

文章编号:1007-9629(2023)09-1039-08

氧化石墨烯/硅烷涂层分子动力学传输模拟

于 娇^{1,2,*}, 李萌萌^{1,2}, 柴松岳¹, 金祖权^{1,2}, 关 静¹

(1. 青岛理工大学 土木工程学院, 山东 青岛 266520;

2. 青岛理工大学 海洋环境混凝土技术教育部工程研究中心, 山东 青岛 266520)

摘要:基于分子动力学研究了水化硅酸钙(C-S-H)及分别涂覆氧化石墨烯(GO)涂层和氧化石墨烯/硅烷(GS)复合涂层纳米孔道中的水分传输过程。结果表明:富含羟基和环氧基的 GO 涂层提供的大量氢键位点会加速水分的传输;GS 复合涂层通过离子键的相互作用,与 C-S-H 基体产生有效结合,其裸露的疏水性尾链可以有效抑制水分的传输。

关键词:耐久性;分子动力学;氧化石墨烯/硅烷复合涂层;毛细传输

中图分类号:TU503

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.09.012

Molecular Dynamics Simulation of Transport of Graphene Oxide/Silane Composite Coatings

YU Jiao^{1,2,*}, LI Mengmeng^{1,2}, CHAI Songyue¹, JIN Zuquan^{1,2}, GUAN Jing¹

(1. School of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China;

2. Engineering Research Center of Concrete Technology under Marine Environment, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China)

Abstract: The water transport processes in calcium silicate hydrated (C-S-H) nanopores, coated graphene oxide (GO) and coated graphene oxide/silane (GS) composite coatings nanopores were investigated based on molecular dynamics. The results show that the large number of hydrogen bonding sites provided by the GO coating rich in hydroxyl and epoxy groups accelerates the water transport. The GS composite coating effectively binds to the C-S-H matrix through ionic bonding interactions and its exposed hydrophobic tail chains can effectively inhibit the water transport process.

Key words: durability; molecular dynamics; graphene oxide/silane composite coating; capillary transport

滨海行政区盐度高、温差大等特点形成了独特的侵蚀环境,该地区水泥基材料的多孔性使其在服役期间极易受海水、海风等耦合作用破坏。其中,氯盐等有害离子的入侵是降低混凝土结构耐久性的主要因素之一^[1]。

在混凝土结构涂覆防护涂层是防止水分子进入水泥基材料内部的有效方法和可行途径。典型的硅烷类涂料具有优异的憎水性,可以渗透混凝土表层,并在一定范围内形成憎水性保护层^[2]。汪琪等^[3]对涂覆硅烷浸渍剂混凝土中的氯离子进行渗透性研究,发现涂覆 2 层浸渍剂可将混凝土的抗氯离子渗透性能提升

37%。但实际应用中发现,硅烷单体易挥发^[4],且耐久性防护不理想^[5]。为此,学者们进一步开发了复合涂层^[6],其中氧化石墨烯(GO)具有丰富的含氧官能团,可有效键合聚合物^[7]。张友来等^[4]制备了氧化石墨烯/异丁基硅烷复合乳液,其毛细吸水系数降低幅度高达 92.5%。但制备其所采用的乳化剂和分散剂均含有憎水基团,导致涂层的疏水性物质来源并不单一。

目前仍然缺乏复合涂层的改性机理研究,鉴于此,本文基于分子动力学,对涂覆氧化石墨烯/硅烷(GS)复合涂层的水泥基材料传输过程进行模拟,探究此类复合涂层在耐久性防护方面的有效性。通过

收稿日期:2022-10-28; 修订日期:2023-01-14

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR202111250166)

第一作者(通讯作者):于 娇(1994—),女,山东威海人,青岛理工大学实验员,博士.E-mail:yujiao@126.com

对复合涂层界面微观结构的分析,确定了其与基体的黏结机理和疏水性来源。

1 建模及模拟过程

1.1 复合涂层孔道传输模型

基于 tobermorite $11\text{\AA}$ 结构,进行部分断链和质子化处理,得到符合试验结果的骨架结构^[8],进而通过巨正则蒙特卡罗 (grand canonical Monte Carlo, GCMC) 吸水运算,得到层间区域饱和的水化硅酸钙 (C-S-H) 结构模型^[9]。图1为传输孔道模型平衡态快照。由图1可见:沿平行于 $[001]$ 晶面方向,在层间区域将 C-S-H 结构切开,得到约 4 nm 宽的 C-S-H 孔道 (图1(a)),对孔道界面进行羟基化处理后,在孔道的

一端设置纯水溶液 (水分子密度为 1.0 g/cm^3); 在 C-S-H 孔道内部分别引入氧化石墨烯 (GO) 涂层和氧化石墨烯/硅烷 (GS) 复合涂层,得到 GO 涂层与 GS 复合涂层孔道传输模型 (图1(b)、(c)); 其中 GO 涂层中设置羟基和环氧基 2 种官能团 (图1(d)), 覆盖率为 20%。考虑到异丁基三乙氧基硅烷发生水解反应后会进一步与 GO 的羟基发生反应,故将末端带有烷基长链的硅氧烷嫁接在 GO 涂层中^[10],此时 GO 的羟基氧原子 O_h 转变为连接 GO 与硅烷的连接氧原子 O。GS 复合涂层中,硅烷分子随机分布在 GO 片层上。沿着传输通道方向 (y 方向) 在模拟盒的两端均保留真空层,以防止水和离子逸出。3 组模型的晶格参数为 $a=2.232\text{ nm}$ 、 $b=28.821\text{ nm}$ 、 $\alpha=90^\circ$ 、 $\beta=90^\circ$ 、 $\gamma=90^\circ$ 。

