

文章编号: 2095—0411 (2012) 01—0001—06

用于硫化橡胶脱硫过程能量分析之模型构建^{*}

周 勋, 王共元, 封学军, 殷开梁

(常州大学 石油化工学院计算中心, 江苏 常州 213164)

摘要: 双螺杆脱硫作为一种废旧橡胶脱硫的新方法、新技术, 正引起越来越多的学者的关注。该脱硫方法属于一种热力双重作用脱硫方法, 脱硫效果与温度和剪切力的选择密不可分。温度和剪切力提供了含硫键断裂所需的外部能量, 所以含硫键断裂前后的系统能量变化问题是一个重要课题, 而模型的建构则是最为关键的第一步。为此, 构建了分别含 2 条链的天然橡胶 (NR)、丁苯橡胶 (SBR) 以及 8 条链 NR、SBR 周期模型, 其中主链与主链之间分别通过单硫、双硫、三硫键相连接 (交联)。采用 COMPASS 力场, 利用分子动力学方法, 在一定的模拟条件下, 对交联键断裂及未断裂系统进行了分子动力学模拟。根据分子动力学得出的能量数据, 计算出交联键断裂前后的能量差。结果表明, 2 条链的 NR 模型获得的能量差数据存在较好的定性关系, 在增加模拟时间和对模型通过周期性排列改善后, 能量差数据更为合理。而对于 2 条链 SBR 模型和 8 条链 SBR 周期模型, 由于非键能作用影响超过了断裂的键能, 断裂能量数据不太稳定 (出现负值且二硫键相关能量数据波动较大), 说明这两种模型不太适合本课题研究。相对而言, 8 条链 NR 周期模型中平均单个键的能量差数据波动幅度不大, 断裂能量差偏差较小, 结果非常理想; 而且, 能量差大小与键能理论值顺序完全一致, 说明 8 条链 NR 周期模型非常适合于研究硫化橡胶含硫键的断裂能量差。

关键词: 分子动力学; 硫化橡胶; 交联键; 断裂能

中图分类号: O 641.3

文献标识码: A

Construction of a Vulcanized Rubber Model for Energy Analysis of the Desulfurization Process

ZHOU Xun, WANG Gong—yuan, FENG Xue—jun, YIN Kai—liang

(Computer Center of School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: As a new desulfurization method and technology, twins—screw desulfurization is attracting more and more attention from scholars. This is one of desulfurization methods based on the two—fold action by thermal and stress, and the desulphurization effect is correlated closely with the option of temperature and shearing force. The temperature and shearing force have provided the exterior energy for destroying the sulfur bonds. This means that the study on the change of system energy before and after the breakage of crossing bond is an important topic, and the model construction is the essential step. For this, six models including two—chains of natural rubber (NR), two—chains of styrene—butadiene rubber (SBR), eight—chains of NR periodic model and eight—chains of SBR periodic model were constructed in this work, in which the main chains were linked by pure single sulfur or double sulfur or three sulfur bonds. Under certain simulation conditions and by COMPASS force field, molecular dynamics simulation

^{*} 收稿日期: 2011—11—18

基金项目: 国家自然科学基金项目资助 (51073028)

作者简介: 周勋 (1986—), 男, 湖南湘潭人, 硕士研究生; 通讯联系人: 殷开梁。

was made for titled systems. The system energy differences before and after the crossing bond breakage were then calculated from molecular dynamics data. The results show that the data of two-chains of NR model have good qualitative relationship, and after increasing simulated time and improving model periodic arrangement, the data is more reasonable; But because the influence of non-binding effect surpassed breaking energy and had negative value, especially double sulfur bonds data had major fluctuations, two-chains of SBR model and eight-chains of SBR periodic model are unsuitable for energy difference computation in this topic. But, the data of eight-chains of NR periodic model is very reasonable and the fluctuation of average single bond energy data and the deviation of breaking energy is small. Moreover, the size of energy difference data completely accords with theoretical value orders, which shows eight-chains of NR periodic model is suitable for research of breaking energy difference of sulfur bond in vulcanized rubber.

