

特约来稿

不同粒径纳米二氧化硅对三元乙丙橡胶性能影响的分子动力学模拟

韩晓莹, 王泽鹏*, 李鑫炎

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要:运用Materials Studio 9.0软件构建三元乙丙橡胶(EPDM)模型和纳米二氧化硅(SiO_2)粒径分别为1.2, 1.5, 1.8和2.0 nm的纳米 SiO_2 /EPDM复合材料模型,分析纳米 SiO_2 对纳米 SiO_2 /EPDM复合材料在高压低温(100 MPa/230 K)条件下的微观结构及力学性能的影响。结果表明:与EPDM相比,填充不同粒径纳米 SiO_2 的复合材料的玻璃化温度(T_g)都有不同程度升高,其中纳米 SiO_2 粒径为1.2 nm的复合材料的 T_g 比EPDM高5 K;复合材料的微观结构发生改变,均方位移和自由体积分数都有所减小,减幅随纳米 SiO_2 粒径的减小而增大,内聚能密度均有所增大,增幅随纳米 SiO_2 粒径的减小而增大,但纳米 SiO_2 粒径对复合材料的全原子径向分布函数影响不大;复合材料的力学性能提高,提高幅度随纳米 SiO_2 粒径的增大而减小,纳米 SiO_2 粒径为1.2 nm时,复合材料的体积模量增大5.98%,剪切模量增大198.00%,弹性模量增大34.65%。

关键词:三元乙丙橡胶;纳米二氧化硅;粒径;分子动力学模拟

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ333.4

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2024)03-0163-08

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2024.03.0163



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

三元乙丙橡胶(EPDM)因具备耐老化、电绝缘和耐腐蚀等优良性能,已被广泛应用于电线电缆、汽车配件和密封材料等领域^[1],但随着应用环境越来越复杂,市场对EPDM复合材料的性能也有了更严苛的要求。

二氧化硅(SiO_2)俗称白炭黑,是一种无毒无味的非金属材料^[2],可作为EPDM的补强剂。谢庆等^[3]建立了纳米 SiO_2 /环氧树脂复合材料模型,发现纳米 SiO_2 的掺杂使环氧树脂复合材料的内聚能密度明显增大,自由体积分数有不同程度减小。E. Q. HE等^[4]建立了纳米 SiO_2 /橡胶复合材料模型,结果表明纳米 SiO_2 粒子的引入使复合材料的弹性模量增大约190%。X. S. LIU等^[5]研究了在分子尺度上添加纳米 SiO_2 以提高丁腈橡胶(NBR)复合材料的力学和摩擦学性能的作用机理,结果表明纳

米 SiO_2 与NBR分子链之间的氢键和界面相互作用减小了NBR复合材料的自由体积分数,使复合材料的剪切模量比纯NBR增大了25%。Y. J. WANG等^[6]通过分析EPDM复合材料的自由体积和扩散系数等参数,研究了温度、应变和应力对EPDM复合材料自由体积的影响,估测其防水性能。张鹏宇等^[7]将不同粒径的纳米 SiO_2 添加到天然橡胶(NR)中制备纳米 SiO_2 /NR复合材料,发现随着纳米 SiO_2 粒径的增大,复合材料的拉伸强度增大。

目前主要对常压常温条件下纳米 SiO_2 /EPDM复合材料的性能进行研究,对高压低温条件下的性能研究较少。本工作以EPDM为基体,以纳米 SiO_2 为补强剂,基于分子动力学方法建立纳米 SiO_2 /EPDM复合材料模型,分析在高压低温条件下纳米 SiO_2 粒径对纳米 SiO_2 /EPDM复合材料微观

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2019MEM050)

作者简介:韩晓莹(1997—),女,山东聊城人,青岛科技大学硕士研究生,主要从事橡胶材料分子动力学模拟研究。

***通信联系人**(wzp_ww1@126.com)

引用本文:韩晓莹,王泽鹏,李鑫炎.不同粒径纳米二氧化硅对三元乙丙橡胶性能影响的分子动力学模拟[J].橡胶工业,2024,71(3):163-170.

Citation: HAN Xiaoying, WANG Zepeng, LI Xinyan. Molecular dynamics simulation of effect of nano- SiO_2 with different particle sizes on properties of EPDM[J]. China Rubber Industry, 2024, 71(3): 163-170.

