

不同防老剂对天然橡胶复合材料 P - V - T 关系的影响*

燕楠 吴友平 郑玮 赵秀英 吴丝竹**

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京市先进弹性体工程技术研究中心)

碳纤维及功能高分子教育部重点实验室 北京 100029)

摘 要 采用 PVT 膨胀仪测试了添加不同防老剂的天然橡胶(NR)复合材料的压力-体积-温度(P - V - T)属性,通过最小二乘法拟合得到 Tait 方程参数,预测了体系的热膨胀系数(α)和等温压缩系数(β),结果表明,Tait 状态方程可用来预测该复合材料体系的 P - V - T 行为,NR 复合材料的 α 值随着压力的增大而减小,随温度变化不明显; β 值随压力的增大而减小,且随着温度的升高而升高. 分子模拟结果观察了体系凝聚态结构在不同温度下的变化,表明其变化原因是升温使体系自由体积增大,分子链的活动性增强,同时观察到单独加入防老剂 4010NA 或防老剂 RD 的体系 α 和 β 的值较大,说明其尺寸稳定性差,而当同时加入 4010NA 和 RD 进行防老剂并用时,体系的 α 和 β 值均较小,表明此复合材料体系不容易产生变形;通过分子动力学模拟手段计算了 NR 复合材料的内聚能密度(CED)随温度的变化规律,对于 2 种防老剂并用的体系,其 CED 比较大,说明分子间相互作用力较强,从而体系尺寸稳定性好,受温度和压力的影响小.

关键词 天然橡胶, 防老剂, P - V - T 关系, 热膨胀系数, 等温压缩系数, 分子动力学模拟

压力-体积-温度(P - V - T)作为材料的基本性质在其生产加工以及应用等方面有着十分重要的作用^[1]. P - V - T 实验可以表征聚合物的比容随温度和压力的变化关系,以期能对尺寸进行精确控制. 比容对温度、压力及高聚物组成的变化有很大的敏感度,通过 P - V - T 实验可获得材料的玻璃化转变温度、结晶行为以及热膨胀系数(α)和等温压缩系数(β)等一系列物理参数^[2, 3],在常温常压下这些参数的测试方法很多,然而聚合物的加工一般不是在常温常压下进行的,因此,一定温度、压力下这些参数的变化就成为人们普遍关注的问题^[4]. 目前聚合物 P - V - T 关系测试有 piston-cylinder 和 confining fluid 两种实验技术^[5],其中, piston-cylinder 技术通过直接加压实现,其优点在于没有引入任何非样品物质,以密封垫代替封闭液体,既保证了系统的气密性,又省去了诸多校准步骤,而密封垫的校准能自动完成,保证了实验的安全性和可操作性,测出的比容的准确度高达 $0.001 \text{ cm}^3/\text{g}$ ^[6]. 而温度、压力、体积以及组成之间的关系通常可用状态方程表示,状态方程有多种,在较宽的温度、压力范围内都可以使用,大致

可以归为两类:经验(半经验)方程和理论方程^[7]. 对于高聚物体系来说,描述 P - V - T 实验数据的状态方程有 Tait 经验方程、胞腔模型、空穴理论状态方程、格子流体理论以及 Flory-Orwoll-Vrij (FOV)理论模型等多种^[8],Tait 状态方程最早是用作描述 $0 \sim 15 \text{ }^\circ\text{C}$ 新鲜海水等温压缩的经验方程^[9],因其形式简单、应用方便且精确度高,现已广泛应用于模拟高分子材料的注射成型、预测制品的体积收缩和应力翘曲的研究^[10]. 将 Tait 方程用于计算橡胶的 P - V - T 属性及其热膨胀系数(α)和等温压缩系数(β)的文献不多见,但是,橡胶在实际使用时经常与金属或其它材料联接使用,这就要求材料之间具有适宜的 a 和 b 值,否则材料会因为受热或压力的影响发生不同的形变,导致构件失效,因此研究橡胶材料的 P - V - T 性质具有十分重要的意义.

分子模拟以计算机为工具,通过建立分子模型来模拟、计算和预测材料的结构、行为与性能,随着计算机技术的飞速发展,计算机分子模拟已成为现代科学研究中一种很重要的方法,与传统实验相比较,具有高效、准确、经济的优势^[11]. 分

* 2013-12-25 收稿,2014-02-26 修稿;国家自然科学基金(基金号 50973007)、国家自然科学基金重点项目(项目号 51333004)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:wusz@mail.buct.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.13471

子动力学模拟 (MD) 是目前应用最广泛的计算庞大复杂系统的方法,此方法精准性高,可同时获得系统的动态与热力学统计信息,并广泛地适用于各种系统及各类特性的探讨,如 Racko 等^[12]采用分子动力学模拟分析了聚甲基乙烯基醚熔体的自由体积,Chang 等^[13]采用分子模拟技术研究了由多种二元胺和酸酐组成的芳香族聚酰亚胺的气体渗透系数,张国荣等^[14]采用分子模拟研究了橡胶材料的老化松弛机理.在聚合物体系分子间相互作用模拟研究方面,Janna 等^[15]研究了分子链结构及长度对分子内聚能密度的影响,通过将模拟的低聚物内聚能密度外推得到高聚物内聚能密度,并与实验值相比较,得到计算聚合物内聚能密度的方法;Eichinger 等^[16]通过计算聚合物的内聚能密度得到体系的溶解度参数,从而研究了溶解度参数与主链上极性单元数之间的关系,Chen 等^[17]研究了高分子材料内聚能密度随温度的变化,并根据该变化预测了材料的玻璃化转变温度.由于聚合物分子间的相互作用能够影响到材料比体积的大小,因此,希望通过模拟内聚能密度及聚合物自由体积的变化,为材料 P - V - T 性质的研究提供新的思路.

