

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.02.012

分子动力学模拟温度对 PE-LD 零剪切黏度的影响^{*}

吴辉, 辛勇

(南昌大学机电工程学院, 南昌 330031)

摘要: 采用分子动力学方法模拟分析温度(375~550 K)对低密度聚乙烯(PE-LD)零剪切黏度的影响,通过Material Studio 8.0软件构建分子“位能模型”,施加原子水平模拟研究凝聚态优化的分子力场(COMPASS)力场,经过几何优化、退火处理和动力学弛豫后,运行NPT系综的动力学模拟,进行数据处理。结果表明,PE-LD熔体的黏度随温度升高呈指数递减。从分子链自扩散和自由体积来分析其机理,结果显示,温度的升高,加剧了分子链之间的运动,减少了分子间的缠结,增大了熔体的自由体积,减少了分子间的内摩擦,从而导致黏度下降。

关键词: 低密度聚乙烯; 温度; 零剪切黏度; 自扩散; 自由体积

中图分类号: TQ325.1+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)02-0056-04

Effect of Temperature on Zero Shear Viscosity of Low Density Polyethylene by Molecular Dynamics

Wu Hui, Xin Yong

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Molecular dynamics was applied to estimate the effect of temperature on zero shear viscosity of low density polyethylene (PE-LD). First, potential model was set up by the software of Material Studio 8.0, and Condensed-phase Optimized Molecular Potential for Atomistic Simulation Studies (COMPASS) force field was applied. Then, cell has been optimized by geometry optimization, annealing and dynamic relaxation. Finally, dynamic simulation was running and extracted data was analyzed. The results show that viscosity of PE-LD melt and temperature have exponential relation, and viscosity drops as temperatures rise. Moreover, the mechanism was analyzed from the micro perspective of molecular self-diffusion and free volume. The results show that increasing temperature increase molecular motion and reduce the tangle of molecular chain. Meanwhile, the free volume of PE-LD melt increase and internal friction of molecular chains reduce. Thus, viscosity of PE-LD drops as temperatures rise.

Keywords: polyethylene, low density; temperature; zero shear viscosity; self-diffusion; free volume

黏度是塑料加工中重要的物性参数,对液体流体力学特征和液体传热、传质特征研究起到不可忽视的作用,因此准确获得液体的黏度值具有重要意义。从微观结构分析,黏度反映的是流体分子流动时,分子间所呈现的内摩擦力。这种内摩擦力与流体的分子结构、空间位置以及运动状态等因素相关。虽然实验测量流体的黏度系数比较准确,但由于实验测量的复杂性和受操作工艺条件的局限,因此很难精确获得任意温度下流体黏度。随着计算机技术的成熟,计算机模拟可以把分子微观结构和物质的宏观性质联系起来,不仅可以弥补实验不足,还能为理论提供一些系统数据,还可以对黏度产生机理的认识以及有关实验操作和工艺设计提供一些指导。

近年来国内外对聚合物熔体的黏度研究备受关注,众多研究都是以经验公式或半经验公式为依据,再用实验方法加以印证。例如, P. Ilieva 等^[1]用低频振荡器研究气体渗透体系的黏度,得到黏度随

温度呈指数递减。Li Xia 等^[2]对比原始 Pelofsky 经验公式和修改指数后的公式,发现后者黏度和表面张力的相关性明显提高。F J Stadler 等^[3]通过扩展 Carreau-Yasuda 模型探讨了不同类型长链支化聚乙烯类黏度的变化。K. Venkatramanan 等^[4]通过实验得到聚乙二醇(PEG)溶度的增加导致其黏度和活化能的增加。目前,从微纳尺度模拟探讨关于聚合物熔体黏度研究的报道较少。

笔者采用分子动力学模拟方法,黏度求解采用 Eyring 模型,从微观结构角度探讨低密度聚乙烯(PE-LD)在不同温度下的黏度系数,为材料性能研究提供一点理论依据。

^{*} 国家自然科学基金项目(51365038),江西省科技支撑计划项目(20122BBE500044),江西省高校科技落地计划项目(KJLD12058)