结构和性能的影响。

1 模型构建及优化

1.1 模型构建

采用Materials Studio 9.0软件构建EPDM分子的单体模型(见图1)和球形纳米SiO₂的结构模型(见图2)。其中,EPDM分子由物质的量质量分数分别为70%的乙烯、25%的丙烯和5%的亚乙基降冰片烯组成。王奥^[8]在研究中发现,当聚合物分子链的聚合度大于50时,模型的密度计算结果趋于稳定,因此构建的EPDM分子链的聚合度为60。

EPDM模型和纳米SiO₂/EPDM复合材料模型如图3所示。将EPDM模型记为1[#]模型,纳米SiO₂粒径为1.2、1.5、1.8和2.0 nm的纳米SiO₂/EPDM复合材料模型分别记为2[#]—5[#]模型。

1.2 模型优化

对纳米SiO₂/EPDM复合材料模型进行分子动力学处理,模型的初始密度为0.8 Mg·m⁻³,保持2[#]—5[#]模型中纳米SiO₂的质量分数一致^[9-11]。优化计算在COMPASS力场下进行,均采用Smart算法,能量收敛于4.19×10⁻⁴ kJ·mol⁻¹,力收敛于2.09×10⁻² kJ·(mol·Å)⁻¹。对优化后的此结构进行300~500 K的5个退火循环。在此基础上,进一步放松结构,温度设置为298 K,依次进行1×10⁻⁹ s的等温等体积(NVT)和等温等压(NPT)系综的动力学平衡,以此找到模型系统的能量最低构象。本工作分子动力学过程中均采用Anderson控温和Berendsen控压,时间步长选择1×10⁻¹⁵ s。

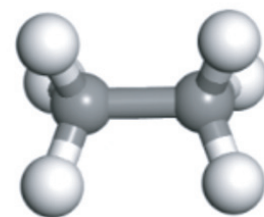
分子动力学模拟过程中纳米SiO₂/EPDM复合材料模型的密度-时间曲线如图4所示。

从图4可以看出,随着时间的延长,纳米SiO₂/EPDM复合材料模型的密度逐渐趋于稳定,这表明在分子动力学处理过程中找到了最低能量构象,模型最终达到平衡状态。

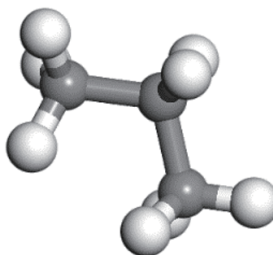
2 结果与讨论

2.1 玻璃化温度(T_g)

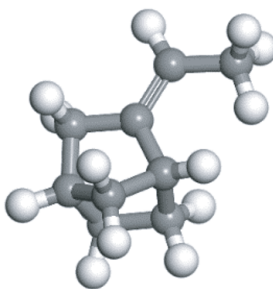
T_g 是聚合物的特征参数,当温度低于 T_g ,橡胶分子链被冻结;当温度高于 T_g ,橡胶分子链开始运动,并表现出高弹性。因此, T_g 越低,橡胶的耐低温



(a) 乙烯模型



(b) 丙烯模型



(c) 亚乙基降冰片烯

图1 EPDM分子单体模型

Fig. 1 Monomer models of EPDM molecule

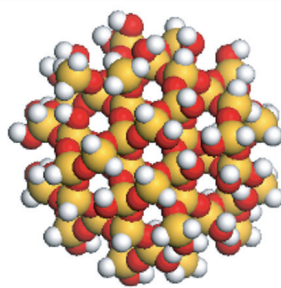


图2 纳米SiO₂的结构模型

Fig. 2 Structural model of nano-SiO₂

性能越好,在低温下也可以表现出良好的弹性,具有不易结晶的特性。

T_g 可以通过模型密度与温度的关系表征,常压条件下EPDM模型的密度-温度曲线如图5所示。

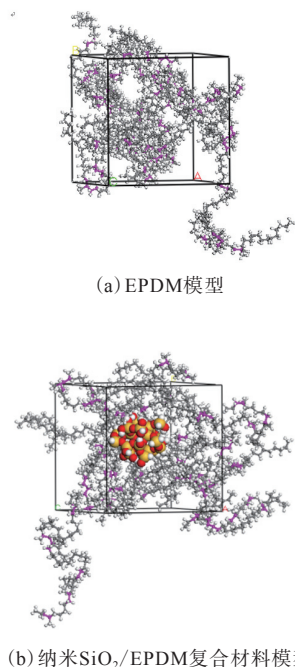


图3 EPDM模型和纳米SiO₂/EPDM复合材料模型
Fig. 3 EPDM model and nano-SiO₂/EPDM composite model

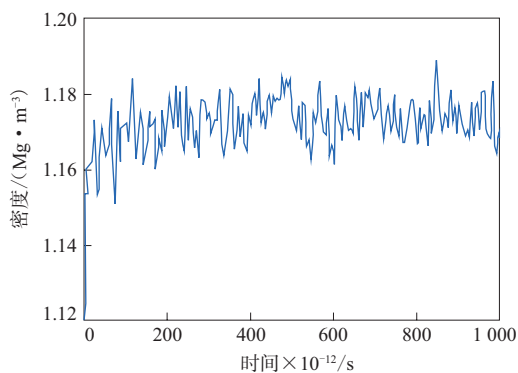


图4 纳米SiO₂/EPDM复合材料模型的密度-时间曲线
Fig. 4 Density-time curve of nano-SiO₂/EPDM composite model