本研究制备了 3 种添加不同防老剂的 NR 复合材料,应用示差扫描量热仪 DSC 测定了橡胶的玻璃化转变温度;利用 PVT-100 膨胀仪研究了橡胶材料的 P - V - T 属性,同时用最小二乘法拟合得到 Tait 状态方程的参数,利用该方程预测其 P - V - T 行为,同时研究温度、压力对 α 和 β 的影响.采用分子动力学模拟手段,计算添加不同防老剂的 NR 复合材料的内聚能密度 (CED) 和自由体积分数 (FFV) 随温度的变化,从微观结构层面出发解释 P - V - T 性质变化的原因.

1 实验部分

1.1 实验材料和基本配方

天然橡胶选用云标胶;3 种样品中分别添加不同份数的防老剂 4010NA 和 RD;炭黑 N330 由河北龙星有限公司生产;氧化锌、硬脂酸、促进剂 DM 和 D、石蜡、环烷油、硅 69 及硫磺均为工业用品,实验配方如表 1 所示.

1.2 天然橡胶硫化胶试样的制备

将 NR 在广东湛江橡塑机械厂生产的 $\Phi 160 \times 320$ 型开炼机上室温塑炼、割刀混炼、薄通、打三角包使之均匀;下料,室温冷却;再于室温在开

Table 1 Formula of samples			
Samples	NR1	NR2	NR3
NR	100	100	100
4010NA	3	1	0
RD	0	2	3
Zinc oxide	5	5	5
Stearic acid	2	2	2
DM	1.8	1.8	1.8
D	0.2	0.2	0.2
Paraffins	1	1	1
N330	45	45	45
Naphthenic oil	6	6	6
Si69	3	3	3
Sulphur	1.5	1.5	1.5

炼机上按照配方在 NR 中加入各种橡胶配合剂和炭黑,割刀混炼、薄通、打三角包,使各种小料在橡胶中分散均匀得到 NR 混炼胶.将混炼胶停放 16 h 后采用 LH-2 型盘式硫化仪 (北京环峰化工机械实验厂) 测定硫化曲线,得到胶料的正硫化时间 (t_{90});采用上海橡胶机械制造厂生产的 25 T 电热平板硫化机进行硫化,硫化条件为 $151\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$.

1.3 P - V - T 属性测试

根据 GB/T533-91《硫化橡胶密度的测定》测试样品的密度,用分析天平分别测试样品在空气和蒸馏水中的质量,然后根据公式 (1) 计算样品密度 (ρ).

$$\rho = \rho_0 m_1 / (m_1 - m_2) \tag{1}$$

式中, m_1 为试样在空气中的质量; m_2 为试样在蒸馏水中的质量; ρ_0 为蒸馏水的密度取为 1.00 g/cm^3 .

用德国 Netzsch 公司生产的 DSC204F1 型 DSC 分析仪测试玻璃化转变温度 (T_g) 及热性能.温度范围为 $-100 \sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 10 K/min .

采用美国 Gnomix 公司生产的 PVT 高压膨胀计对 NR 试样进行测试.其方法为等温条件下测试样品比容与压力的关系.温度范围从 $20 \sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$,每隔 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 作为一个温度台阶,测试样品在等温条件下、 $15 \sim 80\text{ MPa}$ 压力范围内比容的变化. P - V - T 实验采用恒温改变压力的测量方式,即在每个压力下等待 15 min 后进行测试,以保证样品基本已处于热力学平衡状态.

2 分子模拟部分

采用 Accelrys 公司开发的 Materials Studio[®] 软件进行分子动力学模拟研究.计算采用 COMPASS 力场,该力场是一个从头计算的力

场^[18],它不但能够模拟孤立分子的结构、振动频率、热力学性质等,重要的是它能够模拟出更准确的凝聚态结构与性质,被广泛的用于高聚物体系的模拟^[19-21]. 通过 amorphous cell 模块为模型建立周期性边界条件,体系中粒子的初始速度服从 maxwell-Boltzmann 分布,牛顿运动方程通过 velocity Verlet 算法^[22]求解,积分步长为 1 fs,该方法能够同时获得速度、加速度和位置,而且没有精度损失^[23];控温方法选用 Andersen 热浴法^[24],控压方法选用 Berendsen 法^[25];同时基于 atom based 求和法计算出范德华力和静电力,非键截断半径定为 0.95 nm.

