨烯的相互作用能基本保持稳定，图 4(b) 中的 PMMA 链吸附在其中一层石墨烯上，主要运动状态是与其他聚合物出现相对滑动，可以由图中标记区域看出能量曲线的突变发生在其尾部与其他聚合物链脱离，瞬间吸附到石墨烯时，这两种聚合物链的构象变化都表明石墨烯能够显著增强聚合物材料原因之一是石墨烯/聚合物界面的强度大于聚合物基体的强度。图 4(c) 中的 PMMA 链初始状态吸附在两层石墨烯之间，由于吸附力不平衡及两层石墨烯之间相对运动，会先与下层石墨烯发生相对滑动，部分珠子逐渐开始脱离下层石墨烯，在两层石墨烯吸附力的共同作用下开始拉伸，直到无法再次伸长，而下层的吸附力小于 PMMA 链的强度，PMMA 彻底脱离并迅速被上层石墨烯捕获，进一步表明了复合材料中除了聚合物链之间的相互作用及链本身的拉伸变形之外，石墨烯与聚合物之间的相互作用是影响复合材料强度的重要因素。图 4(d) 为锯齿形石墨烯模型中所特有的，其中的 PMMA 链阻塞在石墨烯的锯齿之间，整个拉伸过程构型及与石墨烯的相互作用能基本保持稳定，这也是锯齿形石墨烯增强效果优于其他模型的重要原因。

2.2 石墨烯层数对石墨烯/PMMA 纳米复合材料拉伸性能的影响

保持石墨烯的重叠距离为 8 nm 及层间距离为 3 nm 不变，探究了在石墨烯层数不同的情况下复合材料抗拉伸性能的变化规律。图 5(a) 为不同层数模型的应力-应变曲线。图 5(b) 中杨氏模量和

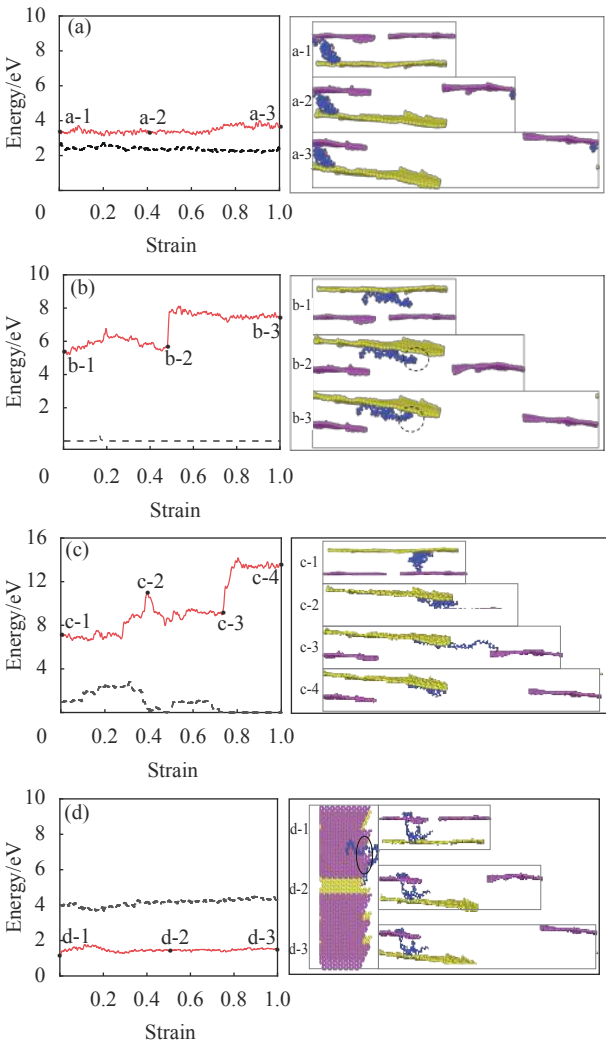


图4 PMMA链与石墨烯的相互作用能变化曲线及聚合物链的构型变化

Fig. 4 Variation of the interaction energy between PMMA chain and graphene and the configurational changes of polymer chains

极限强度与层数的关系表明，当层数从1层增加到5层时，杨氏模量和极限强度明显增加，分别增加了31%和15%，但随着层数继续增加，杨氏模量和极限强度都出现了明显地下降。图5(c)是石墨烯为5层时复合材料在z轴方向的密度分布，最高峰表示石墨烯在z轴方向的位置，而无质量的最低峰表示石墨烯与PMMA链之间的VDW间隙。在石墨烯附近，由于非键吸引力，可以观察到4个间相区域，此区域的PMMA密度高于远离石墨烯表面区域的PMMA密度，间相区域的强相互作用被认为是提高拉伸模量的主要原因之一^[48]，起皱的石墨烯将PMMA分子阻滞在该区域，也为石墨烯/PMMA体系提供额外的界面强度^[49-50]。