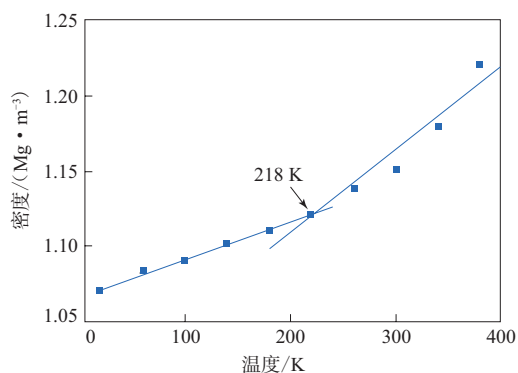


图5 EPDM模型的密度-温度曲线
Fig. 5 Density-temperature curve of EPDM model

从图5可以看出,常压条件下EPDM的 T_g 为218 K,与A. GUNGOR等^[12-15]测得的结果相近,说明EPDM模型的模拟结果与试验结果基本一致,表明EPDM模型与实际相符。

在100 MPa和230 K条件下,同样用密度-温度的线性拟合得到EPDM模型和纳米SiO₂/EPDM复合材料模型的 T_g 如图6所示。

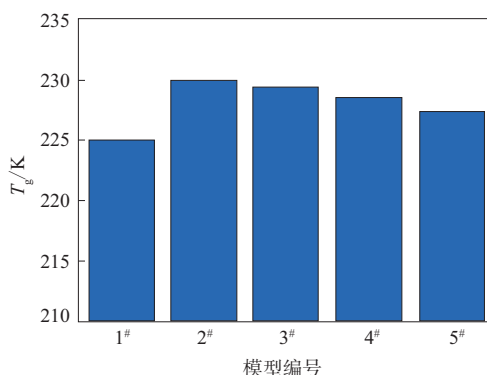


图6 EPDM模型和纳米SiO₂/EPDM复合材料模型的 T_g
Fig. 6 T_g of EPDM model and nano-SiO₂/EPDM composite models

从图6可以看出,与EPDM相比,填充不同粒径纳米SiO₂的纳米SiO₂/EPDM复合材料的 T_g 都有不同程度地升高。这是因为纳米SiO₂与EPDM发生反应,使EPDM分子链的运动能力减弱,从而使 T_g 升高,其中粒径为1.2 nm的纳米SiO₂对复合材料 T_g 的提升作用最为明显,其 T_g 比EPDM的 T_g 高5 K。随着纳米SiO₂粒径的增大,复合材料的 T_g 逐渐降低,但都高于EPDM。这是因为纳米SiO₂的比表面积随着粒径的增大而减小,这也减小了纳米SiO₂与EPDM的接触面积,降低了其结合强度,因而小粒径纳米SiO₂更容易与EPDM结合,复合材料的结构更稳定。

2.2 均方位移(MSD)

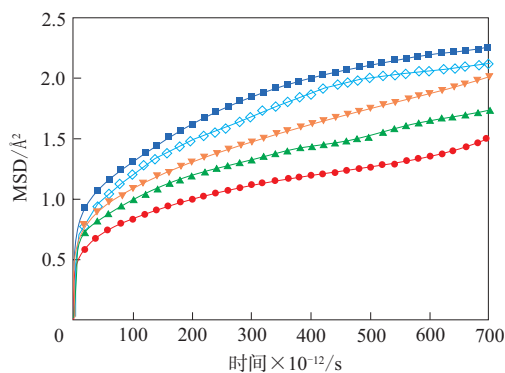
MSD表示粒子移动距离与移动时间的关系,它可以表征橡胶的热稳定性^[16-18]。MSD可以用式(1)计算:

$$MSD = \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (1)$$

式中, $r_i(t)$ 和 $r_i(0)$ 分别为 t 时刻和0时刻的坐标。

100 MPa和240 K条件下EPDM和纳米SiO₂/EPDM复合材料模型的MSD曲线如图7所示。

从图7可以看出,与EPDM相比,填充不同粒径



■—1#模型; ●—2#模型; ▲—3#模型; ▼—4#模型; ◇—5#模型。

图7 EPDM模型和纳米SiO₂/EPDM复合材料模型的MSD曲线

Fig. 7 MSD curves of EPDM model and nano-SiO₂/EPDM composite models

纳米SiO₂的纳米SiO₂/EPDM复合材料的运动能力均减弱,且纳米SiO₂的粒径越小,复合材料的运动能力越弱。这说明填充纳米SiO₂可以使EPDM分子链的运动能力受到限制,有利于提高复合材料的稳定性。