图 1 是构建天然橡胶分子链模型的过程. 先利用 visualizer 模块的 build polymer 命令建立重复单元数为 30 的顺式聚异戊二烯高分子链,同时构建防老剂 4010NA 和 RD 的分子结构如图 2 所

示,用 discover 模块的 minimizer 对高分子链及防老剂分子进行能量优化;然后根据配方比例将优化好的 NR 高分子链和防老剂小分子通过 amorphous cell 模块的 construction 命令放入周期性单元格中,为其施加周期性边界条件,选取 protocols 选项卡中的 temperature cycle 命令对体系进行退火处理,即通过对体系反复升温、降温得到最可几稳态构象;退火成功后,进行恒定分子数、恒定体积、恒定温度的 NVT 动力学模拟,温度范围为 298 ~ 358 K,每隔 10 K 作为一个温度台阶进行优化. 动力学时长为 150 ps,步长为 1 fs;之后进行恒定分子数、压力和温度的 NPT 动力学模拟,动力学时长为 200 ps,步长为 1 fs;经过上述松弛过程后,可认为体系已基本达到平衡状态,能够用来计算体系的 PVT 属性并研究其 CED 和 FFV.

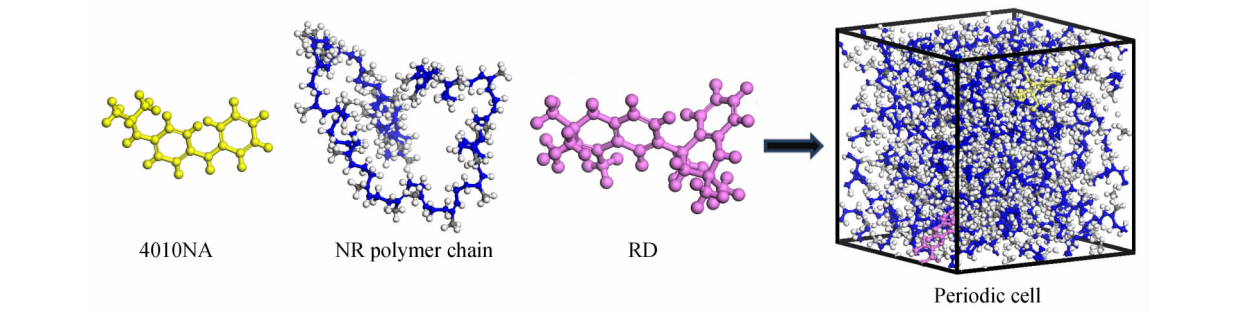


Fig. 1 Process for building the molecular dynamic simulation model

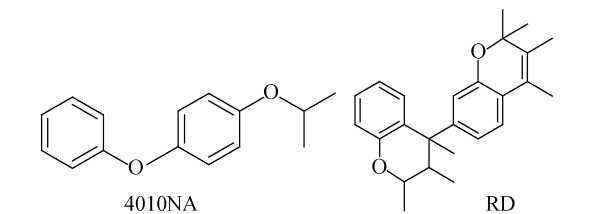


Fig. 2 Structure of antioxidant 4010NA and RD

3 结果与讨论

3.1 P - V - T 实验结果

表 2 为 NR 的密度和玻璃化转变温度 (T_g) 的实验测试结果. 图 3 中的实心黑点是 NR 试样的比容随压力和温度变化的实验结果. 从图 3 中可以看出 3 种样品的比容均随压力的升高而减小;随着温度的升高而增大. 这是因为材料的体积是由分子本身的体积(即范德华体积)和自由体积(分子热运动所占的体积)所组成的,对橡胶材料

而言其状态温度高于 T_g ,自由体积随着温度和体积的变化而改变. 随着温度增高分子热运动加剧,自由体积随着增大,因而物体膨胀;反之温度下降,自由体积减小,物体就收缩. 当外界压力升高时,对于无定形材料来说,熵降低,这会导致分子之间相互作用增强,自由体积降低从而比容降低,同时链段运动困难从而提高材料的玻璃化转变温度.

Table 2 Physical properties of samples

Samples	NR1	NR2	NR3
Density (g/cm ³)	1.11	1.06	1.11
T_g (°C)	-62.69	-62.34	-63.21

3.2 Tait 方程计算及参数优化

Tait 方程是一个等温压缩模型,能很好地描述体系在不同的温度和压力下的状态. 对于聚合物体系,Tait 方程的形式一样,但是方程参数依体系的不同而不同^[8]. 用 Tait 方程描述比容 $V_{sp}(p,$

