

http://pmse.scu.edu.cn

## 交联度和交联点分布对橡胶力学性能影响的微观机理

左俊杰, 魏志刚, 张泽林

(安徽工业大学 机械工程学院, 安徽 马鞍山 243032)

**摘要:** 交联度和交联点分布对橡胶的力学性能有重要影响。文中构建了不同交联度和交联点分布聚异戊二烯橡胶(IR)的分子动力学模型,进行了单轴拉伸和拉伸-回复模拟,通过分析分子链的动态特性参数和拉伸变形情况,探讨了交联度和交联点分布对IR动静态力学性能影响的微观机理。结果表明,在拉伸过程中交联度越高、交联点分布越均匀,材料的刚度越大,黏性对应力的贡献越小。分析发现,在拉伸变形中,分子链的变形和分布不均匀程度增加,分子链相对滑移增大,使材料黏性特性增加。通过增大交联度和交联点分布均匀化程度可以增加分子链受到的约束效应,降低分子链变形的不均匀性,从而减小材料的黏性特征。研究结果对于揭示该类材料变形机理,改进材料力学性能和更好的应用提供了参考。

**关键词:** 橡胶;交联度;交联点分布;分子动力学模拟;微观机理

**中图分类号:** TQ330.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2025)02-0097-10

橡胶以其优异的耐磨性、耐腐蚀性、黏着性及高弹性被广泛用于汽车、电子产品、建筑和医疗器械等诸多领域<sup>[1]</sup>。未交联的橡胶强度不足,工程应用中一般先进行硫化处理,使材料内部自由的分子链形成高度交联的网络结构,从而显著提高橡胶材料的弹性和耐磨性。在硫化过程中,交联度和交联点分布对材料的性能有很大的影响<sup>[2,3]</sup>,理解其微观机理对于该类材料的性能改进和应用都很重要。目前实验方法如X射线衍射、核磁共振等只能提供一些平均结构参数,无法提供原子或分子的具体位置和运动情况<sup>[4-6]</sup>,难以测量交联点的空间分布,例如对交联点的精确定位和数量精确分析<sup>[7,8]</sup>。

相较于实验方法,分子动力学模拟(MD)在该方面研究具有较多优势,可以更精确地了解网络特征<sup>[9]</sup>。一些研究通过分子动力学分析了交联情况对材料力学性能的影响,Liu等<sup>[10]</sup>采用MD模拟研究了交联密度对聚合物网络的结构松弛和应力松弛的影响,结果表明,交联密度的增加导致松弛时间和松弛

分布宽度的增加。Payal等<sup>[11]</sup>基于全原子分子动力学模拟研究了聚丁二烯橡胶的拉伸变形,发现橡胶的拉伸行为主要与其微观结构转变相关,而微观结构主要由交联拓扑结构决定。Rottach等<sup>[12]</sup>研究了拉伸过程中形成的新的交联对永久残余变形的影响,发现与卸载后的滞后圈或者残余应变相关。程伟等<sup>[13]</sup>通过数值模拟方法研究了温度和压力对黏弹性能的影响。Bandyopadhyay等<sup>[14]</sup>通过分子动力学仿真研究了交联度和交联点分布对环氧树脂聚合物材料力学性能的影响,结果认为,交联度增加,材料的弹性模量增加而交联点分布无显著影响。这些研究通过使用分子动力学模拟对材料的宏观性能进行了预测,分析了交联度和交联点分布对宏观力学性能的影响,但是对其微观机理并没有进行深入的分析。

因此,本文针对应用广泛的聚异戊二烯(IR)橡胶,通过分子动力学模拟软件构建了不同交联结构体系,得出了交联度和交联点分布对IR橡胶力学性能的影响,并研究了这种影响的微观机理,这为材料

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0029

收稿日期:2024-01-31

基金项目:安徽省自然科学基金资助项目(2008085MA15);安徽省教育厅高等学校自然科学研究重点项目(023AH051122)

通讯联系人:魏志刚,主要从事弹性体分子链网络结构变形机制研究,E-mail: zhigwei@163.com

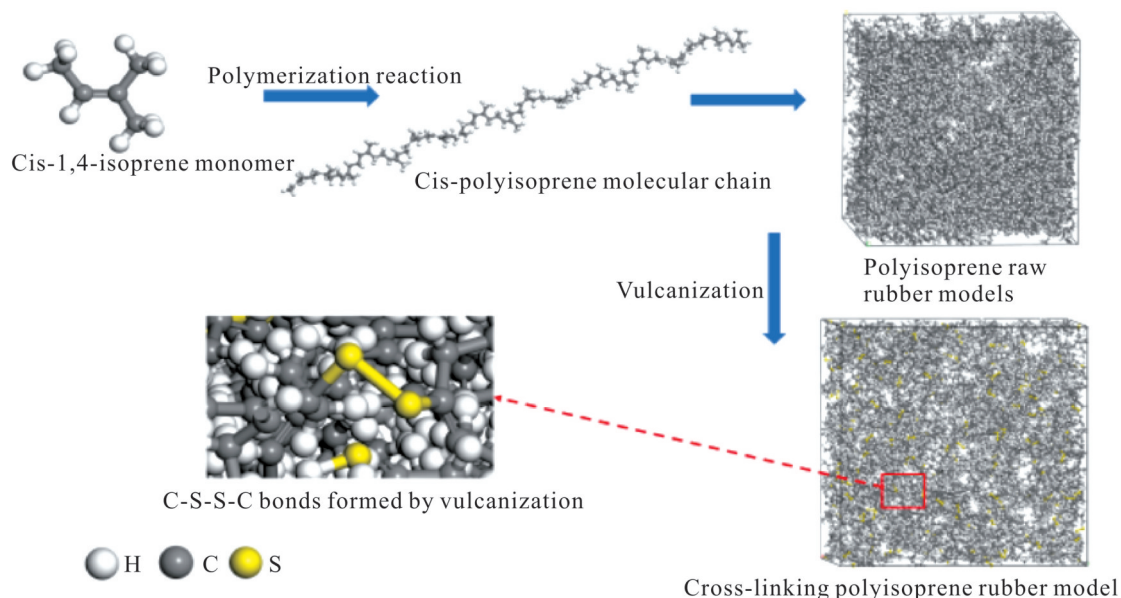


Fig. 1 Modeling process of vulcanized polyisoprene rubber model

性能的改进和工程应用提供了指导。

## 1 实验方法

本文模型的建立主要借助 Material Studio 8.0 (MS) 软件来实现, 而除建模过程之外的所有分子动力学模拟过程均基于开源软件 LAMMPS 进行计算。