联系人: 辛勇, 博导, 教授, 主要从事注塑成型新技术及其精密模具数字化设计与制造

收稿日期: 2016-12-04

1 模拟方法

以 PE-LD 为研究对象,采用分子动力学软件 Material Studio 8.0 (MS 8.0) 建立“位能模型”进行模拟分析温度对聚合物体系零剪切黏度影响。首先构建聚合度 N 为 40 的 PE-LD 链,经结构优化后,添加 10 条长链,生成密度为 0.91 g/cm^3 且具有三维周期性的晶胞模型,如图 1 所示。模拟体系的晶格参数由密度确定为 $a=b=c=2.17 \text{ nm}$ 。然后经过 5 个周期从 300 K 到 500 K 的退火处理来优化晶胞,温度变化梯度为 50 K。接着运行 100 ps 的等温等压 NPT 系综(即表示有确定的粒子数 N ,压力 P 和温度 T)和 500 ps 的正则系综(NVT 系综,即表示有确定的粒子数 N ,体积 V 和温度 T)动力学弛豫,最后 500 ps 的 NPT 模拟,保存数据以便分析。势能截断采用球形截法,截断半径为 $0.95 \text{ \AA}$,截断距离以外的分子间相互作用力采用长程校正法进行校正。系综温控采用 Andersen 法和压控采用 Berendsen 法。同时采用 Ewald 加和法计算静电相互作用和 Atom based 法描述范德华力,整个过程采用适用于高分子的原子水平模拟研究凝聚态优化的分子 (COMPASS) 力场。所有计算都是在戴尔 Precision Tower 7910 服务器上完成。

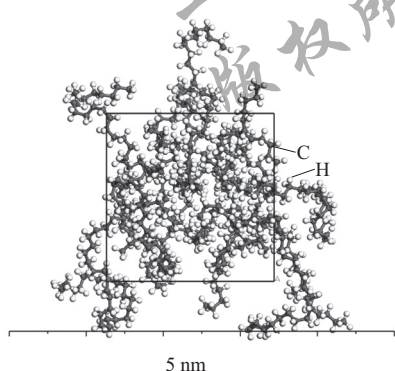


图 1 PE 晶胞模型

2 结果与讨论

2.1 PE-LD 链的自扩散

分子链运动的剧烈程度可以通过其自扩散系数的大小描述。PE-LD 在不同温度作用下 C—C 主链的均方位移 (MSD),如图 2 所示,MSD 随着模拟时间 t 的延长呈增长趋势。从 MSD- t 曲线图能初步判断,PE-LD 链 MSD 随着温度的升高而增大。常用爱因斯坦方程式 [5] 来描述原子扩散系数 D ,如式 (1) 所示:

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle = k/6 \quad (1)$$

式中, D 为扩散系数, N 为原子数, $r_i(0)$, $r_i(t)$ 分别为原子在 0 时刻和 t 时刻的位移, k 为 MSD- t 曲线拟合直线的斜率。经 Origin 9.1 软件线性拟合,得到拟合直线斜率 k ,结合扩散系数与 MSD 的关系,结果表明,温度越高, PE-LD 链 MSD 越大,扩散系数 D 越大, PE-LD 链越活跃。常用 $\lg(\text{MSD})-\lg t$ 曲线来判断体系是否达到正常扩散。对图 2a 横纵坐标进行对数拟合,得到 $\lg(\text{MSD})-\lg t$ 曲线,如图 2b 所示。前期曲线斜率处于 $k=1/2$,表明 PE-LD 分子链还处于“解缠”阶段,没发生正常扩散。随着时间延长,最终达到正常扩散,即 $k=1$ (或接近 1) 阶段。