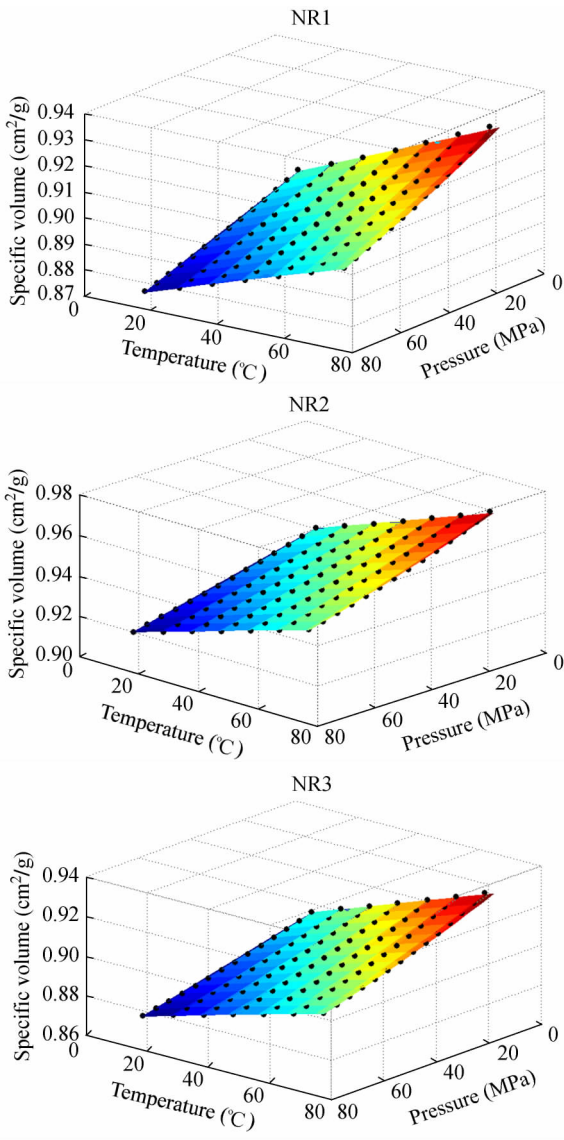


Fig. 3 The P - V - T experimental and theory results of NR1, NR2 and NR3

Solid black spots represent experimental results; the hock face represents theoretical result

T)随温度(T)、压力(P)变化的一般形式为:

$$V_{sp}(p,T) = V_{sp0} \cdot [1 - C\ln(1 + P/B)] \quad (2)$$

其中, V_{sp0} 为常压下的比容; B 为与温度有关的常数; C 为普适性常数, 对于大多数高聚物和流体而言, C 取 0.0894^[26]. 另外, Quach^[27] 和 Shiomi^[28] 等人认为 V_{sp0} 和 B 与温度存在如下关系:

$$V_{sp0} = b_1 + b_2 \cdot (T - T_g) \quad (3)$$

$$B = b_3 \cdot \exp[-b_4 \cdot (T - T_g)] \quad (4)$$

式中 b_1 、 b_2 、 b_3 、 b_4 为常数, T_g 为聚合物常压下的玻璃化转变温度.

由上述公式可以得到比容的理论计算关系式如下:

$$V_{sp}(p,T) = \left[1 - C\ln\left(1 + \frac{P_e}{b_3 \cdot \exp[-b_4(T_e - T_g)]}\right) \right] \cdot (b_1)_1 + b_2 \cdot (T_e - T_g) \quad (5)$$

其中 V_e 、 P_e 及 T_e 为 P - V - T 实验所得数据, 下标 e 表示实验值. 定义 Z 为理论计算值 $V_{sp}(p,T)$ 与实验测量值 V_e 的差值平方和, 即:

$$Z = \text{sum}[V_{sp}(p,T) - V_e]^2 \quad (6)$$

对 P - V - T 实验得到的数据, 根据 Tait 方程利用 Matlab 软件进行拟合, 采用最小二乘法, 找出使拟合结果与实验结果差值的平方和 Z 值最小的一组 b_1 、 b_2 、 b_3 、 b_4 的值, 作为 Tait 方程中参数的最终结果. 不同配方试样的 Tait 方程参数计算结果如表 3 所示, 而其三维 P - V - T 关系图见图 3, 图中点为实验点, 面为理论计算结果, 从图中可以看出, 利用 Tait 状态方程模拟的比容理论数据与实验值基本吻合, 表明 Tait 状态方程可以用来预测天然橡胶复合材料的 P - V - T 行为.

Table 3 The parameters in Tait equation

Samples	b_1	b_2	b_3	b_4	Residual mean
NR1	0.857	0.00059	296.2	0.0055	0.0043
NR2	0.902	0.00060	299.1	0.0047	0.0027
NR3	0.854	0.00061	324.5	0.0062	0.0033

3.3 热膨胀系数(α)和等温压缩系数(β)

热膨胀系数(α)是一定压力条件下, 单位温度导致体积的变化率; 等温压缩系数(β)是在恒温条件下, 压力改变时样品比容的变化率; 均为物体由于温度改变而产生的胀缩现象. α 和 β 的热力学定义式分别为:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_p \quad (7)$$

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T \quad (8)$$

由于体积和比容有如下关系:

$$V = m \cdot V_{sp} \quad (9)$$

式中, m 为物质的质量.

将(7)~(9)式与(2)~(4)相结合, 可以得到 α 和 β 的另一种表达式:

$$\alpha = \left(\frac{\partial \ln V_{sp}}{\partial T} \right)_p = b_2/V_{sp0} - P \cdot \beta \cdot b_4 \quad (10)$$

$$\beta = -\left(\frac{\partial \ln V_{sp}}{\partial P} \right)_T =$$

$$C/\{(P+B)[1-C\ln(1+P/B)]\} \quad (11)$$

因此, 只要知道体系 Tait 方程的具体形式, 即

b_1 、 b_2 、 b_3 、 b_4 的值,代入 (10) ~ (11) 式即可算出 α 和 β 的值. 根据文献可知^[4,29,30],采用 Tait 方程计算的 α 和 β 值与实验所得结果吻合度较高,因此可以采用 Tait 方程所计算的 α 和 β 进行研究.