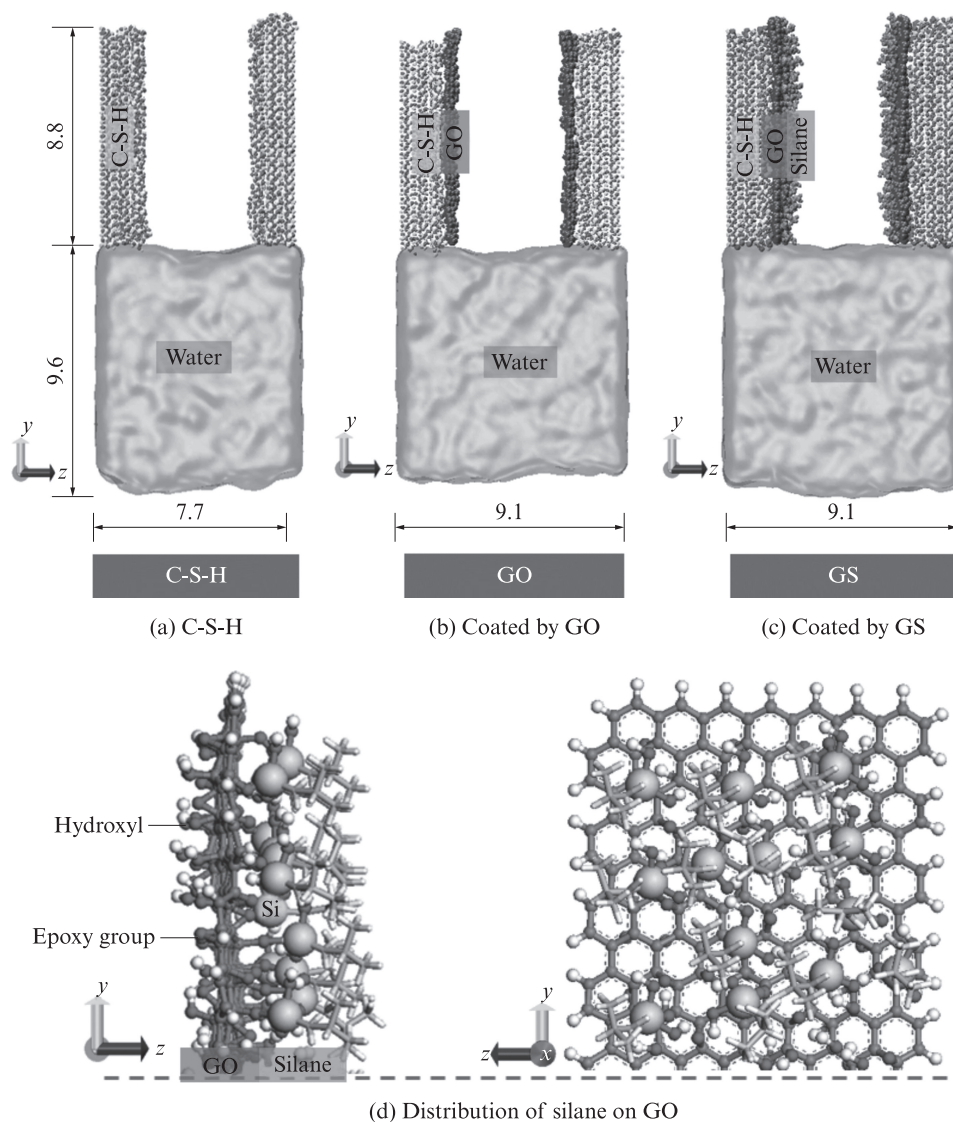


图1 传输孔道模型平衡态快照

Fig. 1 Equilibrium snapshots of transport model (size: nm)

图2为不同孔道内径示意图。由图2可见:在 C-S-H 孔道中,将硅链中 O_h 的平均位置定义为孔道界面;在 GO

涂层和 GS 复合涂层孔道中,将 GO 涂层中 O_h (或 GO 与硅烷的连接氧原子 O) 的平均位置定义为复合涂层界面。

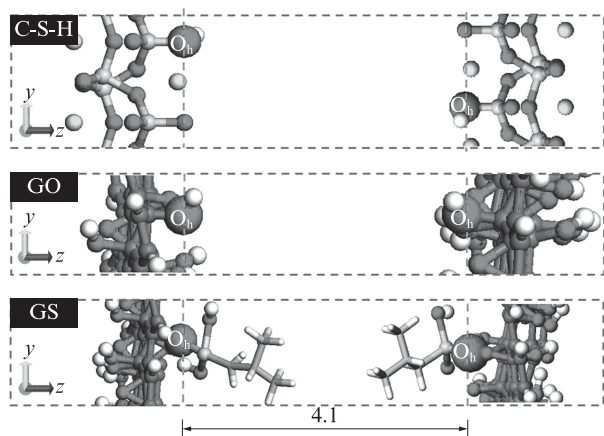


图2 不同孔道内径示意图

Fig. 2 Schematic diagram of different nanopore internal diameters (size: nm)

