

基于分子动力学的聚乙烯基吡咯烷酮-聚丙烯酸改性玻璃纤维与 水化硅酸钙界面粘结机理

乔 岗, 王 攀, 张 悦, 王慕涵, 侯东帅

(青岛理工大学土木工程学院, 山东 青岛 266520)

摘 要: 玻璃纤维增强水泥复合材料广泛应用于建筑领域。偶联剂和功能聚合物的界面改性是增强界面粘结关键途径, 然而其分子改性机理尚未阐明。本研究基于分子动力学方法, 评价了 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570)、聚乙烯基吡咯烷酮-聚丙烯酸 (PVP-co-PAA) 对水化硅酸钙凝胶/玻纤界面改性的响应。结果显示: 玻纤涂布 KH-570 提升效果较弱。KH-570 进一步涂布 PVP-co-PAA, 界面力学性能提升了 302.7%。剪切失效过程中, PVP-co-PAA 不断调整构型, 延缓了界面破坏, 提升了剪切位移极限值。通过分析界面原子密度分布、化学键配位数及其稳定性, 本研究系统解析了改性前后界面化学键的差异, 阐明了界面粘结失效的差异性及其分子机理。

关键词: 玻璃纤维表面改性; 全原子分子动力学; 界面剪切失效; 界面化学键网络

中图分类号: TU528.58 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)05-1749-09

网络出版时间: 2026-04-09



水泥生产过程伴随高能耗与高排放, 水泥工业已经成为全球碳排放的重要来源之一。建筑领域的碳排放约占全球碳排放总量的 7%~9%^[1]。在“双碳”战略下, 研究焦点正逐渐转向基于性能优化的轻量化碳足迹设计, 即通过水泥基复合体系的微结构调控与性能提升, 实现水泥用量的降低。

纤维的引入赋予水泥基材料优异的韧性与裂缝控制能力, 改善界面粘结性能^[2, 3]。玻璃纤维凭借高抗拉强度、高弹性模量以及稳定化学性质等特性, 有效提升水泥基复合材料的抗裂与抗弯性能^[4]。然而, 玻纤增强水泥基材料的应用仍面临亟待解决的问题。主要瓶颈在于界面粘结性能不足。

玻璃纤维表面官能团匮乏且呈现化学惰性, 难以与水泥水化产物形成强健化学键合^[5, 6], 界面荷载传递效率不足, 限制界面粘结性能。目前, 针对水泥/玻纤界面改性的方法十分丰富, 主要包括酸碱刻蚀、矿物沉积、聚合物涂覆及共价接枝等。Xin 等^[7]将玻纤预浸泡于纳米二氧化硅与氧化钙的混合溶液中, 在其表面原位生成水化硅酸钙凝胶(C-S-H)镀

层。当掺入质量分数 1% 的玻璃纤维时, 抗弯强度提升幅度达到 12.55%。Trejbal 等^[8]采用氧气等离子体处理对玻璃纤维表面改性, 结果表明该方法能够显著提升复合材料的抗弯性能, 增强机理归因于玻纤表面亲水性增加、表面粗糙度提升。Li 等^[9]系统比较了酸碱表面刻蚀与硅烷偶联剂(KH-550)改性效果, 结果显示: KH-550 涂布改性增强抗弯强度, 增幅约为酸碱刻蚀方法的 3 倍。

众多改性方法中, 硅烷偶联剂能够以共价键接枝于玻纤表面, 防止改性剂与玻纤基材界面失效, 有效提升界面粘结。在偶联剂表面进一步涂布功能聚合物能够赋予并强化改性效果。研究发现聚乙烯基吡咯烷酮-聚丙烯酸(PVP-co-PAA)能够调控 C-S-H 成核实现有序生长, 大幅提升力学性能^[10]。本课题组前期的工作中^[11], 在 KH-570 改性玻纤表面进一步涂布 PVP-co-PAA 后, 以单丝拔出试验评价界面力学性能, 结果显示: KH-570 改性后, 界面力学性能提升 14.50%, 进一步涂布 PVP-co-PAA 后, 界面力学性能提升 90.80%^[11]。虽然宏观试验结果已经

收稿日期: 2025-08-27。 修订日期: 2025-09-09。

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFE0133800); 国家自然科学基金项目(52178221)。

第一作者: 乔 岗(1996—), 男, 博士研究生。

通信作者: 侯东帅(1986—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-08-27. Revised date: 2025-09-09.

First author: QIAO Gang (1996—), male, Doctor candidate.

E-mail: 1156860382@qq.com

Correspondent author: HOU Dongshuai (1986—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: dshou@outlook.com

具备,但界面改性分子机制,尤其是 PVP-co-PAA 在分子尺度上如何重构 C-S-H/玻纤界面化学键合网络,尚未探明。

现有实验手段对界面键合机制的解析仍有局限:1)难以精确识别界面键合类型并评价其稳定性差异;2)无法直观捕捉界面剪切失效时键合作用的动态演化与能量衰减特征。相比之下,分子动力学模拟(MD)能够在分子尺度对界面键合信息进行解码,具有可视化界面演变过程的能力。Hou 等^[12]详细地揭示了 C-S-H 与聚合物间界面键合网络组成,并在分子尺度界面破坏过程中,基于界面键合衰减分析,透彻说明复合体系界面力学性能差异本源。Wang 等^[13]构建了 C-S-H 与聚合物纤维复合界面模型,并以纤维动能衰减差异作为评价指标,系统比较了不同官能团对界面键合特性的影响。该研究透彻解析了 C-S-H/纤维界面键合种类差异以及动力学稳定性差异。

在本研究中,基于 MD 构建了 C-S-H/玻纤、C-S-H/KH-570 改性玻纤以及 C-S-H/PVP-co-PAA 改性玻纤复合分子模型,并评估了改性前后界面剪切力学性能的差异。从能量和界面微结构角度出发,以界面相互作用能、配位数以及动力学寿命衰减为指标,深入解析改性前后界面键合机制的差异。本研究充分解析分子尺度下界面键合机理,有助于阐明改性纤维与 C-S-H 基体之间相互作用的本质规律,从而为提升复合材料的力学性能和耐久性提供科学依据。