将上述 Tait 方程参数代入公式 (10) ~ (11) 中可计算出 NR 复合材料的 α 和 β 值. 图 4 ~ 图 7 为不同配方的 NR 的 α 和 β 随压力、温度变化的关系图. 各种配方的 β 和 α 曲线变化规律基本一致,由图 4 和图 5 中可以看出 α 随压力升高而下降,这表明压力增大时橡胶的自由体积随压力的变化明显,使得聚合物链段的活动能力大幅减小,导致热膨胀系数减小; α 随温度的升高略有下降,说明温度对 α 的影响较小. 一般认为 β 值随着温度升高而升高^[29,30],但不会随着压力变化,而 Shiomi 认为 β 值与压力之间也存在着一定关系^[28]. 从图 6、图 7 中可以看出当温度恒定时, β 值随着压力的升高而下降;在常压下, β 值随温度的升高而升高,即体系在高温条件下比常温更容易被压缩,这是因为橡胶的自由体积随着温度的升高而产生较大的增加.

从图 4 ~ 图 7 可以看出,NR2 的 α 和 β 值较小,且随温度、压力的变化也小,说明体系的尺寸稳定性好,因此在加工时可同时加入 2 种防老剂,采用升温或降温来调节材料的 α 和 β 的值.

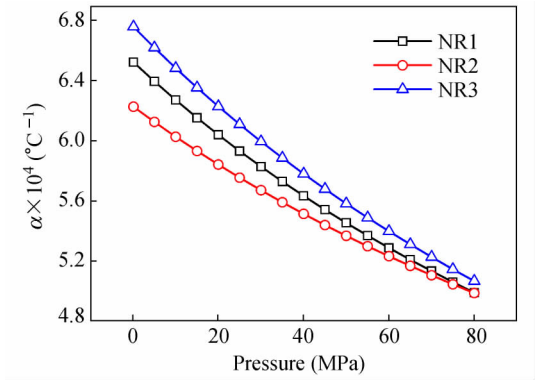


Fig. 4 The α of samples versus pressure ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

3.4 分子模拟结果

3.4.1 体系 PVT 性质的模拟

图 8 中分别是常温时,实验和模拟得到的 3 种样品的比容与压力的关系,从图 8 中可以看出模拟结果与实验结果基本一致,样品的比容随着压力的增加而减小,NR1 与 NR3 的比容相近,而两种防老剂并用的 NR2 比容较高,因此通过该模型分析体系的尺寸变化与能量的关系有一定的意义.

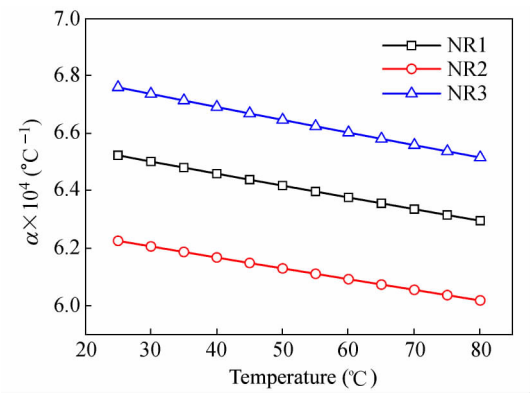


Fig. 5 The α of samples versus temperature ($P = 0.1\text{ MPa}$)

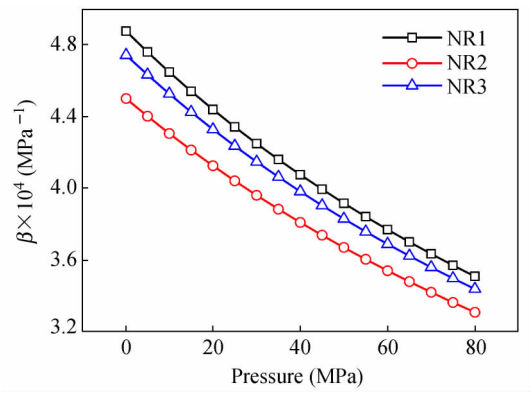


Fig. 6 The β of samples versus pressure ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

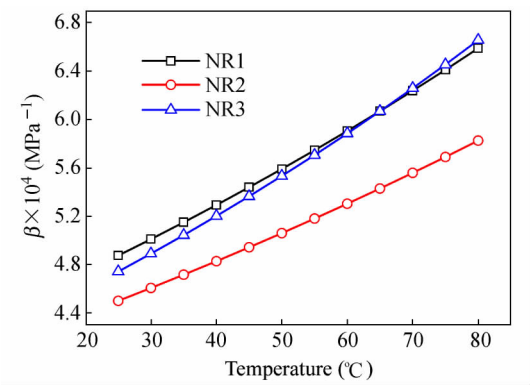


Fig. 7 The β of samples versus temperature ($P = 0.1\text{ MPa}$)

3.4.2 内聚能密度(CED)和自由体积分数(FFV)

内聚能的概念最初由 Hildebrand 和 Scatchard 提出^[31],可用内聚能来估算两种物质混合时的能量变化,即利用混合体系的内聚能和熵,预测简单共混体系的相行为. 分子体系的内聚能 U_{coh} 是使体系中的所有分子分开至初始状态时所需要的平均能量,可用如下公式表示:

$$U_{\text{coh}} = \langle U_{\text{intern}} \rangle = \langle U_{\text{total}} \rangle - \langle U_{\text{intra}} \rangle$$

(12)