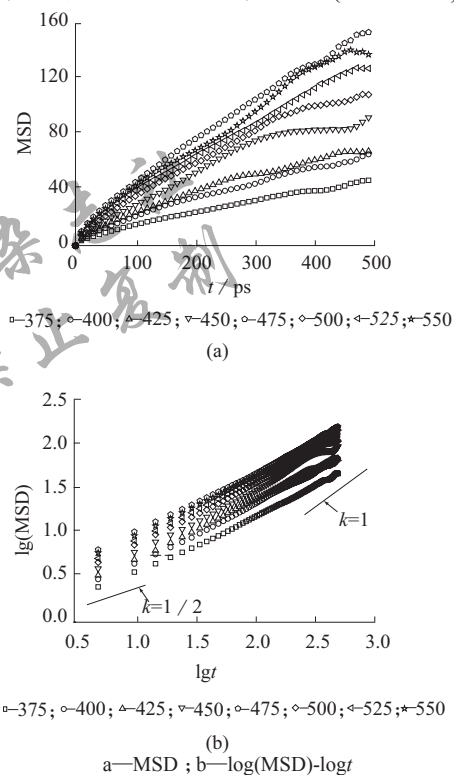


图 2 C—C 主链在不同温度下的 MSD 及 $\log(\text{MSD})-\log t$ 曲线

通过式 (1) 计算得 PE-LD 链在不同温度下(温度梯度为 25 K)的自扩散系数,如表 1 所示。结果表明,温度越高, PE-LD 分子链运动越活跃(自扩散系数 D 越大),减少了分子链之间的缠结,即减少了分子链之间的内摩擦,从而导致黏度下降。

表 1 PE 分子链在不同温度下 (275 ~ 550 K) 的自扩散系数

项目	375 K	400 K	425 K	450 K	475 K	500 K	525 K	550 K
$D(\times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s})$	1.436	2.011	2.167	2.988	3.589	4.172	4.688	4.904

PE-LD 分子链自扩散系数与活化能的关系常用 Arrhenius 方程来描述:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (2)$$

式中, D , D_0 , R 和 T 分别为自扩散系数, 扩散常数、扩散活化能、普适气体常数和开尔文温度。对公式 (2) 两边取对数, 得到 $\ln D$ 和 $1/T$ 的关系, 再绘图直线拟合, 如图 3 所示, 斜率 $k = -E_D/R = -1493.28$ 。计算得到活化能 $=179.61 \text{ kJ/mol}$, 略低于实验值 187.13 kJ/mol (Flynn-Wall-Ozawa 法 I 测试 PE-LD 的结果)^[7], 这主要是因为分子模拟过程中体系处于理想状态, 不受外界其他条件干扰。

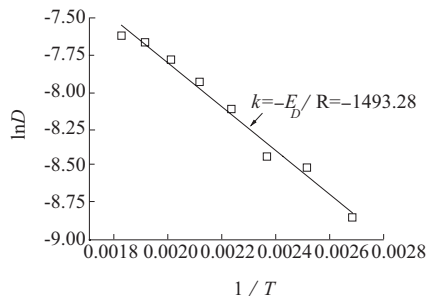


图3 $\ln D-1/T$ 线性拟合图

2.2 PE-LD 链的黏度

黏度作为流体的一个重要物性参数, 反映液体分子在受到外力作用而发生流动时, 分子间所呈现的内摩擦力, 这种内摩擦力与流体分子的结构、位置、分子间相互作用力及运动状态等有关。目前关于液体黏度理论有很多, 其中以 Eyring 绝对反应速率理论为主, 并给出了液体的黏度随着温度的升高而降低的实验事实。液体黏度对温度的依赖关系常用 Andrade 公式表示^[8]:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right) = \frac{Na \cdot h}{V_m} \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right) \quad (3)$$

式中, A , E_η , R , T , h 和 V_m 分别是与熔体特性有关的常数、黏流活化能、气体常数、开尔文温度、阿伏伽德罗常数、普朗克常数和熔体摩尔体积。其中, $E_D = E_\eta$ ^[9]。从式 (3) 可知聚合物熔体黏度与活化能和温度成指数关系: 熔体温度越高, 其黏度越小; 活化能越小, 熔体的黏度也越小。PE-LD 熔体在不同温度下的能量图和密度图, 如图 4 所示, 能量和体积随着温度的升高而升高, 密度随着温度的升高而降低, 且与体积成反比。