选择N=1、5、9三个模型分析其变形过程，

解释上述现象。图6(a)是N=1时整个模型在拉伸载荷下的变形过程，拉伸初始阶段聚合物轻微变形重排，逐渐产生细小的缺陷；应变继续增大，缺陷成为裂纹扩展源，裂纹首先快速纵向扩展；当裂纹遇到石墨烯层的阻挡时应力在石墨烯/聚合物的界面出现短暂积聚，之后裂纹沿着界面横向缓慢扩展，随着应变继续增大，裂纹逐渐贯通，材料失效。N=5时，如图6(b)，拉伸初始阶段与单层时相同；应变继续增大，裂纹产生并开始扩展，在此阶段裂纹扩展方式发生改变，由于石墨烯层数增加，中间聚合物的强度增大，裂纹的纵向扩展更加困难，趋向于先横向扩展，随后沿横向和纵向同时扩展，当遇到石墨烯层的阻挡后，主要沿着界面横向缓慢扩展，极大地增加了裂纹的扩展路径，能耗增大；最后，当应变达到1时还存在个别聚合物链之间的缠绕，应力在零值附近震荡。图6(c)显示了N=9时，整个模型在拉伸载荷下的变形过程，拉伸初始阶段与单层结构也基本相同，聚合物轻微变形重排，逐渐产生细小的缺陷，但是由于石墨烯层厚度的显著增加，缺陷更容易产生，这会在一定程度上降低复合材料的强度；应变继续增大，缺陷成为下一阶段的裂纹扩展源，在此阶段裂纹扩展方式与N=5时相似，由于石墨烯层数大于5层后，对中间层聚合物的影响效果达到饱和，但是石墨烯侧边对聚合物的影响仍然增加，因此，随着应变的继续增加上下两层聚合物之间的裂纹更容易贯通，材料更易失效。

结合图5(c)的聚合物密度分布及图6综合分析可知，当石墨烯层数增加时，间相区域会扩大，并且区域内石墨烯对于聚合物的增强作用也会叠加，裂纹纵向扩展更加困难，因此，裂纹主要横向扩展，相较于单层情况下的扩展路径变长，消耗更多的能量，增加了强度。同时这一规律也基本符合利用复合材料混合定律预测的基本趋势，即随着增强相石墨烯体积分数的增加复合材料的强度逐渐增大。而当石墨烯层数继续增加时，石墨烯对于中间层聚合物的影响达到饱和，这是由石墨烯与PMMA之间相互作用的截断距离决定的，但石墨烯侧边对聚合物的影响仍持续增大，导致侧边棱角处的聚合物更容易出现裂纹，如图6(c)，降低了材料的整体性能。并且在模拟过程中，各个模型平衡后石墨烯层间的聚合物厚度约为1.8nm，与N=5时石墨烯层的厚度基本相同，使平衡过程中聚合物基质的排布更加均匀，而当石墨烯层厚