Key words: molecular dynamics; vulcanized rubber; crossing bond; breaking energy

我国是世界上第一大橡胶资源消耗国, 同时又是橡胶资源十分匮乏的国家, 近 80% 的天然橡胶 NR 和 40% 以上的丁苯橡胶 SBR 依赖进口, 其中 NR 的进口依存度已经高于石油、铁矿和粮食等, 位列第 1 位^[1]。橡胶消耗量中, 轮胎橡胶占总量的 70% 以上^[2]。据世界环境卫生组织统计^[3], 目前世界废旧轮胎积存量已达 30 多亿条, 并以每年约 15 亿条的数量增长, 约 4 200 万 t。对废旧橡胶轮胎进行掩埋或焚烧处理是简单而有效的方法, 但极易引起空气和水污染等环境污染问题, 不能从根本上解决废旧轮胎的处理问题^[4]。因此, 大力发展废旧轮胎综合利用产业, 对我国乃至全世界来说都意义重大。

化学法^[5,6]回收废旧橡胶生产再生胶, 是我国目前采用的主要方法。但是, 化学法回收生产过程易产生二次环境污染, 因此需要开发其他回收方法。目前, 其他的橡胶回收方法, 如机械化学共同作用法^[7-11]、机械再生法^[12,13]、微波辐射法^[14]和超声波法^[15,16]等等制备再生胶工艺, 由于生产成本低、效率低、技术难度较大等因素, 尚未推广应用。因此, 研究开发绿色高效的废旧橡胶回收的新方法、新工艺、新技术、新装置备受各国学者关注。

目前, 一种利用双螺杆挤出机对废旧橡胶进行脱硫的新方法、新技术正引起越来越多的学者的关注。该方法最早是由加拿大 Tzoganakis C^[17] 等和日本 Masaaki K 等^[18] 学者报道的, 常州大学的陶国良教授已利用此方法对脱硫工艺进行了较为系统的研究, 取得了一些有益的成果。在脱硫实验技术不断改进的同时, 关于橡胶脱硫机理的理论研究也取得了一定的进展。由于橡胶脱硫工艺不同, 不同工艺脱硫机理也存在较大差异。目前已提出的有

De-link 法脱硫机理^[19-23]、常温脱硫机理^[24]、微波脱硫机理^[25]等, 但尚不成熟。对于双螺杆挤出机脱硫, 目前尚未见有相关脱硫机理的研究报道。由于双螺杆挤出机脱硫其实是一种“热力法”脱硫, 通过导入外界的热能和机械能以选择性破坏交联键, 所以, 探讨脱硫机理必然要讨论含硫交联键的断裂能问题。

随着计算机技术、分子力场、分子模拟算法的不断发展, 计算机模拟在材料领域的发展已经进入一个崭新的阶段, 成为区别实验研究与理论研究的第 3 种研究方法。分子动力学模拟更是成为联系物质微观信息与宏观性质的基本方法, 可以提供实验过程中无法获得或很难获得的信息^[26]。汪敬^[27]等应用从头算分子动力学模拟方法以及密度泛函理论对 5-硝基-1-氢-四唑衍生物的热解机理进行了研究。报道了 3 条相关的反应途径, 包括直接开环途径和质子转移途径。江德正^[28]等基于 Amber 力场结合量子力学对生物质主要组分纤维素热解过程进行了分子动力学模拟。利用半经验方法对不同聚合度的纤维素链进行了优化, 得到最低能量的优化结构。分子动力学方法模拟得到纤维素分子链在加热过程中的断键顺序以及一次热解的基团, 并分析了一次产物。殷开梁教授^[29]曾应用分子动力学模拟手段对正癸烷的热裂解进行了初步研究。提出了 CHEN-YIN 修正力场, 并应用该力场对简化后的一种气态和两种液态的正癸烷系统的热裂解进行了分子动力学模拟。可以看出应用计算机模拟手段研究化学键断裂过程是可行的, 但分子动力学模拟方法应用于脱硫机理的研究, 尚未见文献报道。本文将从分析化学键能的角度, 通过将实验数据、理论模型和计算相结合的方式, 初步探讨橡胶脱硫机理中的能量问题。这种新的研究方法, 对探索硫

