

速度对聚四氟乙烯摩擦系数影响的分子动力学模拟*

潘登¹⁾²⁾ 刘长鑫¹⁾²⁾ 张泽洋¹⁾ 高玉金³⁾ 郝秀红^{1)2)†}

1) (燕山大学机械工程学院, 秦皇岛 066004)

2) (燕山大学自润滑关节轴承共性技术航空科技重点实验室, 秦皇岛 066004)

3) (旭硝子汽车玻璃(中国)有限公司, 秦皇岛 066004)

(2019年4月3日收到; 2019年6月10日收到修改稿)

基于分子动力学方法建立了双层聚四氟乙烯 (polytetrafluoroethylene, PTFE) 摩擦模型, 研究了不同速度下 PTFE 的摩擦过程. 通过分析不同速度下接触区内下层 PTFE 分子键长、键角、分子形状的变化及接触过程中摩擦力和正压力的变化, 从微观角度研究了速度对 PTFE 摩擦系数的影响. 研究表明: 随着速度的增加, 接触区内 PTFE 粒子间的键长变短, 键角变小, 分子链沿 x 方向的变形量增加. 变形后的 PTFE 分子产生的回弹力导致上、下层 PTFE 分子间相互作用力增加, 从而增加了摩擦力. 当速度进一步增大时, 接触区内下层 PTFE 粒子间的键长和键角多处于平衡位置, 分子链沿 x 方向的变形量减小. 这很可能是由于接触区内下层 PTFE 分子沿速度方向倾斜, 使上、下层 PTFE 分子趋于平行滑动, 从而降低了摩擦力. 不同速度下正压力几乎保持不变. 因此, 当上层 PTFE 所受外载荷固定时, 摩擦系数随着速度的增加先增大后减小, 临界速度为 1.2 m/s, 这与实验研究结果一致.

关键词: 聚四氟乙烯, 摩擦, 速度, 分子动力学

PACS: 68.35.Af, 36.20.-r, 31.15.at

DOI: 10.7498/aps.68.20190495

1 引言

摩擦系数是衡量材料减摩性能的主要参数. 速度作为影响摩擦系数的重要参数一直受到学者们的广泛关注. 研究表明, 接触界面的势垒可以影响摩擦力进而影响摩擦系数^[1-3]. 摩擦速度增加引起的温升有助于界面上的原子翻越势垒从而降低摩擦系数^[4]. 若在适当的摩擦速度下生成了起润作用的物质^[5]也会降低摩擦系数. 此外, 摩擦速度增加引起的温升还可改变高分子材料的黏-弹性, 从而改变高分子材料与其对磨副的相互作用力, 最终影响摩擦系数^[6-8]. 然而, 聚四氟乙烯 (polytetra-

fluoroethylene, PTFE) 作为一种典型的自润滑高分子材料, 在低速摩擦时接触温度没有明显变化^[9], 但其摩擦系数随着速度的增加会先上升后下降^[10]. 针对该现象, 本文从微观角度分析接触区内 PTFE 分子形状的变化, 从而揭示了速度对其摩擦系数的影响.

PTFE 因具有摩擦系数低、耐高温等特点而得到广泛应用^[11]. 学者们通过实验方法研究了速度对 PTFE 摩擦系数的影响. 实验研究表明: 低速滑动时, PTFE 可在对偶副的表面形成分子定向排列的转移膜, 该转移膜可起固体润滑剂作用^[12]; 而高速滑动时 PTFE 转移膜破裂, 磨削呈块状和片状, 因此表现出较高的摩擦系数^[13]. 黄传辉^[14]还发现

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 51605418) 和河北省自然科学基金青年科学基金 (批准号: E2016203206) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hxhong@ysu.edu.cn

速度较高时材料回弹不充分,从而导致摩擦系数升高. 尽管实验研究在宏观上对 PTFE 的摩擦机理进行了一定的解释,但受实验仪器精度及功能的限制,仅用实验方法难以深入地揭示 PTFE 材料在实际摩擦过程中的微观作用机理. 因此需要从分子水平上对 PTFE 的摩擦行为进行研究.

分子动力学模拟可从原子及分子水平上模拟材料的宏观性质,从而揭示材料在不同条件下变化的微观细节^[15–17]. Dong 等^[18]采用分子动力学方法研究弹性变形能对石墨烯摩擦力的影响时发现摩擦力随着石墨烯弹性变形能的增加而增大. Barry 等^[9,19,20]采用分子动力学方法构建了规则分布的双层 PTFE 摩擦模型,研究了移动方向、速度和环境温度对 PTFE 摩擦系数的影响. 他们将上层 PTFE 分子沿着下层 PTFE 分子碳链排列方向的滑动称为平行滑动,将垂直于下层 PTFE 分子碳链排列方向的滑动称为垂直滑动. 垂直滑动时的摩擦力大于平行滑动时的摩擦力,因此垂直滑动时的摩擦系数比平行滑动时的大. 当速度小于 20 m/s 时,摩擦导致的温升并不明显;当速度大于 20 m/s 时,速度越高温升越大,且垂直移动时的温升较平行移动时的温升明显. 当环境温度在 25—300 K 变化时,摩擦系数随着环境温度的升高而降低. Chiu 等^[21]发现下层 PTFE 的交联密度越大,PTFE-PTFE 摩擦系数越大.