1.2 计算与模拟方法

选用 Cygan 等^[11]开发的 ClayFF 力场来模拟 C-S-H 中原子的相互作用,水分子与羟基之间的作用使用经典的单点电荷模型.氧化石墨烯和硅烷中的原子间交互作用选用 CVFF 力场^[12]描述.上述2种力场的联用已经成功应用于水泥基材料的模拟中.

使用分子动力学模拟软件 LAMMPS 来进行传输模型的分子动力学模拟计算^[13],对模型中的 x 、 y 、 z 方向应用周期性边界.首先通过能量优化以调整不合理的局部结构,进而在 NVT 系综下进行整个传输

过程的模拟.系统温度设定为 300 K,时间步长为 1 fs.传输模拟分为平衡阶段和传输阶段2个过程.在整个平衡阶段,孔道与孔道交界处均设置不可见的壁.首先,固定孔道结构,对溶液进行动力学计算使其达到平衡态;然后,解除孔道结构的限制,使整个体系达到平衡阶段,该阶段总时长为 0.5 ns;最后,在传输阶段解除不可见的壁,对整个体系进行长达 10 ns 的动力学运算,每 2 000 fs 记录 1 次原子轨迹,用于结构和动力学分析.

2 结果分析与讨论

2.1 水分传输过程

图3为不同孔道在 1.25、2.50、5.00、10.00 ns 时的水分传输快照.由图3可见:(1)水分在 C-S-H 孔道中发生传输行为,孔道中的液面呈现凹液面形态,即水分与 C-S-H 界面的接触角为锐角;随着时间的延长,溶液稳步充满孔道.(2)GO 涂层的引入略微加快了水分的传输速率,孔道中的液面形态仍为凹液面.(3)GS 复合涂层对水分的传输过程有着明显的抑制作用,在长达 10.00 ns 的传输过程中,水分对 GS 孔道的填充率仅为 36.5%;侵入孔道中的溶液液面形态也发生很大变化,水分与复合涂层的界面接触角为钝角.(4)无论是 GO 涂层还是 GS 复合涂层,在水分子的传输过程中均未出现明显的剥落现象.

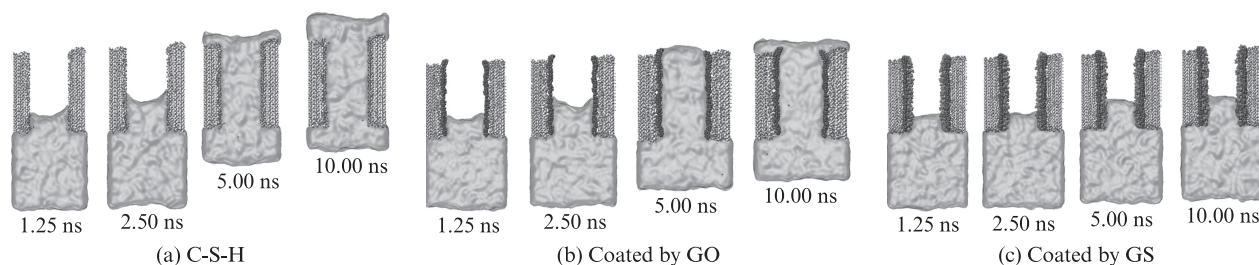


图3 1.25、2.50、5.00、10.00 ns 时水分传输快照

Fig. 3 Snapshots of water transport at 1.25, 2.50, 5.00, 10.00 ns

为进一步定量表征不同孔道界面对水分传输的影响,统计水分子沿传输方向(y 方向)的传输高度,取传输前端 10 个水分子传输高度的平均值,得到前沿水分子传输高度随时间的演变过程,水分子传输高度曲线见图4.由图4可见:在早期时刻(时间 $t < 0.25$ ns),水分在 C-S-H 孔道和 GO 孔道中传输速率相当;0.25~1.00 ns 时,水分在 GO 涂层孔道中具有更快的传输速率;0.80 ns 时,GO 孔道中的前沿水分子已传输至孔道上端位置(88 Å);1.20 ns 时,C-S-H 孔道中的前沿水分子也传输至孔道上端;水分在 GS 孔道中始终无法跨越 50 Å 的传输高度.