1 实验

1.1 分子模型建立

由于 MD 模拟的物理尺度限制在纳米尺度,因此并不能够将改性前后玻纤的真实结构复现。目前,MD 研究中普遍以玻纤的主要成分 SiO_2 代替玻璃纤维,探究界面相互作用^[14]。现有研究显示 β -cristobalite 表面羟基密度高于 α -cristobalite。鉴于玻璃纤维表面十分光滑且成化学惰性,因此选择以 α -cristobalite 晶体表面代替玻璃纤维。 α -cristobalite 沿着(1 0 1)方向切割表面并超晶胞,参数为 $x \times y \times z = 4 \times 8 \times 4$,而后尺寸为 $36.36 \text{ \AA} \times 42.11 \text{ \AA} \times 15.60 \text{ \AA}$ 。对于改性纤维,本研究严格按照化学反应原理进行分子建模。KH-570 即为脱水缩合后形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 连接至 SiO_2 表面,如图 1a 所示。随后在 KH-570 表面继续涂布 PVP-co-PAA。文献[11]表明,在紫外光照射下,以光敏剂转换光子能量,触发 KH-570、丙烯酸单体(AA)、乙烯基吡咯烷酮单体(NVP)三者间的自由基链式共聚反应(AA 和 NVP 单体质量比为 1:1),实现 PVP-co-PAA 改性 AA 和 NVP 玻璃纤维。在本研究中,以自由基聚合原理连接 KH-570、AA、NVP 单体(AA 和 NVP 单体质量比为 1:1),交织而成 PVP-co-PAA 共聚物表面,如图 1b 所示。需要指出,本研究并未真实在 KH-570 表面模拟共聚反应过程,这是由于目前尚无足够精确的反应立场能够描述包含 SiO_2 、KH-570、AA、NVP 单体在内的复杂反应体系。

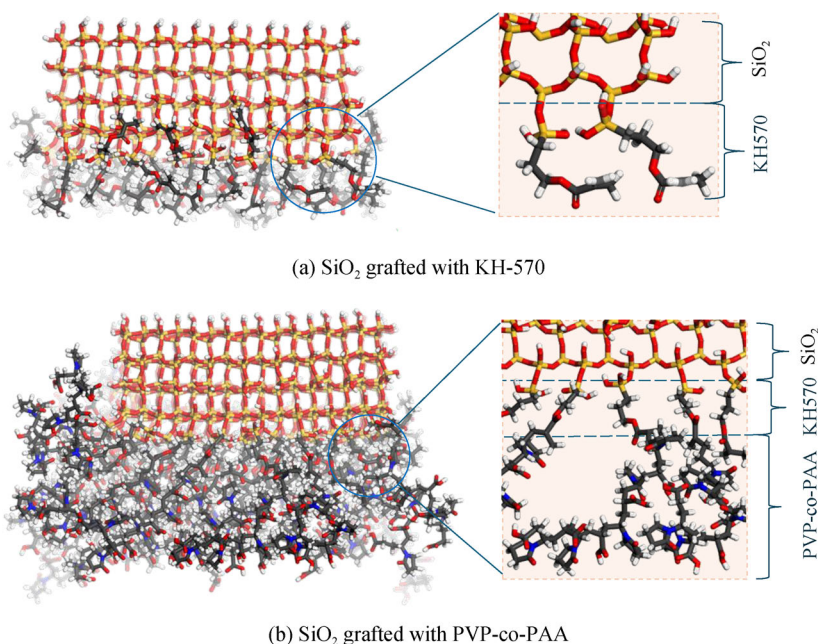


图 1 改性 SiO_2 分子结构详图

Fig. 1 Detailed molecular structures of modified SiO_2

C-S-H 基体采用钙硅物质的量比(钙硅比)为 1.65 分子模型^[15], 随后沿着(0 0 1)方向从层间切开, 构建 C-S-H 基体。钙硅比取 1.65 是为接近硬化水泥浆体的平均钙硅比。随后, 在 C-S-H 基体模型 z 方向留出足够真空, 以放置改性前后 SiO_2 分子模型。在 y 方向留出足够真空, 以便改性前后 SiO_2 完全滑出。改性前后复合体系见图 2。C-S-H/ SiO_2 、C-S-H/KH-570、C-S-H/PVP-co-PAA 复合体系原子数分别为 5492、7020 以及 10170。

需要指出的是, SiO_2 改性前后, 与 C-S-H 界面

结构的刚性减弱, 界面有效接触面积发生变化。需校正单位有效接触面积, 探究真实的界面官能团键合影响。按照 Connolly 法[式(1)]计算改性前后界面有效面积, 如表 1 所示。

$$S_{\text{inter}} = [(S_{\text{C-S-H}} + S_{\text{SiO}_2 + \text{KH-570/PVP-co-PAA}}) - S_{\text{total}}] / 2 \quad (1)$$

式中: S_{inter} 、 $S_{\text{C-S-H}}$ 、 $S_{\text{SiO}_2 + \text{KH-570/PVP-co-PAA}}$ 以及 S_{total} 分别代表相互作用有效面积、C-S-H 表面积、改性后二氧化硅表面积以及 C-S-H 与改性二氧化硅的总表面积。

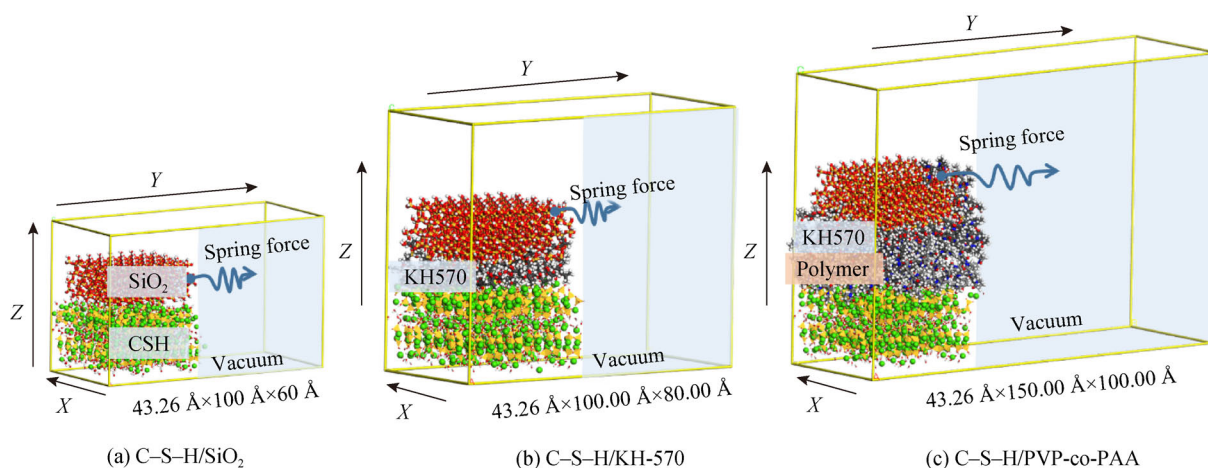


图 2 改性前后 C-S-H/ SiO_2 复合体系界面剪切模型

Fig. 2 Interfacial shear models of C-S-H/ SiO_2 composite before and after modification