由于 PTFE 是一种半晶体高分子材料,既包含规则分布的 PTFE 分子,也包含不规则分布的 PTFE 分子. 上述 PTFE 摩擦模型已对规则分布的 PTFE 的摩擦行为进行了深入研究,但不规则分布的 PTFE 的摩擦行为尚未提及. 此外,在上述分子动力学模拟中,需在 PTFE 摩擦模型中将 PTFE 分子中的全部原子表示出来,从而增加了模拟所需时间,降低了计算效率. 为提高分子动力学模拟的计算效率,可采用粗粒化方法分析 PTFE 的摩擦过程. 粗粒化是指将全原子体系中的多个原子或原子团按照一定的映射关系转化成粗粒化粒子. 由于粗粒化过程忽略了粒子内部各原子间的相互作用,从而提高了模拟效率,因此常用于分析材料的物理及化学性能^[22–24]. 本文采用粗粒化分子动力学方法研究不规则分布的 PTFE-PTFE 摩擦过程,分析不同速度下接触区内下层 PTFE 分子键长、键角分布、分子形状变化及接触过程中摩擦力和正压力的变化,得出了速度对

PTFE 摩擦系数的影响规律. 由于分子动力学模拟时并未考虑空气中的分子与 PTFE 材料的相互作用,因此本文参考真空条件下 PTFE 的摩擦实验工况^[10]设置模拟参数,如环境温度、外载荷及速度等. 本文的研究结果可为改善 PTFE 及其复合材料的减摩性能提供理论参考.

2 计算方法

2.1 粒子间作用势

PTFE 是由多个重复单元组成的链状高分子材料,其分子结构如图 1(a)所示. 当重复单元数 n 取 10 时^[25],其分子模型如图 1(b)所示. 为增加计算效率,本文将一个重复单元简化成一个粒子,简化原理如图 1(c)所示. 由于分子链两端的单体较中间单体多一个氟原子,因此两端的单体被简化成 2 个端部粒子. 中间的 8 个单体被简化成 8 个中间粒子. 简化后的分子链如图 1(d)所示.

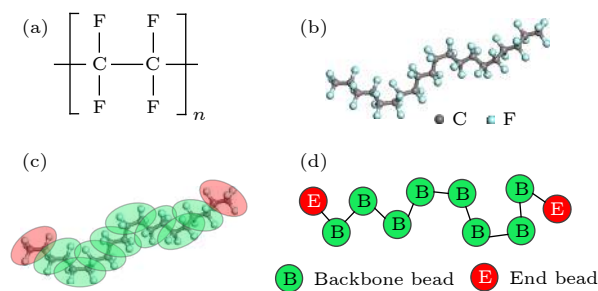


图 1 (a) 化学式; (b) 全原子模型; (c) 映射原理; (d) 粗粒化模型

Fig. 1. (a) Chemical structure; (b) all-atom model; (c) mapping scheme; (d) coarse-grained model.

粒子间相互作用势包括非成键相互作用势和成键相互作用势(图 2). 非成键相互作用势包括分子间粒子的相互作用及同一分子链上不相邻 2 个粒子间的相互作用. 非成键相互作用势由 Lennard-Jones (L-J) 表示,其表达式为

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right], \quad r < r_c, \quad (1)$$

其中, ϵ 为势阱深度, σ 为势能为零时 2 个粒子间的距离, r 为粒子之间的距离, r_c (~ 20 Å) 为截断半径.

为了确定 (1) 式中 U 和 r 的关系, 本文采用逆玻尔兹曼法 (iterative Boltzmann inversion, IBI)^[26]

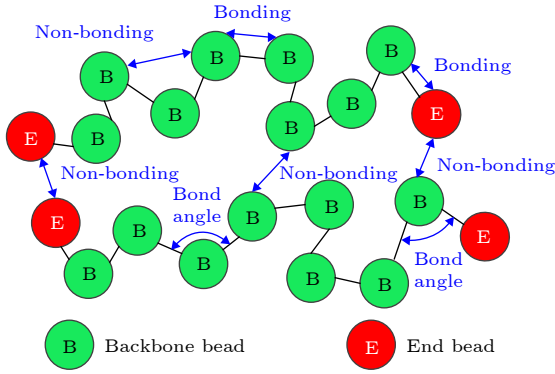


图 2 粒子间相互作用势

Fig. 2. Schematic of interaction among beads.

确定 ε 和 σ 的值. IBI 法利用径向分布函数 $g(r)$ 与目标径向分布函数 $g_{\text{target}}(r)$ 之差来优化并最终确定 ε 和 σ 的值. 迭代修正过程可由下式表示:

$$U_{i+1}(r) = U_i(r) + k_B T \ln \left(\frac{g_i(r)}{g_{\text{target}}(r)} \right). \quad (2)$$

经过迭代后最终得到 ε 和 σ 的值分别为 0.3 kcal/mol 和 5 Å.

粒子间成键相互作用势包括键伸缩势 U_{bond} 和键角弯曲势 U_{angle} (图 2). 基于图 1 所示的全原子模型与粗粒化模型间的映射关系, 粒子间的成键相互作用势可能包含多个峰值. 为了提高计算精度, 本文采用 multicentered Gaussian-based 势^[27] 来描述粒子间的成键相互作用势. 键伸缩势及其相应的力表达式如下:

$$U_{\text{bond}}(l) = -k_B T \ln \sum_{i=1}^{n_b} \frac{A_{b_i}}{w_{b_i} \sqrt{\pi/2}} e^{-2 \frac{(l-l_{b_{ci}})^2}{w_{b_i}^2}}, \quad (3)$$

$$F_{\text{bond}}(l) = -4k_B T \frac{1}{l} \frac{\sum_{i=1}^{n_b} \frac{A_{b_i}}{w_{b_i} \sqrt{\pi/2}} e^{-2 \frac{(l-l_{b_{ci}})^2}{w_{b_i}^2}} \frac{(l-l_{b_{ci}})}{w_{b_i}^2}}{\sum_{i=1}^{n_b} \frac{A_{b_i}}{w_{b_i} \sqrt{\pi/2}} e^{-2 \frac{(l-l_{b_{ci}})^2}{w_{b_i}^2}}}, \quad (4)$$

其中, l 为成键的两个粒子间的距离; n_b 为高斯函数数量; $l_{b_{ci}}$, A_{b_i} 和 w_{b_i} 分别为第 i 个高斯函数的中心、面积及宽度. 各参数如表 1 所列. 键角弯曲势

 表 1 键伸缩势参数^[28]

 Table 1. Parameters of the bond strength potential^[28].