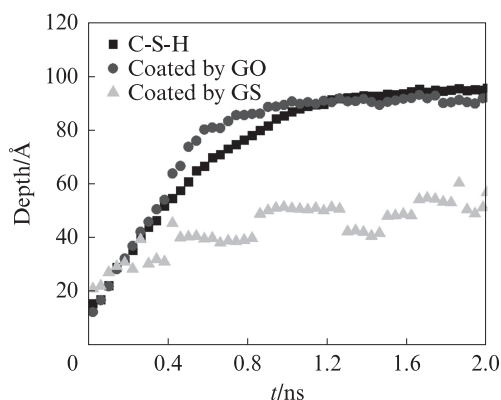


图4 水分子传输高度曲线

Fig. 4 Curves of water molecule transport depth

2.2 GS复合涂层与基体的相互作用

由上可知,GS复合涂层能够较好地与C-S-H基体结合.进一步计算GS复合涂层与基体原子间的径向分布函数RDF(用 $g(r)$ 表示,其中 r 为距离)和能够探究涂层与基体间离子键连接稳定性的时间相关函数TCF(用 $c(t)$ 表示),结果见图5.由图5可见:GS复

合涂层中的2种氧原子(羟基氧原子 O_h 和连接氧原子 O)均可与基体中的钙离子形成化学键连接,这2种氧原子与C-S-H基体形成的离子键具有相同的键长;在100 ps时长里,2种离子键的TCF衰减幅度很小,说明其具有极强的稳定性.2种离子键的键结情况如图6所示.

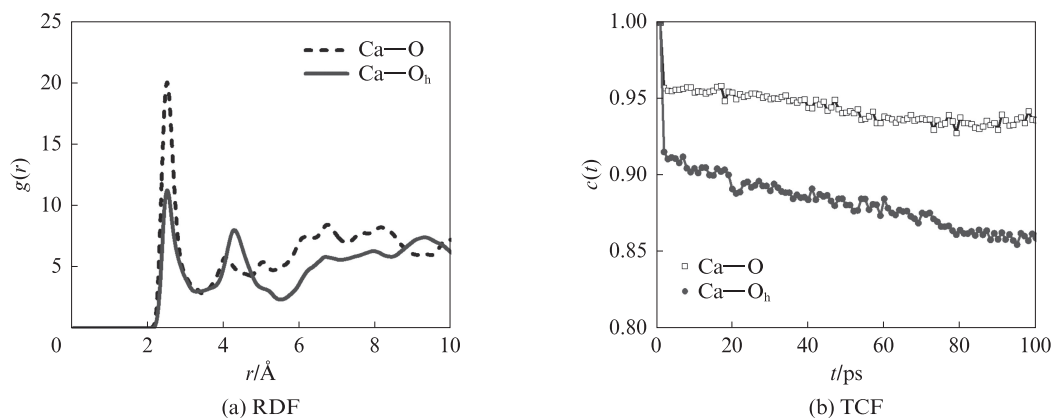


图5 GS与基体钙离子的微观结构

Fig. 5 Microstructure of GS and matrix calcium atoms

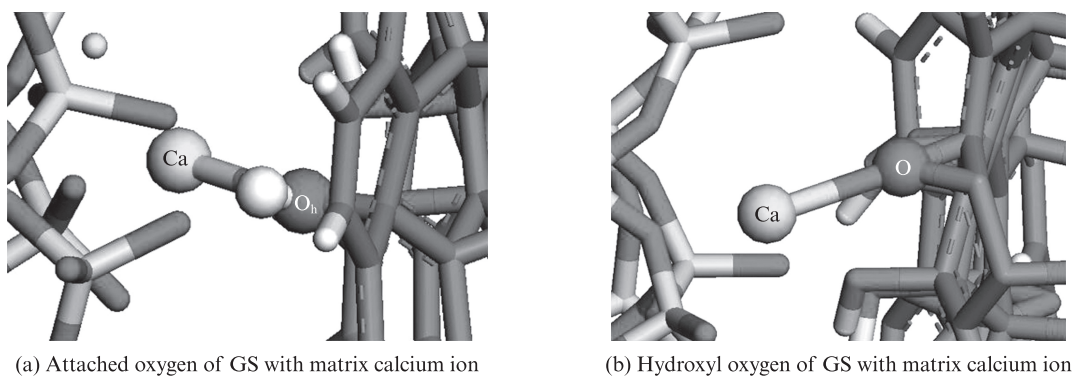


图6 典型离子键快照

Fig. 6 Snapshots of typical ionic bonding

为更好地表征GS分子与C-S-H表面之间的静电相互作用,且确认Ca—O键是否形成,利用基于密度泛函理论的第一性原理,计算GO分子吸附于C-S-H表面的最稳定结构及吸附过程中的电荷密度差 P_{CDD} . P_{CDD} 的计算式为:

$$P_{CDD} = P_{GO+CSH} - P_{GO} - P_{CSH} \quad (1)$$

式中: P_{GO+CSH} 为GO与C-S-H吸附体系的电荷密度; P_{GO} 为GO的电荷密度; P_{CSH} 为C-S-H基底的电荷密度.

吸附过程中的电荷密度差见图7.其中绿色、红色、黄色和白色球体分别代表Ca、O、Si和H原子;黄色和蓝色区域分别表示电子产生的聚集和弥散区域.等表面值被设定为 $6.487 \times 10^{-21} \text{ e}/\text{\AA}^3$.由图7可见:GO分子中的O原子与邻近的C-S-H表面的Ca原子之间有明显的黄色区域,这种电子聚集的现象说明

Ca、O原子之间有明显的静电相互作用,是Ca—O键形成的直接证据;而电子弥散区域有一部分分布于Ca、O原子之间,说明成键过程中电子从Ca原子转移到O原子;在GO分子周围也有少量电子的聚集和弥散区域,说明吸附过程中GO分子的电子也发生了重分布现象.

