

橡胶拉伸行为的分子动力学模拟

何燕, 蒋英男, 唐元政*, 陈浩, 马连湘, 李康

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要: 采用分子动力学方法, 在相同的全原子模型、聚合度及温度和压力条件下, 对天然橡胶(NR)、杜仲橡胶[反式-1,4-异戊二烯橡胶(TPI)]和顺丁橡胶(BR)分子模型的拉伸行为进行模拟, 研究拉伸过程中分子模型的应力-应变、能量、均方位移和均方回转半径的变化。结果表明: NR分子模型与TPI分子模型的拉伸性能基本一致, BR分子模型的应力响应较前两者更大; 橡胶的拉伸性能与其分子中原子的流动性关联性很大。

关键词: 橡胶; 拉伸行为; 分子动力学; 分子模拟; 均方位移; 均方回转半径

中图分类号: TQ332.1/.2; TQ333.2; TQ330.1⁺7

文章编号: 1000-890X(2019)06-0409-04

文献标志码: A

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.06.0409

由于出色的弹性橡胶在三大高分子材料中具有无可取代的地位, 在各领域中广泛应用。拉伸结晶是天然橡胶(NR)的独特性能, 这种性质被许多合成橡胶效仿, 对合成橡胶性能的改善起到了至关重要的作用。

橡胶的分子结构十分复杂, 其物理几何特征不是线性的, 且对温度、应变率和载荷等作用十分敏感, 因此很难准确表述其物理性能。

目前对橡胶分子结构的设计和表征在很大程度上仍然依靠经验, 理论研究还不够深刻。大部分高分子材料的宏观性能是由其分子性质决定的^[1-3], 采用传统的试验方法无法对其分子结构和性能进行研究。近年来已应用分子模拟的方法对橡胶等高分子材料性能进行研究, 并取得了很大进展^[1]。本研究利用分子动力学方法模拟和分析微观尺度橡胶的拉伸过程, 从而探讨影响橡胶物理性能的因素, 为橡胶功能化研究提供理论指导。

1 橡胶分子模型建立

NR的主要成分是顺式-1,4-聚异戊二烯, 是一种碳氢化合物, 其化学结构由异戊二烯以连续链的形式构建而成^[2]。NR分子链中异戊二烯单元

的连续性是完全规则的, 各结构单元中第4个碳原子都带有侧甲基($-\text{CH}_3$); 双键对NR化学性质的影响非常显著, 决定了NR硫化反应活性, 也是NR分子易发生氧化或其他降解反应的原因。

杜仲橡胶[反式-1,4-异戊二烯橡胶(TPI)]是NR的同分异构体, 是反式聚异戊二烯的天然聚合物, 其分子结构不同于NR之处在于结构单元中单个C—C单键相对于C=C双键的排列。在NR分子结构单元中, C—C单键位于C=C双键的同一侧, 形成顺式构型, 而在TPI分子结构单元中C—C单键位于C=C双键的相对侧, 形成反式组态。TPI是一种淡黄色聚合物, 分子链规整度高, 耐臭氧, 对酸、碱以及酮类介质都很稳定, 耐屈挠性能好, 加工性能和绝缘性能都很优异。

顺丁橡胶(BR)是顺式-1,4-聚丁二烯, 是丁二烯在催化作用下发生溶液聚合反应而获得的有规立构高分子材料。其分子链结构与NR分子链结构相似, 区别在于NR分子链各结构单元中第4个碳原子比BR分子链多了一个侧甲基。BR为无色或浅色, 具有弹性好、耐磨性能和耐低温性能优异、耐屈挠性能良好的优点, 但是拉伸强度和撕裂强度较低, 抗湿滑性能也较差。

本研究通过对比这3种分子结构类似的橡胶分子模型拉伸行为, 分析分子链结构对拉伸性能的影响, 所采用的模型统一为全原子模型(即以单个原子作为基本单元), 模拟过程所使用的分子

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51676103, 51576102)

作者简介: 何燕(1973—), 女, 山东青州人, 青岛科技大学教授, 博士, 主要从事强化传热与传质方面的研究。

*通信联系人(tangyuanzheng@163.com)

力场选用一致性价力场(Consistent Valence Force Field, CVFF),其计算结构和结合能准确,亦可提供合理的构型能和振动频率^[4-6]。

NR分子模型选择100%顺式-1,4-聚异戊二烯分子作为基体构建,BR分子模型选用100%顺式-1,4-聚丁二烯分子作为基体构建,TPI分子模型选择100%反式-1,4-聚异戊二烯分子作为基体构建^[7]。三者的聚合度统一选择为100。为了使对比结果更加直观,建立的3种橡胶分子模型均包含18条分子链,边界条件选择周期性边界条件,所选CVFF的参数基本一致,只是TPI与NR分子因侧甲基排列差异而有几个不同的二面角。