Bond type	n_b	i	A_{b_i}	$w_{b_i}/\text{Å}$	$l_{b_{ci}}/\text{Å}$
B-B/B-E	2	1	0.3	0.15	2.7
		2	0.03	0.2	2.5

U_{angle} 及其相应的力表达式如下:

$$U_{\text{angle}}(\theta) = -k_B T \ln \sum_{i=1}^{n_a} \frac{A_{a_i}}{w_{a_i} \sqrt{\pi/2}} e^{-2 \frac{(\theta-\theta_{a_{ci}})^2}{w_{a_i}^2}}, \quad (5)$$

$$F_{\text{angle}}(\theta) = -4k_B T \frac{\sum_{i=1}^{n_a} \frac{A_{a_i}}{w_{a_i} \sqrt{\pi/2}} e^{-2 \frac{(\theta-\theta_{a_{ci}})^2}{w_{a_i}^2}} \frac{(\theta-\theta_{a_{ci}})}{w_{a_i}^2}}{\sum_{i=1}^{n_a} \frac{A_{a_i}}{w_{a_i} \sqrt{\pi/2}} e^{-2 \frac{(\theta-\theta_{a_{ci}})^2}{w_{a_i}^2}}}, \quad (6)$$

其中, θ 为键角; n_a 为高斯函数数量; $\theta_{a_{ci}}$, A_{a_i} 和 w_{a_i} 分别为第 i 个高斯函数的中心、面积和宽度. 各参数如表 2 所示.

 表 2 键角弯曲势参数^[28]

 Table 2. Parameters of the bond angle potential^[28].

Angle type	n_a	i	A_{a_i}	$w_{a_i}/(^{\circ})$	$\theta_{a_{ci}}(^{\circ})$
B-B-B/B-B-E	3	1	1.44	30	180
		2	1.66	12	180
		3	0.12	29	145

2.2 PTFE 摩擦模型

当 PTFE 与其对偶副摩擦时, PTFE 会转移到其对偶副表面, 使 PTFE 与其对偶副的摩擦变成 PTFE-PTFE 摩擦^[29]. 因此, 本文采用 LAMMPS 软件^[30], 基于 2.1 节中所示的粗粒化过程及参数, 构建了用于分析 PTFE-PTFE 摩擦的分子动力学模型. 模型构建过程如图 3 所示. 图 3(a) 为上、下层 PTFE 分子的初始分布. 上层 PTFE 包含 120 条分子链, 下层 PTFE 包含 1000 条分子链. 在摩擦磨损实验中, 下试件在 xoy 平面内的尺寸通常比上试件大. 为了使所构建的 PTFE 摩擦模型更接近真实的摩擦实验, 在本文所构建的 PTFE 摩擦模型中, 下层 PTFE 在 xoy 平面内的尺寸 (135 Å × 65 Å) 较上层 PTFE (55 Å × 27.5 Å) 大. 上、下层 PTFE 的高度分别为 142 和 135 Å. 此外, 在图 3(a) 中, 上、下层 PTFE 均为规则分布. 为了避免规则分布的分子链影响最终的模拟结果, 本文通过调整 L-J 势中截断半径 r_c 的值, 使上、下层 PTFE 分子链呈无规则分布. 由于上层 PTFE 在 x 和 y 方向上的尺寸较下层 PTFE 小, 为避免无规则化过程中上层 PTFE 的尺寸发生明显变化, 本文将上层 PTFE 分子置于固定粒子中. 固定粒子与 PTFE 中间粒子及端部粒子的相互作用势均由