式中, U_{inter} 是所有分子间的总能量,即体系的总能

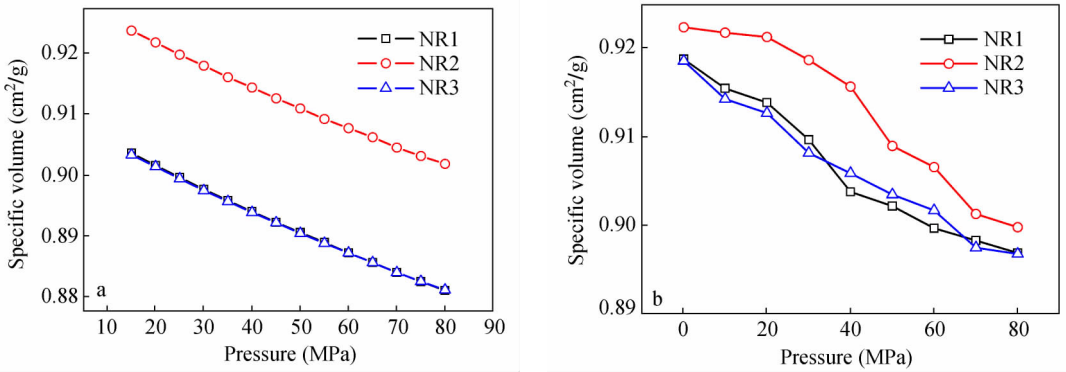


Fig. 8 The experimental (a) and simulation (b) results of specific volume versus pressure

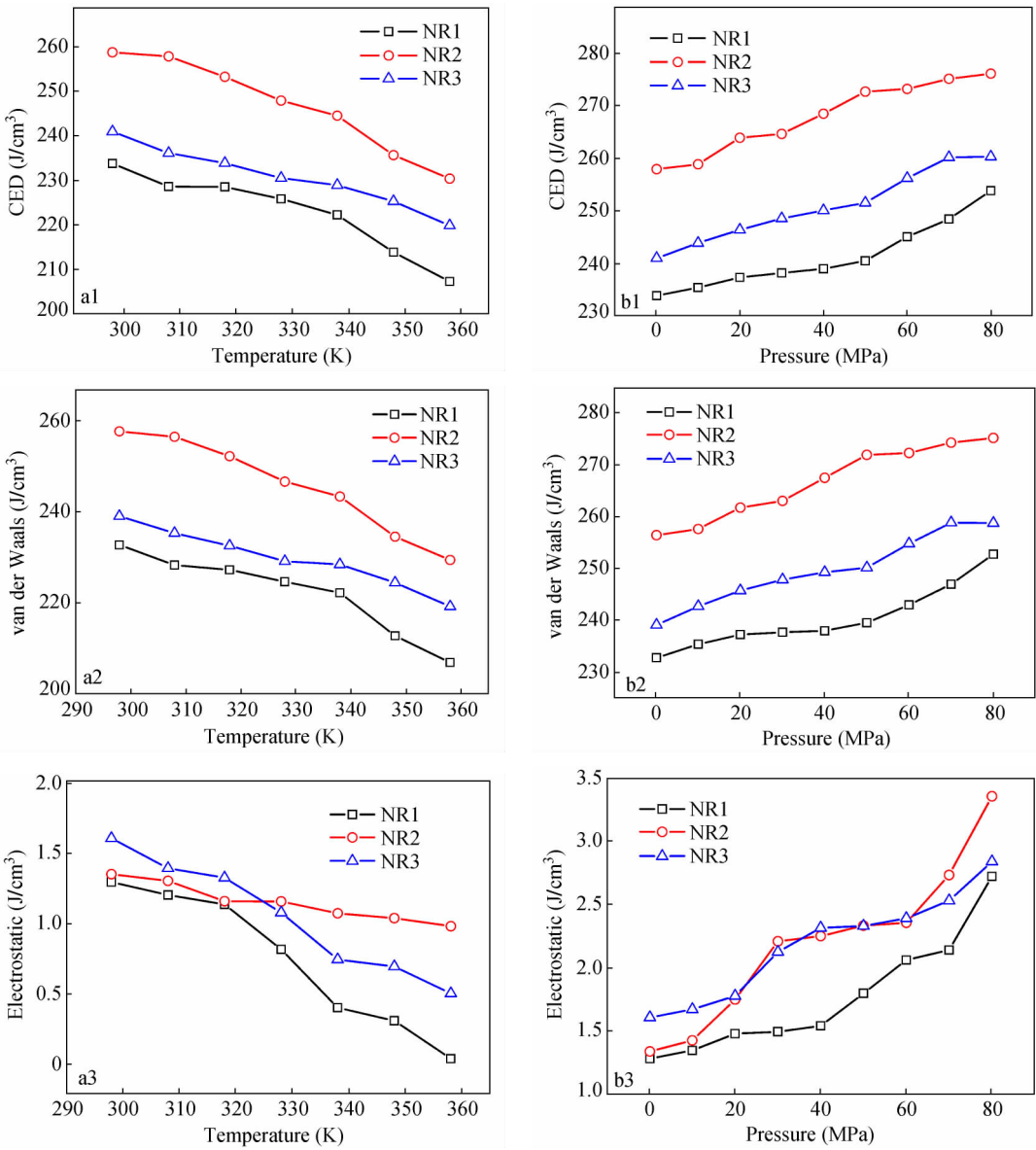


Fig. 9 The dependence of CED, van der Waals energy density and electrostatic energy density on temperature (a) and pressure(b)

