

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.03.024

# 热处理工艺对聚乙烯醇力学性能影响的分子模拟研究

刘建国<sup>1,2</sup>, 安振涛<sup>1,3</sup>, 张倩<sup>1</sup>, 孟胜皓<sup>1</sup>, 姚恺<sup>1</sup>, 李天鹏<sup>1</sup>

(1. 军械工程学院弹药工程系, 石家庄 050003;

2. 中国人民解放军 63870 部队, 华阴 714200; 3. 军械工程学院弹药保障与安全性评估军队重点实验室, 石家庄 050003)

**摘要:** 为了研究不同热处理工艺对聚乙烯醇力学性能的影响, 使用 Build polymers 命令构建了链节数为 100 的 1,3-乙二醇高分子链, 采用 Amorphous Cell 模块将优化好的链段结构构建在三维周期边界下, 得到聚乙烯醇的结构模型. 采用 COMPASS 力场, 取 NVT 系综, 分别在 363、373、383 和 393 K 温度下进行分子动力学计算, 以模拟不同的热处理温度; 取冷却速率分别为 17 和 5 K/600ps, 以模拟快速冷却和缓慢冷却对聚乙烯醇力学性能的影响. 结果表明, 与快速冷却相比, 缓慢冷却所得聚乙烯醇刚性减小, 弹性伸长增加, 延展性增强, 力学性能得到改善. 373 K 热处理温度下所得 PVA 的泊松比和柯西压最大, 弹性伸长最好, 延展性最强, 力学性能最佳.

**关键词:** 聚乙烯醇; 分子动力学; 热处理; 力学性能

**中图分类号:** TQ333 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2018)03-0559-05

## Effect of heat treatment on mechanical properties of polyving akohol by molecular dynamics simulation

LIU Jian-Guo<sup>1,2</sup>, AN Zhen-Tao<sup>1,3</sup>, ZHANG Qian<sup>1</sup>, MENG Sheng-Hao<sup>1</sup>, YAO Kai<sup>1</sup>, LI Tian-Peng<sup>1</sup>

(1. Department of Ammunition Engineering, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China;

2. Unit 63870 of PLA, Huayin 714200, China; 3. Military Key Laboratory for Ammunition Support and

Safety Evaluation, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

**Abstract:** In order to study the effect of heat treatment on mechanical properties of polyving akohol (PVA), the command of build polymers was used to construct 1,3-ethylene glycol polymer chain with 100 monomeric units. The module of Amorphous Cell was applied to put the optimized chain segment into the three dimensional periodic boundary. And the structure model of PVA was obtained. From the temperature 363 to 393 K with the increase step of 10 K, the molecular simulation was applied to investigate the effect of temperature on mechanical properties in NVT ensemble using COMPASS force field. The cooling rates of 17 and 5 K/600ps were set to simulate the effect of cooling rate on mechanical properties. The results show that mechanical performance of polyving alcohol by slow cooling process is improved; as the rigidity decreases, the elastic elongation and the ductility increase. The mechanical performance of polyving alcohol by heat treatment temperature of 373 K is the best, *i. e.*, the Poisson's ratio and Cauchy pressure are the largest, and the elastic elongation and the ductility are the best.

**Keywords:** Polyving akohol; Molecular dynamics; Heat treatment; Mechanical property

收稿日期: 2016-10-12

作者简介: 刘建国(1988-), 男, 山东滕州人, 博士, 主要从事分子模拟等方面的研究. E-mail: liujiangan5676@163.com

## 1 引言

聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 分子链中含有大量的侧羟基, 是一种极性很强的水溶性高分子聚合物, 因具有良好的晶体模量、冲击强度以及抗腐蚀性而被广泛用作超高强度组分和纤维<sup>[1-3]</sup>. 热处理可以改变聚合物内分子链的排列方式, 影响聚合物的形貌、结晶度和力学性能等. Cho 等<sup>[4]</sup>研究了快速热处理对 PET 晶体形貌和力学性能的影响, 该工艺能够增加 PET 的结晶度, 提高 PET 的弹性模量. Coban 等<sup>[5]</sup>研究了热处理对 PMMA 的影响, 热处理能够提高聚合物的玻璃化转变温度, 增加聚合物的硬度. Shi 等<sup>[6]</sup>研究了热处理对 EVM/PLA 阻尼系数的影响, 经热处理后 EVM 进一步发生交联, PLA 的结晶度增加, EVM/PLA 阻尼系数降低.