2.3 自由体积分数(FFV)

自由体积是影响聚合物材料的重要参数之一,可以反映聚合物分子链的运动情况,自由体积存在,小分子才有运动的空间。FFV为自由体积占总体积的比例,FFV可以由式(2)计算:

$$\text{FFV} = \frac{V_F}{V_F + V_O} = \frac{V_F}{V_T} \quad (2)$$

式中, V_F 为自由体积, V_O 为占用体积, V_T 为总体积。

100 MPa和230 K条件下EPDM模型和纳米SiO₂/EPDM复合材料模型的FFV如图8所示。

由图8可以看出,与EPDM相比,填充不同粒径纳米SiO₂的纳米SiO₂/EPDM复合材料的FFV均减小,且纳米SiO₂的粒径减小,复合材料的FFV呈减小趋势。其中,纳米SiO₂的粒径为1.2 nm时,复合材料的FFV最小,为11.85%,比EPDM的FFV减小1.09%。这是因为在EPDM中填充纳米SiO₂会占据一定的空间,致使EPDM分子链的运动空间变小,从而减小FFV,而小粒径纳米SiO₂的比表面积更大,与EPDM分子间的相互作用更强,会更大程度上限制EPDM分子链的运动。

2.4 内聚能密度(CED)

CED可以衡量EPDM分子链与纳米SiO₂之间

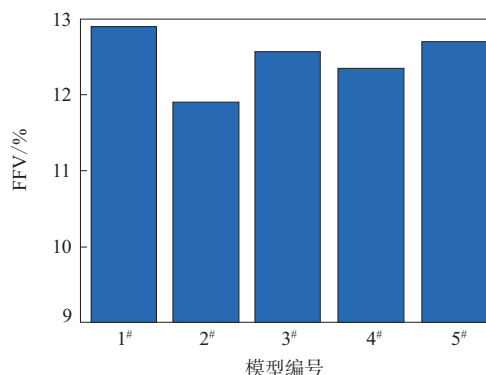


图8 EPDM模型和纳米SiO₂/EPDM复合材料模型的FFV

Fig. 8 FFV of EPDM model and nano-SiO₂/EPDM composite models

的相互作用力大小,CED越大,EPDM与纳米SiO₂之间的相互作用力越大,二者结合越紧密,纳米SiO₂/EPDM复合材料模型的结构越稳定^[12-13],其CED的计算式如下:

$$\text{CED} = \frac{E_{\text{coh}}}{V} = \frac{\langle E_{\text{inter}} \rangle}{V} = \frac{\langle E_{\text{total}} \rangle - \langle E_{\text{intra}} \rangle}{V} \quad (3)$$

式中, E_{coh} 是模型中EPDM分子链的内聚能, V 是模型的体积, E_{inter} 是模型中EPDM分子链间的能量, E_{total} 是模型的总能量, E_{intra} 是模型中EPDM分子链内的能量,<>代表模型在NPT系综下的平均值。

在100 MPa和230 K条件下计算得到1#—5#模型的CED分别为237, 299, 296, 288和262 J·cm⁻³。可以看出,与EPDM相比,填充不同粒径纳米SiO₂的纳米SiO₂/EPDM复合材料的CED均明显增大,且填充纳米SiO₂的粒径越小,复合材料的CED越大,这与 T_g 的结论相对应,即模型的CED越大, T_g 越高。

2.5 径向分布函数(RDF)