量 U_{total} 减去分子内的能量 U_{intra} , 括号代表模拟时系综的平均值. 内聚能密度是单位体积的内聚能:

$$\text{CED} = U_{\text{coh}}/V \tag{13}$$

CED 能够用来衡量体系中分子内的相互作用力,

它可以通过非键 van der Waals 相互作用(U_{vdw})和静电相互作用(U_{q})来估算:

$$\text{CED} = (U_{\text{vdw}} + U_{\text{q}}) = E_{\text{vdw}} + E_{\text{q}} \quad (14)$$

式中, E_{vdw} 表示 van der Waals 相互作用能密度, E_{q} 表示静电相互作用能密度.

通过分子动力学模拟计算出的高分子体系 CED 如图 9 所示,从图 9 中可以看出体系的 van der Waals 相互作用密度和静电相互作用密度都随着温度的升高而减弱,从而导致 CED 随着温度的升高而减小,说明高温使分子间作用力减小,体系的自由体积增大,最终导致比容增大;当增大体系的压力时,分子间的 van der Waals 相互作用密度和静电相互作用密度会逐渐变大,因此体系的 CED 增大.从图 9 中可以看出 NR2 的 CED 最大,

说明两种防老剂并用时材料分子间的结合力较稳定,对环境变化的敏感性降低,提高了材料抵抗变形的能力.

自由体积分数是指材料内部空穴占总体积的比列,其计算公式如下:

$$\text{FFV} = V_{\text{f}}/V \quad (15)$$

式中, V 是聚合物的总体积, V_{f} 是自由体积.

图 10 为模拟计算所得 3 种体系的 NR 的自由体积随温度及压力的变化图,从图 10 中可以看出,3 种样品的 FFV 均随着温度的升高而升高,随着压力的增大而减小,说明高温时 CED 的减小导致聚合物运动加剧同时体积发生膨胀,从而使比容增大,而在较高压力下,CED 的增大降低了分子链活性同时体积发生收缩,比容减小.

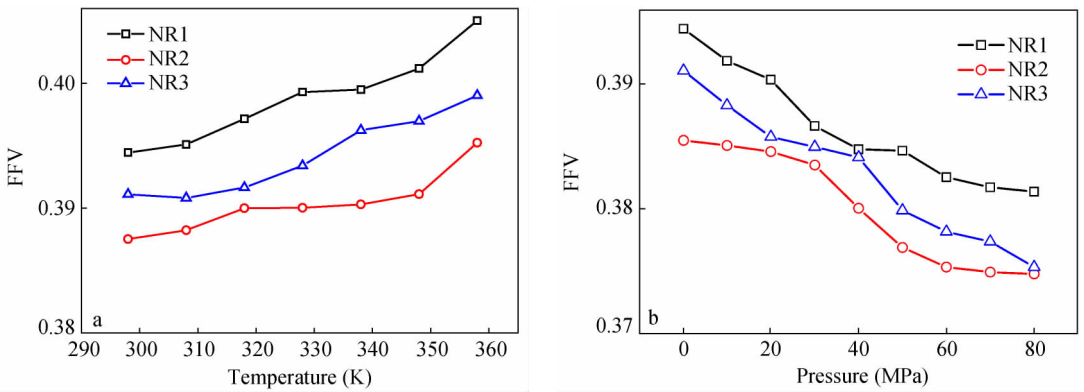


Fig. 10 The dependence of FFV on temperature (a) and pressure (b)

4 结论

对 NR 复合材料进行 P - V - T 测试,结果表明材料的比容随着压力的增大而逐渐降低,随着温度的升高而逐渐增大;根据测试结果拟合得到了不同体系 Tait 方程参数 b_1 、 b_2 、 b_3 和 b_4 ,进而研究 NR 的热膨胀系数(α)和等温压缩系数(β)随着压力和温度的变化趋势,结果表明 α 随温度变化不明显,而 β 随着温度的升高而升高,在两种防老

剂并用的体系中, α 和 β 值均较小,材料受温度影响小,尺寸稳定性好.通过分子模拟对体系的微观结构进行分析发现,有 2 种防老剂并用比只加单一防老剂的体系的内聚能密度大,分子间结合能力强,不易发生变形.通过本文的研究可以看出在 NR 复合材料中同时加入防老剂 4010NA 和 RD 能够有效延缓材料的变形,同时分子模拟对预测材料的性质有一定的指导作用.