2.3 水分与孔道界面相互作用

1 ns时刻不同体系中沿垂直于传输方向(z 方向)的水分子(O_w 、 H_w)、硅链氧原子(O_s)、GO涂层原子(C_g)和GS涂层原子(S)的强度分布如图8所示.由图8可见:(1)由于C-S-H具有亲水性,其孔道界面处(18、57 Å)的水分子存在强度分布峰.(2)水分子在GO界面处(24、62 Å)也具有强度分布峰,说明GO涂层同样表现为亲水性.(3)在GS复合孔道界面处不存在水分子的强度峰,表明氧化石墨烯-硅烷复合

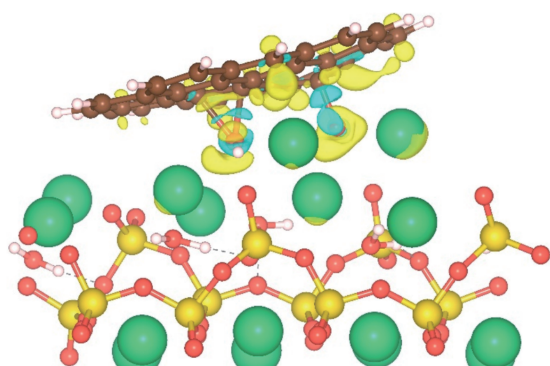


图7 GO分子吸附在C-S-H表面的电荷密度差
Fig. 7 Charge density difference of GO molecule adsorption on C-S-H surface

涂层具有疏水性;另外水分子与硅烷分子存在二维交叉分布,意味着少量水分子可以穿越硅烷层的疏水性尾链,与嫁接在氧化石墨烯上的烷基基前端发生相互作用.

通过计算界面区域水分子的偶极矩和偶极角,可进一步证实不同界面的亲疏水性,以表征水分子的取向特性.需要说明的是,纳入计算的界面区域为图8中水分子强度峰值与阴影区域的交汇处.图9为

不同孔道界面处水分子的偶极矩与偶极角,其中虚线为自由水的偶极矩.图10为不同孔道界面处的典型水分子分布快照.由图9(a)可见:相比自由水的偶极矩,C-S-H和GO界面水分子的偶极矩均存在正位移,尤其是GO界面的水分子偶极矩偏移至2.6 D,表明其具有强亲水性;GS界面的水分子偶极矩发生负位移,印证了GS复合涂层界面的疏水性.由图9(b)可见:(1)C-S-H界面的水分子在85°处存在较宽的分布峰,在145°处存在明显的强度峰.其中,85°特征峰表明靠近C-S-H界面的水分子呈现O—H键指向C-S-H界面的形态(图10(a)),此时水分子中的氢原子与C-S-H硅氧链中的氧原子形成氢键连接;位于145°处的尖锐峰则是由于水分子中的氧原子与界面钙离子形成离子键连接,故形态上表现出O—H键背离C-S-H界面(图10(b)).(2)GO界面的水分子偶极角分布仅在80°~100°有单分布峰,这种角度倾向主要源于水分子与GO中羟基氧所形成的氢键连接(图10(c)).(3)GS界面的水分子偶极角主要集中在30°(图10(d)),水分子穿越烷基基的疏水性尾链,与硅羟基形成氢键连接,从而对水分子的形态分布产生