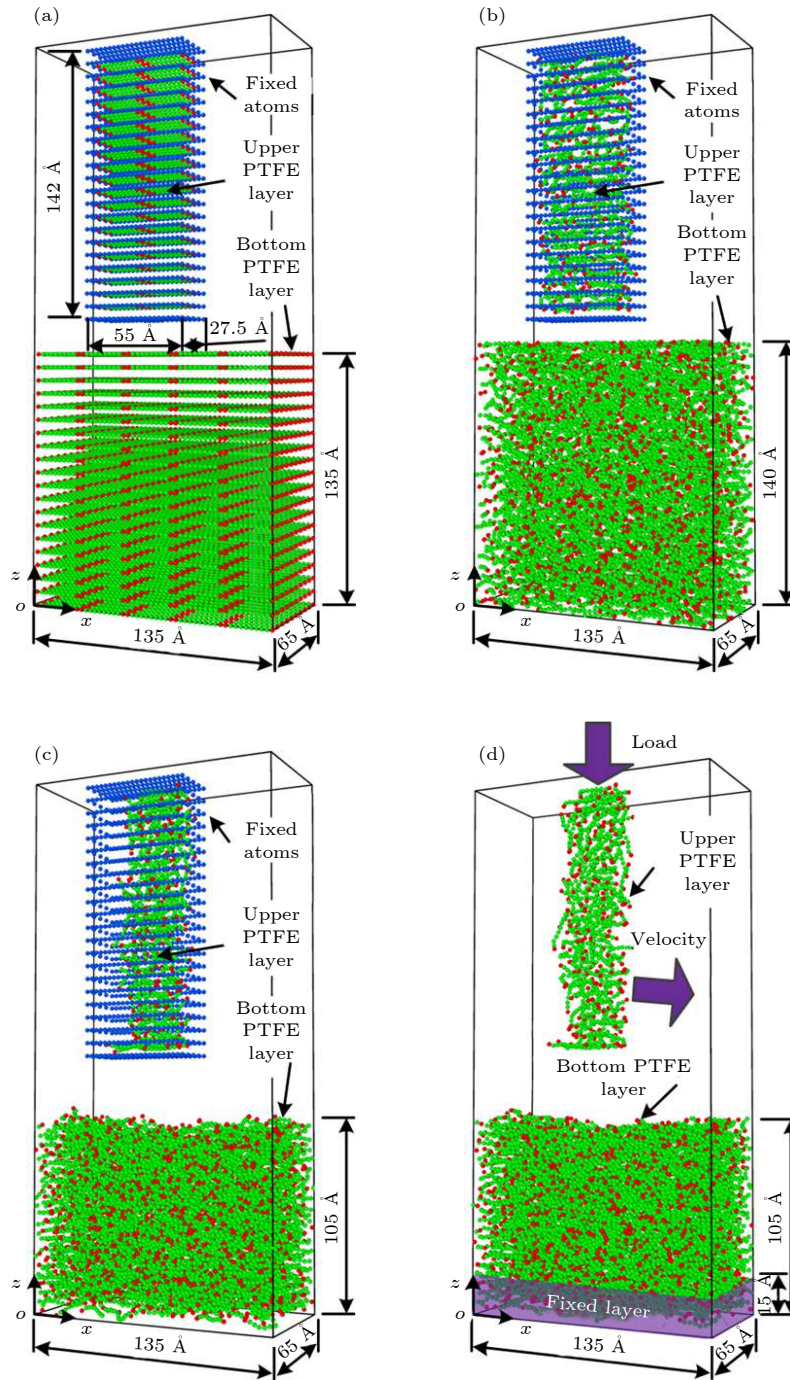


图 3 PTFE-PTFE 摩擦的粗粒化模型 (a) 初始分布; (b) 随机分布; (c) 平衡态分布; (d) 最终分布

Fig. 3. The coarse-grained PTFE-PTFE friction model: (a) Initial distribution; (b) random distribution; (c) equilibrium distribution; (d) final distribution.

L-J 势表示. 此外, 为避免下层 PTFE 分子在无规则化过程中沿 z 方向的尺寸发生明显变化, 采用 “fix wall/reflect” 命令限制下层 PTFE 分子在 z 方向的运动范围 ($z < 140 \text{ \AA}$). 模拟时沿着 x, y 方向取周期边界, 沿 z 方向取非周期边界. 模拟过程基于微正则系综 (NVE), 时间步长为 1 fs. 经过 60 ps 后, 上、下层 PTFE 呈无规则分布 (图 3(b)).

为了获得 PTFE 的平衡态分布, 将 r_c 的值设为 20 \AA , 基于 (1)–(6) 式求解粒子的分布. 考虑到 PTFE 分子中各粒子间的摩擦作用, 本文基于 Langevin 热浴, 采用 “fix langevin” 命令将上、下层 PTFE 的温度控制在 300 K. 经过 150 ps 后, 系统达到平衡状态 (图 3(c)). 最终删去固定粒子得到双层 PTFE 的摩擦模型 (图 3(d)). 上层 PTFE 的

尺寸为 $34 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA} \times 142 \text{ \AA}$, 比固定粒子形成的框架尺寸小. 这是因为 PTFE 粒子间的成键及非键相互作用减小了粒子间的初始分布距离 (图 3(a)). 上、下层 PTFE 间的距离约为 35 \AA , 下层 PTFE 的底部固定不动 ($z = 0-15 \text{ \AA}$). 模拟 PTFE-PTFE 摩擦时, 对上层 PTFE 分子沿 $-z$ 方向施加外载荷, 并使其以固定的速度沿 x 方向移动. 通过调节上层 PTFE 的线速度从微观角度分析速度对 PTFE 摩擦学性能的影响.

3 结果与讨论

PTFE 的摩擦学性能通常用摩擦系数和磨损量表示. 鉴于分子动力学模型与实际摩擦试件在尺度上有较大差异, 本文重点研究速度对 PTFE 摩擦系数的影响.

3.1 计算摩擦系数

在模拟 PTFE-PTFE 摩擦时, 上层 PTFE 沿 $-z$ 方向受外载荷后将与下层 PTFE 接触, 并以一定的速度沿 x 方向移动. 本文将接触过程中下层 PTFE 分子对上层 PTFE 分子沿 x 方向及 z 方向的作用力分别定义为摩擦力和正压力. 在接触的任一时刻 t , 摩擦力和正压力的数学表达式分别如 (7) 式和 (8) 式所示. 摩擦系数为摩擦力与正压力的比值, 如 (9) 式所示.

$$F_x^t = \sum_{i=1}^N F_{ix}^t, \quad (7)$$

其中, F_x^t 为摩擦力, N 为下层 PTFE 所含粒子数, F_{ix}^t 为 t 时刻粒子 i 与上层 PTFE 沿 x 方向的相互作用力.

$$F_z^t = \sum_{i=1}^N F_{iz}^t, \quad (8)$$

其中, F_z^t 为正压力, F_{iz}^t 为 t 时刻粒子 i 与上层 PTFE 沿 z 方向的相互作用力.

$$\mu^t = \frac{F_x^t}{F_z^t}, \quad (9)$$

其中 μ^t 为 t 时刻的摩擦系数.