表 1 各体系界面相互作用有效面积
Table 1 Effective interfacial interaction area

Category	$S_{\text{total}}/\text{nm}^2$	$S_{\text{C-S-H}}/\text{nm}^2$	$S_{\text{SiO}_2 + \text{KH-570/PVP-co-PAA}}/\text{nm}^2$	$S_{\text{inter}}/\text{nm}^2$
C-S-H/ SiO_2	175.84	112.52	70.28	3.48
C-S-H/KH-570	207.08	113.93	120.61	13.73
C-S-H/PVP-co-PAA	324.25	115.21	230.02	10.49

S_{total} is the area of whole system; $S_{\text{C-S-H}}$ is the area of the C-S-H; $S_{\text{SiO}_2 + \text{KH-570/PVP-co-PAA}}$ is the area of modified SiO_2 ; S_{inter} is the area of interface.

1.2 力场与模拟细节

采用 C-S-H force field (CSHFF) 力场描述 C-S-H 自相互作用, Consistent Valence Force Field (CVFF) 描述改性前后 SiO_2 自相互作用。CVFF 与 CSHFF 界面相互作用交叉项由 Lorentz-Berthelot 规则生成。Yang 等^[16]采用 CVFF 力场描述 SiO_2 , 并结合 C-S-HFF 力场有效模拟 C-S-H/ SiO_2 界面相互作用特征。相似的, Hou 等^[12]基于 C-S-H FF-CVFF 联合力场, 系统探讨多种聚合物与 C-S-H 之间的界面相互作用及对应的力学性能演化规律, 验证了该方法在刻画有机-无机复合界面方面的适用性与准确性。

本研究所有 MD 模拟均依托于 LAMMPS 开源

程序^[17]。预平衡过程中, 各复合体系首先在正则系综(NVT)下弛豫 5 ns, 积分步长设定为 1 fs, 体系温度保持在 300 K。温度控制采用 Nose-Hoover 热浴方法。C-S-H 底部 Ca 层始终固定, 防止模型出现旋转与偏移。平衡后, 体系继续弛豫 2 ns, 并以 1 ps 时间间隔输出轨迹数据。

界面剪切模拟中, 所有体系中弹簧力均施加于 SiO_2 平板上部的刚体原子组。弹簧力加载模式依照式(2)控制。

$$F_{\text{spring}} = k \times (x_0 + v \times t - x_t) \times N_{\text{atoms}} / A_{\text{inter}} \quad (2)$$

式中: F_{spring} 为所施加弹簧力; x_0 为受力原子组初始坐标; t 为模拟时间; x_t 为受力原子组在 t 时刻坐标; k 为弹簧力劲度系数, 取值为 $8.368 \times 10^{23} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

($2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-2}$); v 为弹簧力前进速率, 取值为 $0.05 \text{ \AA} \cdot \text{ps}^{-1}$; N_{atoms} 为受力原子数总和; A_{inter} 为界面有效相互作用面积。

2 结果与讨论

本研究对比了改性前后界面力学性能及能量的演化差异, 并结合能量变化、界面配位键网络、氢键网络及配位键动力学衰减特征, 从多维度综合阐明了分子尺度下的界面改性机理。

2.1 界面剪切力学性能

图 3a 呈现了改性前后界面力学曲线演化规律。单位有效界面面积的剪切力峰值升序排列为: $\text{C-S-H/SiO}_2 < \text{C-S-H/KH-570} < \text{C-S-H/PVP-co-PAA}$, 与现有试验研究结果完全一致^[11], 涂布 KH-570 后, 剪切力峰值提升 32.43%。当进一步涂布 PVP-co-PAA 后, 提升幅度显著增长, 为 302.7%。基于该结果, 从分子尺度上复现, 硅烷偶联剂涂布 PVP-co-PAA 的可行性与必要性。观察力学曲线演化, 改性

前后均存在动态波动。这是由于界面键合相互作用, 在剪切失效过程中不断地损伤与重组, 进而呈现粘滞滑移现象。对比发现涂布 PVP-co-PAA 后, 力曲线的粘滞滑移更为剧烈, 这也反映出界面相互作用更加剧烈。但是由于有效接触面积不断减小, 力曲线在粘滞-滑移现象中衰减。

从能量角度出发, 可对界面相互作用的强弱进行初步比较。静态结构完成弛豫后 1 ns 期间, 界面相互作用能随时间曲线波动十分微弱(图 3e)。这说明各体系已经达到动力学平衡, 保证了界面剪切力学曲线以及后续键合信息分析的有效性。各体系界面相互作用能大小为: $\text{C-S-H/SiO}_2 > \text{C-S-H/KH-570} > \text{C-S-H/PVP-co-PAA}$, 直接从能量角度解释了界面力学性能差异。此外, 观察相互作用能在剪切失效过程的演化规律。相互作用能不断衰减, 且在整个过程中各体系并无交叉。这说明界面改性后, 化学键网络的衰减速度也变慢, 延缓界面的破坏过程。