### 1.1 网络模型构建

采用 Accelrys 公司开发的 Material studio (MS) 分子模拟软件构建模型。在 Visualizer 模块中将建立的异戊二烯分子单体生成高聚合度的聚异戊二烯橡胶分子链, 并进行结构优化和能量最小化处理。随后在 Amorphous Cell 模块中使用蒙特卡罗方法将橡胶分子链填充至晶胞格中, 建立起一个周期性模型, 其中分子链长为 100 个单体, 链数为 30 条。虽然生成链的长度与真实的链相比相当短, 但其已经可以足够显示长链的静态和动态特征<sup>[15]</sup>。分子内和分子间的相互作用采用 PCFF 力场描述, 这个力场可以很好的模拟聚异戊二烯橡胶静态和动态力学特性<sup>[16]</sup>。通过 MS 的 perl 脚本将双硫键 (S—S) 引入到模型内进行交联模拟。在交联模拟中, 随机选择 2 条橡胶分子链上的 2 个双键碳原子作为反应位点, 如果它们之间的距离 ( $d$ ) 符合  $0.25 \text{ nm} < d < 0.75 \text{ nm}$ , 那么硫原子将与 C=C 键中的 C 原子成键, C=C 键转化为

C—C 键, 并将双硫键结构通过碳硫键 (C—S) 连接到橡胶分子链上形成交联; 最后采用 Smart 算法执行 Forcite 几何优化消除模型中的局部不合理结构, 调整模型中 C—S 键的距离和 C—S—C 键角。建模过程如图 Fig.1 所示。

本文通过调节初始化过程中分子链上反应位点的分布, 使得在交联过程中双硫键与分子链连接后构成不同形式的网络结构, 建立了交联点均匀分布、随机分布及聚集分布的模型, 如图 Fig.2 所示。径向分布函数表示以一原子为球心、距该原子  $r$  处的微小厚度的球壳内所包含的原子的个数, 该参数可以描述粒子的空间分布情况。构造的网络中交联剂的径向分布函数  $g(r)$  如图 Fig.3(a) 所示, 从图中可以看出, 交联剂中心距分布与交联度无关。对于交联点均匀分散的体系, 如图 Fig.3(b) 所示, 径向分布函数无明显峰值, 表明体系内交联点之间的分布均匀程度高; 交联聚集分布体系在距离  $r=1.0$  和  $r=2.0$  处出现了较高峰值, 表示在此距离上分布较为集中; 随机分布的径向分布函数值居于两者之间, 说明其分布均匀程度同样介于两者之间。在本文中交联度用  $n$  表示,  $n = N_d / M$ , 式中:  $N_d$ ——交联键的数目;  $M$ ——分子链的数目<sup>[10]</sup>, 交联度取值范围从  $n=0$  到  $n=3$ 。本文中各模拟系统的交联度相关参数如图 Tab.1 所示, 其中  $R$ ——交

联的随机分布; $U$ ——均匀分布; $A$ ——聚集分布。

**Tab. 1 Parameters of the simulated system**

$n$	$R/U/A$	$N_{cl}$	$M$
effect of cross-link degree			
0.0	$R$	0	30
1.0	$R$	30	30
1.6	$R$	48	30
2.4	$R$	72	30
3.0	$R$	90	30
effect of cross-link distribution			
1.6	$U$	48	30
1.6	$R$	48	30
1.6	$A$	48	30

## 1.2 分子动力学模拟

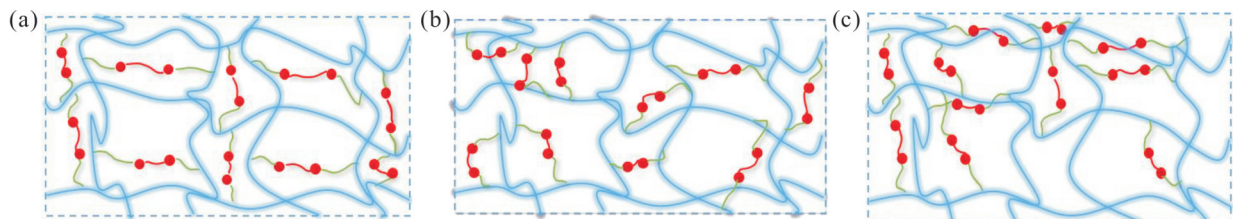
在建立好交联网络模型后,使用LAMMPS软件对不同交联情况的IR橡胶模型进行结构优化及动力学性能分析。在模拟中使用周期性边界条件来消除有限尺寸和边缘效应,采用共轭梯度法对体系进行能量最小化处理,通过Velocity-Verlet算法对运动方程进行积分,时间步长设定为 $1.0\text{ fs}$ <sup>[17,18]</sup>。依次使用NVT和NPT系综使交联体系达到平衡状态<sup>[17]</sup>。在NVT系综下对模型进行 $1 \times 10^5$ 步模拟,通过Nose-

Hoover方法将温度控制在500 K以使体系达到短时间的平衡来减小内部的应力;在NPT系综下保持温度在500 K进行 $1 \times 10^5$ 步动态模拟来获得模型的最优结构。然后将温度降到300 K进行1 ns的平衡使系统达到稳定状态。最后采用的 $1\text{e}^{-5}\text{ fs}^{-1}$ 工程应变速率对各交联模型沿 $x$ 轴方向进行拉伸模拟,最大拉伸应变为3.0,拉伸时间为300 ps。为了减小得到的数据的偏差,模拟中以100步为基准向前每隔10步采1个样共采5个样,取5个样的平均值作为输出值。可视化程序采用OVITO软件。