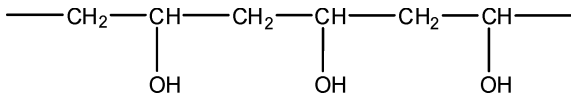
但从目前的文献来看, 以分子动力学的角度研究热处理对聚合物性能影响的并不多, 尤其是对聚乙烯醇的研究还未见详细报道. 因此, 对不同热处理温度和冷却处理工艺下聚乙烯醇的力学性能进行分子动力学模拟, 以探索不同热处理工艺对聚乙烯醇力学性能的影响, 对聚乙烯醇热处理工艺的改进具有重要的理论指导意义.

## 2 模型的构建及模拟方法

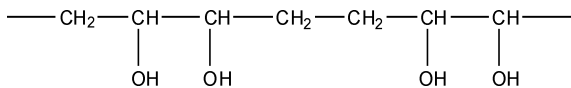
### 2.1 建模过程

在聚乙烯醇分子中存在两种化学结构:

#### (1) 1,3-乙二醇结构



#### (2) 1,2-乙二醇结构



主要的结构是 1,3-乙二醇结构, 也就是“头-尾”结构<sup>[7]</sup>. 因此, 以 1,3-乙二醇结构构建聚乙烯醇重复结构单元, 然后进行 Charge group 划分以提高计算速度, 其结构如图 1 所示, 结构单元中相同颜色的部分为一个 Charge group. 采用 Smart Minimizer 方法对其电荷平衡和能量进行反复优化, 优化完成后使用 Build polymers 命令构建 1,3-乙二醇结构的高分子链<sup>[8]</sup>. 根据文献<sup>[9]</sup>的报道, 使用链节数较少的聚合物进行模拟即可得到比较合理的结果, 因此采用链节数为 100 的高分子链, 在保证有效计算的同时能够更真实地模拟链段运动,

体现出高分子长链特征. 为了使体系更好地越过势能面上局部极小值之间的位垒, 对所构建的高分子链模型再次进行结构优化. 采用 Synthia 模块计算得到体系的密度, 随后采用 Amorphous Cell 模块将优化好的链段结构构建在三维周期边界条件下<sup>[10]</sup>, 为了减少分子链末端的相互作用, 该周期性结构只放置一条高分子链. 初始密度为 1.2 g/cm<sup>3</sup>, 盒子的 3 个边长为 1.83 nm, 计算范德华 (vdw) 力使用 atom based 方法, 计算静电相互作用 (Coulomb) 使用 Ewald 方法, 非键截取半径 (cutoff distance) 取 0.95 nm, 样条宽度 (spline width) 取 0.1 nm, 构建的聚乙烯醇结构模型如图 2 所示.