由于分子动力学模拟并未考虑空气中的气体分子与 PTFE 的相互作用, 本文所选取的模拟工况均基于真空条件下钢球与 PTFE 膜的摩擦实验工况 [10]. 根据赫兹接触理论 ((10) 式), 当半径为

5 mm 的钢球与 PTFE 膜在真空条件下接触时, 其平均接触应力 P 约为 31 MPa. 因此本文将上层 PTFE 所受外载荷设为 31 MPa.

$$P = \frac{F}{\pi \left(\frac{3}{4} R_0 \left(\frac{1-\mu_1^2}{E_1} + \frac{1-\mu_2^2}{E_2} \right) F \right)^{\frac{2}{3}}}, \quad (10)$$

其中, F (6 N) 为钢球所受外载荷, R_0 (5 mm) 为钢球直径, μ_1 (0.4) 与 E_1 (1.14—1.42 GPa) 分别为 PTFE 的泊松比和弹性模量, μ_2 (0.3) 与 E_2 (210 GPa) 分别为钢球的泊松比和弹性模量.

当上层 PTFE 所受载荷为 31 MPa, 速度为 0.3 m/s 时, 摩擦力、正压力和摩擦系数随模拟时间的变化如图 4 所示. 随着模拟时间的增加, 摩擦力先缓慢增加后趋于平稳 (图 4(a)). 当上层 PTFE 与下层 PTFE 刚开始接触时, PTFE 分子间的吸引力起主导作用. 随着模拟时间的增加, 上层 PTFE 浸入到下层 PTFE 中, 上、下层 PTFE 的吸引力逐渐减小, 排斥力逐渐增加. 因此正压力随着模拟时间的增加先短暂下降后急剧上升 (图 4(b)). 上、下层 PTFE 接触过程中, 摩擦系数随着载荷的变化如图 4(c) 所示. 当模拟时间小于 90 ps 时, 摩擦系数略有波动; 当模拟时间超过 90 ps 时, 摩擦系数趋于平稳, 约为 0.06. 在不同的速度下, 当模拟时间超过 90 ps 后, 摩擦系数均趋于平稳. 因此本文取模拟时间为 90—150 ps 之间的摩擦系数的均值作为相应速度下的摩擦系数, 从而分析速度对 PTFE 摩擦系数的影响.

为避免上、下层 PTFE 的初始接触位置影响模拟结果, 本文通过改变上层 PTFE 相对于下层 PTFE 沿 x 方向的位置, 使上、下层 PTFE 在 3 个不同位置接触并产生移动. 本文将 3 次模拟所得摩擦力及正压力的平均值作为该速度下的摩擦力与正压力.

3.2 速度对摩擦系数的影响

图 5 为摩擦系数随着速度的变化规律. 可见, 当外载荷保持不变时 (31 MPa), 随着速度的增加, 摩擦系数先升高后降低. 这与已发表文献 [10] 的实验研究结果一致. 此外, 图 5 中误差棒的变化范围为 0.0024—0.0407. 该范围介于平行滑动的最小误差 (0.002) 与垂直滑动的最大误差 (0.089) 之间 [21]. 这是因为上、下层 PTFE 分子接触时, 上层 PTFE 分子与下层 PTFE 分子之间的夹角介于

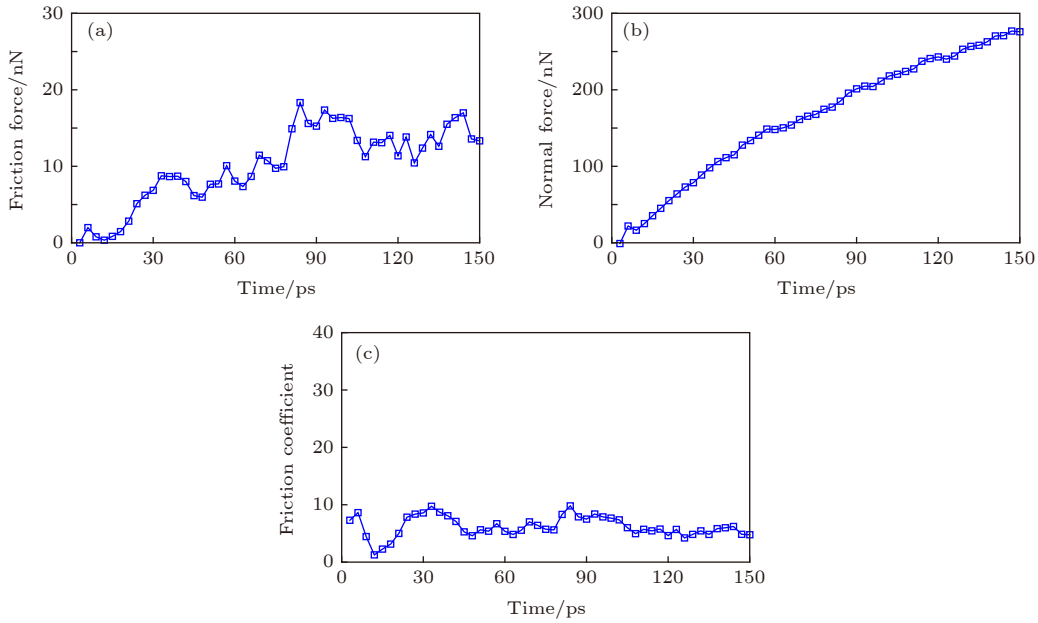


图 4 (a) 摩擦力; (b) 正压力; (c) 摩擦系数随模拟时间的变化

Fig. 4. (a) Friction force; (b) normal force; (c) friction coefficient as a function of simulation time.

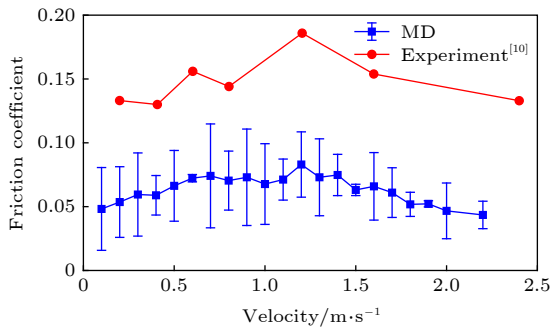


图 5 当外载荷为 31 MPa 时, 摩擦系数随速度的变化
Fig. 5. Effect of velocity on friction coefficient when the externally applied load is 31 MPa.