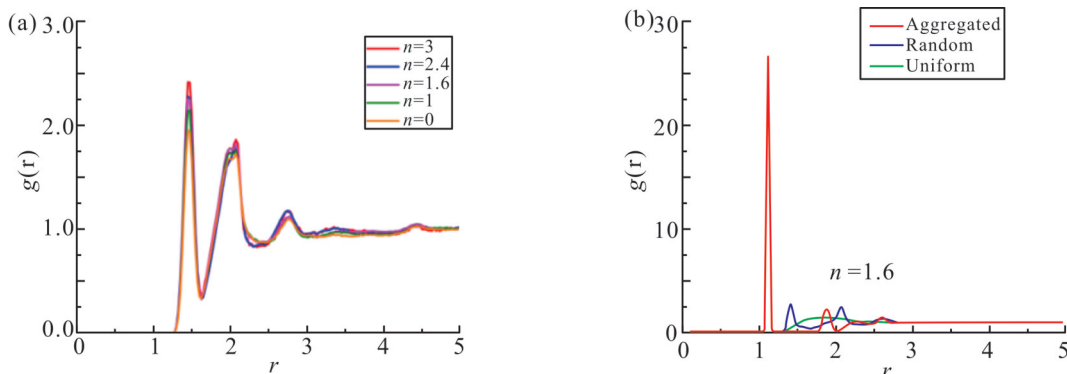
## 2 结果与讨论

### 2.1 单轴拉伸力学性能

对不同交联度和交联点分布的分子动力学模型,以 $1\text{e}^{-5}\text{ fs}^{-1}$ 的恒定应变速率沿 $x$ 轴方向进行单轴拉伸模拟,拉伸过程中保持模拟盒子的总体积不变。不同交联度和交联点分布的IR模型在单轴拉伸过程中的应力-应变曲线如图4(a)和图4(b)所示。从图4(a)中可以看出,交联度的增加使IR橡胶在单轴拉伸过程中的应力响应有明显提升,特别是在应变大于1.5的较大变形下。此外,交联点的分布情况对材料的拉伸强度同样具有很大影响,在300%应变时



**Fig. 2 Schematic diagrams of the three crosslinking distribution states: (a) uniform; (b) random; (c) aggregated**



**Fig. 3 Radial distribution functions of crosslinkers with (a) different crosslink degrees and (b) crosslink distributions**

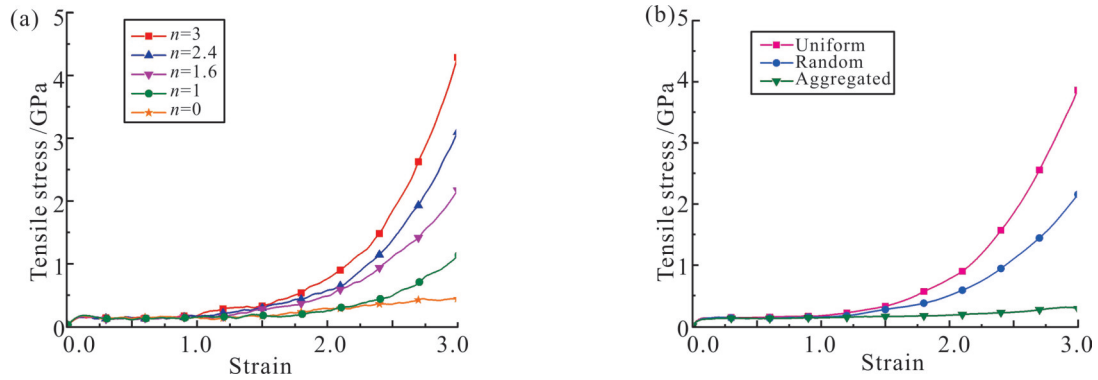


Fig. 4 Stress-strain curves of IR model with (a) different crosslink degrees and (b) crosslink distributions

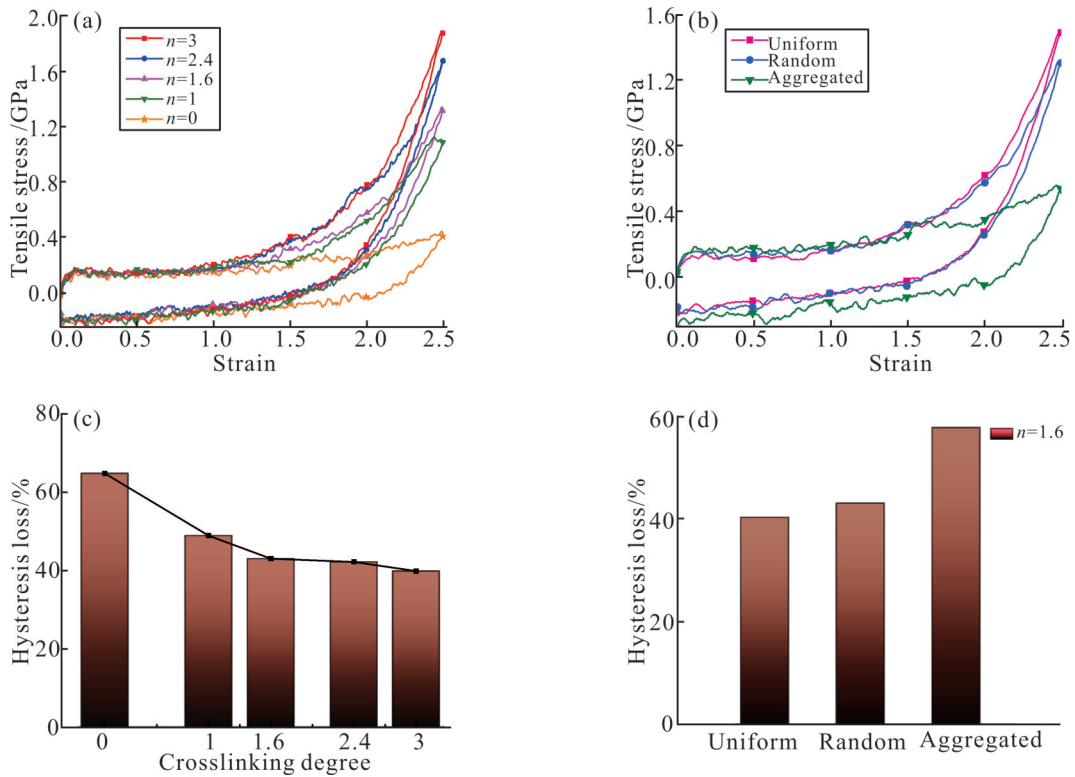


Fig. 5 (a, b) Stress-strain curves of tensile regression as affected by cross-linking degree and cross-linking distribution; (c, d) hysteresis loss variation as affected by cross-linking degree and cross-linking distribution