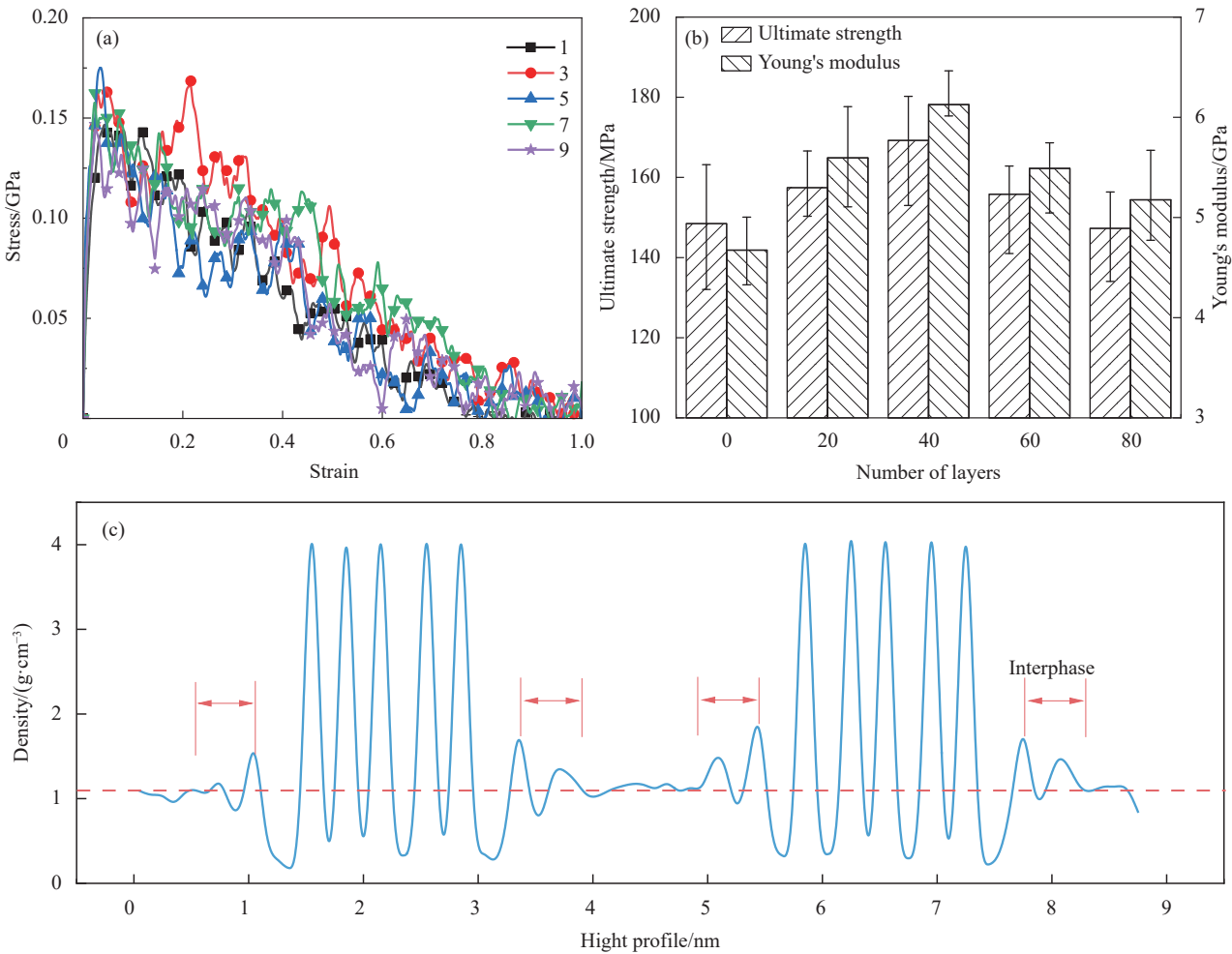


图5 不同石墨烯层数的石墨烯/PMMA 纳米复合材料的应力-应变曲线 (a)、杨氏模量与极限强度 (b) 和 z 方向的密度分布 (c)

Fig. 5 Tensile stress-strain curves (a), Young's modulus and ultimate strength (b) and the mass density distribution in the z direction(c) of graphene/PMMA nanocomposites with different number of graphene layers

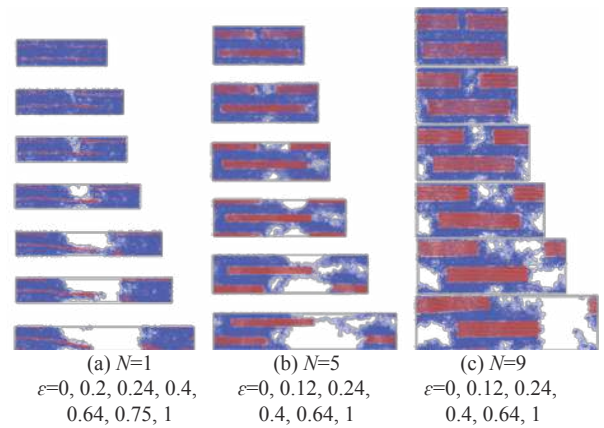


图6 不同石墨烯层数的石墨烯/PMMA 纳米复合材料的拉伸变形过程

Fig. 6 Tensile deformation processes of graphene/PMMA nanocomposites with different number of graphene layers

法均匀分布在石墨烯层间，拉伸过程中会产生更多的缺陷，导致材料性能降低。因此造成这种杨氏模量和极限强度变化趋势的原因可能是，石墨烯层数的增加导致中间层聚合物的强度得到增强，并且增强效果存在一个饱和值；石墨烯层与聚合物层厚度相近时，聚合物基质排布更加均匀，内部缺陷最少；而石墨烯层厚增加会导致石墨烯层边角处更容易产生缺陷，降低材料的承载能力。

2.3 石墨烯空间排布对石墨烯/PMMA 纳米复合材料拉伸性能的影响

2.3.1 层间距离 H 的影响

研究层间距离对于复合材料力学性能的影响时，保持石墨烯的重叠距离为 8 nm 及层数为单层不变，选择 Model 1 进行分析。由图 7(a) 拉伸应力-应变曲线可以看出，随着层间距离的增加复合材料的强度逐渐降低，韧性有一定程度的提升。