0°到 90°之间, 即介于平行滑动与垂直滑动 2 种极限情况之间.

为了分析摩擦系数随速度先上升后下降的原因, 本文分析了 3 种速度下 (0.1, 1.2 和 2.0 m/s), 接触区内 ($25 \text{ \AA} < x < 100 \text{ \AA}$, $z > 40 \text{ \AA}$) 下层 PTFE 分子形状变化及接触过程中摩擦力和正压力随模拟时间的变化.

3.3 速度对 PTFE 分子形状的影响

本文分析了 3 种速度下接触区内下层 PTFE 分子键长分布、键角分布及回转半径 R_g (radius of gyration) 的变化. 图 6 为不同速度下接触区内下层 PTFE 分子键长和键角的数量分布. 图 6 中数量越多意味着处于该键长和键角的粒子越多. 由

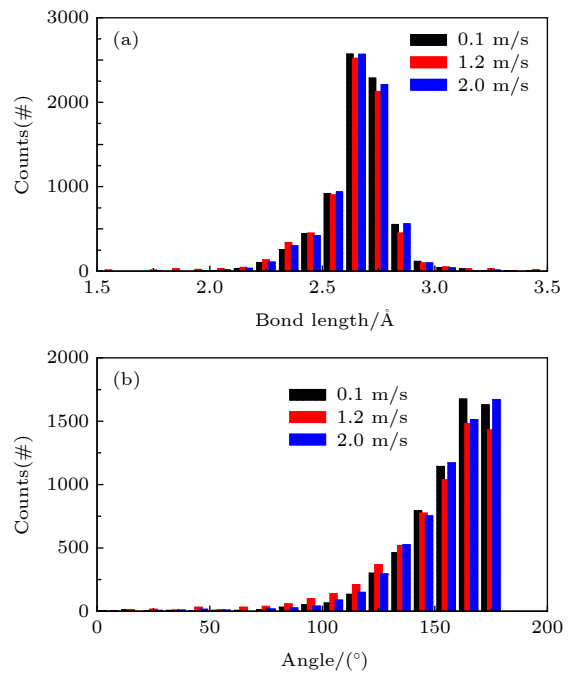


图 6 不同速度下接触区内下层 PTFE 的键长 (a) 和键角分布 (b)

Fig. 6. (a) Bond length and (b) bond angle distributions of the bottom PTFE molecules within the contact area under different velocities.

图 6(a) 可见, 尽管接触区内大多数 PTFE 分子的键长在平衡距离附近 ($\sim 2.7 \text{ \AA}$), 但随着速度的增加, 处于平衡距离的粒子数先减少后增加, 间距处在 2.37 \AA 附近的粒子数量先上升后下降. 接触区内的键角分布 (图 6(b)) 与键长分布相似, 大多数

PTFE 粒子处于平衡键角附近 ($\sim 175^\circ$), 但随着速度的增加, 处于平衡键角的粒子数先减少后增加, 处于 $90^\circ\text{--}140^\circ$ 范围内的粒子数先增加后减小. 这是因为随着速度的增加, 接触区内的 PTFE 分子被压缩, 导致接触区内 PTFE 分子的键长及键角均变小. 速度进一步增大时, 键长和键角多处在 2.7 \AA 和 175° 位置, 产生这种现象的原因可能是上、下层 PTFE 分子的相互作用势导致接触区内下层 PTFE 分子沿上层 PTFE 分子移动方向倾斜^[31], 分子链内粒子间的相互作用势使键长和键角多处在平衡值附近.

回转半径可以反映聚合物分子形状的变化. 本文分析了 3 种速度下接触区内 PTFE 分子回转半径沿 x 方向 ((11) 式) 及 z 方向 ((13) 式) 分量的变化.

$$R_{gx} = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{i=1}^{N_1} m_i (x_i - x_{cm})^2}, \quad (11)$$

其中, M 和 N_1 分别为一条 PTFE 分子链的质量和所含粒子数, m_i 为粒子 i 的质量, x_i 为粒子 i 的 x 方向坐标, x_{cm} 为该分子链质心的 x 方向坐标, 其表达式如下:

$$x_{cm} = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^{N_1} m_j x_j, \quad (12)$$

其中, m_j 为一条分子链内第 j 个粒子的质量, x_j 为粒子 j 的 x 方向坐标.

同理可得 R_{gz} 的表达式如下:

$$R_{gz} = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{i=1}^{N_1} m_i \left(z_i - \frac{1}{M} \sum_{j=1}^{N_1} m_j z_j \right)^2}, \quad (13)$$

其中, z_i, z_j 分别为一条分子链内粒子 i 和 j 的 z 方向坐标.

图 7 为 R_{gx} 与 R_{gz} 的概率密度分布. 概率密度值越大说明接触区内处于该状态的分子数越多. 本文将上、下 PTFE 层未发生接触时回转半径的概率密度分布作为参照. 对比 R_{gx} 与 R_{gz} 的参照曲线可见, R_{gx} 的峰值介于 $6\text{--}8\text{ \AA}$ 之间, 而 R_{gz} 的峰值介于 $0\text{--}3\text{ \AA}$ 之间. 这说明上、下 PTFE 层未发生接触时, 下层 PTFE 分子大多沿 x 方向分布, 沿 z 方向略微弯曲. 由图 7(a) 可见, 当上层 PTFE 与下层 PTFE 接触且沿 x 方向移动时, R_{gx} 的峰值明显下降. 随着移动速度的增加, R_{gx} 峰值下降幅度

先变大后变小. 这说明, 随着移动速度的增加, 接触区内 PTFE 分子沿着 x 方向的变形量先增大后减小. 这与图 6 中接触区内 PTFE 分子键长和键角的分布结果相符. 由图 7(b) 可见, 当上层 PTFE 所受外载荷不变时, R_{gz} 的峰值虽有下降但随速度的变化并不明显. 这说明, 速度对接触区内 PTFE 分子沿 z 方向变形量的影响很小.