均匀体系的拉伸应力大约是交联随机分散体系的1.8倍、聚集分散体系的15倍,如Fig.4(b)所示。因此,体系的应力增长速率随着交联度和交联点分散度的增加而增大,该结论与文献<sup>[14]</sup>的研究结论一致。

## 2.2 拉伸-回复

通过拉伸-回复实验考察了体系的力学性能,拉伸-回复模拟结果如Fig.5(a)和Fig.5(b)所示。从图中可以看到,不同交联度和交联点分布网络的应力-应变曲线都出现了明显的滞后圈,各滞后圈形状大小有明显的不同。滞后圈的出现可能与材料的黏

性、损伤等有关,仿真中没有定义损伤和键断裂相关参数,因此滞后圈表现出的是分子链相对滑移引起的黏性。拉伸和回复产生的滞后圈面积与拉伸应力-应变曲线围成的面积的比值为滞后损耗<sup>[19]</sup>,其反映了黏性和弹性对应力贡献的比例。如图5(c)所示,随着交联度的增加,交联IR体系在拉伸-回复过程中产生的滞后损耗有明显的降低;在同等交联度下均匀交联体系同样表现出相对较低的滞后损耗,如图5(d)所示。根据Rubinstein等<sup>[20]</sup>的研究,黏性是由于分子链的相对滑移产生的,交联度的增加和

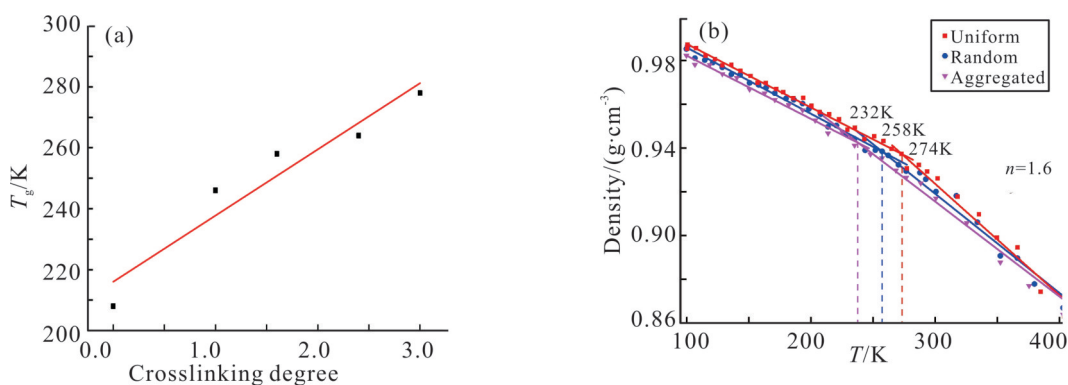


Fig. 6 (a) Relation of glass transition temperature  $T_g$  with apparent crosslinking degree; (b) relationship between temperature and density of IR rubber system with different crosslinking dispersion

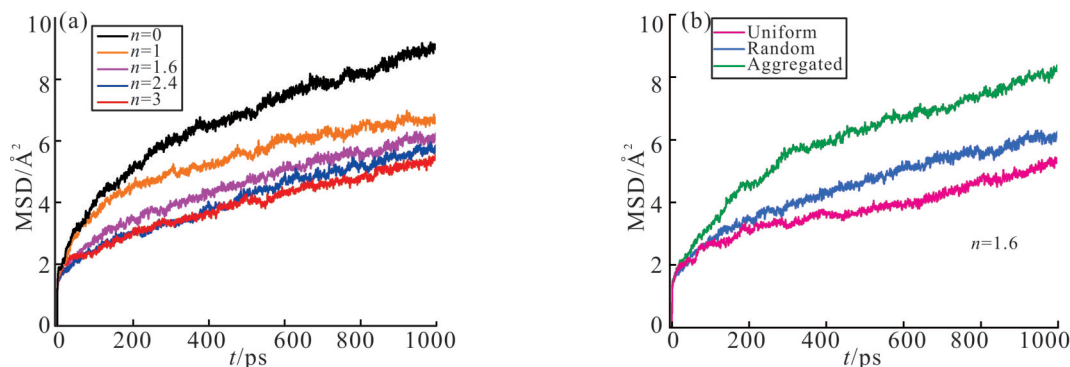


Fig. 7 Mean square displacements of the IR system with (a) different crosslink degrees and (b) crosslink distributions

交联点分布均匀性的增加都可以有效限制链段及主链的变形和相对运动,减少了变形时产生的能量损耗,从而提高了材料的弹性。

从结果中可以看出,交联度越高、交联点分布越均匀,材料的弹性模量越高。一般研究认为增加交联密度会增加分子链的约束,提高材料的刚度;而对于交联点分布影响的分析较少,微观机理没有定论。因此本文从分子链的动态特性和拉伸过程中的结构演化进行分析,来揭示其微观层面的原因。

### 2.3 动态特性分析

体系的分子运动能力可以通过玻璃化转变温度、均方位移(MSD)及末端矢量自相关函数的变化来解释和预测,本文对不同交联度和不同交联点分布下的体系的上述参数进行分析。

玻璃化转变温度代表体系链段运动能力。本文采用阶段性降温使体系从500 K降到100 K,每个阶段降温50 K。统计采集的数据得到模拟盒子(元胞)密度与温度的关系图,通过线性拟合求取交叉点处

温度即得到体系的玻璃化转变温度,结果如图6所示。Fig.6(a)给出了IR橡胶的玻璃化转变温度随交联度的变化,可以看到,随着体系交联度的增加,IR橡胶的玻璃化转变温度逐渐升高。这是因为随着交联键的引入,将自由散乱的分子链牢固绑定在一起形成了更加致密的网络结构,使得体系内分子链的活动性减弱,因此需要更高的温度体系内的分子链才能开始运动,该模拟结果基本与实验数据符合<sup>[21]</sup>。从Fig.6(b)中可以看出,在相同交联键数目下交联点分布越均匀,IR橡胶体系的玻璃化转变温度越高。这意味着均匀分布可以更加有效地抑制分子链的运动,使得材料体系内的分子链段开始运动所需的温度上升。