根据NR,BR和TPI在常温下的密度(分别为0.92,0.91和0.91 $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$),利用Construction工具先建立分子结构模型,模型尺寸(单位为 $\text{\AA}$)分别为 $60 \times 60 \times 60$, $61 \times 61 \times 61$ 和 $56 \times 56 \times 56$,模型包含的原子数量分别为23 436,23 436和18 036,因为1,4-聚丁二烯分子每个结构单元比1,4-聚异戊二烯分子少一个侧甲基,所以构建的BR分子模型的原子数比其他两种少;然后进行退火和能量最小化处理,以获得拉伸模拟过程所需要的稳定构型。

将分子模拟中获得的稳定结构导入LAMMPS软件中进行拉伸过程模拟。在LAMMPS软件中,首先在温度为298 K、压力为零的条件下利用恒温恒压(NPT)系统对体系进行平衡,使其结构达到稳定。然后分别对建立的3种橡胶分子模型在相同拉伸速度条件下进行单向拉伸,拉伸应变统一为 10^4 fs^{-1} ,时间步长为1.0 fs^[8],模拟时间为17 ps,每10步获取一次体系的性质信息。

2 拉伸过程模拟分析

2.1 应力-应变

3种橡胶分子模型拉伸过程中的应力-应变曲线如图1所示。

从图1可以看出:NR分子模型与TPI分子模型的应力-应变曲线基本一致,也就是说这两种分子结构单元中C—C单键相对于C=C双键的排列方式对其力学性能的影响不大;BR分子模型在拉伸过程中的应力响应远大于前两者,拉伸性能