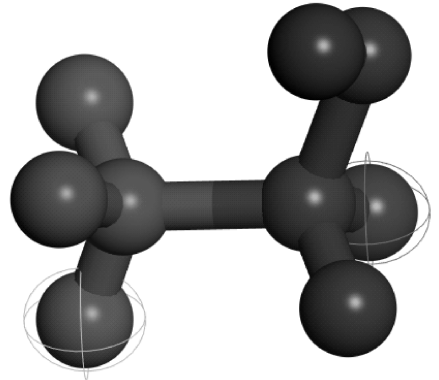


图 1 聚乙烯醇重复单元的结构示意图

Fig. 1 The structure sketch of repeat units of PVA

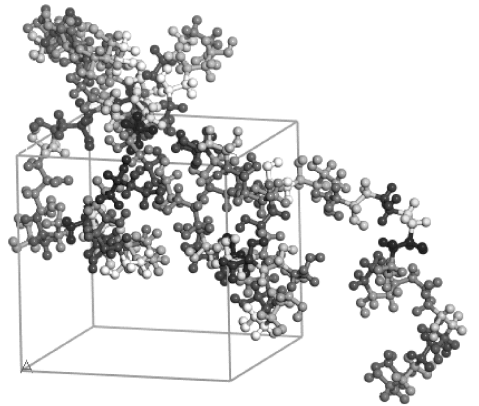


图 2 聚乙烯醇结构模型

Fig. 2 The structure model of PVA

### 2.2 不同冷却速率的分子动力学模拟

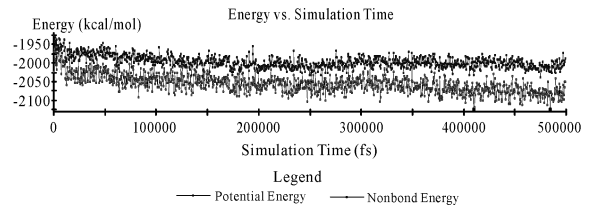
为了模拟不同冷却速率对聚乙烯醇力学性能的影响, 首先以 MS 软件包 Discover 模块<sup>[11]</sup>, 取 NVT 系综, 在 383 K 温度下进行动力学模拟, 模拟时间为 3 ns, 以模拟 383 K 温度下对聚乙烯醇的热处理. 根据文献<sup>[12]</sup>中不同冷却速率的模拟方法, 首先将模拟的温度设置为 383 K, 取 NVT 系综, 进行 100 ps 的分子动力学模拟, 随后取 NPT 系综,

进行 500 ps 的分子动力学模拟, 然后分多个阶段以不同的冷却速率由 383 K 逐步冷却至 298 K, 前一阶段获得的平衡构型用作后一阶段分子模拟的起始构型, 冷却的速率分别为 17 和 5 K/600ps, 以模拟快速冷却和缓慢冷却对聚乙烯醇性能的影响。最后, 将动力学模拟得到的轨迹文件用 Forcite 模块中的 Mechanical Properties 进行力学性能分析<sup>[13]</sup>。在模拟的过程中, 采用 Andersen 控温方法, Berendsen 控压方法, 各分子起始速度按 Maxwell 分布取样, Velocity Verlet 算法进行求解, 时间步长 1 fs, 计算时采用 COMPASS 力场<sup>[14]</sup>。

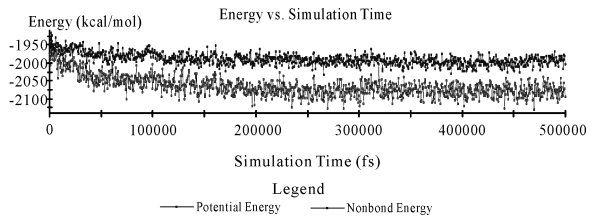
### 2.3 不同热处理温度的分子动力学模拟

PVA 是一种多羟基聚合物, 分子内具有较强的氢键作用, 能够增强 PVA 分子排布的有序性, 氢键作用对 PVA 的力学性能具有较大的影响<sup>[15]</sup>。在不同的热处理工艺下, 如果热处理温度过高, 会破坏 PVA 分子内的氢键作用, 甚至导致 PVA 的分解; 如果热处理温度过低, PVA 分子重新排布不够完善, 也会影响其力学性能<sup>[16]</sup>。因此, 选择合适的热处理温度对 PVA 力学性能的改善尤其重要。

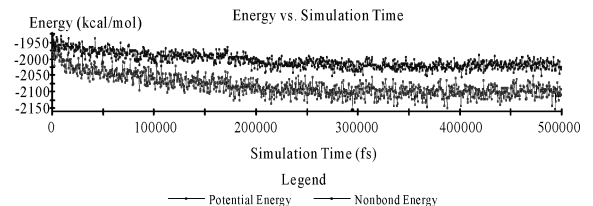
为了模拟不同热处理温度对聚乙烯醇力学性能的影响, 首先以 MS 软件包 Discover 模块, 取 NVT 系综, 分别在 363、373、383 和 393 K 温度下进行动力学模拟, 模拟时间为 3 ns。然后采用缓慢冷却的方法对聚乙烯醇进行降温处理, 最后将动力学模拟得到的轨迹文件用 Forcite 模块中的 Mechanical Properties 进行力学性能分析, 不同热处理工艺条件下 PVA 的能量随模拟时间的变化如图 3 所示。