均方位移是用来描述粒子在空间中随时间变化的平均距离的物理量,它被广泛的用于表征体系的平动能力<sup>[22]</sup>。Fig.7显示了在300 K时不同交联度和交联点分布的IR橡胶体系内分子链片段质心的均方位移曲线随时间的变化。从Fig.7中可以看出,随着

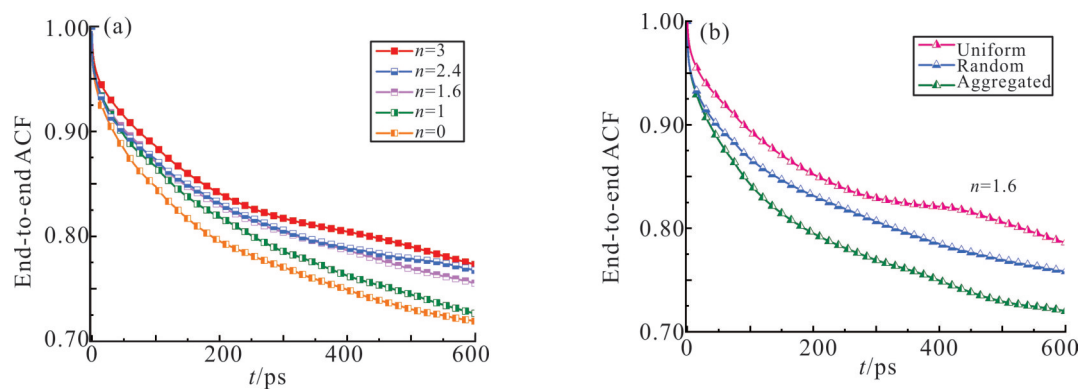


Fig. 8 Curve of the end vector autocorrelation function of the IR system as a function of time with (a) different crosslink degrees and (b) crosslink distributions

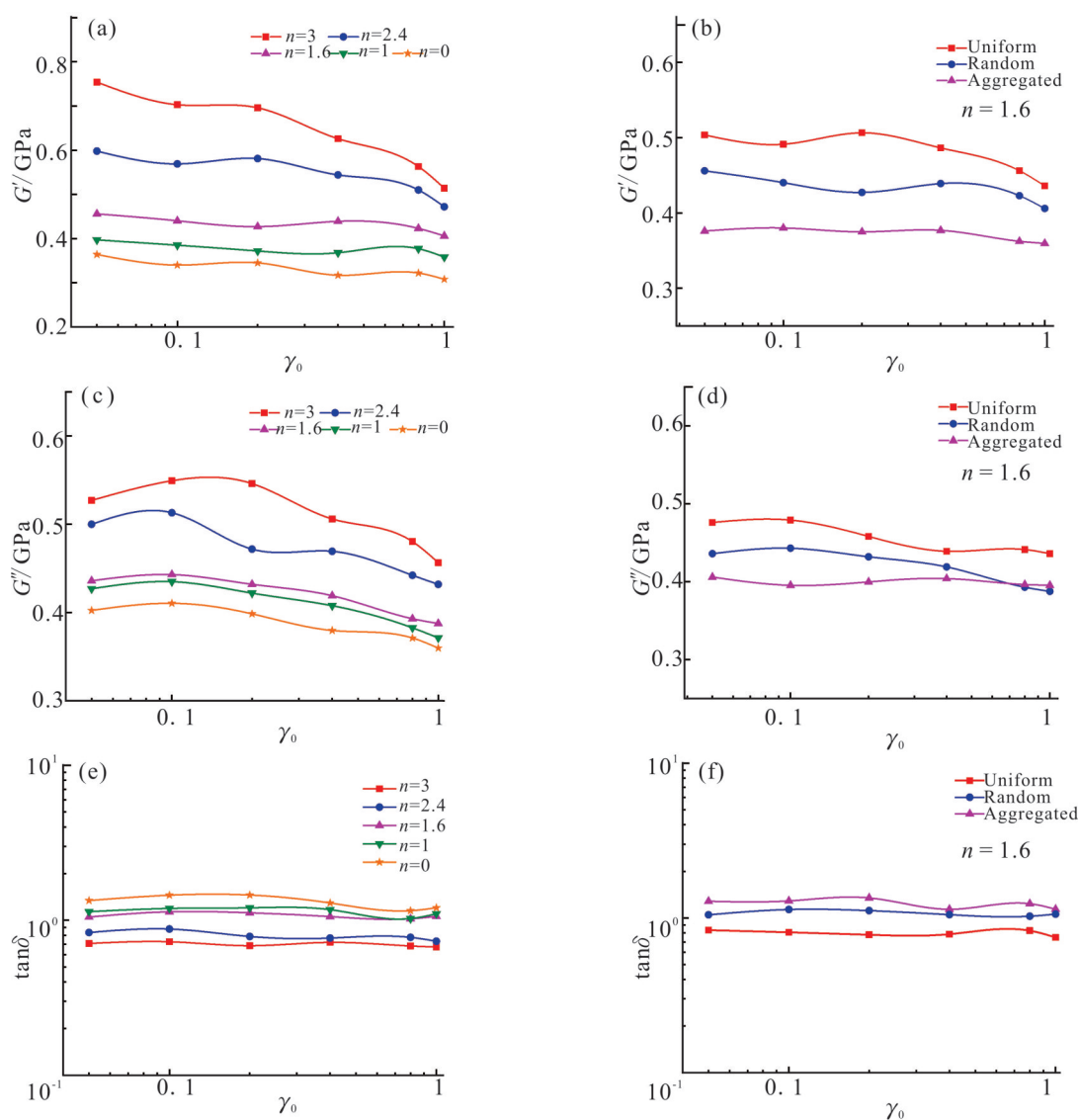


Fig. 9 Variation of (a, b) storage modulus  $G'$ , (c, d) loss modulus  $G''$  and (e, f) loss angle tangent  $\tan \delta$  affected by crosslinking degree and crosslinking distribution

弛豫时间的延长,均方位移值逐渐增大,反映出体系内分子链整体的扩散速度趋于平缓、系统状态趋于稳定;随着交联度或交联点分布的不断增大,体系内分子链均方位移的变化随之不断减小,显示出交联键的不断引入或交联键的均匀分布会使得交联网络的密度和稳定性增加,从而导致在弛豫过程中IR橡胶体系内分子链的扩散能力有所下降。