RDF[$g(r)$]可以反映给定粒子周围的其他粒子在此空间的分布概率,它是表征聚合物微观结构的重要参数之一^[19]。

$$g(r) = \frac{n_B V}{4\pi r^2 dr N_B} \quad (4)$$

式中, n_B 为A粒子周围B粒子的数量, N_B 是B粒子的数量, r 是给定粒子的半径。

100 MPa和230 K条件下EPDM模型和纳米SiO₂/EPDM复合材料模型的全原子RDF图如图9所示。

由图9可以看出,EPDM模型与纳米SiO₂/

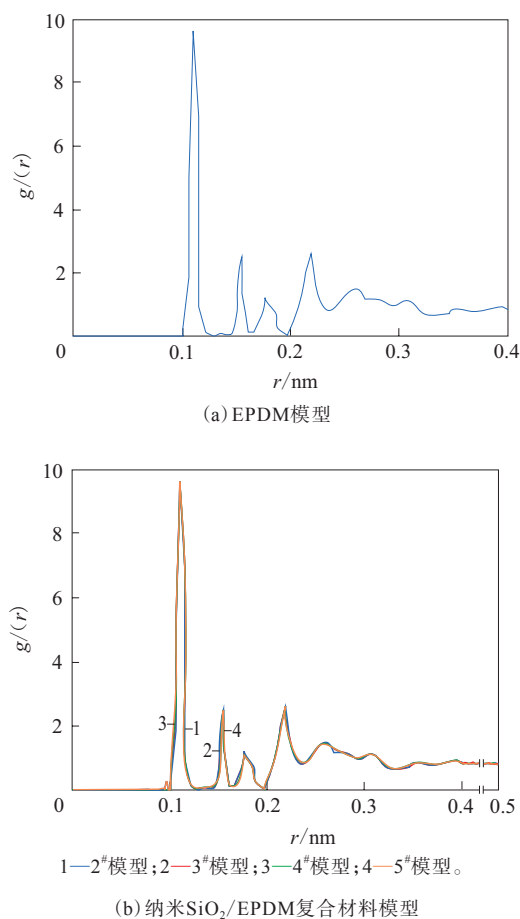


图9 EPDM模型和纳米SiO₂/EPDM复合材料模型的全原子RDF图

Fig. 9 All Atom RDF charts of EPDM model and nano-SiO₂/EPDM composite models

EPDM复合材料模型的全原子RDF图的区别在于, 纳米SiO₂/EPDM复合材料的全原子RDF图在 r 为0.095 nm附近出现第1个峰, 此峰为纳米SiO₂表面的一OH基团[如图10(a)所示]特征峰, 这表明纳米SiO₂参与到复合材料的反应中。EPDM与纳米SiO₂/EPDM复合材料模型的其余峰均可对应: 在 r 为0.110 nm处出现的峰为C—H[如图10(b)所示]特征峰, 此处峰值较大, 说明EPDM和纳米SiO₂/EPDM复合材料存在大量的C—H键; 在 r 为0.151 nm处出现的峰为C—C键[如图10(c)所示]特征峰; 在 r 为0.177 nm处出现的峰表征—CH₃上2个H原子的间距[如图10(d)所示]。此外, 在 r 小于0.09 nm的范围内没有峰且 $g(r)$ 趋于0, 这是因为存在范德华效应; 在 r 大于0.4 nm的范围内也无峰且 $g(r)$ 趋近于1, 这是由于EPDM的无定型特征。

2.6 力学性能

在Materials Studio 9.0软件中, 系统力学分析方法主要有3种: 恒应变法、静态法和应力涨落法。本工作采用恒应变法, 即对平衡体系施加一系列有限应变, 从而得到与力学性能相关的参数。

EPDM模型和纳米SiO₂/EPDM复合材料模型的刚性矩阵 C_{ij} 如下式^[20-22]:

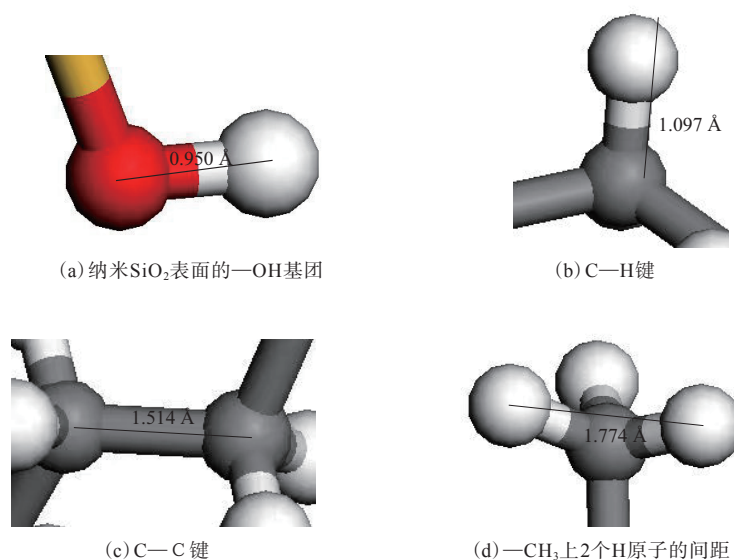


图10 模型局部结构

Fig. 10 Local structures of model

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix} \quad (5)$$

式中, λ 和 μ 为材料的弹性常数, λ 表征材料的压缩性能, μ 表征材料的剪切性能^[23-24]。

λ 可由刚性矩阵求得:

$$\lambda = \frac{1}{6}(C_{12} + C_{13} + C_{21} + C_{23} + C_{31} + C_{32}) \quad (6)$$

$$\mu = \frac{1}{6}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (7)$$

由 λ 和 μ 可以求得EPDM和纳米SiO₂/EPDM复合材料的体积模量(K)、剪切模量(G)和弹性模量(E):