度继续增加时其刚度也迅速增加，会导致前期模型预处理时聚合物链的移动受到极大的限制，无

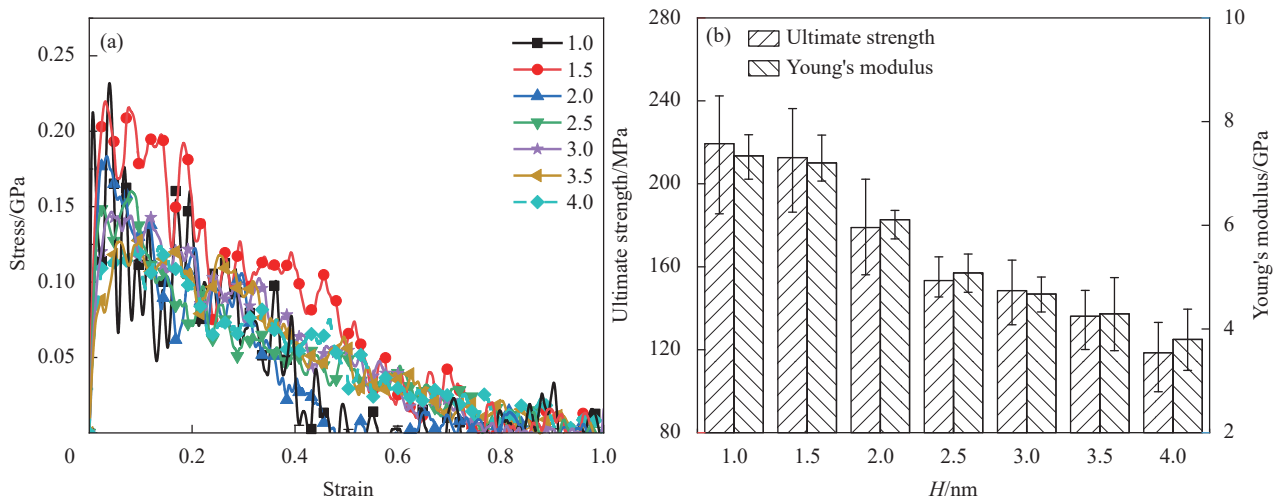


图 7 不同石墨烯层间距离的石墨烯/PMMA 纳米复合材料的应力-应变曲线 (a) 和杨氏模量与极限强度 (b)

Fig. 7 Tensile stress-strain curves (a) and Young's modulus and ultimate strength (b) of graphene/PMMA nanocomposites with different interlayer distances between graphene layers

图 7(b) 显示，层间距离从 1 nm 到 4 nm 变化时，最终杨氏模量平均降低 89%，极限强度改变 85%，表明减小 H 可以明显提升材料的拉伸性能。并且结果表明，当 H 小于 1.5 nm 或者大于 2.5 nm 时，杨氏模量与极限强度变化很小。可能原因是当 H 达到 2.5 nm 后，中间部分聚合物基质在两侧石墨烯影响范围之外，层间距继续增大对中间层聚合物的影响基本不变。当 H 小于 1.5 nm 时，石墨烯层间聚合物同时受到两侧石墨烯的影响，增强效果达到临界，即使层间距离再次减少石墨烯对聚合物的影响也不会明显增加。

为了进一步解释层间距离的影响，选取了 $H=1.5$ nm 和 $H=4$ nm 的两个模型，分析其变形过程，图 8 显示了两个模型在不同应变下拉拉伸变形过程。图 5(c) 显示石墨烯的存在影响了聚合物的排布，而且影响范围与模型采用的非键合作用力的截断距离相关，当 H 小于截断距离时上下两层石墨烯可以影响到层间所有聚合物，并且中间部分有两层的叠加效果，因此层间聚合物强度更大，导致聚合物的裂纹产生与扩展过程更加困难，如图 8(a) 中对应变变为 0.2 和 0.4 的变形图，裂纹更容易在石墨烯层的边角处产生，随着应变增加裂纹主要横向扩展。当层间距离较大时，中间区域外的聚合物，强度较弱，裂纹更容易产生和扩展；裂纹先纵向快速扩展，遇到石墨烯阻挡后横向扩展，见图 8(b) 中对应变变为 0.2 和 0.4 的变形图；随着变形程度的增加，最后裂纹纵向贯穿，材料失效。因此，适当减小层间距离可以显著提升材

料的杨氏模量和极限强度。

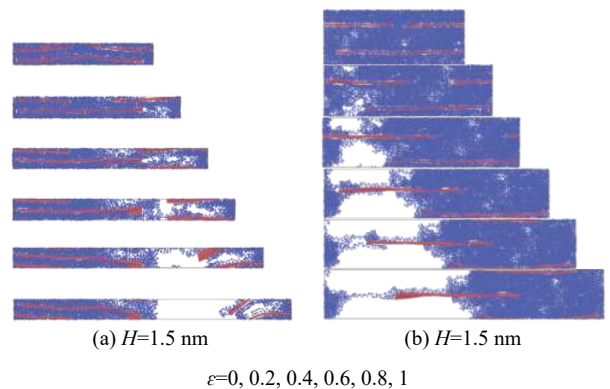


图 8 不同石墨烯层间距离的石墨烯/PMMA 纳米复合材料的拉伸变形过程

Fig. 8 Tensile deformation processes of graphene/PMMA nanocomposites with different interlayer distances between graphene layers