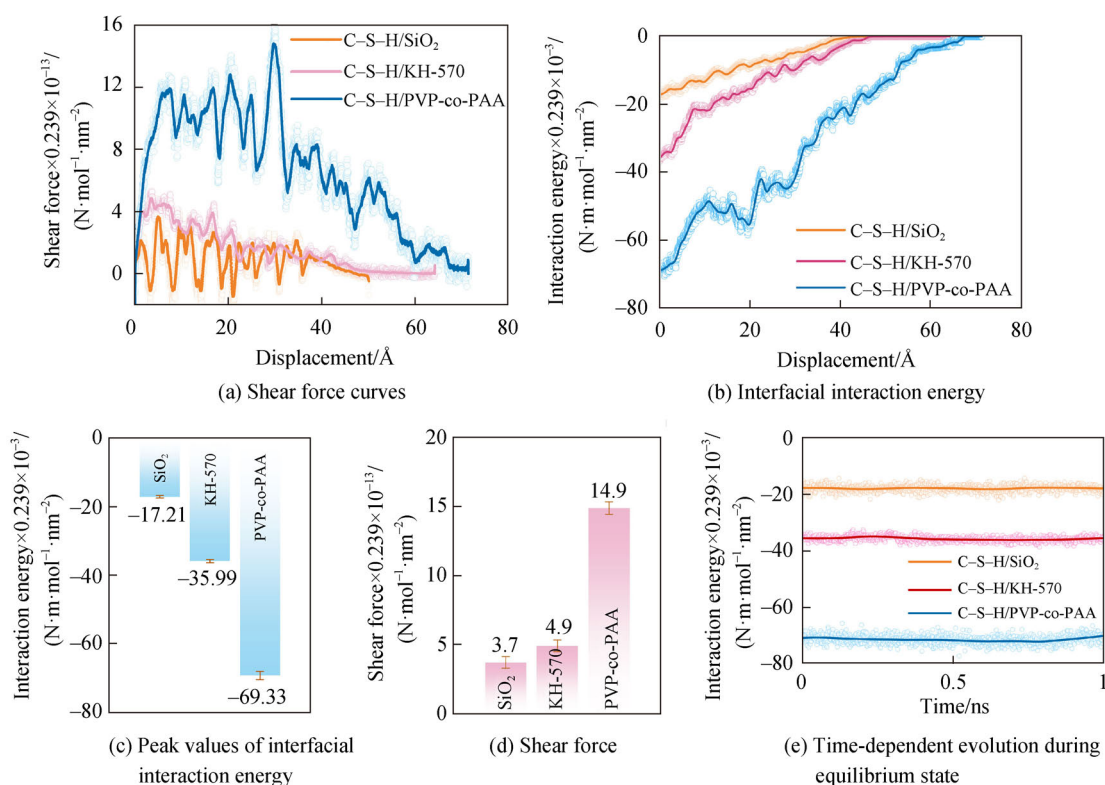


图 3 单位接触面积下界面剪切力以及能量演化

Fig. 3 Interfacial shear force and energy evolution

为了详细比较剪切失效的动态差异, 分别捕捉了各体系在剪切位移为 0 nm、剪切力峰值位移、剪切位移为 55 nm 等时刻分子结构详图(图 4)。C-S-H/SiO₂ 剪切位移在 5 nm 时, 界面剪切力达到

峰值, 随后力曲线进入衰减阶段(图 4b)。涂布 KH-570 后, 峰值力处位移相似(图 4e)。涂布 PVP-co-PAA 后, 剪切力峰值处位移大幅增加至 31 nm(图 4h)。然而, 界面聚合物网络的实际位移却出现明显滞后。

这说明聚合物 PVP-co-PAA 在界面相互作用的支撑下, 能够在剪切动力学过程中调整自身构型。构型的调整能够耗散外荷载做功, 使得界面出现失效缓冲。即使在较大剪切位移时, 界面聚合物网络仍能够与 C-S-H 保持充分的相互作用。当剪切位移增加至 55 nm, 此时 C-S-H/SiO₂、C-S-H/KH-570 界面已经完全分离、失效(图 4c 和图 4f)。然而此时, PVP-co-PAA 分子链与 C-S-H 基体仍存在有效链接, 维

持界面相互作用(图 4i)。随着位移增加, PVP-co-PAA 分子链继续调整构型, 缓冲界面失效。在剪切位移为 66 nm 时, 才最终分离(图 4j)。

综上, 未改性时, C-S-H/SiO₂ 界面结构趋于刚性, 不能够调整构型缓冲外荷载, 导致界面快速失效。改性后 C-S-H/PVP-co-PAA 界面呈现柔性, 能够最大限度通过构型调整延缓截面破坏, 增加界面剪切位移极限值。