化橡胶脱硫过程及脱硫机理, 指导具体实验的顺利进行, 具有重要的现实意义。

1 模拟实验部分

1.1 双螺杆脱硫原理

根据硫化橡胶主链 C—C 键和含硫键的键能差异, 通过控制双螺杆挤出机提供的热能和剪切能大小以及其他加工参数, 对硫化橡胶中低能化学键如单硫键、双硫键和多硫键进行选择性地破坏, 减少对橡胶主链 C—C 键的破坏, 以使硫化橡胶达到适当程度的脱硫, 继而可经再加工获得较高性能的再生胶。

1.2 模型构建与模拟细节

以美国 Accelrys 公司的 Materials Studio 4.0 软件为平台, 利用 Discover 模块进行能量最小化和分子动力学模拟实验。利用聚合物及分子建模工具构建体系 A1、B1; 根据实际橡胶密度, 构建与体系大小相对应的立方 P1 晶胞体系 A2、B2、C、D。力场采用 COMPASS 力场, 模拟采用 NVT 不变的正则系综, 温度控制采用 Andersen 方法^[30], 积分步长为 1fs。每个体系先进行结构优化 (最小化), 以避免高能原子重叠。然后在 400K 下进行足够时长的预平衡, 取出最后一个构象, 将其链间交联键断裂, 这样就得到交联键断裂前后的两种模型体系; 对这两种体系继续进行预平衡与动力学模拟。由于体系的大小与结构不同, 所以设定的模拟

时间也不相同 (表 1), 动力学模拟时每隔 50fs 收集 1 次轨迹^[31]。

表 1 不同模型体系设定的模拟时间

Table 1 Simulation times set for different modeled systems				
模型	预平衡/ps		动力学/ps	
A	100	400	100	400
B	500	700	200	200
C、D	30	100	15	50

本工作共构建了 4 种橡胶模型。①模型 A: 2 条链天然橡胶 NR 模型。以异戊二烯为重复单元, 20 个重复单元构成 NR 链; 2 条 NR 链通过数个单硫或多硫键 S_n ($n=1-3$) 相连, 为体系 A1 (分子式 $C_{204}H_{330}S_n$); A1 的周期性结构为体系 A2。②模型 B: 2 条链丁苯橡胶 SBR 模型。SBR 是苯乙烯与 1,4-丁二烯和 1,2-丁二烯的 3 单元共聚物, 根据丁苯橡胶中各个单元的实际含量, 估算出 n (苯乙烯): n (1,4-丁二烯): n (1,2-丁二烯) 为 3:8:2; 以此比例为依据, 按不同的单元连接次序构建了 2 条链的 SBR 体系 B1, 链间通过含硫键相连接 (分子式为 $C_{388}H_{514}S_n$), 体系 B2 为 B1 的周期性结构。③模型 C: 8 条链天然橡胶 NR 周期模型。为增加模型中样本的数目, 构建了 8 条 30 个重复单元的 NR 链, 每条链含有 2 个交联键, 其周期结构为体系 C (分子式为 $C_{1\ 200}H_{1\ 904}S_n$)。④模型 D: 8 条链丁苯橡胶 SBR 周期模型。以 2 条链的 SBR 模型为基础, 构建了 8 条 3 个重复单元的 SBR 链, 每条链含有 2 个交联键, 其周期结构为体系 D (分子式为 $C_{1\ 584}H_{2\ 096}S_n$)。