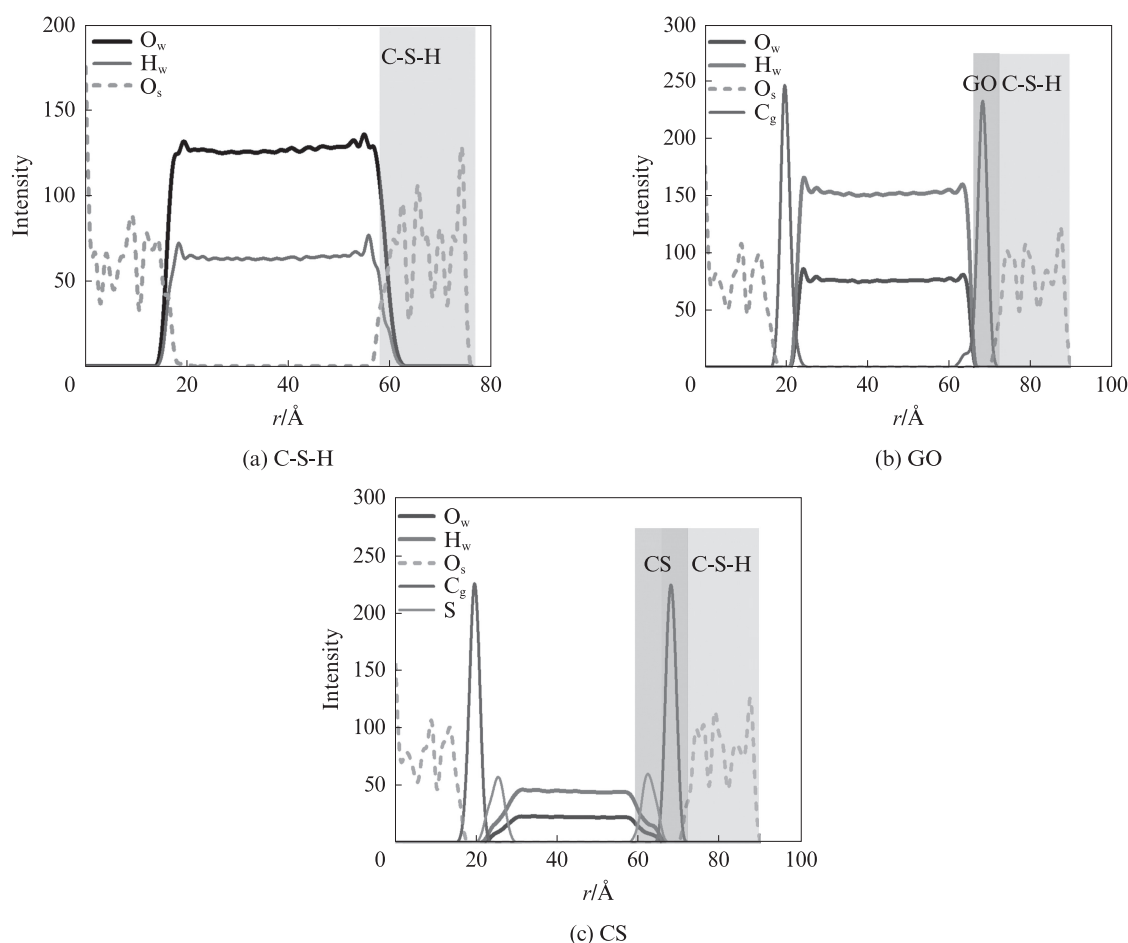


图8 原子沿垂直于传输方向(z 方向)的强度分布

Fig. 8 Intensity distribution of atoms along direction perpendicular to transport direction (z -direction)

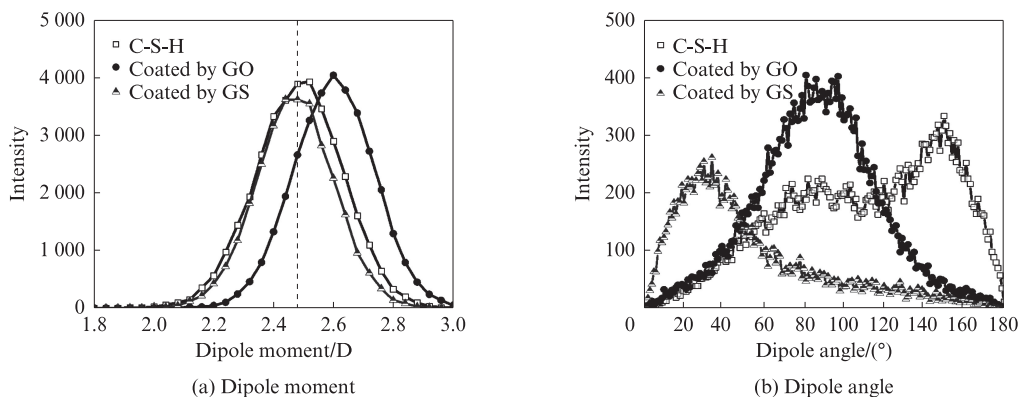


图9 不同孔道界面处水分子的偶极矩与偶极角

Fig. 9 Dipole moment and dipole angle of water molecules at different pore interfaces

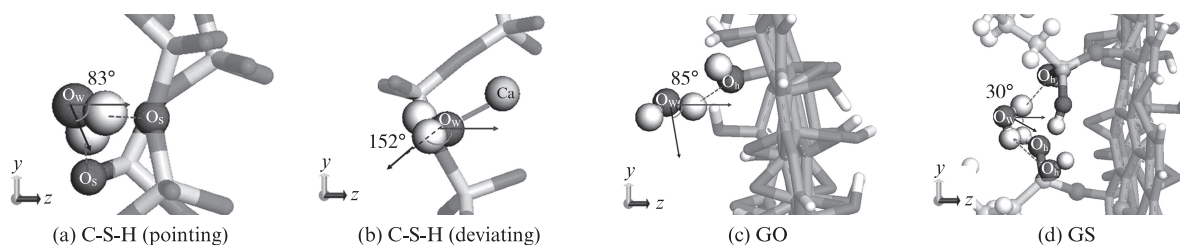


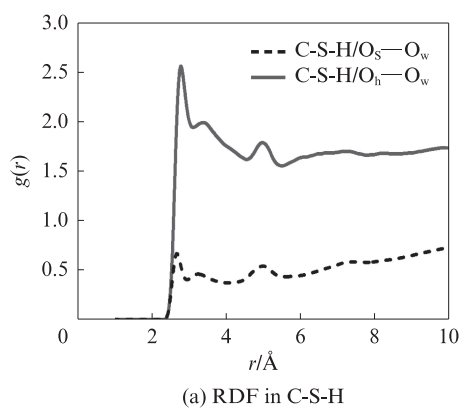
图10 不同孔道界面处的典型水分子分布快照

Fig. 10 Snapshots of typical water molecule distribution at different pore interfaces