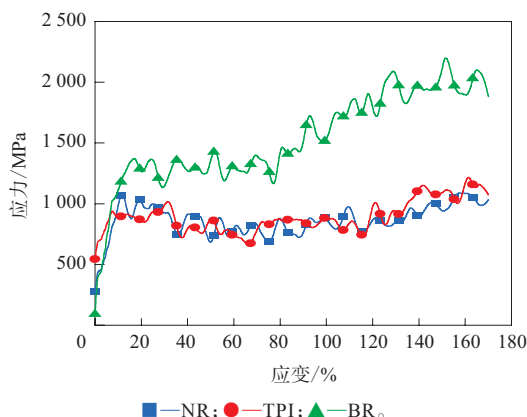


图1 3种橡胶分子模型的应力-应变曲线

最好。

2.2 能量变化

3种橡胶分子模型拉伸过程中的能量变化如图2所示。

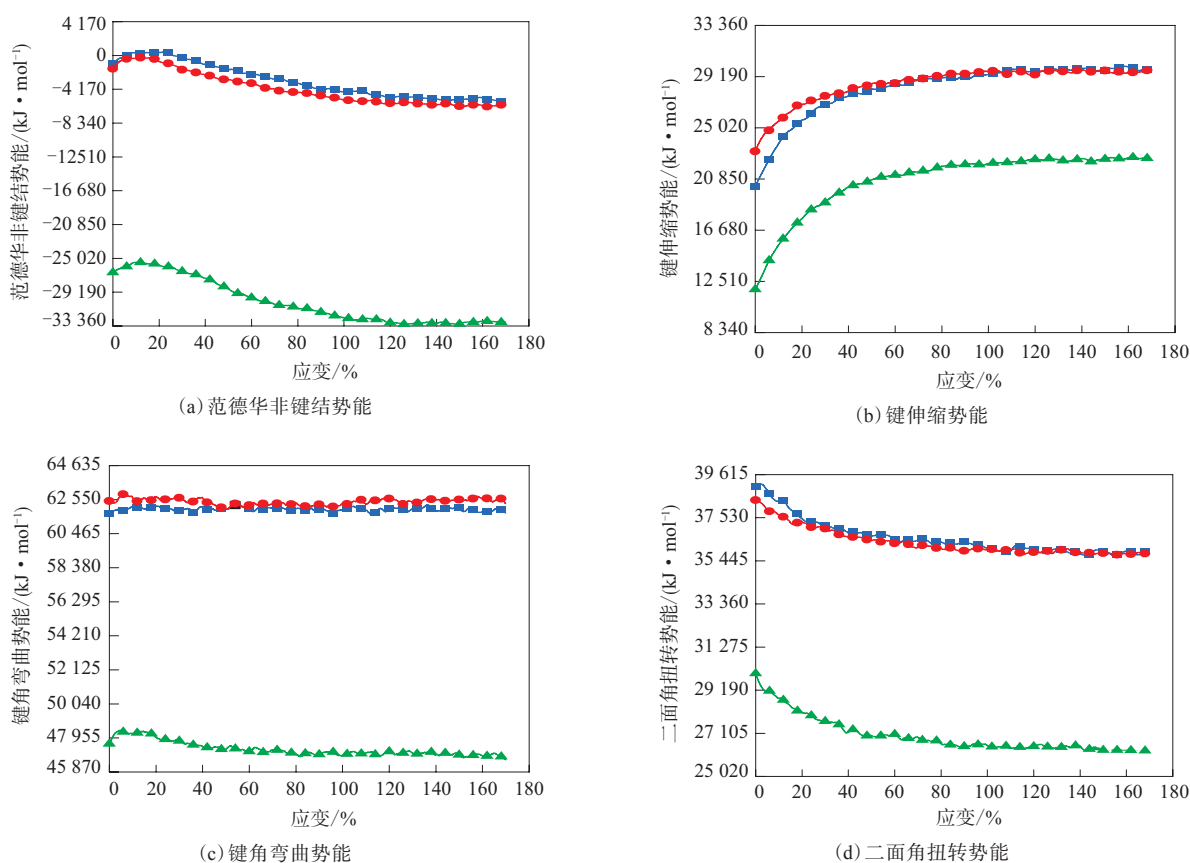
从图2可以看出:NR与TPI分子模型各项能量在拉伸过程中基本相同;BR分子模型的能量变化趋势与NR和TPI分子模型一致,但是因为BR分子链比NR及TPI分子链少了一定数量的侧甲基,其伸缩能、键角弯曲势能及二面角势能比NR和TPI分子模型小;BR分子模型的范德华非键结势能在 $-25\ 202 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下,也就是说,在整个拉伸过程中,BR分子之间一直保持较强的相互吸引作用。由此可知,BR分子不带有侧基的光滑结构使其分子之间的相互作用力更大,聚集结构更稳定,从而表现出更出色的拉伸特性。

2.3 结构变化

分子模型在拉伸过程中的活动状况可以用均方位移和均方回转半径表征^[9]。前者用来表征体系中粒子的扩散活动性,表示在一段时间内系统中的粒子相对于初始时刻位移的统计平方。后者是衡量分子在空间伸展的程度,能表征分子的柔顺性。3种橡胶分子模型拉伸过程中的均方位移和均方回转半径变化曲线分别如图3和4所示。

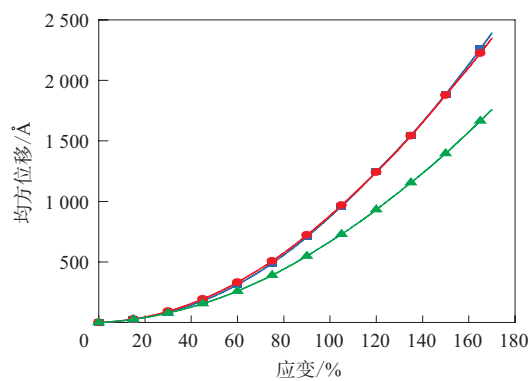
从图3可以看出:NR与TPI分子模型在拉伸过程中原子的流动性具有一致性;与前两者相比BR分子模型在拉伸过程中原子的流动性较弱。结合3种橡胶分子的应力-应变曲线可知,橡胶的拉伸性能与其分子中原子的流动性有很大的关联性。

从图4可以看出,拉伸过程中BR分子模型的均



注同图1。

图2 3种橡胶分子模型拉伸过程中的能量变化

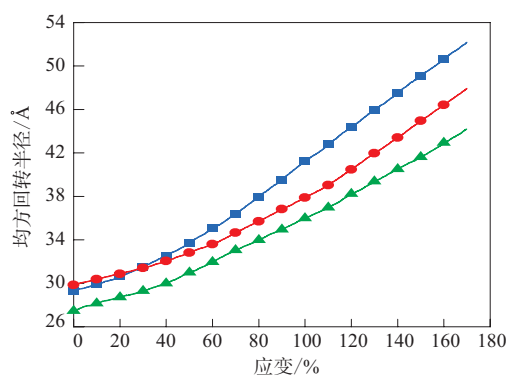


注同图1。

图3 3种橡胶分子模型拉伸过程中的均方位移变化
方回转半径变化最大,NR分子模型次之,TPI分子模型最小,即3种分子链柔顺性由好到劣的顺序为BR,NR,TPI。

3 结论

(1) 在NR,TPI和BR分子结构类似的基础上,



注同图1。

图4 3种橡胶分子模型拉伸过程中的均方回转半径变化
采用LAMMPS软件建立3种橡胶分子模型,对比发现,3种橡胶分子都属于无定形结构。

(2) 对3种橡胶分子模型进行相同条件下的拉伸行为模拟,NR(顺式-1,4-聚异戊二烯)分子与TPI(反式-1,4-聚异戊二烯)分子的应力-应变行为基本一致,而BR(顺式-1,4-聚丁二烯)分子模型