$$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu \quad (8)$$

$$G = \mu \quad (9)$$

$$E = \mu \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \quad (10)$$

在100 MPa和230 K条件下对EPDM模型和纳米SiO₂/EPDM复合材料模型进行恒应变法模拟, 得到刚性矩阵, 求得模型的模量, 如图11所示。

由图11可以看出, 与EPDM相比, 填充不同粒径纳米SiO₂的纳米SiO₂/EPDM复合材料的 K , G 和 E 均有不同程度的增大。其中, 纳米SiO₂粒径为1.2 nm时, 复合材料的 K 增大5.98%, G 增大198.00%, E 增大34.65%; 粒径为2.0 nm时, 复合材料的 K 增大4.56%, G 增大37.00%, E 增大19.15%。由此可见, 填充纳米SiO₂可以增强材料的力学性能, 且增强作用随纳米SiO₂粒径的增大而减小。这是因为小粒径的纳米SiO₂比表面积更大, 与橡胶分子链的相互作用能力更强, 能很好的支撑起材料, 使其更不易发生形变, 从而呈现更优的力学性能。

3 结论

运用分子动力学建立了EPDM模型和纳米SiO₂/EPDM复合材料模型, 研究高压低温(100 MPa和230 K)条件下填充不同粒径纳米SiO₂对纳米SiO₂/EPDM复合材料微观结构和力学性能的影响, 通过参数求解和性能分析, 得到以下结论。

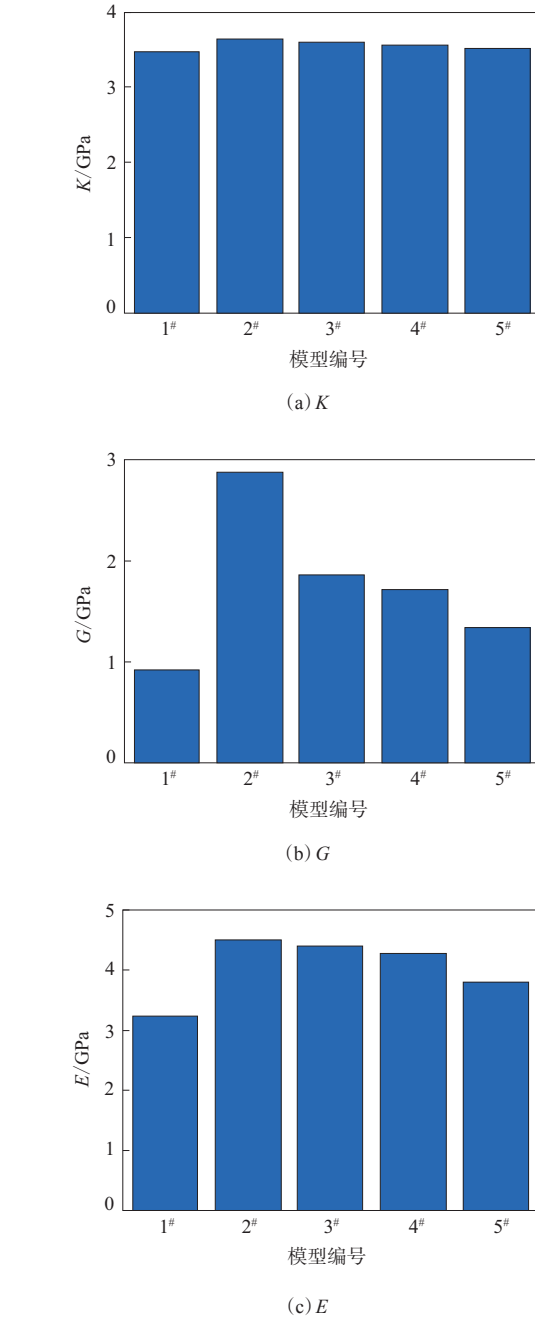


图11 EPDM模型和纳米SiO₂/EPDM复合材料模型的模量

Fig. 11 Moduli of EPDM model and nano-SiO₂/EPDM composite models

响,通过参数求解和性能分析,得到以下结论。

(1) 与EPDM相比,填充不同粒径纳米SiO₂的纳米SiO₂/EPDM复合材料的 T_g 都有不同程度地升高,其中粒径为1.2 nm的纳米SiO₂对复合材料 T_g 的提升作用最为明显,其复合材料的 T_g 比EPDM高5 K,且随着纳米SiO₂粒径的增大,复合材料的 T_g 逐

渐降低,但都高于EPDM。

(2) 填充不同粒径的纳米SiO₂可使纳米SiO₂/EPDM复合材料的微观结构发生改变,MSD和FFV都有所减小,减幅随纳米SiO₂粒径的减小而增大;CED均有所增大,增幅随纳米SiO₂粒径的减小而增大。纳米SiO₂粒径对复合材料的全原子RDF影响不大。