末端矢量自相关函数描述的是聚合物分子链末端单元之间的相关性,常用于表征体系分子链或链段的转动能力<sup>[23]</sup>,定义式为 $P(t)=\langle e(t) \cdot e(0) \rangle$ ,式中: $e(t)$ 和 $e(0)$ 分别表示在时间 $t$ 和初始时刻每条分子链末端的单位向量; $\langle \rangle$ 表示系综平均。Fig.8(a)和Fig.8(b)分别显示了不同交联度和分布的IR橡胶体系内分子链末端矢量自相关函数随时间变化情况,从整体上可以看出,分子链的末端矢量自相关函数随弛豫时间增加呈逐渐下降趋势,并且这种趋势随体系内交联密度或分布的增大逐渐减缓,这反映出分子链段的转动能力随着体系交联密度或分布的增大逐渐减弱。主要是因为永久交联对分子链的约束效应导致链段的旋转运动受到抑制,并且

这种约束效应会随着体系交联度和交联点分布的增加而显著提升。

不同交联度和分散度下体系的储能模量( $G'$ )、损耗模量( $G''$ )和损耗角正切值( $\tan \delta$ )与应变振幅( $\gamma_0$ )的关系如Fig.9所示。从Fig.9(a)和Fig.9(b)可以看到,体系的储能模量随着应变振幅 $\gamma_0$ 的增加出现下降趋势,表现出一定的“Payne”效应;并且交联度越高或分布越均匀的IR橡胶体系的储能模量越高。此外,损耗模量也随着体系交联度升高或分布均匀性的增加而增大,如Fig.9(c)和Fig.9(d)所示。这是因为高交联度和交联均匀分散体系所构成的交联网络更加紧密和稳定,在振动或应力作用下分子间的相对移动会受到更大的约束效应,从而导致黏性耗散的增加。通过对损耗模量和储能模量进行比值可得到体系的损耗角正切( $\tan \delta$ ),它反映了材料的黏弹性比例<sup>[15]</sup>。如Fig.9(e)和Fig.9(f)所示,随着体系内交联度和分布的增加, $\tan \delta$ 逐渐减小,表明交联度高和交联点均匀分布的网络弹性响应占比较大,这是因为交联度和交联点分布提高能够减少分子链之间的相对滑移,从而降低能量耗散,使材料表现

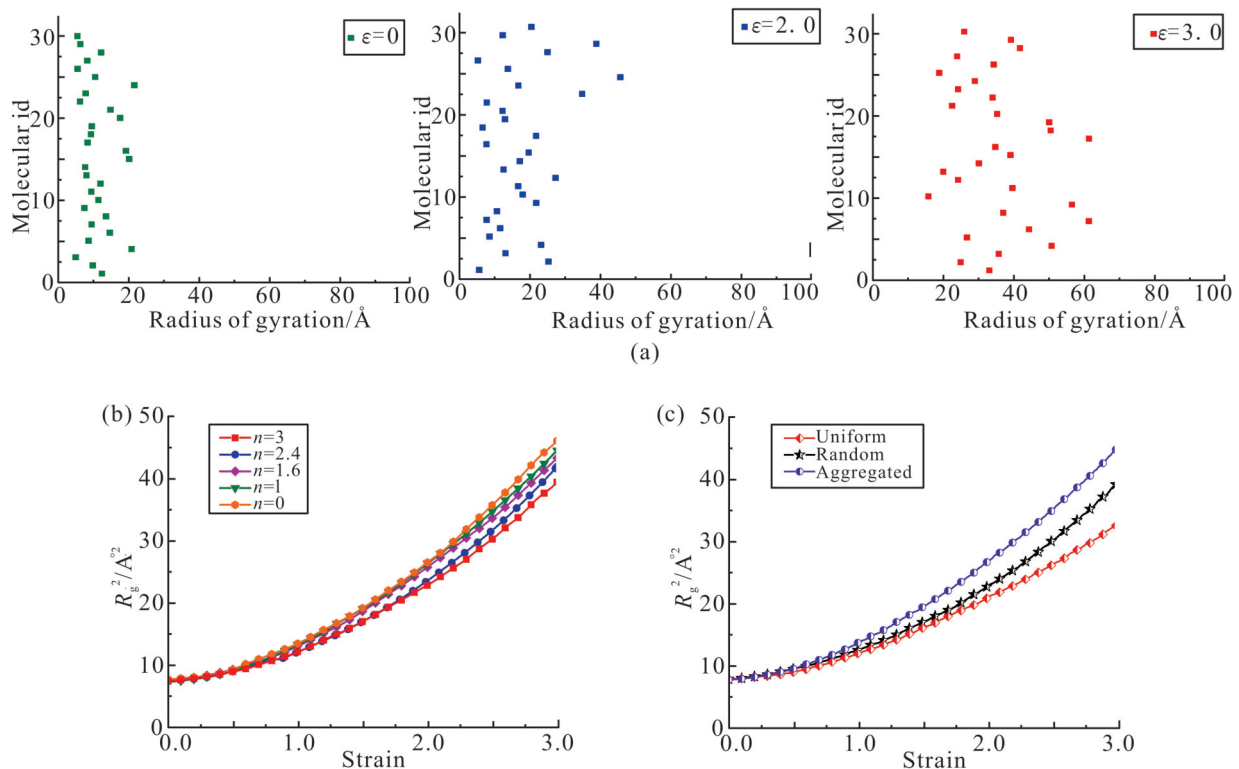


Fig. 10 (a) Changes in the radius of gyration of molecular chains in the IR system at different strains for cross-linking degree  $n=1.6$ ; mean square radius of gyration of chains in the IR systems for different (b) crosslink degree and (c) crosslink distributions