2.3.2 重叠距离 L_{OL} 的影响

为了研究石墨烯重叠距离对拉伸性能的影响，保持石墨烯的层间距离为 3 nm 及层数为单层不变，对 Modle 1 进行了分析。由图 9(a) 拉伸应力-应变曲线可以看出，随着重叠距离的增加复合材料的强度和韧性都有一定程度的提升。重叠距离为零时其强度和韧性与纯 PMMA 相近。重叠距离由 0 增加到 8 nm，杨氏模量提升 37%，极限强度提升 40%，如图 9(b) 所示。因此增加石墨烯硬质层之间的重叠距离可以提升材料的拉伸性能。

对于重叠距离的影响可以从图 10 的 $L_{OL}=0$ 和 $L_{OL}=8$ nm 两个模型变形过程的对比图中看出，当

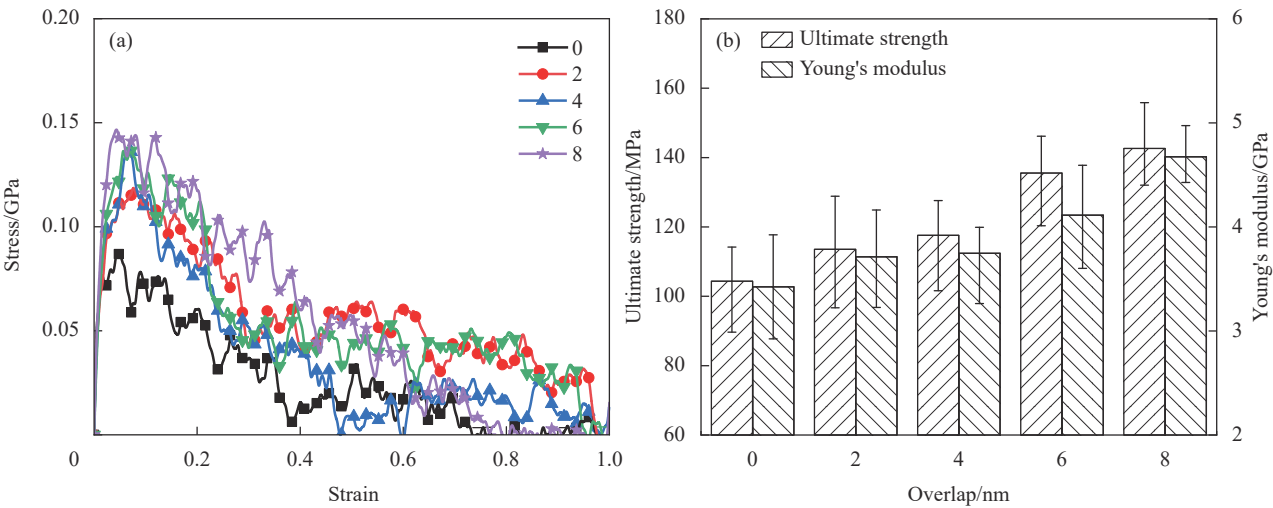


图9 不同石墨烯重叠距离的石墨烯/PMMA 纳米复合材料的应力-应变曲线 (a)、杨氏模量和极限强度 (b)

Fig. 9 Tensile stress-strain curves (a) and Young's modulus and ultimate strength (b) of graphene/PMMA nanocomposites with different overlap distances between graphene layers

重叠距离为 0 时复合材料的变形基本发生在聚合物中，拉伸初始阶段聚合物轻微变形重排，逐渐产生细小的缺陷；应变继续增大，缺陷成为下一阶段的裂纹扩展源，裂纹快速纵向扩展，由于没有遇到石墨烯层的阻挡，裂纹扩展时直接快速纵向贯穿，整个材料失效。当 $L_{OL}=8\text{ nm}$ 时，更多聚合物基质处于两层石墨烯之间的影响区域中，强度得到增强，拉伸初始阶段聚合物轻微变形重排，逐渐产生细小的缺陷；应变继续增大，缺陷成为下一阶段的裂纹扩展源，裂纹快速纵向扩展；当裂纹遇到石墨烯层的阻挡时，应力在石墨烯-聚合物的界面出现短暂积聚，之后裂纹沿着界面横向缓速扩展，随着应变继续增大，裂纹逐渐贯通材料失效。因此增加石墨烯间重叠距离可以更大程度的阻挡裂纹纵向扩展，增加能耗，提升材料的

拉伸性能。

综合上述分析可知石墨烯的物理几何性质是影响其增强效果的重要因素，但以往研究都表明石墨烯的质量分数对力学性能具有较大的影响。因此，对所有模型的杨氏模量与石墨烯质量分数的关系进行了综合分析，如图 11 所示，其中当石墨烯的几何形状与层数保持不变，只改变石墨烯的重叠距离或者层间距离时，模型中石墨烯质量分数的变化是规律的，即随着重叠距离的减小或层间距离的增大逐渐减少，而杨氏模量及极限强度呈现相同的变化规律，如图 11 中的 Interlayer