(3) 与EPDM相比,填充不同粒径纳米SiO₂的纳米SiO₂/EPDM复合材料的力学性能提高,提高幅度随纳米SiO₂粒径的增大而减小,纳米SiO₂粒径为1.2 nm时,复合材料的 K 增大5.98%, G 增大198%, E 增大34.65%。

参考文献:

- [1] 许建雄,郭一帆. 三元乙丙橡胶在线缆行业中应用和改性[J]. 电线电缆,2001(6):30-32.
- XU J X, GUO Y F. Application of EPDM in wire & cable industry and its modification[J]. Wire & Cable, 2001(6):30-32.
- [2] 牟江南,赫立志,王娜,等. 白炭黑用于不同牌号天然橡胶三元乙丙共混胶补强研究[J]. 辽宁化工,2016,45(9):1161-1163.
- MU J N, HE L Z, WANG N, et al. Study on different NRs/EPDM blends reinforced by silica[J]. Liaoning Chemical Industry, 2016, 45(9):1161-1163.
- [3] 谢庆,段祺君,张磊,等. 纳米SiO₂掺杂对高交联度环氧树脂热力学性能影响的分子动力学模拟[J]. 高电压技术,2020,46(5):1596-1605.
- XIE Q, DUAN Q J, ZHANG L, et al. Molecular dynamics simulation of the influence of nano-SiO₂ filling on the thermo-mechanical properties of high-crosslinked Epoxy resin[J]. High Voltage Technology, 2020, 46(5):1596-1605.
- [4] HE E Q, WANG S J, LI Y L, et al. Enhanced tribological properties of polymer composites by incorporation of nano-SiO₂ particles: A molecular dynamics simulation study[J]. Computational Materials Science, 2017, 134:93-99.
- [5] LIU X S, ZHOU X C, KUANG F M, et al. Mechanical and tribological properties of nitrile rubber reinforced by nano-SiO₂: Molecular dynamics simulation[J]. Tribology Letters, 2021, 69(2):54-1-11.
- [6] WANG Y J, YANG Y Y, TAO M J. Understanding free volume characteristics of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) through molecular dynamics simulations[J]. Materials, 2019, 12(4):612-1-18.
- [7] 张鹏宇,王娜,戴采云,等. 纳米二氧化硅粒径对橡胶复合材料力学性能的影响[J]. 功能材料,2014,45(23):23086-23090.
- ZHANG P Y, WANG N, DAI C Y, et al. Effect of size of nano-silica on the mechanical properties of the nano-silica/natural rubber composites[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(23):23086-23090.
- [8] 王奥. 氢化丁腈三元橡胶及乙丙橡胶的微观结构剖析与分子模拟研究[D]. 北京:北京化工大学,2017.
- WANG A. Study on microstructure analysis and molecular simulation of hydrogenated nitrile butadiene ternary rubber and ethylene propylene rubber[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [9] CHEN G, LI A N, LIU H X, et al. Mechanical and dynamic properties of resin blend and composite systems: A molecular dynamics study[J]. Composite Structures, 2018, 190:160-168.
- [10] 刘伟,郑玉晴. EPDM橡胶力学性能及海水防渗性能研究[J]. 中国橡胶,2019,35(3):48-52.
- LIU W, ZHENG Y Q. Study on the mechanical properties and seawater seepage resistance of EPDM compound[J]. China Rubber, 2019, 35(3):48-52.
- [11] 石伟,张凯林,谭智学,等. 变温环境对橡胶力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2021,37(11):110-116,124.
- SHI W, ZHANG K L, TAN Z X, et al. Influence of variable temperature environment on mechanical properties of rubber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(11):110-116, 124.
- [12] GUNGOR A, AKBAY I K, YASAR D, et al. Flexible X/Gamma ray shielding composite material of EPDM rubber with bismuth trioxide: Mechanical, thermal investigations and attenuation tests[J]. Progress in Nuclear Energy, 2018, 106:262-269.
- [13] 林也平,刘伟帅,苗瑞珍,等. 支链对高分子链导热性能影响的分子动力学模拟[J]. 分子科学学报, 2014, 30(2):147-152.
- LIN Y P, LIU W S, MIAO R Z, et al. Effects of branched chains on thermal conductivity of polymer chains: A molecular dynamics study[J]. Chinese Journal of Molecular Science, 2014, 30(2):147-152.
- [14] 毛义梅,张洪影,张春华,等. 改性纳米二氧化硅的制备及其在溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶中的应用[J]. 橡胶工业,2018,65(7):772-776.
- MAO Y M, ZHANG H Y, ZHANG C H, et al. Preparation of modified nano silica and its application in SSBR/BR blends[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(7):772-776.
- [15] TANG C, ZHANG S, LI X, et al. Molecular dynamics simulations of the effect of shape and size of SiO₂ nanoparticle dopants on insulation paper cellulose[J]. AIP Advances, 2016, 6(12):125106.
- [16] ZHANG W Q, LI H, GAO L, et al. Molecular simulation and experimental analysis on thermal and mechanical properties of carbon nano-tube/epoxy resin composites with different curing agents at high-low temperature[J]. Polymer Composites, 2018, 39