REFERENCES

1 Yang Jian(杨剑), Xu Ting(徐婷), An Lijia(安立佳), Dong Lisong(董丽松), Teng Feng'en(滕凤恩). Polymeric Materials Science Engineering(高分子材料科学与工程), 2001, 17(2): 10 ~ 14

2 Marcus S, Frans H J M. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1998, 36: 1061 ~ 1080

3 Zhang Qinxing(张勤星), Li Qian(李倩), Wang Lixia(王利霞), Zheng Guoqiang(郑国强), Shen Changyu(申长雨). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2013, (1): 18 ~ 23

4 Zhang Ying(张颖), Yuan Qiang(袁强), Yang Jian(杨剑), Sun Zhaoyan(孙昭艳), Lou Wei(娄伟), An Lijia(安立佳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (4): 467 ~ 471

5 Wang J, Xie P C, Ding Y M, Yang W M. Polym Test, 2009, 28(3): 228 ~ 234

6 Hans D H, Richard D. Frontiers of High-Pressure Research. New York: Plenum Press, 1991. 25 ~ 32

7 Li Y G G. Development of a Novel Visualization and Measurement Apparatus for the PVT Behaviours of Polymer/Gas Solutions. Doctoral Dissertation of University of Toronto, 2008

8 Yi Y X, Zoller P. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1993, 31: 779 ~ 788

9 Robert G P, Robert H B. Journal of Geophysical Research, 1979, 84(C3): 1155 ~ 1164

10 Holland T J B, Powell R J. Metamorphic Geol, 2011, 29: 333 ~ 383

11 Sun Tingting(孙婷婷), Zhang Linxi(章林溪), Xia Agen(夏阿根). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (2): 361 ~ 363

12 Racko D, Capponi S, Alvarez F, Colmenero J, Bartos J. J Chem Phys, 2009, 131(6): 064903/1 ~ 10

13 Chang K S, Tung C C, Wang K S, Tung K L. J Phys Chem B, 2009, 113(29): 9821 ~ 9830

14 Zhang Guorong(张国荣), Lu Yonglai(卢咏来), Gao Yuekai(高悦凯), Yue Dongmei(岳冬梅), Wu Sizhu(吴丝竹). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2012, (3): 272 ~ 277

15 Janna K M, Maurizio M, Gary S G. Macromolecules, 1998, 31: 6991 ~ 6997

16 Eichinger B E, Rigby D, Stein J. Polymer, 2002, 43: 599 ~ 607

17 Chen X P, Cadmus Y, Cell K Y W, Zhang G Q. J Mol Model, 2012, 18: 2333 ~ 2341

18 Sun H. J Phys Chem B, 1998, 102: 7338 ~ 7364

19 Rigby D, Sun H, Eichinger B E. Polym Int, 1998, 44: 311 ~ 330

20 Bryce M, Alberto S, Richard G. ACS Nano, 2009, 3(10): 2881 ~ 2886

21 Ehsan G, Matthias H, Karl K, Andreas L. Macromol Chem Phys, 2013, 214: 1273 ~ 1283

22 Allen M P, Tildesley D J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987. 78 ~ 80

23 Swope W C, Anderson H C, Berens P H, Wilson K R. J Chem Phys, 1982, 76: 637 ~ 649

24 Andersen H C. J Chem Phys, 1980, 72: 2384 ~ 2393

25 Berendsen H J C, Postma J P M, van Gunsteren W F, DiNola A, Haak J R. J Chem Phys, 1984, 81: 3684 ~ 3690

26 Nanda V S, Simha R. Chem Phys, 1964, 413: 870 ~ 879

27 Quach A, Simha T. J Appl Phys, 1971, 42: 4592 ~ 4606

28 Shiomi T, Hamada F, Nasako T. Macromolecules, 1990, 23: 229 ~ 233

29 Taguchi R, Machida H, Sato Y. J Chem Eng Data, 2009, 54: 22 ~ 27

30 Casta H F, Gardas R L, Johnson I, Fonseca I M, Ferreira A G M. J Chem Eng Data, 2009, 54: 256 ~ 262

31 Hildebrand J H, Prausnitz J M, Scott R L. Regular and Related Solutions. New York: van Nostrand, 1970. 189 ~ 192

Effect of Antioxidants on P - V - T Properties of Natural Rubber Composites

Nan Yan, You-ping Wu, Wei Zheng, Xiu-ying Zhao, Si-zhu Wu *

(College of Materials Science and Engineering, Beijing Engineering Research Center of Advanced Elastomers,

Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymer,

Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract The pressure-volume-temperature (P - V - T) properties of natural rubber (NR) composites with different antioxidants were studied. The parameters of Tait equation was calculated and compared with experiments. The results showed that the P - V - T relationship calculated by Tait equation agreed well with the observation results, the residual means between theoretical calculation and experimental values were all less than 0.01 which indicated that the Tait equation can be used to describe the P - V - T relationship of the natural rubber composites. Thermal expansion coefficients (α) and isothermal compressibility (β) of nature rubber were evaluated by Tait equations. It's showed that α decreases with the increase of pressure, but nearly doesn't change with temperature increasing. β will decrease when pressure becomes high and increases with the increase of temperature. This is well explained by molecular simulation that high temperature or low pressure will lead to an expansion on free volume of the system, so that the activity of the molecular chain is enhanced. When there is only one kind of antioxidant in the composites, the values of both α and β are large, but when these antioxidants are used together, the values of both α and β are small, and the composite has the best size stability. Furthermore, the cohesive energy density (CED) obtained from molecular simulation shows that the intermolecular interaction force of nature rubber with two kinds of antioxidants is high, so it is hard for α or β to change. Through accurate description of the changes of α and β with different pressures and temperatures for the composites, a method with the function of guiding processing and application research was attempted.

Keywords Natural rubber, Antioxidants, P - V - T properties, Thermal expansion coefficients, Isothermal compressibility, Molecular dynamic simulation

* Corresponding author; Si-zhu Wu, E-mail: wusz@mail.buct.edu.cn