(c) 383 K 热处理后快速冷却 PVA 的能量随模拟时间的变化  
(c) The energy with the simulation time of PVA under the condition of 383 K and rapid cooling



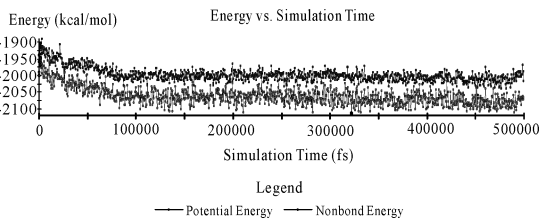
(d) 383 K 热处理后缓慢冷却 PVA 的能量随模拟时间的变化  
(d) The energy with the simulation time of PVA under the condition of 383 K and slow cooling



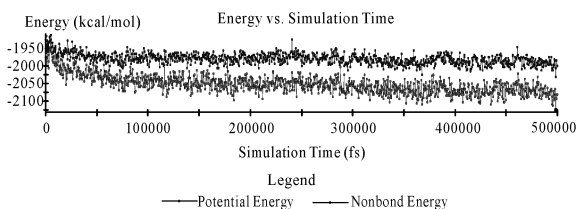
(e) 393 K 热处理后缓慢冷却 PVA 的能量随模拟时间的变化  
(e) The energy with the simulation time of PVA under the condition of 393 K and slow cooling

图 3 不同热处理工艺条件下 PVA 的能量随模拟时间的变化

Fig. 3 The energy with the simulation time of PVA under different heat treatment conditions



(a) 363 K 热处理后缓慢冷却 PVA 的能量随模拟时间的变化  
(a) The energy with the simulation time of PVA under the condition of 363 K and slow cooling



(b) 373 K 热处理后缓慢冷却 PVA 的能量随模拟时间的变化  
(b) The energy with the simulation time of PVA under the condition of 373 K and slow cooling

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同冷却速率下 PVA 的力学性能

表 1 列出了不同冷却速率下 PVA 的弹性系数和有效各向同性力学性能。对比表中的模量, 发现快速冷却所得 PVA 的模量值较高, 表明材料的刚性较强, 缓慢冷却所得 PVA 的模量值降低, 表明材料的刚性减弱, 弹性增强。体积模量与剪切模量的比值 ( $K/G$ ) 用于衡量材料的延展性,  $K/G$  值越大, 表明材料的延展性越好。快速冷却所得 PVA 的  $K/G$  值为 1.9362, 缓慢冷却所得 PVA 的  $K/G$  值为 2.6607,  $K/G$  的数值增加, 表明缓慢冷却所得 PVA 的延展性较好。 $C_{12}-C_{44}$  为柯西压, 也是评价材料延展性的指标。柯西压为负表明材料显脆性, 柯西压为正表明材料显韧性, 柯西压的值越大, 材料的延展性越好。快速冷却所得 PVA 的柯西压为负值, 表明材料显脆性, 缓慢冷却所得 PVA 的

柯西压为正值,表明材料显韧性.另外,快速冷却所得 PVA 的泊松比为 0.2797,缓慢冷却所得 PVA 的泊松比为 0.3330,泊松比的数值增加,表明缓慢冷却所得 PVA 的弹性伸长增强.

综上所述,与快速冷却所得 PVA 相比,缓慢冷却所得 PVA 的各工程模量( $E$ 、 $K$  和  $G$ )减小,泊松比增加,柯西压( $C_{12}$ - $C_{44}$ )和  $K/G$  的数值均增大,表明缓慢冷却所得 PVA 刚性减小,弹性伸长增加,延展性增强,力学性能得到改善.这主要是因为缓慢冷却条件下,PVA 分子链有足够的时间进行重新排布,分子排布更加均匀,力学性能更加优良.

### 3.2 不同热处理温度下 PVA 的力学性能

表 2 列出了不同热处理温度下 PVA 的弹性系数和有效各向同性力学性能.

从表中可以看出,363 和 393 K 热处理温度下所得 PVA 的柯西压( $C_{12}$ - $C_{44}$ )为负值,材料显脆性;373 和 383 K 热处理温度下的柯西压为正值,材料显韧性,并且 373 K 热处理温度下所得 PVA 的柯西压达到了最大值 1.7733,PVA 在该热处理工艺下获得了最好的延展性.