- (S2):E945-E954.
- [17] 王滕滕. 增强三元乙丙橡胶粘合性能的研究[J]. 橡胶科技, 2022, 20(3):137-140.
WANG T T. Study on enhancing adhesion of EPDM[J]. Rubber Science and Industry, 2022, 20(3):137-140.
- [18] 王海波, 付杰, 刘宇鑫, 等. 三元乙丙橡胶EP33和J-4045性能的研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1):78-81.
WANG H B, FU J, LIU Y X, et al. Study on Properties of EPDM EP33 and J-4045[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(1):78-81.
- [19] FOX T G, FLORY P J. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene I. Influence of molecular weight[J]. Journal of Applied Physics, 1950, 21(6):581-591.
- [20] SHOKUHFAH A, ARAB B. The effect of cross linking density on the mechanical properties and structure of the epoxy polymers: Molecular dynamics simulation[J]. Journal of Molecular Modeling, 2013, 19(9):3719-3731.
- [21] 郭瑞泉, 刘景勃, 覃兰媚, 等. 微胶囊对环氧树脂力学性能的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2017, 34(2):16-19, 23.
GUO R Q, LIU J B, QIN L M, et al. Effects of microcapsules on mechanical properties of epoxy materials[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2017, 34(2):16-19, 23.
- [22] 张晓星, 陈霄宇, 肖淞, 等. 改性SiO₂增强环氧树脂热力学性能分子动力学模拟[J]. 高电压技术, 2018, 44(3):740-749.
ZHANG X X, CHEN X Y, XIAO S, et al. Molecular dynamics simulation of thermal-mechanical properties of modified SiO₂ reinforced epoxy resin[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(3):740-749.
- [23] 翟鹏飞, 彭玉峰, 韩雪云. 不同温度和压强下甲基乙烯基硅橡胶聚合物的分子动力学模拟研究[J]. 电瓷避雷器, 2021(2):212-218.
ZHAI P F, PENG Y F, HAN X Y. Molecular dynamics simulation of methyl vinyl silicone rubber polymer at different temperatures and pressures[J]. Insulators and Surge Arresters, 2021(2):212-218.
- [24] 李志林, 陈炳耀, 彭小琴, 等. 偶联剂对环氧树脂力学性能的影响研究[J]. 化学与粘合, 2021, 43(4):276-278.
LI Z L, CHEN B Y, PENG X Q, et al. The effect of coupling agent on the mechanical properties of epoxy resin[J]. Chemistry and Adhesion, 2021, 43(4):276-278.

收稿日期:2023-12-16

Molecular Dynamics Simulation of Effect of Nano-SiO₂ with Different Particle Sizes on Properties of EPDM

HAN Xiaoying, WANG Zepeng, LI Xinyan

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

Abstract: The model of ethylene propylene diene rubber (EPDM) and the models of nano-silica (SiO₂)/EPDM composites with nano-SiO₂ particle sizes of 1.2, 1.5, 1.8 and 2.0 nm were constructed by using Materials Studio 9.0 software, and the effects of nano-SiO₂ on the microstructures and mechanical properties of nano-SiO₂/EPDM composites under high pressure and low temperature (100 MPa/230 or 240 K) conditions. The results showed that compared with that of EPDM, the glass transition temperature (T_g) of the composites filled with nano-SiO₂ of different particle sizes increased to varying degrees, and the T_g of the composite with nano-SiO₂ particle sizes of 1.2 nm was 5 K higher than that of EPDM. The microstructures of the composites were changed, the mean square displacements and fractional free volumes decreased, and the decrease amplitudes increased with the decrease of nano-SiO₂ particle sizes. The cohesive energy densities were improved, and the increase amplitudes increased with the decrease of nano-SiO₂ particle sizes. But nano-SiO₂ particle sizes had little effect on the all-atom radial distribution functions of the composites. The mechanical properties of the composites were improved, and the improvement amplitudes decreased with the increase of nano-SiO₂ particle sizes. When nano-SiO₂ particle size was 1.2 nm, the bulk modulus of the composite increased by 5.98%, the shear modulus increased by 198.00%, and the elastic modulus increased by 34.65%.

Key words: EPDM; nano-SiO₂; particle size; molecular dynamics simulation