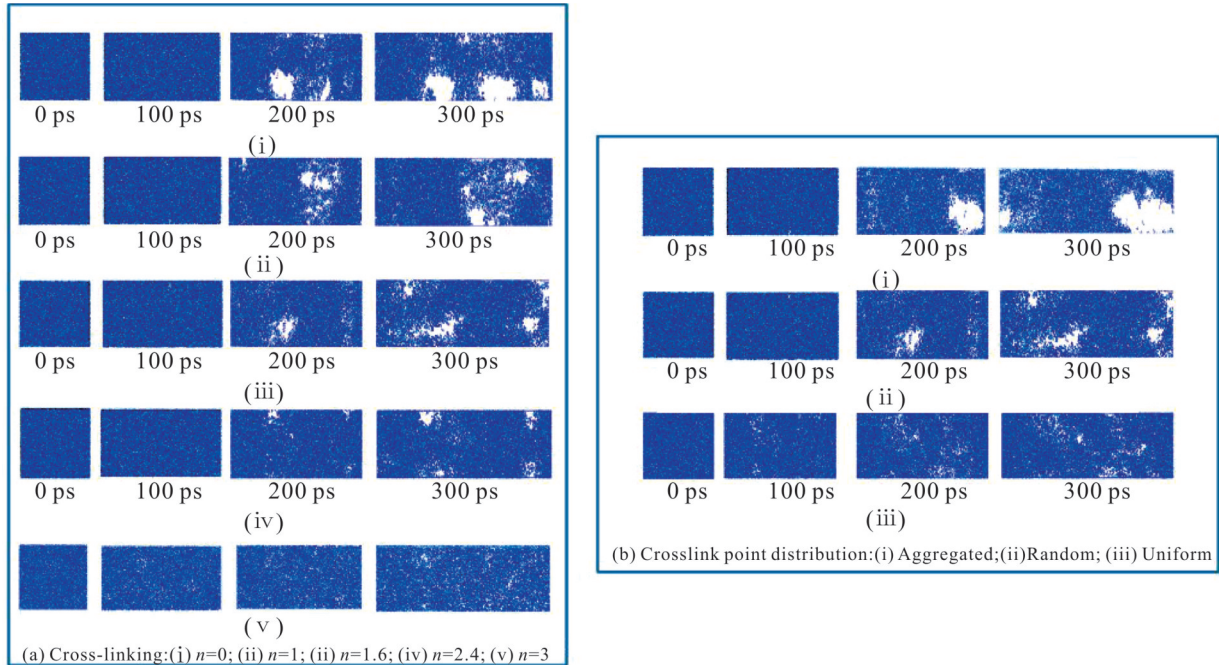


Fig. 11 Structural snapshots of IR rubber models in tension with different (a) crosslink degrees and (b) crosslink distributions

出更强的弹性。

为揭示交联度和交联点分布对拉伸性能影响的机理,计算分析了交联IR橡胶体系在拉伸过程中分子链构象变化情况。初始构建的分子链具有均匀长度,但在变形过程中分子链的伸长程度是由交联拓扑结构决定,分子链的伸长率是不均匀的。通过计算体系内各分子链的回转半径可以很容易的捕获这种不均匀的伸长,结果如Fig.10(a)所示。从图中可以看出,当应变 $\varepsilon=0.0$ 时各分子链回转半径的平均值为0.9 nm左右,当应变 $\varepsilon=2.0$ 时,各分子链回转半径的平均值增长到2 nm左右,当应变 $\varepsilon=3.0$ 时,各分子链回转半径的平均值增长到4 nm左右。随着应变的增加,各分子链回转半径的分布更加分散,表明各分子链的伸长的不均匀性增加,该结果与Payal等的研究结果一致<sup>[1]</sup>。这种不均匀程度的增加意味着系统熵的增加,分子链之间的相对位移就变大,黏性特性也会增加。交联度和交联点分布对分子链在变形过程中伸长率的影响可以从Fig.10(b)和Fig.10(c)中清楚地展现出来,从图中可以看出,系统的分子链均方回转半径( $R_g^2$ )随着体系交联度和交联点分布均匀程度的增加而逐渐降低。因为高交联度或均匀交联点分布的IR体系由于其内部交联点之间的连接更多,交联点分布更加均匀,产生的网络结构更加紧密

和稳定,因此限制了分子链的运动和展开,提高了体系在拉伸变形过程中的弹性模量。

在拉伸过程中观察到交联网络内部出现了空穴现象,这与交联度和交联点分布有关,结果如Fig.11所示。随着体系被拉伸,在200 ps的时候开始出现空穴,并随着拉伸变形的增加空穴逐渐变大。这是因为分子链的不均匀伸长导致体系内的密度不均匀形成了内部的空腔,在实验中同样观察到这种现象<sup>[24]</sup>。通过对比Fig.11(a)中(i)和(ii)图可以看到,通过引入交联键在分子链段之间生成永久交联可以有效地减少体系在拉伸过程中空穴的形成。这是因为交联结构可以有效提升系统中的应力和结构有序性,使得IR橡胶分子链能够有效堆积,从而增加系统密度并减少空腔的产生,并且交联度越大的IR橡胶体系在同应变下出现的空穴更小、更少。此外,如Fig.11(b)中通过对比同等交联密度体系发现,交联点均匀分散的网络结构可以更加有效地分散应力,降低了局部应变的集中程度,从而减少了空穴的形成,使得体系在拉伸过程中表现出更优异的力学响应。

### 3 结论

交联度和交联点分布对橡胶材料的力学性能都有较大的影响:交联度越大、交联点分布越均匀,材



料的刚度越大,黏性作用在应力中所占的比例越小。通过分析玻璃转变温度、分子链均方位移和末端矢量自相关函数这些标志分子运动能力的参数表明:交联度增加和交联点分布均匀性提高会增加分子链受到的约束,从而提高材料的刚度。在拉伸过程中,各分子链的伸长程度、空间分布趋向不均匀,出现了明显的空穴并随着拉伸增多和变大,使得分子链之间的相对变形增大,分子链之间的滑移增大,从而导致材料的黏性特性增大。交联度增大和交联点分布均匀化都趋向于减少分子链变形的不均匀性,从而减小材料的黏性特征。综上所述,这些研究结果将有助于更好地理解交联结构对聚异戊二烯橡胶力学性能的影响,并为相关材料的性能改进提供参考。