通过式 (3) 计算得到 PE-LD 熔体黏度系数随时间变化, 如图 5 所示 (空心圆为 Andrade 公式计算, 方形为 Synthia 模块计算, 公式来源 Van Krevelen 书籍^[10]), 两种计算方法都表明, 黏度系数随着温度的升高而呈指数递减。这是因为, 随着温度的升高, 分子间和分子链间运动加剧, 从而使高分子链“缠结”降低, 增大了分子之间的距离, 减少了

高分子链之间的内摩擦, 从而导致黏度下降。所求黏度值低于文献 [11] 的值, 主要是因为所构建的模拟体系分子量比实际的小。

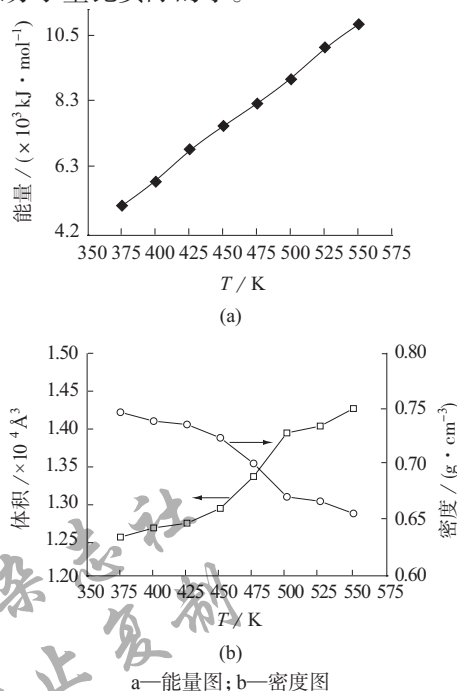


图4 PE-LD 在不同温度下的能量图和密度图

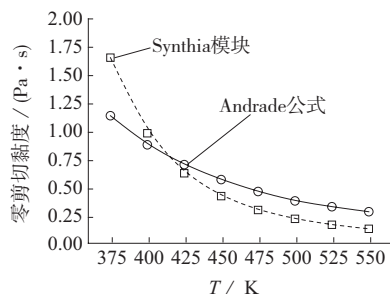


图5 PE-LD 熔体零剪切黏度与温度的关系

2.3 自由体积

自由体积 (FFV) 的大小、形态和空间尺寸的分布对聚合物分子链运动行为起着重要的作用, 为进一步从微观结构角度分析其机理, 从自由体积角度分析温度对 PE-LD 熔体黏度的影响。原子未被占据体积除以格子总体积即可得到该格子的自由体积分数。在分子动力学模拟中, PE-LD 体系的自由体积可以利用 MS 软件包中的 Atom Volume & Surface 工具中的硬球探针方法得到。当半径为 R_p (以最小原子氢原子为目标, $R_p = 0.15 \text{ nm}$) 的硬球探针在 PE-LD 分子链的范德华表面移动时, 接触点构成 Connolly 表面, 而被 Connolly 表面包围的体积就为自由体积, 通过模拟得到的自由体积除以总体积就得到 PE 熔体的自由体积分数。此方法排除了硬

球探针分子无法到达区域的体积,因此是 PE-LD 分子能够真正“利用”的有效自由体积。PE-LD 熔体自由体积形貌图如图 6 所示,深色区域为自由体积。从 PE-LD 熔体 FFV 分数图(图 7)可知,温度越高,FFV 分数越大,PE-LD 分子链运动越剧烈(即自扩散系数越大),使得分子间堆积疏松,减少了分子间的缠绕和内摩擦,导致熔体黏度下降。

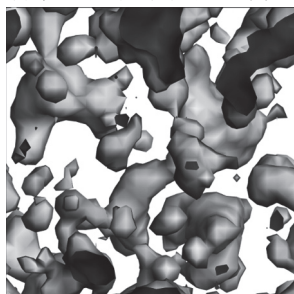


图 6 PE-LD 熔体自由体积形貌图

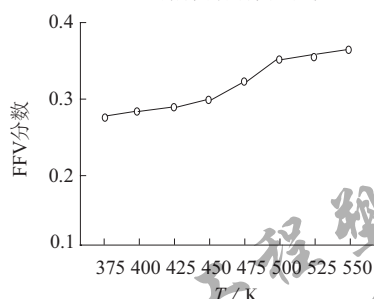


图 7 不同温度时 PE-LD 熔体的 FFV 分数

3 结论

通过 Eyring 理论和自由体积理论从分子层面分析温度对 PE-LD 熔体零剪切黏度的影响。研究表明温度与黏度呈指数关系,且温度越高,黏度越小。温度的升高,加剧了分子间和分子链间的运动,减少了分子链间的缠结和分子间的内摩擦,从而导致黏度下降。同时,增大了体系自由体积,使分子间堆积疏松,减少了分子间内摩擦,故导致黏度下降。