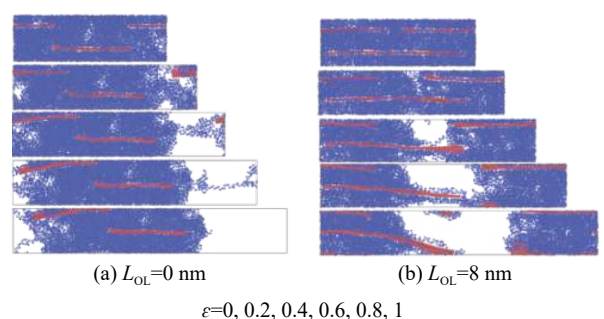


图 10 不同石墨烯重叠距离的石墨烯/PMMA 纳米复合材料的拉伸变形过程

Fig. 10 Tensile deformation processes of graphene/PMMA nanocomposites with different overlap distances between graphene layers

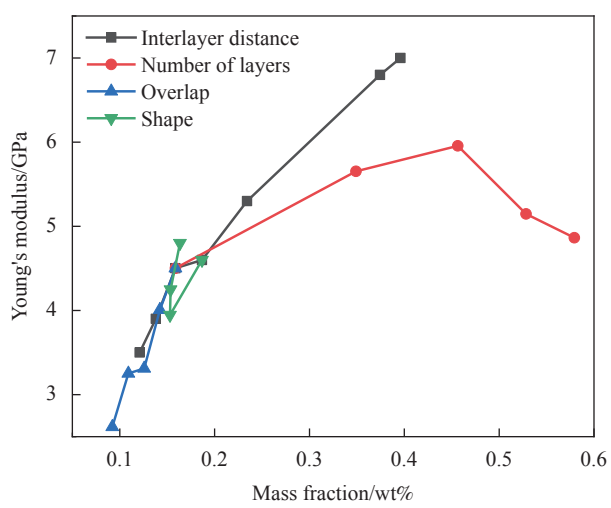


图 11 石墨烯/PMMA 纳米复合材料杨氏模量与石墨烯质量分数的关系

Fig. 11 Variation of the Young's modulus with the mass fraction of graphene of graphene/PMMA nanocomposites

distance 和 Overlap 两条曲线所示, 复合材料的杨氏模量与石墨烯的质量分数呈现正相关关系, 但不完全符合混合定律, 表明此时石墨烯的排布与质量分数共同影响整体性能。然而, 当只有石墨烯的几何形状或层数发生改变时, 可以由图 11 中的 Number of layers 和 Shape 两条曲线观察到复合材料整体的力学性能与石墨烯的质量分数的关系是不明确的, 甚至有部分呈现负相关性, 表明复合材料整体的力学性能主要由石墨烯的几何性质决定。因此, 控制石墨烯的质量分数在一定范围时, 改善石墨烯的几何形状与排布可以显著增强复合材料的力学性能。

3 结论

使用粗粒化分子动力学方法模拟了仿珍珠层结构的石墨烯/聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 纳米复合材料在拉伸载荷下的变形行为。模拟结果表明:

(1) 交错排布的石墨烯可以显著提升 PMMA 材料的强度, 并且石墨烯的几何形状对于复合材料的强度也有很大程度的影响, 矩形与锯齿形增强效果接近, 都强于梯形石墨烯;

(2) 存在使复合材料的力学性能最佳的层数, 这是由于石墨烯的存在会影响聚合物链在整个模型中的排布, 进而影响模型初始构型的缺陷程度, 并且石墨烯对聚合物的影响存在一个间相区域, 而此区域会随层数的增加达到饱和;

(3) 石墨烯的空间排布对于复合材料的性能也有很大程度的影响, 分别探究了层间距离和重叠长度这两个空间因素的影响。随着层间距离的增加强度出现一定程度的减弱, 而当层间距离小于 1.5 nm 后增强效果也不会再有很大程度的提升, 主要是由石墨烯与聚合物之间的非键合作用力的截断距离决定的。对于重叠距离的影响显示出简单的正相关关系, 主要是由于石墨烯对聚合物的影响范围随重叠距离的增加而增加及石墨烯层对裂纹的阻挡作用增加。

系统地研究了石墨烯的几何形状、层数、空间排布对于石墨烯/聚合物纳米复合材料在拉伸载荷下的力学响应的影响规律, 并结合变形过程进行了合理的分析, 揭示变形规律的微观机制, 为设计具有目标性能的纳米复合材料提供了理论指导。

参考文献:

[1] RITCHIE R O. The conflicts between strength and tough-

ness[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(11): 817-822.

[2] ESPINOSA H D, JUSTER A L, LATOURTE F J, et al. Tablet-level origin of toughening in abalone shells and translation to synthetic composite materials[J]. *Nature Communications*, 2011, 2(1): 1-9.