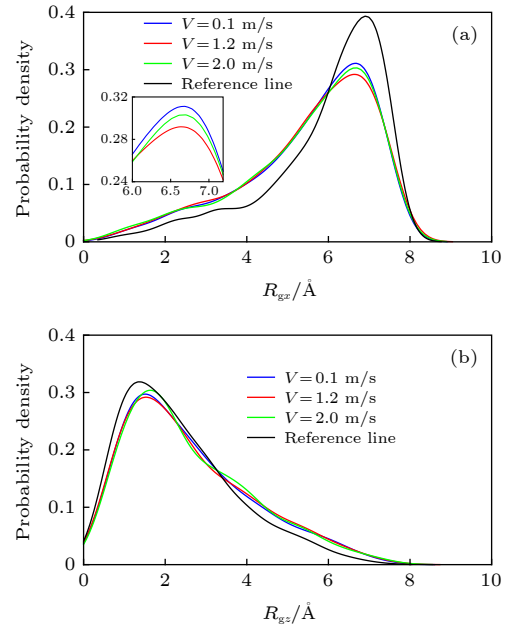


图 7 接触区内下层 PTFE 分子沿 (a) x 方向及 (b) z 方向的回转半径分布

Fig. 7. Distributions of radius of gyration along (a) x and (b) z directions of the bottom PTFE molecules within the contact area.

3.4 速度对摩擦力及正压力的影响

图 8 为 3 种速度下摩擦力与正压力随模拟时间的变化. 由图 8(a) 可见, 随着模拟时间的增加, 摩擦力逐渐增加, 且随着速度的增加, 摩擦力先增大后减小. 由图 8(b) 可见, 尽管正压力随着模拟时间的增加而明显增加, 但不同速度下正压力几乎保持不变. 因此根据 (9) 式可得摩擦系数随着速度的增加而先增大后减小 (图 5).

通过对比图 6, 7 和 8 可见, 摩擦力随速度的变化趋势与接触区内下层 PTFE 分子键长和键角的分布, 以及下层 PTFE 分子沿 x 方向的形状变化对应. 正压力随速度的变化趋势与接触区内下层 PTFE 分子沿 z 方向的形状变化对应. 这意味着速度的增加导致接触区内 PTFE 分子沿 x 方向变形, 从而使粒子间的键长变短, 键角变小. 而

PTFE 分子链具有一定刚度, 使键长及键角恢复到平衡位置, 在此过程中产生一定的回弹力. 接触区内下层 PTFE 分子链的变形量越大, 回弹力就越大, 导致其与上层 PTFE 分子之间的相互作用力增加, 从而增大接触过程中的摩擦力 (图 8(a)). 随着速度的进一步增大, 接触区内 PTFE 分子的键长和键角分布趋于平衡值附近, 且沿 x 方向的变形量变小. 导致这种现象的原因很可能是速度进一步增大时接触区内下层 PTFE 分子链沿移动方向发生倾斜^[31], 改变了上、下层 PTFE 分子的夹角, 使上、下层 PTFE 分子趋于平行滑动, 从而降低了摩擦力, 最终导致摩擦系数降低.

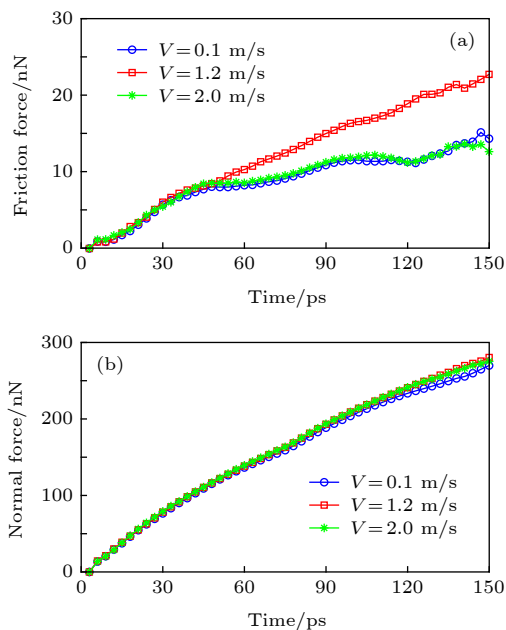


图 8 (a) 摩擦力和 (b) 正压力随模拟时间的变化

Fig. 8. (a) Friction force and (b) normal force as a function of simulation time.

4 结 论

本文采用粗粒化分子动力学方法构建了 PTFE-PTFE 摩擦模型, 通过分析摩擦过程中接触区内下层 PTFE 分子键长分布、键角分布、分子形状变化及接触过程中摩擦力和正压力的变化, 从微观角度探究了速度对 PTFE 摩擦系数的影响规律. 随着速度的增加, 接触区内下层 PTFE 分子的键长及键角变小, 分子链弯曲量增大导致回弹力增大, 从而增加摩擦力. 当速度大于临界速度 1.2 m/s 时, 接触区内下层 PTFE 分子链键长和键角多位

于平衡值处, 分子链弯曲程度变小, 这很可能是由于分子链发生倾斜, 使上、下层 PTFE 分子链的滑动趋于平行滑动, 从而降低了摩擦力. 然而, 不同速度下接触区内 PTFE 分子沿 z 方向的变形量及正压力几乎不变, 因此摩擦系数随着速度的增加而先增大后减小. 本文加深了速度对 PTFE 摩擦系数影响的理解, 为改善 PTFE 及其复合材料的减摩性能研究提供了理论参考.