参考文献

- [1] Ilieva P, Kilzer A, Weidner E. Measurement of solubility, viscosity, density and interfacial tension of the systems tristearin and CO₂, and rapeseed oil and CO₂[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2016, 117:40–49.
- [2] Li Xia, Tian Jianxiang, Mulero A. Empirical correlation of the surface tension versus the viscosity for saturated normal liquids[J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, 352(352):54–63.
- [3] Stadler F J, Münstedt H. Numerical description of shear viscosity functions of long-chain branched metallocene-catalyzed polyethylenes[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2008, 151(1–3):129–135.
- [4] Venkatramanan K, Padmanaban R, Arumugam V. Acoustic, thermal and molecular interactions of polyethylene glycol (2000, 3000, 6000)[J]. Physics Procedia, 2015, 70:1 052–1 056.
- [5] Mozaffari F, Eslami H, Moghadasi J. Molecular dynamics simulation of diffusion and permeation of gases in polystyrene [J]. Polymer, 2010, 51(1):300–307.
- [6] Bernardo G, Choudhury R P, Beckham H W. Diffusivity of small molecules in polymers: Carboxylic acids in polystyrene[J]. Polymer, 2012, 53(4):976–983.
- [7] 黄钰香, 庞承焕, 吴博, 等. 聚乙烯的热降解动力学研究 [J]. 合成材料老化与应用, 2012, 41(4):9–15.
Huang Yuxiang, Pang Chenghuan, Wu Bo, et al. Thermal degradation kinetic of polyethylene by TG method[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2012, 41(4):9–15.
- [8] 韩光泽, 房增科, 陈明东. Eyring 黏度公式的几率修正及基于液体准晶模型分子活化能的计算 [J]. 中国科学: 物理学力学天文学, 2010(9):1 092–1 098.
Han Guangze, Fang Zengke, Chen Mingdong. Correction of Eyring viscosity formula and calculation of molecular activation energy based on liquid quasicrystal model [J]. Scientia Sinica Phys, Mech & Astron, 2010(9):1 092–1 098.
- [9] Schmelzer J W P, Abyzov A S, Fokin V M, et al. Crystallization in glass-forming liquids: Effects of decoupling of diffusion and viscosity on crystal growth[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, 429:45–53.
- [10] Bicerano J, Pascault J P, Williams R J J, et al. Prediction of polymer properties, 3rd edition [M]. Boca Raton, Florida : CRC Press, 2002.
- [11] Stadler F J, Piel C, Kaschta J, et al. Dependence of the zero shear-rate viscosity and the viscosity function of linear high-density polyethylenes on the mass-average molar mass and polydispersity [J]. Rheologica Acta, 2006, 45(5):755–764.
- [12] reinforcement of their nanocomposites[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(14):2 297–2 302.
- [13] mer for stress transfer[J]. Nanotechnology, 2009, 20:315 708–315 713.
- [14] Ionita M, Pandele A M, Crice L, et al. Improving the thermal and mechanical properties of polysulfone by incorporation of graphene oxide[J]. Composites: Part B, 2014, 59:133–139.
- [15] Liang Jiajie, Huang Yi, Zhang Long, et al. Molecular-level dispersion of graphene into poly(vinyl alcohol) and effective
- [16] Cao Yewen, Feng Jiachun, Wu Peiyi. Preparation of organically dispersible graphene nanosheet powders through a lyophilization method and their poly(lactic acid) composites[J]. Carbon, 2010, 48(13):3 834–3 839.

(上接第 50 页)