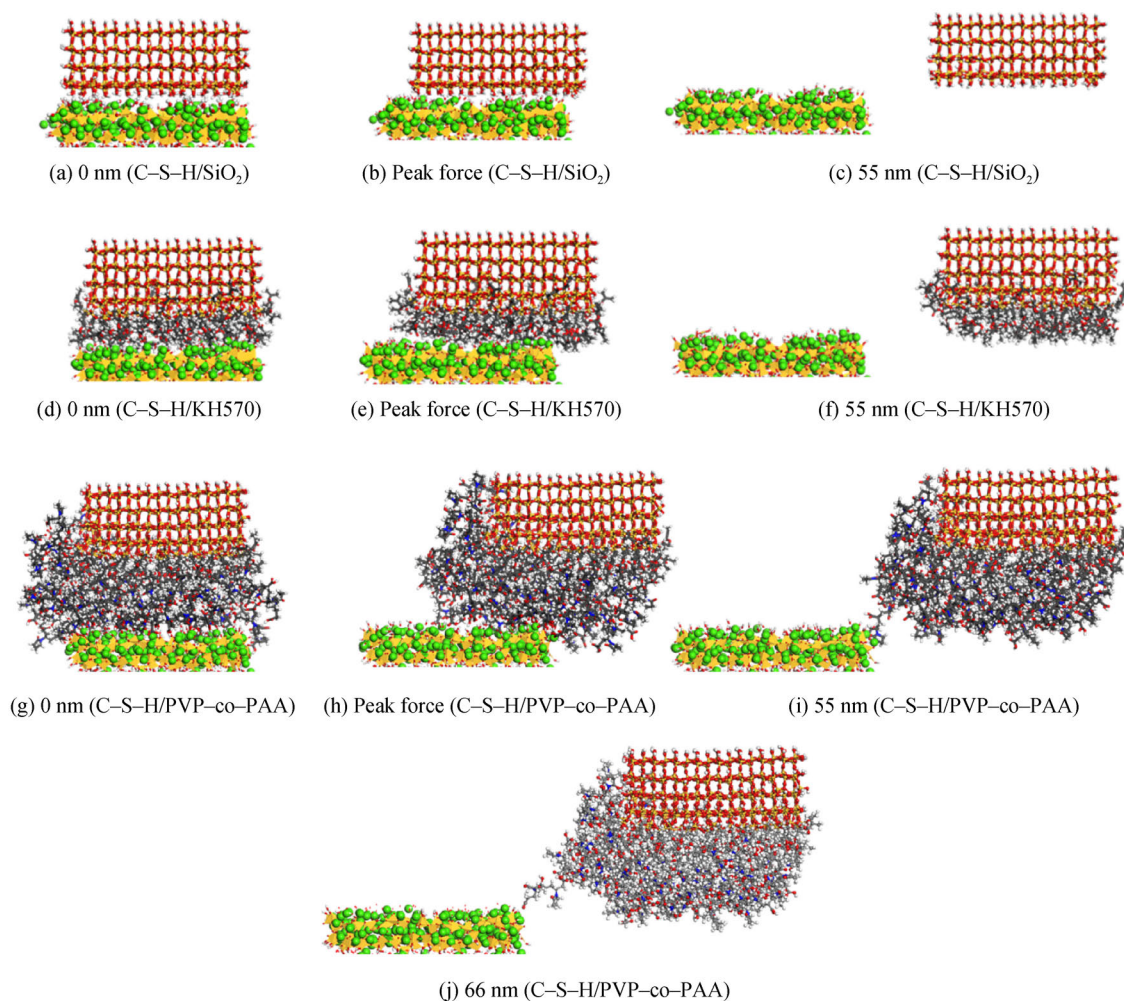


图 4 界面剪切动力学过程

Fig. 4 Interfacial shear dynamics

2.2 界面键合网络分析

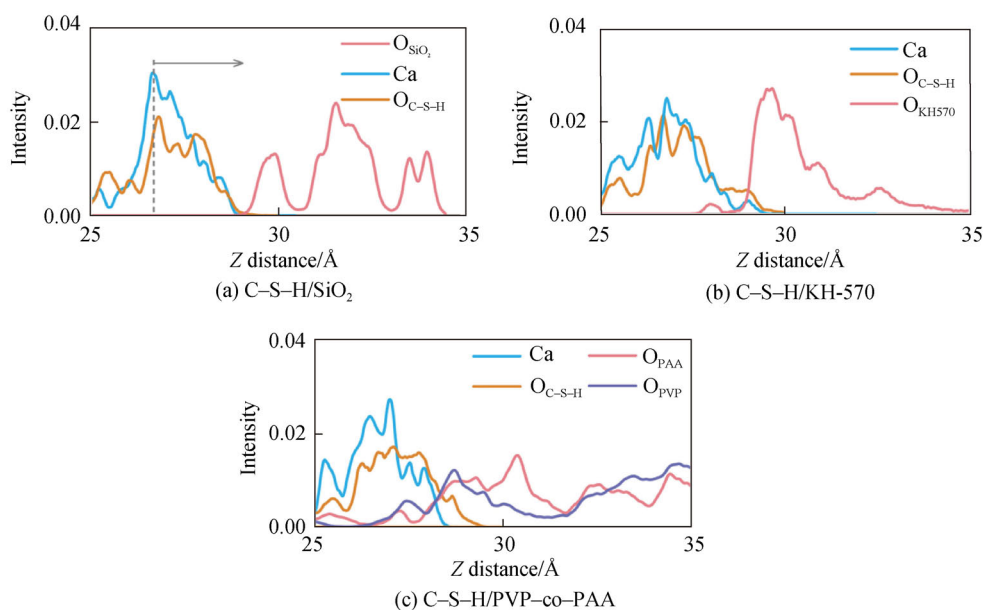
基于静态结构界面相互作用能以及动态失效过程, 分别从能量和聚合物构型变化的角度, 初步解释了改性前后界面剪切力学性能差异。本节通过界面密度分布、配位键数目以及键合动力学衰减深入探寻界面力学性能改变的根源。

界面原子密度分布直接表明了原子局部结构, 可以初步反应出原子的局部成键概况。图 5 统计了不同体系界面原子的密度分布, 其中: O_{C-S-H} 、 O_{SiO_2} 分别代表 C-S-H 基体中 O、二氧化硅表面氧; O_{PAA}

和 O_{PVP} 分别代表 PVP-co-PAA 分子内的 PAA 羧基氧和 PVP 羰基氧。未改性时, 界面 Ca 与 O_{SiO_2} 二者密度分布几乎不重叠(图 5a), 说明界面 Ca 与 O_{SiO_2} 键合的概率较低。但考虑到 Ca—O 键的平均键长为 2.45 Å 左右, 在此距离的配位壳内, 同时存在 Ca 和 SiO_2 的原子密度分布(图 5a), 因此二者以较低的成键概率键合。涂布 KH-570 后, Ca 和 O_{KH-570} 密度分布出现明显重叠现象(图 5b), 这说明改性后 C-S-H 与 SiO_2 界面处成键概率明显上升。成键概率上升归因于: 1) 涂布 KH-570 后,

界面结构柔性增强, 接触紧密; 2) 涂布前后官能

团属性差异。



Note: Grey arrows and dashed lines indicate Ca ions that interact with O_{SiO_2} within a 2.45 Å coordination cutoff; O_{SiO_2} , O_{C-S-H} , O_{KH-570} , O_{PVP} , O_{PAA} and Ca represent the oxygen of SiO_2 , O_{KH-570} , PVP, PAA and surface calcium of C-S-H.

图 5 界面原子密度分布

Fig. 5 Density distribution of atoms

在 KH-570 基础上进一步涂布 PVP-co-PAA 后, 无论是 O_{PAA} 还是 O_{PVP} , 与 Ca 密度分布均有重叠(图 5c)。并且重叠程度明显超越 KH-570。这说明 PVP-co-PAA 分子内 O_{PAA} 、 O_{PVP} 均能够与 C-S-H 表面 Ca 以更高概率形成键合, 提供界面相互作用。

密度分布初步解析了 C-S-H 与改性前后 SiO_2 界面处键合概率差异。密度分布虽然能提供相当直观的定性认识, 但是缺少定量评价。因此需要计算界面键合平均配位数, 量化评价界面相互作用。

图 6 统计了改性前后界面处 Ca—O 配位键数目。未改性前, Ca— O_{SiO_2} 平均配位数为 0.14, 键合网络较为稀疏(图 6a)。同时 Ca 也能够与 O_{C-S-H} 形成配位键, 平均配位数为 5.75(图 6b)。因此在未改

性时, 界面处形成 O_{SiO_2} —Ca— O_{C-S-H} 配位键键链, 提供界面相互作用。在动力学轨迹中也捕捉到 O_{SiO_2} —Ca— O_{C-S-H} 配位键(图 7a)。改性后, 界面键合网络发生重组。涂布 KH-570 后, Ca— O_{KH-570} 平均配位数明显上升为 0.376, 这与密度分布的分析结果互相吻合。相似的, Ca 与 O_{C-S-H} 形成配位键, 平均配位数为 5.05。涂布 KH-570 后, 界面键和网络演化为 O_{KH-570} —Ca— O_{C-S-H} , 提供界面相互作用(图 7b)。

进一步涂布 PVP-co-PAA 后, 界面 Ca 与 PVP-co-PAA 分子中 2 种单体的官能团均形成配位。Ca— O_{PAA} 以及 Ca— O_{PVP} 平均配位数分别为 0.39 以及 0.19, 总和配位数为 0.58。这说明 PVP-co-PAA 键合 Ca 的能力最强, 远超出未改性 SiO_2 。并且 PVP