#### 参考文献:

- [1] Zhang G, Chen F, Zhang Y, *et al.* Properties and utilization of waste tire pyrolysis oil: a mini review[J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 211: 106582.
- [2] Saalwächter K. Microstructure and molecular dynamics of elastomers as studied by advanced low-resolution nuclear magnetic resonance methods[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2012, 85: 350-386.
- [3] Seiffert S. Origin of nanostructural inhomogeneity in polymer-network gels[J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8: 4472-4487.
- [4] Zhao B, Tian N, Liu Y, *et al.* Strain-induced crystallization of natural rubber with high strain rates[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2012, 50: 1630-1637.
- [5] Hernández M, López-Manchado M A, Sanz A, *et al.* Effects of strain-induced crystallization on the segmental dynamics of vulcanized natural rubber[J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 6574-6580.
- [6] Sussman T, Bathe K J. A model of incompressible isotropic hyperelastic material behavior using spline interpolations of tension-compression test data[J]. *Communications in Numerical Methods in Engineering*, 2009, 25: 53-63.
- [7] Smith S R, Koenig J L. Observation of crosslink density dispersion in sulfur donor-vulcanized polybutadiene using NMR imaging[J]. *Macromolecules*, 1991, 24: 3496-3504.
- [8] Adriaensens P, Pollaris A, Kelchtermans M, *et al.* Determination of the local cross-link density in polyisobutylene-based elastomers by NMR imaging[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 706-711.
- [9] Li C, Strachan A. Molecular scale simulations on thermoset polymers: a review[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2015, 53: 103-122.
- [10] Liu J, Cao D, Zhang L. Static and dynamic properties of model elastomer with various cross-linking densities: a molecular dynamics study[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2009, 131: 034903.
- [11] Payal R S, Fujimoto K, Jang C, *et al.* Molecular mechanism of material deformation and failure in butadiene rubber: insight from all-atom molecular dynamics simulation using a bond breaking potential model[J]. *Polymer*, 2019, 170: 113-119.
- [12] Rottach D R, Curro J G, Budzien J, *et al.* Permanent set of cross-linking networks: comparison of theory with molecular dynamics simulations[J]. *Macromolecules*, 2006, 39: 5521-5530.
- [13] 程伟, 王佰海, 王雯霏, 等. 温度与压力对聚氨酯弹性体黏弹性影响的分子模拟研究[J]. *高分子学报*, 2023, 54(3): 398-408.  
Chen W, Wang B H, Wang W F, *et al.* Molecular simulation study of the effect of temperature and pressure on the viscoelasticity of polyurethane elastomers[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2023, 54(3): 398-408.
- [14] Bandyopadhyay A, Odegard G M. Molecular modeling of crosslink distribution in epoxy polymers[J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2012, 20: 045018.
- [15] Li K, Li Z, Liu J, *et al.* Designing the cross-linked network to tailor the mechanical fracture of elastomeric polymer materials [J]. *Polymer*, 2022, 252: 124931.
- [16] 闫宏远, 杨洋, 郭荣鑫, 等. 碳纳米管增强硫化天然橡胶拉伸性能分子动力学模拟[J]. *固体力学学报*, 2023, 44(2): 222-231.  
Yan H Y, Yang Y, Guo R X *et al.* Molecular dynamics simulation of carbon nanotube enhanced tensile properties of vulcanised natural rubber[J]. *Journal of Solid Mechanics*, 2023, 44(2): 222-231.
- [17] Liu J, Shen J, Gao Y, *et al.* Detailed simulation of the role of functionalized polymer chains on the structural, dynamic and mechanical properties of polymer nanocomposites[J]. *Soft Matter*, 2014, 10: 8971-8984.
- [18] Duan P, Zhao H, Chen Q, *et al.* Insights into uniaxial tension and relaxation of nanorod-filled polymer Vitrimers nanocomposites: a

- molecular dynamics simulation[J]. *Macromolecules*, 2023, 56: 4468-4481.
- [19] Wang W, Zhao D, Yang J, *et al.* Novel slide-ring material/natural rubber composites with high damping property[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 22810.
- [20] Rubinstein M, Panyukov S. Elasticity of polymer networks[J]. *Macromolecules*, 2002, 35: 6670-6686.
- [21] Mansilla M A, Marzocca A J, Macchi C, *et al.* Natural rubber/styrene-butadiene rubber blends prepared by solution mixing: influence of vulcanization temperature using a semi-EV sulfur curing system on the microstructural properties[J]. *Polymer Testing*, 2017, 63: 150-157.
- [22] Khan M, Wen J, Shakoori M A, *et al.* Thermophysical properties and condensation of R514A through molecular dynamics simulation[J]. *International Journal of Thermofluids*, 2023, 20: 100436.
- [23] Olowookere F V, Al A A, Bara J E, *et al.* Effects of chain length on the structure and dynamics of polyvinyl chloride during atomistic molecular dynamics simulations[J]. *Molecular Simulation*, 2023, 49: 1401-1412.
- [24] Gent A N, Lindley P B. Internal rupture of bonded rubber cylinders in tension[J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series A: Mathematical and Physical Sciences*, 1959, 249: 195-205.

## Microscopic Mechanism for the Influence of Crosslinking Degree and Crosslinking Point Distribution on Mechanical Properties of Rubber

Junjie Zuo, Zhigang Wei, Zelin Zhang

(School of Mechanical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China)

**ABSTRACT:** The degree of crosslinking and distribution of crosslinking points have a significant impact on the mechanical properties of rubber. The molecular dynamics models of polyisoprene rubber (IR) with different crosslinking degrees and crosslinking distributions were constructed, and uniaxial tensile and tensile recovery simulations were carried out. By analyzing the dynamic characteristic parameters and tensile deformation of molecular chains, the micro mechanism of the influence of crosslinking degree and crosslinking distribution on the dynamic and static mechanical properties of polyisoprene rubber (IR) was explored. The results show that the higher the crosslinking degree and the more uniform of crosslinking distribution during stretching process are, the greater the stiffness of material is, and the smaller the contribution of viscosity to stress is. Analysis has found that during tensile deformation, the degree of deformation and uneven distribution of molecular chains increases, and the relative slip of molecular chains increases, leading to an increase in the viscosity characteristics of material. By increasing the degree of crosslinking and uniformity of crosslinking distribution, the constraint effect on molecular chains can be increased, and the non-uniformity of molecular chain deformation can be reduced, thereby reducing the viscosity characteristics of material. The results of this study provide a reference for revealing the deformation mechanism of this type of material, improving its mechanical properties, and better application.

**Keywords:** rubber; crosslinking degree; crosslinking point distribution; molecular dynamics simulation; microscopic mechanism