4 种模型 6 个体系结构示意图见图 1。

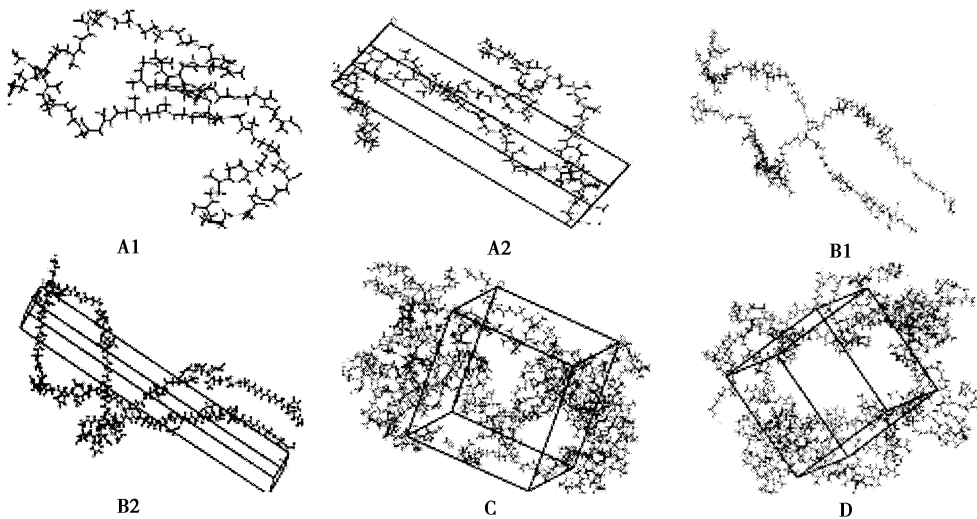


图 1 6 种硫化橡胶模型

Fig. 1 Six models of cross-linked rubber

2 模拟结果

2.1 计算原理

研究所需的含硫键单键键能早已有成熟的数据, 对应于含硫单键断裂前后的能量差。而实际体系中, 键的断裂过程的能量变化不仅涉及到单键键能的变化, 同时还伴随着链分子构型能、片段间相互左右能、体系运动动能等诸多能量变化, 所以在探讨能量变化时需考虑更多的因素。同时, 按动力学的原理, 键的断裂必经历键的活化过程, 外界所提供的能量应对应于活化能, 而非断裂前后的能量差。但是, 计算活化能需研究过渡态, 这是一个非常棘手的课题, 目前尚无简单有效的研究方法。本课题所采用的 MS 软件可以较为准确地计算较大体系如聚合物体系在一定温度压力下的时间平均能量, 由分子动力学模拟计算出的同一温度压力条件下体系在含硫键断裂前后的平均能量差, 可以粗略反映出含硫键的断裂难易程度, 对应为断键外界所需提供的最小能量。

2.2 结果与讨论

硫化橡胶具有三维立体交联结构, 交联结构由主链 C—C 键、侧链单硫键 C—S—C、双硫键 C—S—S—C 和多硫键 C—S—S—S—C 组成, 4 种键键能 (长破折号) 大小依次为: 93、50—60、35 和 27 kcal/mol, 其中, 多硫键的键能在橡胶所有化学键里是最低的^[32]。通过对断键前后的系统进行动力学模拟, 可以得出一系列的能量差数据, 这些数据能在一定程度上反映 C—S 键, S—S 键, S—S—S 键的断裂难易程度, 可以据此从化学键能的角度解释脱硫机理。

2.2.1 模型 A 和 B

模型 A 为 2 条链的 NR 模型, A1 结构相对比较平滑, 主链结构比较清晰, 不具有长的支链, 链之间的空间位阻较小, 能量波动相对不会太大; 周期性模型 A2 能够更好地模拟交联键在实际硫化橡胶中的环境, 应该比 A1 更能准确地反映出系统真实能量的变化。根据模拟结果进行计算, 得到的含硫键断裂前后系统的能量差结果示于表 2 中, 并对不同模拟时长的计算结果进行对比。

从表 2 可以看出: ① NR 模型体系含硫键断裂前后的能量差均为正值, 合理; ② 从数值上看, 虽然能量差数值与相应含硫键键能间有一定的差别,

普遍偏小, 但是还是存在较好的定性关系, 特别是二硫键和多硫键间; ③ 3 种情况下特别是周期体系 S—S 键断裂前后系统的能量差均比 C—S 键的大, 不合理, 这可能与 C—S 键断裂后对主链结构影响较大有关; ④ 当预平衡和动力学模拟时间均从 100 ps 增加到 400 ps 时, 能量差数据似乎更为合理, 说明增加预平衡和模拟时间确实有助于提高计算结果的可信性; ⑤ 对模型通过周期性排列改善后, 再增加模拟时间, 获得的能量差数据相对较为合理。

表 2 不同模拟时长模型 A 体系键断裂前后能量差

Table 2 System energy (kcal/mol) differences around the bond break under different simulation times in system A kcal/mol

模型	100 ps			400 ps		
	C—S	S—S	S—S—S	C—S	S—S	S—S—S
A1	20.66	17.59	19.99	22.16	43.99	13.25
A2	9.35	25.03	0.55	12.48	20.53	12.87