[3] RHO J Y, KUHN-SPEARING L, ZIOUPOS P. Mechanical properties and the hierarchical structure of bone[J]. *Medical Engineering & Physics*, 1998, 20(2): 92-102.

[4] SONG J, CHEN C, ZHU S, et al. Processing bulk natural wood into a high-performance structural material[J]. *Nature*, 2018, 554(7691): 224-228.

[5] BENZAIT Z, TRABZON L. A review of recent research on materials used in polymer-matrix composites for body armor application[J]. *Journal of Composite Materials*, 2018, 52(23): 3241-3263.

[6] 吕志杰, 邓莉莉, 田清波, 等. 仿生结构复合陶瓷刀具材料力学性能及显微结构[J]. *稀有金属材料与工程*, 2018, 47(12): 3848-3852.

LV Zhijie, DENG Lili, TIAN Qingbo, et al. Microstructure and mechanical properties of biomimetic composite ceramic tool materials[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2018, 47(12): 3848-3852(in Chinese).

[7] 孙娜, 吴俊涛, 江雷. 贝壳珍珠层及其仿生材料的研究进展[J]. *高等学校化学学报*, 2011, 32(10): 2231-2239.

SUN Na, WU Juntao, JIANG Lei. Research progress of nacre and biomimetic synthesis of nacre-like materials[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 2011, 32(10): 2231-2239(in Chinese).

[8] SUN X, HUANG C, WANG L, et al. Recent progress in graphene/polymer nanocomposites[J]. *Advanced Materials*, 2020, 33: 2001105.

[9] WAN S, PENG J, JIANG L, et al. Bioinspired graphene-based nanocomposites and their application in flexible energy devices[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(36): 7862-7898.

[10] WANG Y, XIA S, LI H, et al. Unprecedentedly tough, folding-endurance, and multifunctional graphene-based artificial nacre with predesigned 3D nanofiber network as matrix[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(38): 1903876.

[11] MAO L B, GAO H L, YAO H B, et al. Synthetic nacre by predesigned matrix-directed mineralization[J]. *Science*, 2016, 354(6308): 107-110.

[12] MEYERS M A, LIN A Y M, CHEN P Y, et al. Mechanical strength of abalone nacre: Role of the soft organic layer[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2008, 1(1): 76-85.

[13] SHEN X, ZHENG Q, KIM J K. Rational design of two-dimensional nanofillers for polymer nanocomposites toward