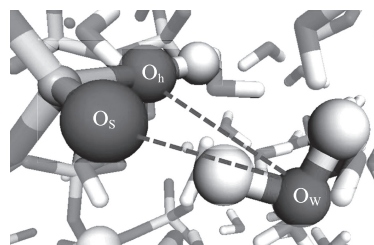
了限制,疏水性尾链可以有效抑制这部分水分子继续深入传输。

图11(a)为C-S-H模型中水分子与界面氧原子

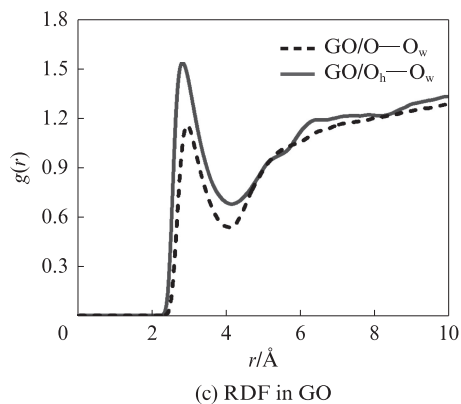
的RDF曲线.根据RDF峰值位置可知,水分子与硅酸盐链中固体氧原子所形成的氢键连接更加紧密.此外,RDF第1个峰的峰肩来源于同一个硅氧四面



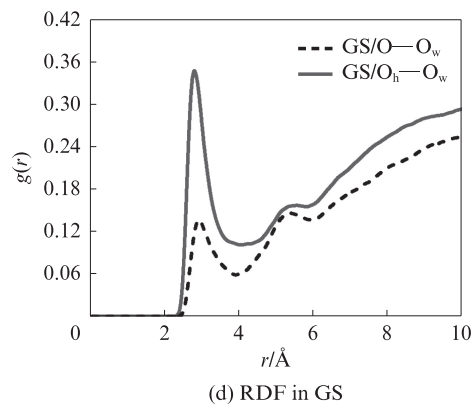
(a) RDF in C-S-H



(b) Snapshot of typical water molecules



(c) RDF in GO



(d) RDF in GS

图11 水分子的微观结构环境

Fig. 11 Microstructure environment of water molecules

体中的2种氧原子相互影响,如图11(b)所示.观察图11(c)、(d)可知,相较于 $O-O_w$ 连接, O_h-O_w RDF的特征峰峰值位置左移,这说明2种涂层中的羟基氧原子更倾向于与水分子形成氢键连接.

图12为水分子与不同孔道界面的时间相关函数.由图12可见:(1)100 ps时C-S-H界面中的 O_s-O_w 的TCF值为0.30,而 O_h-O_w 的TCF具有更快的衰减速率,同一时刻其TCF值仅为0.12,说明水分子与硅酸盐链中的固体硅链氧原子形成的氢键连接更加稳定,而与硅羟基所形成的氢键连接稳定性

较差.(2)GO涂层与水分子间的氢键连接稳定性普遍优于C-S-H基体.且GO涂层中的环氧基与水分子形成的化学键具有更好的稳定性.(3)在GS复合涂层中,无论是环氧基还是羟基,与水分子形成的化学连接都极不稳定.综上可知,相较于C-S-H基体,GO涂层所引入的羟基和环氧基可以为水分的传输提供更加稳定的氢键位点,从而有助于水分的加速传输;而GS涂层的疏水性尾链会极大地干扰水分子与涂层间形成氢键连接,从而有效抑制水分传输.

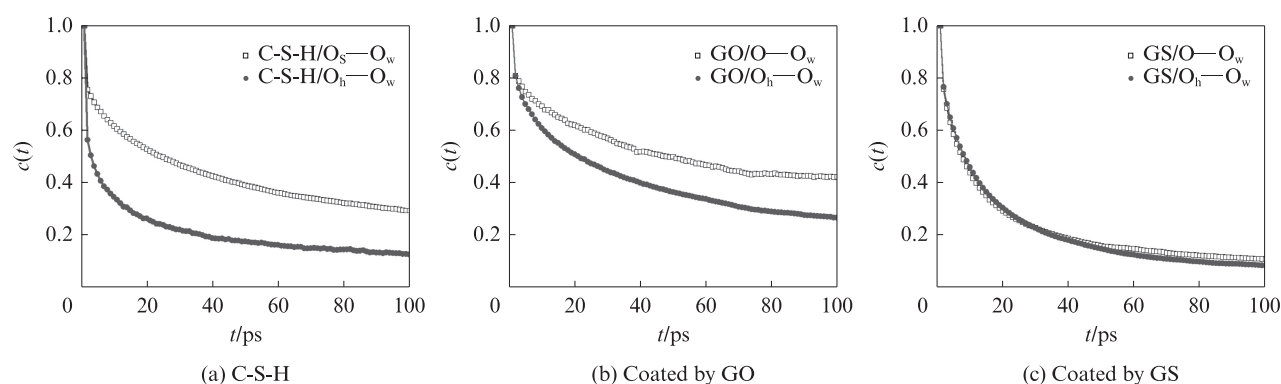


图12 水分子与不同孔道界面的时间相关函数

Fig. 12 Time dependent functions of water molecules with different pore interfaces

3 结论

(1)氧化石墨烯/硅烷(GS)复合涂层通过离子键相互作用,与C-S-H基体产生有效结合,其裸露的疏水性尾链可以有效抑制水分的传输.