表 1 不同冷却速率下 PVA 的弹性系数和有效各向同性力学性能(GPa)

Tab. 1 Elastic constants and effective isotropic moduli (GPa) for PVA under different cooling rates

	The cooling rate (K/600ps)	
	17	5
$C_{11}$	11.5115±0.0188	14.6823±0.0061
$C_{22}$	23.4411±0.0035	14.2255±0.0075
$C_{33}$	20.7613±0.0052	17.1121±0.0058
$C_{44}$	6.7475±0.0045	3.7552±0.0041
$C_{55}$	5.0072±0.0045	2.9336±0.0030
$C_{66}$	5.2855±0.0029	4.8333±0.0063
$C_{12}$	4.3107±0.0048	5.2690±0.0065
$C_{13}$	6.0096±0.0082	6.3584±0.0044
$C_{23}$	8.1625±0.0041	6.2223±0.0052
$C_{15}$	-0.7516±0.0069	-0.4241±0.0040
$C_{25}$	0.1679±0.0032	-0.4777±0.0046
$C_{35}$	-1.1789±0.0040	-0.4575±0.0032
$C_{46}$	0.2668±0.0028	-0.0253±0.0029
$C_{12} - C_{44}$	-2.4368	1.5138
Tensile modulus( $E$ )	14.5376	10.2393
Poisson's ratio( $\nu$ )	0.2797	0.3330
Buck modulus( $K$ )	10.9979	10.2191
Shear modulus( $G$ )	5.6801	3.8407
$K/G$	1.9362	2.6607

表 2 不同热处理温度下 PVA 的弹性系数和有效各向同性力学性能(GPa)

Tab. 2 Elastic constants and effective isotropic moduli (GPa) for PVA under different heat treatment temperatures

	The heat treatment temperature (K)			
	363	373	383	393
$C_{11}$	13.5062±0.0118	18.4516±0.0219	14.6823±0.0061	15.5193±0.0047
$C_{22}$	17.6343±0.0133	8.2199±0.0272	14.2255±0.0075	19.4750±0.0044
$C_{33}$	10.6385±0.0070	14.4029±0.0256	17.1121±0.0058	23.2416±0.0109
$C_{44}$	6.3826±0.0037	1.8960±0.0126	3.7552±0.0041	6.7406±0.0116
$C_{55}$	6.3687±0.0042	1.2950±0.0104	2.9336±0.0030	4.7291±0.0045
$C_{66}$	5.3433±0.0055	-0.5935±0.0106	4.8333±0.0063	4.8965±0.0036
$C_{12}$	5.7802±0.0124	3.6693±0.0208	5.2690±0.0065	4.7055±0.0037
$C_{13}$	4.8182±0.0088	4.5601±0.0200	6.3584±0.0044	6.0774±0.0068
$C_{23}$	5.7163±0.0094	4.1295±0.0236	6.2223±0.0052	8.7709±0.0047
$C_{15}$	-0.1007±0.0051	0.1177±0.0125	-0.4241±0.0040	-0.4015±0.0041
$C_{25}$	0.6345±0.0058	0.3837±0.0107	-0.4777±0.0046	0.0401±0.0030
$C_{35}$	0.0485±0.0041	-0.1732±0.0136	-0.4575±0.0032	-0.0887±0.0056
$C_{46}$	0.0986±0.0042	-0.0345±0.0071	-0.0253±0.0029	-0.0945±0.0047
$C_{12} - C_{44}$	-0.6024	1.7733	1.5138	-2.0351
Tensile modulus( $E$ )	13.4865	2.5390	10.2393	14.2338
Poisson's ratio( $\nu$ )	0.1180	0.4663	0.3330	0.3046
Buck modulus( $K$ )	5.8842	12.5370	10.2191	12.1381
Shear modulus( $G$ )	6.0315	0.8658	3.8407	5.4554
$K/G$	0.9756	14.4803	2.6607	2.2250

363、383 和 393 K 热处理温度下,体积模量与剪切模量的比值( $K/G$ )较小,其平均值为1.9538;373 K 热处理温度下,体积模量与剪切模量的比值较大,达到了14.4803,是其他三种热处理温度下平均值的7.4倍,373 K 热处理温度下PVA的延展性明显优于其他三种热处理温度.另外,373 K 热处理温度下所得PVA的泊松比最大,达到了0.4663,表明373 K 热处理温度下所得PVA弹性伸长性能最好.