- multifunctional applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2021, 115: 100708.
- [14] YAO H B, GE J, MAO L B, et al. 25th anniversary article: Artificial carbonate nanocrystals and layered structural nanocomposites inspired by nacre: Synthesis, fabrication and applications[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(1): 163-188.
- [15] 张学鹗, 王建方, 吴文健, 等. 贝壳珍珠层生物矿化及其对仿生材料的启示[J]. *无机材料学报*, 2006, 21(2): 257-266.
- ZHANG Xueao, WANG Jianfang, WU Wenjian, et al. Advances in biomineralization of nacreous layer and its inspiration for biomimetic materials[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, 21(2): 257-266(in Chinese).
- [16] WANG R Z, SUO Z, EVANS A G, et al. Deformation mechanisms in nacre[J]. *Journal of Materials Research*, 2001, 16(9): 2485-2493.
- [17] 柏嵩, 沈小平. 石墨烯基无机纳米复合材料[J]. *化学进展*, 2010, 22(11): 2106-2118.
- BAI Song, SHEN Xiaoping. Graphene-based inorganic nanocomposites[J]. *Progress in Chemistry*, 2010, 22(11): 2106-2118(in Chinese).
- [18] STANKOVICH S, DIKIN D A, DOMMETT G H B, et al. Graphene-based composite materials[J]. *Nature*, 2006, 442(7100): 282-286.
- [19] KUMAR A, SHARMA K, DIXIT A R. A review on the mechanical properties of polymer composites reinforced by carbon nanotubes and graphene[J]. *Carbon Letters*, 2020, 31(9): 149-165.
- [20] 张力, 吴俊涛, 江雷. 石墨烯及其聚合物纳米复合材料[J]. *化学进展*, 2014, 26(4): 560-571.
- ZHANG Li, WU Juntao, JIANG Lei. Graphene and its polymer nanocomposites[J]. *Progress in Chemistry*, 2014, 26(4): 560-571(in Chinese).
- [21] SALEEM A, ZHANG Y, GONG H, et al. Enhanced thermal conductivity and mechanical properties of a GNP reinforced Si₃N₄ composite[J]. *Rsc Advances*, 2019, 9(68): 39986-39992.
- [22] SINGH J, WANI M F. Fretting wear of spark plasma sintered Ti₃SiC₂/GNP ceramic composite against Si₃N₄[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(4): 5648-5655.
- [23] MONTAZERI A, MOBARGHEI A. Nanotribological behavior analysis of graphene/metal nanocomposites via MD simulations: New concepts and underlying mechanisms[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018, 115: 49-58.
- [24] TANG W, ZHANG J, WU J, et al. Mechanical properties and enhancement mechanisms of titanium-graphene nanocomposites[J]. *Acta Mechanica Sinica*, 2020, 36(4): 855-865.
- [25] 周登山. 功能化石墨烯/聚合物体系的分子间相互作用力的分子动力学模拟研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2010.
- ZHOU Dengshan. Molecular dynamics simulation investigation of intermolecular interactions for functionalized graphene sheets/polymers system[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2010(in Chinese).
- [26] FANG M, WANG K, LU H, et al. Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(38): 7098-7105.
- [27] WAN Y J, TANG L C, GONG L X, et al. Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties[J]. *Carbon*, 2014, 69: 467-480.
- [28] ZAMAN I, KUAN H C, MENG Q, et al. A facile approach to chemically modified graphene and its polymer nanocomposites[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(13): 2735-2743.
- [29] CHENG Q, WU M, LI M, et al. Ultratough artificial nacre based on conjugated cross-linked graphene oxide[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2013, 52(13): 3750-3755.
- [30] CUI W, LI M, LIU J, et al. A strong integrated strength and toughness artificial nacre based on dopamine cross-linked graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(9): 9511-9517.
- [31] WAN S, PENG J, LI Y, et al. Use of synergistic interactions to fabricate strong, tough, and conductive artificial nacre based on graphene oxide and chitosan[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(10): 9830-9836.
- [32] LIU N, ZENG X, PIDAPARTI R, et al. Tough and strong bioinspired nanocomposites with interfacial cross-links[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(43): 18531-18540.
- [33] XIA W, SONG J, MENG Z, et al. Designing multi-layer graphene-based assemblies for enhanced toughness in nacre-inspired nanocomposites[J]. *Molecular Systems Design & Engineering*, 2016, 1(1): 40-47.
- [34] LIU N, PIDAPARTI R, WANG X. Mechanical performance of graphene-based artificial nacre under impact loads: A coarse-grained molecular dynamic study[J]. *Polymers*, 2017, 9(4): 134-145.
- [35] DING P, WU J, ZHANG J, et al. Role of geometric shapes on the load transfer in graphene-PMMA nanocomposites[J]. *Computational Materials Science*, 2020, 184: 109863.
- [36] GUO Z, SONG L, CHAI G B, et al. Multiscale finite element analyses on mechanical properties of graphene-reinforced composites[J]. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, 2019, 26(20): 1735-1742.
- [37] HONARVAR F M, POURABBAS B, HOSSEINI M S, et al. Molecular dynamics simulation: The effect of graphene on the

- mechanical properties of epoxy based photoresist: SU8[J]. *Scientia Iranica*, 2018, 25(3): 1879-1890.
- [38] SANTHAPURAM R R, MULLER S E, NAIR A K. Nanoscale bending properties of bio-inspired Ni-graphene nanocomposites[J]. *Composite Structures*, 2019, 220: 798-808.
- [39] WANG F, LIU K, LI D, et al. Fracture toughness of biological composites with multilevel structural hierarchy[J]. *Journal of Applied Mechanics-Transactions of the Asme*, 2020, 87(7): 071004.
- [40] PELITI L. Self-avoiding walks[J]. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*, 1984, 103(1-4): 225-231.
- [41] RUIZ L, XIA W, MENG Z, et al. A coarse-grained model for the mechanical behavior of multi-layer graphene[J]. *Carbon*, 2015, 82: 103-115.
- [42] ARASH B, PARK H S, RABCZUK T. Mechanical properties of carbon nanotube reinforced polymer nanocomposites: A coarse-grained model[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 80: 92-100.
- [43] LORENTZ H A. Ueber die anwendung des satzes vom virial in der kinetischen theorie der gase[J]. *Annalen Der Physik*, 1881, 248(1): 127-136.
- [44] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular-dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1-19.
- [45] STUKOWSKI A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the open visualization tool[J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, 18(1): 015012.
- [46] GAO H J, JI B H, JAGER I L, et al. Materials become insensitive to flaws at nanoscale: Lessons from nature[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2003, 100(10): 5597-5600.
- [47] JI B H, GAO H J. Mechanical properties of nanostructure of biological materials[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2004, 52(9): 1963-1990.
- [48] HU K, GUPTA M K, KULKARNI D D, et al. Ultra-robust graphene oxide-silk fibroin nanocomposite membranes[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(16): 2301-2307.
- [49] LIN F, XIANG Y, SHEN H S. Temperature dependent mechanical properties of graphene reinforced polymer nanocomposites-A molecular dynamics simulation[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 111: 261-269.
- [50] LIU F, HU N, NING H, et al. Molecular dynamics simulation on interfacial mechanical properties of polymer nanocomposites with wrinkled graphene[J]. *Computational Materials Science*, 2015, 108: 160-167.