(2)水分子在亲水性的C-S-H孔道和氧化石墨烯(GO)涂层孔道中可以持续性传输,且富含羟基和环氧基的GO涂层提供的大量氢键位点会加速水分的传输.

(3)由于氢键和离子键作用,C-S-H孔道界面的水分子同时存在 $O-H$ 键指向或者背离界面这2种形态;而靠近GO孔道界面的水分子主要受氢键作用的吸引,呈现单一形态分布.

参考文献:

- [1] 张馨元,李绍纯,卜小霞,等.混凝土用有机硅防护材料机理及其类型[J].混凝土,2013(11):72-74.
ZHANG Xinyuan, LI Shaocun, BU Xiaoxia, et al. Mechanism and types of silicon concrete protective materials[J]. Concrete, 2013(11):72-74.(in Chinese)
- [2] 王媛怡,陈亮,汪在芹.水工混凝土大坝表面防护涂层材料研究进展[J].材料导报,2016,30(9):81-86.
WANG Yuanyi, CHEN Liang, WANG Zaiqin. Research

progress of dam surface coating material for concrete in hydraulic engineering[J]. Materials Reports, 2016, 30(9):81-86.(in Chinese)

- [3] 汪琪,栾海洋,范颖芳.涂覆异丁基三乙氧基硅烷混凝土氯离子渗透性[J].广西大学学报(自然科学版),2015,40(4):876-882.
WANG Qi, LUAN Haiyang, FAN Yingfang. Chloride resistance of concrete with isobuty-triethoxy-silane [J]. Journal of Guangxi University (Natural Science), 2015, 40(4):876-882.(in Chinese)
- [4] 张友来,李绍纯,侯东帅,等.氧化石墨烯/硅烷复合乳液对混凝土防渗性能的影响[J].涂料工业,2018,48(7):13-18,52.
ZHANG Youlai, LI Shaocun, HOU Dongshuai, et al. Effect of GO/silane composite emulsion on impermeability of concrete[J]. Paint & Coatings Industry, 2018, 48(7):13-18,52.(in Chinese)
- [5] 严生贵,晁兵,沈亚郑,等.硅烷涂装防护技术在混凝土中的应用[J].材料保护,2013,46(11):47-50,47.
YAN Shenggui, CHAO Bing, SHEN Yatan, et al. Application of silane coating technology in protecting concrete[J]. Materials Protection, 2013, 46(11):47-50,47.(in Chinese)
- [6] 陈旭,李绍纯,徐刚,等. TEOS/异丁基硅烷复合乳液对混凝土防水及抗碳化性能的影响[J].硅酸盐通报,2016,35(4):1164-1171.
CHEN Xu, LI Shaocun, XU Gang, et al. Influence of capillary water absorption and anti carbonization to concrete by TEOS-isobutyl silane compound emulsion [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(4):1164-1171.(in Chinese)
- [7] 郝负洪,马思晗,李洁,等.功能化氧化石墨烯/聚氨酯涂层抗风沙冲刷性能[J].建筑材料学报,2021,24(3):590-596.

- HAO Yunhong, MA Sihan, LI Jie, et al. Wind sand erosion resistance of functional graphene oxide/polyurethane coatings[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(3): 590-596. (in Chinese)
- [8] CHEN J J, THOMAS J J, TAYLOR H F, et al. Solubility and structure of calcium silicate hydrate[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(9): 1499-1519.
- [9] 杨清瑞,金祖权,王攀,等. 温度影响 epoxy/C-S-H 界面黏结性能分子动力学模拟[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(10): 1086-1091.
- YANG Qingrui, JIN Zuquan, WANG Pan, et al. Molecular dynamics simulation of temperature-influenced epoxy/C-S-H interfacial bonding properties[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(10): 1086-1091. (in Chinese)
- [10] YU J, LI S C, HOU D S, et al. Hydrophobic silane coating films for the inhibition of water ingress into the nanometer pore of calcium silicate hydrate gels[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019, 21(37): 19026-19038.
- [11] CYGAN R T, LIANG J-J, KALINICHEV A G. Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(4): 1255-1266.
- [12] ASENSIO J L, MARTIN-PASTOR M, JIMENEZ-BARBERO J. The use of CVFF and CFF91 force fields in conformational analysis of carbohydrate molecules. Comparison with AMBER molecular mechanics and dynamics calculations for methyl α -lactoside[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 1995, 17: 137-148.
- [13] THOMPSON A P, AKTULAG H M, BERGER R, et al. LAMMPS - A flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales [J]. Computer Physics Communications, 2022, 271: 108171.