综合以上分析,373 K 热处理温度下所得PVA的泊松比、柯西压( $C_{12}-C_{44}$ )和 $K/G$ 值均最大,表明373 K 热处理温度下所得PVA的弹性伸长最好,延展性最强,力学性能最佳.

## 4 结 论

为了研究热处理工艺对聚乙烯醇力学性能的影响,构建了聚乙烯醇的结构模型,采用分子模拟的方法对不同热处理温度和冷却速率下聚乙烯醇的力学性能进行了计算.不同冷却速率下的模拟计算表明,与快速冷却的处理工艺相比,缓慢冷却工艺所得聚乙烯醇分子链有足够的时间进行重新排布,刚性减小,弹性伸长增加,延展性增强,表现出更加优良的力学性能.缓慢冷却速率下不同热处理温度的模拟计算表明,373 K 热处理温度下所得聚乙烯醇的泊松比、柯西压和 $K/G$ 值均最大,弹性伸长最好,延展性最强,力学性能最佳.

### 参考文献:

- [1] 李亚平,王平华,刘春华,等.高强度聚乙烯醇/氧化石墨烯复合水凝胶[J].高分子材料科学与工程,2015,31:161.
- [2] 张霖杰,叶德展,唐金波,等.木质素磺酸钙与聚乙烯醇的相互作用及共混材料的性能[J].高分子学报,2016(4):471.
- [3] 林建辉,余江滔, Li V C. PVA纤维增强水泥基复合材料热处理后的力学性能[J].复合材料学报,2016,33:116.
- [4] Cho D H, Yu W R, Youk J H, *et al.* Formation of

micro-crystals in poly(ethylene terephthalate) fiber by a short heat treatment and their influence on the mechanical properties [J]. Eur Polym J, 2007, 43: 3562.

- [5] Coban O. Heat treatment effect on erosion behavior of poly(methylmethacrylate) for optical transmittance efficiency [J]. Appl Surf Sci, 2014, 317: 405.
- [6] Shi X Y, Li Q, Zheng A G. Effects of heat treatment on the damping of EVM/PLA blends modified with polyols [J]. Polym Test, 2014, 35: 87.
- [7] 陈丽. 聚乙烯醇复合膜材料的制备和性能研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2013.
- [8] 张国荣,卢咏来,高悦凯,等.不同压力条件下氢化丁腈橡胶的应力弛豫及分子动力学模拟研究[J].高分子学报,2012(3):272.
- [9] 王惠厦,姚林,丁彬,等.疏水改性聚丙烯酰胺溶液的分子模拟[J].高等学校化学学报,2013,34:1295.
- [10] 王玲玲,张明,刘咏,等.苯基笼状倍半硅氧烷(TSP-POSS)改性聚氨酯的分子模拟和热性能研究[J].高分子学报,2015(3):266.
- [11] 熊青云,申江,田付阳.理论研究VTiTaNbAl<sub>2</sub>高熵合金的结构与弹性力学性质[J].原子与分子物理学报,2016,33:901.
- [12] 吴超富.交联环氧树脂的分子模拟研究[D].长沙:湖南大学,2007.
- [13] 肖继军,黄辉,李金山,等.HMX晶体和HMX/F<sub>2311</sub>PBXs力学性能的MD模拟研究[J].化学学报,2007,65:1746.
- [14] 熬特根,迎春,赵二俊,等.高压下ZrB<sub>3</sub>与NbB<sub>3</sub>力学性质的第一性原理研究[J].四川大学学报:自然科学版,2017,54:547.
- [15] 王郗,李莉,陈宁,等.山梨醇改性聚乙烯醇体系的氢键作用及对水状态的影响[J].高等学校化学学报,2012,33:813.
- [16] 林松柏,袁丛辉,柯爱茹,等.PVA增强P(AAEA-co-AA)温度敏感性水凝胶的合成及其性能研究[J].化学学报,2011,69:2710.