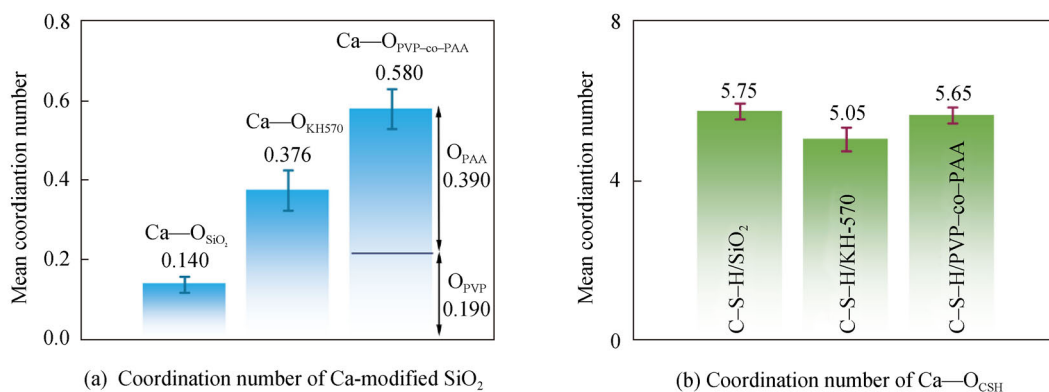


图 6 界面配位键平均数目

Fig. 6 Mean coordination number of interfacial bonding

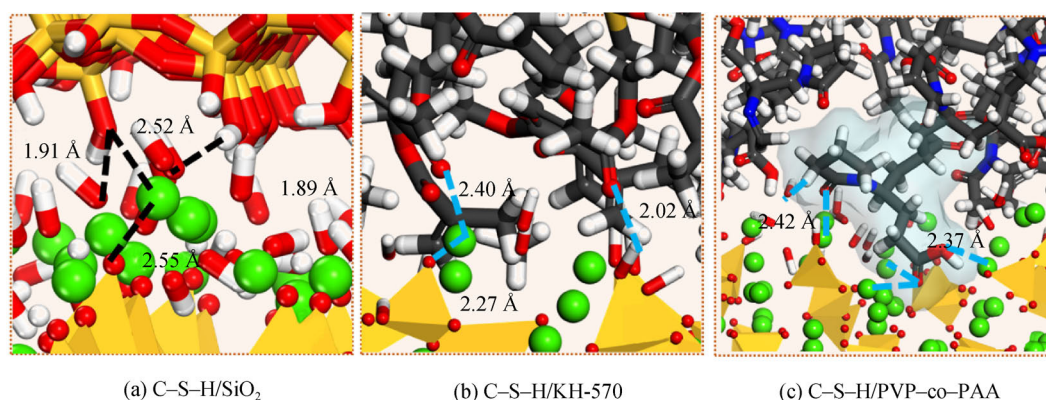


图 7 界面键合网络

Fig. 7 Snapshots of interfacial bonding

与 PAA 对于界面键合的贡献存在差异, 以 O_{PAA} 为主。相似的, $Ca-O_{C-S-H}$ 配位键平均配位数为 5.65。此时, 界面键合相互作用的提供者即为 $O_{PVP-co-PAA}-Ca-O_{C-S-H}$ (图 7c)。

对比改性前后的界面键合网络, Ca 均作为桥梁连接 C-S-H 与改性前后 SiO_2 。界面剪切性能主要取决于 $O_{SiO_2}/O_{KH-570}/O_{PVP-co-PAA}-Ca-O_{C-S-H}$ 键链相互作用。该 $Ca-O$ 界面键合机制广泛存在于 C-S-H/增强材料界面处。Hou 等^[18]借助 MD 模拟解析了 C-S-H/环氧树脂界面粘结机理, 键合网络分析发现环氧树脂的极性氧、Ca、硅链三者形成界面键链提供粘结相互作用。Zhao 等^[19]以酸化的碳纳米管增韧水泥力学性能。MD 模拟表明 Ca 桥接碳纳米管极性基团和 C-S-H 硅链骨架, 形成界面配位键链提供界面相互作用。

进一步对比 Ca 两侧键链平均配位数发现, $Ca-O_{C-S-H}$ 均远高于另一侧。因此, 界面在承受剪切荷载时, $O_{SiO_2}/O_{KH-570}/O_{PVP-co-PAA}-Ca$ 一侧键链均先达到承载极限值, 先行断裂。这说明无论改性前后, 界面剪切力学性能均取决于 $O_{SiO_2}/O_{KH-570}/O_{PVP-co-PAA}-Ca$ 。因此, 界面配位键顺序直接从根源上解释了界面剪切性能的提升原因。

界面氢键相互作用虽然不及 $Ca-O$ 配位键强度高, 但仍然不可忽略其对界面相互作用的贡献。表 2 统计了改性前后各体系的界面氢键配位数。在本研究中, 氢键供体是指提供氢原子的基团(如 $X-H$), 而氢键受体是指提供孤对电子的电负性原子(如 O、N、F)。未改性时, C-S-H 作为受体的氢键数目略低于供体的数目, 总和为 0.45。这说明 C-S-H 与 SiO_2 相互作用时, 更倾向于提供羟基氢。供体与受体的差异归因于, $Ca-O_{C-S-H}$ 配位键占据位点效应。涂布 KH-570 后, C-S-H 只作为供体提

供羟基氢, 形成界面氢键。氢键数目微弱提高至 0.5。这也说明 KH-570 改性效果中配位键链 $O_{KH-570}-Ca-O_{C-S-H}$ 占主要贡献。进一步涂布 PVP-co-PAA, 平均氢键数目显著提升至 1.15。涂布 PVP-co-PAA 后, 氢键在界面力学性能提升效果中贡献上升。PVP-co-PAA 能够同时与 C-S-H 形成受体与供体氢键, 且区别于前述体系, C-S-H 作为受体的氢键数目超过供体。这是由于界面 $Ca-O$ 配位键网络更加密集, O_{PAA} 与 O_{PVP} 成键位点被 Ca 占据。在位点竞争作用下, PVP-co-PAA 受体比例减少, 因此 PAA 基团的羧基氢与 C-S-H 的硅链形成氢键。

表 2 各体系界面平均氢键数目
Table 2 Mean H-bond number of different systems

Samples	C-S-H as a receptor	C-S-H as a donor	Total
C-S-H/SiO ₂	0.20±0.02	0.25±0.03	0.45
C-S-H/KH-570		0.50±0.04	0.50
C-S-H/PVP-co-PAA	0.87±0.10	0.28±0.06	1.15