对模型 B 的 2 种 SBR 模型, 采用了更长的预平衡时间和动力学模拟时间, 其能量差模拟结果汇总在表 3 中。

表 3 不同预平衡时长模型 B 体系键断裂前后能量差

Table 3 System energy (kcal/mol) differences around the bond break under different pre-equilibrated times in system B kcal/mol

模型	500 ps			700 ps		
	C—S	S—S	S—S—S	C—S	S—S	S—S—S
B1	17.20	-8.88	-64.61	40.21	-10.76	-61.57
B2	-41.37	-30.02	5.17	-55.75	-22.55	16.41

从表 3 的数据可以看出, 尽管模拟时间增加不少, 但 B1 模型中除 C—S 键外, 二硫或多硫键键断裂前后的能量差出现了负值, B2 模型也仅 S—S—S 为正值, 这很不合理, 可以解释为: 由于链的柔性及复杂性 (三单元混聚), 键断裂后, 随着模拟时间的增长, 链的结构及相对位置发生了较大改变, 非键能的影响超过了断裂的键能, 从而使能量差出现负值。显然, 这样的模型不适合应用于本文所涉及的能量差计算。

2.2.2 模型 C

通过对模型 A 的研究和结果分析, 考虑构建了较为复杂的且更为接近真实天然橡胶的模型 C。C 中每根链与其它链均生成 2 条交联键, 从而构成类似于天然橡胶的交联网络结构; 每个模型共有 8 个交联键; 交联键均为单硫键的命名为 S1, 均为二硫键的命名为 S2, 三硫键的命名为 S3。由于系统较大 (含 3 000 多个原子), 计算速度较慢, 所以预平衡时间和动力学模拟时间设定得较短, 分别

为 30 和 15ps、100ps 和 50ps。研究断裂前后能量差时，采取随机断裂 8 个交联键中的 1、2、3、4、8 个键的方式。对键断裂前后系统的能量差进行计算，折算成单键断裂的数值，结果列于表 4 中。

表 4 不同模型 C 体系平均每键断裂前后能量差

Table 4 System energy (kcal/mol) differences around the bond break in system C in the single bond case										kcal/mol
模型	30 ps					100 ps				
	$\Delta/1$	$\Delta/2$	$\Delta/3$	$\Delta/4$	$\Delta/8$	$\Delta/1$	$\Delta/2$	$\Delta/3$	$\Delta/4$	$\Delta/8$
S1	44.306	52.781	54.437	48.250	50.554	61.33	50.31	38.56	46.28	23.70
S2	15.746	14.922	16.141	24.374	18.840	34.38	7.29	29.73	18.52	15.40
S3	26.863	12.653	10.801	14.730	16.197	16.47	19.68	6.02	15.36	13.72

从表 4 的数据可以看出：①能量差均为正值，合理；②除个别键断裂数据异常外，其它情况下 C 模型中平均单个键的能量差数据波动幅度不大，很好地解决了 A、B 模型中出现的 数据波动较大的问题；③当预平衡和动力学模拟时间分别从 30ps、15ps 增加到 100ps、50ps 时，能量差数据也较为合理，但总体偏小，这说明增加预平衡和模拟时间确实对计算结果存在影响，数据稳定性尚需提高；④计算的 能量差不完全对应单键能，这在前面的讨论中已作解释，而表 4 中数据显示，多数键断裂能

量差特别是 30ps 的数值与单键能存在仅约 10kcal/mol 左右的偏差，结果非常理想；⑤能量差大小：单硫键>二硫键>三硫键，这与键能理论值顺序完全一致，说明 C 模型非常适合于研究含硫键的断裂能量差。

2.2.3 模型 D

对应模型 B，构建了 8 条链 SBR 周期模型 D，采用了模型 C 同样的模拟时间和模拟方法，其模拟结果如表 5 所示。

表 5 不同模型 D 体系平均每键断裂前后能量差

Table 5 System energy (kcal/mol) differences around the bond break in system D in the single bond case										kcal/mol
模型	30 ps					100 ps				
	$\Delta/1$	$\Delta/2$	$\Delta/3$	$\Delta/4$	$\Delta/8$	$\Delta/1$	$\Delta/2$	$\Delta/3$	$\Delta/4$	$\Delta/8$
C1	5.05	−7.71	2.49	10.57	4.17	5.10	3.60	9.43	9.25	3.55
C2	2.50	29.11	24.72	19.67	11.06	77.00	41.02	35.34	35.00	17.75
C3	−18.06	0.59	3.57	−1.72	−0.89	19.18	17.32	12.91	9.87	12.28