在拉伸过程中的应力响应远大于前两者。

(3) 通过对3种橡胶分子模型拉伸过程中的均方位移分析推出, 橡胶的拉伸性能与其分子中原子的流动性有很大的关联性。

(4) 通过对3种橡胶分子模型拉伸过程中的均方回转半径分析得知, 3种橡胶分子链柔顺性由好到劣的顺序为BR, NR, TPI。

参考文献:

- [1] 陈家照, 黄润翔, 王学仁, 等. 几种典型的橡胶材料本构模型及其适用性[J]. 材料导报, 2015(S1): 118-120.
- [2] 朱艳峰, 刘锋, 黄小清, 等. 橡胶材料的本构模型[J]. 橡胶工业, 2006, 53(2): 119-125.
- [3] 韩斌慧. 基于Mooney-Rivlin模型的橡胶材料常数实测及应用研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(5): 499-503.
- [4] Hooper J B, Bedrov D, Smith G D, et al. A Molecular Dynamics Simulation Study of the Pressure-Volume-Temperature Behavior of Polymers under High Pressure[J]. Journal of Chemical Physics, DOI: 10. 1063/1. 3077868.
- [5] Treloar L R G, Montgomery D J. The Physics of Rubber Elasticity[J]. Physics Today, 1959, 12(2): 32-34.
- [6] 刘宏伟. 高分子材料表面修饰的分子动力学模拟研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2007.
- [7] Xie F, Lu Z, Yang Z, et al. Mechanical Behaviors and Molecular Deformation Mechanisms of Polymers under High Speed Shock Compression: A Molecular Dynamics Simulation Study[J]. Polymer, 2016, 98(S1): 294-304.
- [8] 陈正隆, 徐为人, 汤立达. 分子模拟的理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 13-80.
- [9] Gooch J W. Encyclopedic Dictionary of Polymers[M]. New York: Springer, 2011: 50-62.

收稿日期: 2019-02-07

Molecular Dynamics Simulation on Tensile Behavior of Rubber

HE Yan, JIANG Yingnan, TANG Yuanzheng, CHEN Hao, MA Lianxiang, LI Kang

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: Under the same all-atomic model, degree of polymerization, temperature and pressure, the tensile behavior of the molecular model of natural rubber (NR), gutta percha[trans-1,4-polyisoprene (TPI)] and butadiene rubber (BR) was simulated by molecular dynamics method to investigate the change of the stress-strain relationship, energy, mean square displacement and mean square radius of gyration. The results showed that, the tensile properties of NR molecular model and TPI molecular model were basically the same, while the BR molecular model showed a greater stress response than the former two ones, and the tensile properties of rubber were highly correlated with the fluidity of the atoms in the molecules.

Key words: rubber; tensile behavior; molecular dynamics; molecular simulation; mean square displacement; mean square radius of gyration

一种工业设备电缆护套用氯磺化聚乙烯橡胶材料 由安徽吉安特种线缆制造有限公司申请的专利(公开号 CN 107245171A, 公开日期 2017-10-13)“一种工业设备电缆护套用氯磺化聚乙烯橡胶材料”, 涉及的氯磺化聚乙烯橡胶材料配方为: 氯丁橡胶 60~70, 氯磺化聚乙烯橡胶 40~50, 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 30~40, 纳米煅烧陶土 15~25, 硅藻土 20~30, 凹凸棒土复合物 50~60, 聚二甲基硅氧烷 2~4, 硬脂

酸钙 2~4, 硬脂酸钡 2~4, 聚乙二醇 4~6, 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 2~4, 己二酸二辛酯 0.4~1, 磷酸三苯酯 0.8~1.6, 复合抗氧剂 2.5~3.5, 交联剂 2~5。该氯磺化聚乙烯橡胶材料致密性好, 减震能力强, 耐老性能优异, 长期高温条件下热稳定性好, 内部缺陷和空洞少, 可有效缓解弯曲和冲击等外力作用, 从而衰减电缆护套共振。

(本刊编辑部 赵敏)