通过配位键以及氢键的量化比较, 已经找到了界面改性前后, 化学键网络重组的变化根源, 详细说明了改性前后界面相互作用的贡献来源与差异。但无论是密度分布还是配位数分析, 均基于静态结构统计信息, 尚不能够表征配位键动力学稳定行为。因此, 基于时间自相关函数(TCF)评价配位键(图 8), TCF 依照式(3)计算。

$$C(t) = \frac{\overline{\delta b(t)\delta b(0)}}{\overline{\delta b(0)^2}} \quad (3)$$

式中: b 为二值函数, $b(t)$ 和 $b(0)$ 表示时刻 t 和初始时刻瞬时取值, 所有上横线表示平均运算, 在实际计算中通常表示对不同时间原点的平均。 $\delta b(t) = b(t) - \bar{b}$ 表示在时刻 t 相对其平均值的涨落, $\delta b(0) = b(0) - \bar{b}$ 表示初始时刻的涨落, $\bar{b}$ 为二值函数

的平均值。

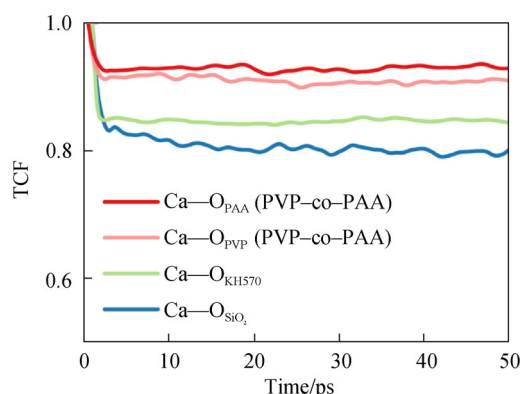


图 8 Ca—O 界面键合时间自相关函数(TCF)

Fig. 8 Time autocorrelation function (TCF) curves of interfacial Ca—O

前述配位键分析表明, 界面力学性能取决于 $\text{OSiO}_2/\text{OKH-570}/\text{OPVP-co-PAA}-\text{Ca}$ 一侧键链, 因此仅以 TCF 评价该侧键链稳定性。未改性时, 界面 $\text{Ca}-\text{OSiO}_2$ 配位键 TCF 曲线衰减最为迅速, 50 ps 内稳定值约为 0.8。涂布 KH-570 后, $\text{Ca}-\text{OKH-570}$ 键 TCF 曲线的衰减减缓, 界面键合网络的稳定性上升。涂布 PVP-co-PAA 后, 无论是 $\text{Ca}-\text{OPAA}$ 还是 $\text{Ca}-\text{OPVP}$ 其衰减速度均进一步减缓, 均比 $\text{OSiO}_2/\text{OKH-570}-\text{Ca}$ 更加稳定。界面 $\text{Ca}-\text{OPAA}/\text{OPVP}$ 键合在界面剪切动力学过程中, 与配位壳内原子的键交换频率更低, 化学键不易断裂。动力学稳定性更高的化学键抵抗界面剪切失效能力更强。此外, $\text{Ca}-\text{OPAA}$ TCF 曲线衰减速度比 $\text{Ca}-\text{OPVP}$ 更缓慢。这说明在 $\text{C-S-H}/\text{PVP-co-PAA}$ 界面网络中, $\text{Ca}-\text{OPAA}$ 不仅配位数更多, 且动力学稳定性更强, 为界面相互作用主要提供者。

3 结论

本研究基于 MD 模拟首先评价了 KH-570、PVP-co-PAA 改性玻璃纤维/C-S-H 界面剪切力学性能以及相互作用能量衰减情况。基于静态相互作用能量、动力学失效过程给出初步解释。通过解析界面键合网络种类、贡献差异、动力学行为透彻揭示界面改性分子机理。主要结论如下:

1) MD 剪切模拟显示改性前后, 界面力学性能排序: $\text{C-S-H}/\text{SiO}_2 < \text{C-S-H}/\text{KH-570} < \text{C-S-H}/\text{PVP-co-PAA}$, 与试验结果完全吻合, 其中 PVP-co-PAA 界面力学性能提升最优(302.7%)。

2) 静态结构界面相互作用能量规律与力学规律相协调, 初步解释了界面力学性能差异。动力学

失效过程捕捉到, PVP-co-PAA 区别于刚性 SiO_2 , 柔性分子网络能够不断触发构型变化, 呈现滑移延迟现象, 最终提升界面剪切位移极限。

3) 密度分析、界面配位键网络定性与定量分析发现, 改性前后界面键合网络由 $\text{OSiO}_2-\text{Ca}-\text{OC-S-H}$ 重组为 $\text{OKH-570}/\text{OPVP-co-PAA}-\text{Ca}-\text{OC-S-H}$ 。并且界面失效取决于 $\text{OSiO}_2/\text{OKH-570}/\text{OPVP-co-PAA}-\text{Ca}$ 一侧键链。该键链配位数满足: $\text{OSiO}_2-\text{Ca} < \text{OKH-570}-\text{Ca} < \text{OPVP-co-PAA}-\text{Ca}$ 。

4) TCF 对键合动力学稳定性评价发现, 改性后, 键合动力学稳定性上升。配位数和 TCF 结果综合解释改性提升机理。KH-570 虽然能够提升键合, 但收效甚微。PVP-co-PAA 同时大幅提升界面键合网络与动力学稳定性。并且在 PVP-co-PAA 分子内, $\text{Ca}-\text{OPAA}$ 配位键比 $\text{Ca}-\text{OPVP}$ 更稳定, 为界面相互作用主要贡献者。

参考文献:

- [1] SHAH I H, MILLER S A, JIANG D Q, et al. Cement substitution with secondary materials can reduce annual global CO_2 emissions by up to 1.3 gigatons[J]. Nat Commun, 2022, 13: 5758.
- [2] 李黎, 委玉杰, 李宗利, 等. 基于纤维增强指数的碱激发砂浆物理力学性能[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(8): 2212–2220.
LI Li, WEI Yujie, LI Zongli, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(8): 2212–2220.
- [3] 张高展, 吴明明, 杨军, 等. 低收缩防辐射超高性能混凝土的制备及其性能形成机理[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(11): 2405–2415.
ZHANG Gaozhan, WU Mingming, YANG Jun, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(11): 2405–2415.
- [4] DEVI C, VIJAYAN D S, NAGALINGAM R, et al. A review of the implementations of glass fiber in concrete technology[J]. Mater Today Proc, 2022, 62: 2010–2015.
- [5] 辛明廉. 纳米修饰玻璃纤维的制备及其对水泥材料性能的影响[D]. 济南: 济南大学, 2017.
XIN Minglian. The preparation of glass fiber modified with nano materials and its effects on the properties of cement based materials[D]. Jinan: University of Jinan, 2017.
- [6] 李根群. 改性玄武岩纤维分散性及其对混凝土力学性能的影响研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2022.
LI Genqun. Study on the dispersibility of modified basalt fiber and its influence on the mechanical properties of concrete[D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2022.
- [7] XIN M, ZHANG L, GE S, et al. Effects of glass fiber modified with calcium silicate hydrate (C-S-H(I)) reinforced cement[J]. IOP Conf Ser: Mater Sci Eng, 2017, 182: 012040.
- [8] TREJBAL J, PROŠEK Z, FLADR J, et al. Utilization of surface-modified polymer and glass micro-fibers as reinforcement in cement composites[J]. Key Eng Mater, 2018, 760: 225–230.
- [9] LI Z X, WANG X, YAN W L, et al. Physical and mechanical properties of gypsum-based composites reinforced with basalt, glass, and PVA fibers[J]. J Build Eng, 2023, 64: 105640.
- [10] PICKER A, NICOLEAU L, BURGHARD Z, et al. Mesocrystalline calcium silicate hydrate: A bioinspired route toward elastic concrete materials[J]. Sci Adv, 2017, 3(11): e1701216.

- [11] QIAO G, ZHAO Y Y, WANG P, et al. Unraveling the modulation art of ordered nanomesh-like hydration product on fiber-cement interfaces: Insights from fishing net inspiration[J]. *Compos Part B Eng*, 2025, 291: 112049.
- [12] HOU D S, YU J, WANG P. Molecular dynamics modeling of the structure, dynamics, energetics and mechanical properties of cement-polymer nanocomposite[J]. *Compos Part B Eng*, 2019, 162: 433–444.
- [13] WANG P, QIAO G, ZHANG Y, et al. Molecular dynamics simulation study on interfacial shear strength between calcium-silicate-hydrate and polymer fibers[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 257: 119557.
- [14] SONG Y, LAN Z B, DENG J G, et al. Enhanced interfacial properties of carbon nanomaterial-coated glass fiber-reinforced epoxy composite: A molecular dynamics study[J]. *Front Mater*, 2022, 8: 828001.
- [15] HOU D S, ZHANG J R, LI Z J, et al. Uniaxial tension study of calcium silicate hydrate (C–S–H): Structure, dynamics and mechanical properties[J]. *Mater Struct*, 2015, 48(11): 3811–3824.
- [16] YANG G, CHEN X, XU J. Molecular dynamics simulation of interfacial mechanical properties of crumb rubber concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 438: 137336.
- [17] THOMPSON A P, AKTULGA H M, BERGER R, et al. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales[J]. *Comput Phys Commun*, 2022, 271: 108171.
- [18] HOU D S, YANG Q R, WANG P, et al. Unraveling disadhesion mechanism of epoxy/CSH interface under aggressive conditions[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 146: 106489.
- [19] ZHAO Y Y, ZHANG J R, QIAO G, et al. Enhancement of cement paste with carboxylated carbon nanotubes and poly(vinyl alcohol)[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2022, 5(5): 6877–6889.

作者贡献声明：

乔 岗：提出研究方向、设计论文框架、撰写论文、绘制图表、参与数据分析与论文撰写

王慕涵：参与数据分析、论文修改

张 悦：参与数据分析、协助图表整理

王 攀：参与数据分析

侯东帅：提出研究方向

Molecular Dynamics Study on Interfacial Bonding Mechanism of Polyvinyl Pyrrolidone-co-Polyacrylic Acid Modified Glass Fibers and Calcium Silicate Hydrate

QIAO Gang, WANG Pan, ZHANG Yue, WANG Muhan, HOU Dongshuai

(Department of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, Shandong, China)

Extended Abstract

Introduction Glass fiber reinforced cement is utilized in construction field. Interfacial modification with coupling agents and functional polymers represents a critical strategy to enhance interfacial bonding. However, molecular mechanisms remain insufficient. In this study, molecular dynamics were used to evaluate interfacial responses of C–S–H/glass fiber modified with KH-570 and poly(vinylpyrrolidone-co-acrylic acid) (PVP-co-PAA). The results demonstrated that KH-570 induced marginal increase, while PVP-co-PAA led to remarkable enhancement. The analyses of coordination number, bond lifetime decay decoded interfacial bonding networks before and after modification. This study could reveal the distinct failure pathways and molecular mechanisms of interfacial bonding.

Methods All the MD simulations were performed based on a package named LAMMPS. Firstly, all the systems were relaxed under NVT ensemble last for 5 ns, with timestep 1 fs and 300 K. Temperature control was achieved by Nose-Hoover thermostat and damping parameter 0.1 ps. The bottom Ca layers of C–S–H were fixed throughout the simulation to prevent model rotation. An additional 2 ns relaxation was conducted and trajectories were recorded every 1 ps. During the shear simulations, spring forces were applied on atoms located at the top of SiO₂ slab.

Results and discussion The molecular dynamics (MD) simulations are employed to evaluate shear mechanical properties of C–S–H/SiO₂, C–S–H/KH-570 and C–S–H/PVP-co-PAA interfaces. The molecular mechanisms of interfacial modification are thoroughly revealed *via* analyzing the types and dynamic behaviors of interfacial bonding networks. During dynamic failure, PVP-co-PAA exhibits a distinct behavior compared with rigid SiO₂. Flexible polymer networks undergo conformational changes, leading to an increased shear displacement. The density analyses of bonding networks indicates that interfacial bonding networks can reorganize from O_{SiO₂}—Ca—O_{C–S–H} into O_{KH-570/PVP-co-PAA}—Ca—O_{C–S–H}. Moreover, interfacial failure is decided by ionic bonding of O_{SiO₂}/O_{KH-570/PVP-co-PAA}—Ca. The coordination number follows an increasing order of O_{SiO₂} < O_{KH-570} < O_{PVP-co-PAA}, explaining the differences of interfacial mechanical strength.

Conclusions The MD simulation revealed that PVP-co-PAA modification showed the most enhancement, with an improvement of 302.7%. The coordination number followed an increasing order of O_{SiO₂} < O_{KH-570} < O_{PVP-co-PAA}. The time correlation function (TCF) also revealed that interfacial stability was enhanced after modification. Based on the coordination number and the TCF results, the differences of interfacial mechanical strength were explained. These findings could provide fundamental insights to guide the functional design of fiber-cement interfaces.

Keywords glass fiber surface modification; all-atom molecular dynamics; interfacial shear failure; interfacial bonding network