从表 5 的数据可以看出，①30ps 的能量数据出现不少负值，不合理，主要原因是 SBR 链的复杂性 导致非键能的影响超过了断裂键能，而 100ps 的能量差均为正值，合理。②当预平衡和动力学模拟时间从 30ps、15ps 增加到 100ps、50ps 时，能量差数据也更为合理，这说明增加预平衡和模拟时间确实有助于提高计算结果准确性；③就 100ps 数据而言，单硫键断裂能的数据偏差较大，双硫键能量数据波动很大，仅三硫键断裂能偏差和波动都比较小，结果不理想；④能量差大小：单硫键<二硫键>三硫键，这与键能理论值顺序不一致。所以 D 模型不适于用于研究含硫键的断裂能量差。

4 结 论

分别构建了含 2 条链的天然橡胶（NR）、丁苯橡胶（SBR）以及 8 条链的 NR、SBR 周期模型，利用分子动力学方法对几种模型的能量进行了研究。通过对这些模型进行分子动力学模拟计算，得到了各模型的能量差数据。计算结果表明，原子数较少的 2 条链的 NR 模型得到的数据有较好的定性

关系，较为合理。相对而言，SBR 模型的能量值不太稳定，且出现负值，尤其二硫键的数据波动较大，这样的模型不适合应用于本文所涉及的能量差计算。而 8 条链 NR 周期模型系统的能量值则较为稳定，键断裂能量数据波动不大，且与理论值偏差较小，数值基本合理。实验表明，可以采用 8 条链 NR 周期模型来模拟硫化橡胶脱硫。此硫化橡胶模型与废旧轮胎橡胶的化学环境相似，但是实际的废旧轮胎橡胶中单硫、双硫和多硫键是按照一定的比例存在于三维立体交联结构中的。因此，需在后续实验中，将模型进行改进，尽量使其与实际的化学环境接近，以期得到更为精确的键能数据，从而为后期研究热力法脱硫机理提供合理的模型。

参考文献：

[1] 钱伯章. 废旧轮胎综合利用呼声再起 [N]. 中国化工报, 2010-09-09 (11).
[2] 国家发展改革委环境和资源综合利用司. 废旧轮胎回收利用大有作为 [J]. 中国经贸导刊, 2003 (21): 27.
[3] 郑南翔, 李安. 废轮胎胶粉改性沥青设计与施工工艺 [J].

- 山西建筑, 2005, 31 (3): 93—95.
- [4] 薛振华, 吉芳, 才华. 废旧轮胎橡胶颗粒沥青混合料的研究 [J]. 石家庄铁路职业技术学院学报, 2010, 9 (1): 76—78.
- [5] Yamashita S, Kawabata N, Sagan S, et al. Reclamation of vulcanized rubbers by chemical degradation. 5. Degradation of vulcanized synthetic isoprene rubber by phenylhydrazine—ferrous chloride system [J]. Appl Polym Sci, 1977, 21 (8): 2 201—2 209.
- [6] Nicholas P. The scission of crosslinks in scrap rubber [J]. Rubber Chem Technol, 1982, 55: 1 499—1 515.
- [7] Menadue F B. Some technical aspects of rubber reclaiming [J]. Rubber Age, 1945, 56: 511—519.
- [8] Cunneen J I. Oxidative Aging of Natural Rubber [J]. Rubber Chem Technol, 1968, 41: 182—209.
- [9] Onouchi Y, Inagaki S, Okamoto H. Reclamation of scrap rubber vulcanizates III reclamation of crushed tire scrap with dimethylsulfoxide [J]. Int Polym Sci Technol, 1982, 55 (7): 58—62.
- [10] Verbruggen M A, L van der Does, L Noordermeer J W M. Influence of the diene monomer on devulcanization of EPDM rubber [J]. Rubber Chem Technol, 2008, 109 (2): 976—986.
- [11] Debapriya D, Maiti S, Adhikari B. Reclaiming of rubber by a renewable resource material (RRM) II Comparative evaluation of reclaiming process of NR vulcanizate by RRM and diallyl disulfide [J]. J Appl Polym Sci, 1999, 73: 2 951—2 958.
- [12] Phadke A A, Bhattacharya A K, Chakraborty S K. Studies of vulcanization of reclaimed rubber [J]. Rubber Chem Technol, 1983, 56: 726—735.
- [13] Masaaki K, Masatoshi T, Yuko I. Devulcanization of carbon black filled natural rubber using supercritical carbon dioxide [J]. J Applied Polymer Sci, 2005, 95: 137—143.
- [14] Fix S R. Microwave devulcanization of rubber [J]. Elastomerics, 1980, 112: 38—40.
- [15] Isayev A I, Chen J Tukachinsky. Novel Ultrasonic Technology for Devulcanization of Waste Rubbers [J]. A Rubber Chem Technol, 1995, 68: 267—280.
- [16] Hong C K, Isayev A I. Continuous ultrasonic devulcanization of carbon black—filled NR vulcanizates [J]. J Appl Polym Sci, 2001, 79: 2 340—2 348.
- [17] Cavalieri F, Padella F, Cataldo F. Mechanochemical surface activation of ground tire rubber by solid—state devulcanization and grafting [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 90: 1 631—1 638.
- [18] Tzoganakis C, Thompson M R. Terminal functionalization of polypropylene via the Alder Enereaction [J]. Polymer, 1998, 39 (2): 327—334.
- [19] Warner W C. Methods of devulcanization [J]. Rubber Chem and Technol, 1994, 67 (3): 559—566.
- [20] Nicholas Paul P. The scission of polysulfide crosslinks in scrap rubber particles through phase transfer catalysis [J]. Rubber Chem and Technol, 1982, 55 (7): 1 499—1 515.
- [21] Isayev A I, Chen J, Tukachinsky A. Novel ultrasonic technology for devulcanization of waste rubber [J]. Rubber Chem and Technol, 1995, 68 (2): 268—280.
- [22] Levin V Yu, Kim S H, Isayev A I. Vulcanization of ultrasonically devulcanized SBR elastomers [J]. Rubber Chem and Technol, 1997, 70 (1): 120—128.
- [23] 周彦豪, 尚贵才, 胡丽萍, 等. 废旧硫化胶再生法脱硫机理 [J]. 橡胶工业, 2003, 50 (8): 453—456.
- [24] 黄家湛, 蓝方, 陈宁, 等. 硫化胶常温脱硫机理研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18 (5): 171—175.
- [25] 翟俊学, 张萍, 赵树高. 硫化橡胶微波脱硫机理的再讨论 [J]. 特种橡胶制品, 2004, 25 (6): 35—40.
- [26] 莫尊理, 郭瑞斌, 陈红, 等. 石墨/树状大分子复合材料的分子动力学模拟 [J]. 复合材料学报, 2007, 24 (4): 58—62.
- [27] 汪敬, 顾健德, 田安民. 5—硝基—1—氢—四唑衍生物热分解机理的从头算分子动力学模拟及密度泛函理论研究 [J]. 四川大学学报, 2002, 39 (2): 315—320.
- [28] 江德正, 刘朝, 魏顺安. 纤维素热解过程的分子动力学模拟 [J]. 工程热物理学报, 2009, 30 (12): 81—86.
- [29] 殷开梁, 鄢国英, 陈正隆. 正癸烷热裂解的分子动力学模拟研究 [J]. 石油学报, 2001, 17 (3): 77—82.
- [30] Anderson H C. Molecular dynamics simulation at constant pressure and/or temperature [J]. J Chem Phys, 1980, 72: 2 384—2 393.
- [31] 殷开梁, 夏庆, 毛向荣, 等. 分子模拟方法确定十六烷的凝点 [J]. 江苏工业学院学报, 2003, 15 (1): 30—32.
- [32] Jana G K, Das C K. Devulcanization of natural rubber vulcanizates by mechanochemical process [J]. Polymer—Plastics Technology and Engineering, 2005, 44: 1 399—1 412.