参考文献

- [1] Tian K, Goldsby D L, Carpick R W 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 186101
- [2] Dong Y, Duan Z, Tao Y, Wei Z, Gueye B, Zhang Y, Chen Y 2019 *Tribol. Int.* **136** 259
- [3] Dong Y, Duan Z Q, Tao Y, Gueye B, Zhang Y, Chen Y F 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 016801 (in Chinese) [董贇, 段早琦, 陶毅, Gueye Birahima, 张艳, 陈云飞 2019 物理学报 **68** 016801]
- [4] Li Q, Dong Y, Perez D, Martini A, Carpick R W 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 126101
- [5] Sharma N, Kumar N, Dash S, Tyagi A K 2012 *AIP Conf. Proc.* **1447** 651
- [6] Sun F, Hou Y, Wang L, Huang L, Qian Z 2017 *Int. J. Pavement Res. Tech.* **10** 343
- [7] Lin L, Pei X Q, Bennewitz R, Schlarb A K 2018 *Tribol. Int.* **122** 108
- [8] Xiong X 2018 *Ind. Lubr. Tribol.* **70** 273
- [9] Barry P R, Jang I, Perry S S, Sawyer W G, Sinnott S B, Phillpot S R 2007 *J. Computer-Aided Mater. Des.* **14** 239
- [10] Yuan X D, Yang X J 2010 *Wear* **269** 291
- [11] Harris K L, Pitenis A A, Sawyer W G, Krick B A, Blackman G S, Kasprzak D J, Junk C P 2015 *Macromolecules* **48** 3739
- [12] Yang X B, Jin X Q, Du Z M, Cui T S, Yang S K 2010 *Chin. Int. Combust. Engine. Eng.* **31** 105 (in Chinese) [杨学宾, 晋欣桥, 杜志敏, 崔天生, 杨绍侃 2010 内燃机工程 **31** 105]
- [13] Guo F G 1981 *Mater. Mech. Eng.* **4** 5 (in Chinese) [郭丰镛 1981 机械工程材料 **4** 5]
- [14] Huang C H 2008 *Xuzhou Inst. Technol. (Natural Sciences Edition)* **23** 7 (in Chinese) [黄传辉 2008 徐州工程学院学报 (自然科学版) **23** 7]
- [15] Ma S, Ma J, Yang G C 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 148701 (in Chinese) [马姗, 马军, 杨光参 2016 物理学报 **65** 148701]
- [16] Ewen J P, Heyes D M, Dini D 2018 *Friction* **6** 349
- [17] Dong Y, Li Q, Martini A 2013 *J. Vac. Sci. Technol. A* **31** 030801
- [18] Dong Y, Wang F, Zhu Z, He T 2019 *AIP Adv.* **9** 045213
- [19] Barry P R, Chiu P Y, Perry S S, Sawyer W G, Sinnott S B, Phillpot S R 2015 *Tribol. Lett.* **58** 50
- [20] Barry P R, Chiu P Y, Perry S S, Sawyer W G, Phillpot S R, Sinnott S B 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 144201
- [21] Chiu P Y, Barry P R, Perry S S, Sawyer W G, Phillpot S R, Sinnott S B 2011 *Tribol. Lett.* **42** 193
- [22] Wang X, Li M, Ye F F, Zhou X 2017 *Acta Phys. Sin.* **66**

- 150201 (in Chinese) [王曦, 黎明, 叶方富, 周昕 2017 *物理学报* **66** 150201]
- [23] Hagita K, Morita H, Doi M, Takano H 2016 *Macromolecules* **49** 1972
- [24] Thota N, Luo Z, Hu Z, Jiang J 2013 *J. Phys. Chem. B* **117** 9690
- [25] Zuo Z, Yang Y, Qi X, Su W, Yang X 2014 *Wear* **320** 87
- [26] Milano G, Müller P F 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 18609
- [27] Milano G, Goudeau S, Müller P F 2005 *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **43** 871
- [28] Pan D, Liu C, Qi X, Yang Y, Hao X 2019 *Tribol. Int.* **133** 32
- [29] Onodera T, Nunoshige J, Kawasaki K, Adachi K, Kurihara K, Kubo M 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 14589
- [30] Plimpton S 1995 *J. Comp. Physiol.* **117** 1
- [31] Jang I, Burris D L, Dickrell P L, Barry P R, Santos C, Perry S S, Phillpot S R, Sinnott S B, Sawyer W G 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 123509

Effect of velocity on polytetrafluoroethylene friction coefficient using molecular dynamics simulation*

Pan Deng¹⁾²⁾ Liu Chang-Xin¹⁾²⁾ Zhang Ze-Yang¹⁾Gao Yu-Jin³⁾ Hao Xiu-Hong^{1)2)†}1) (*School of Mechanical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China*)2) (*Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Generic Technology of Self-Lubricating Spherical Plain Bearing, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China*)3) (*AGC Automotive (China) Co., Ltd., Qinhuangdao 066004, China*)

(Received 3 April 2019; revised manuscript received 10 June 2019)

Abstract

Velocity is an important factor affecting the friction coefficient of polymers. Polytetrafluoroethylene (PTFE), as a typical self-lubricating polymer, has attracted extensive attention because of its low friction coefficient. Currently, the friction coefficient of PTFE is investigated usually by using experimental method. The experimental study which is limited by the functionality and precision of the apparatus is inaccessible to the exploration of the microscopic tribological mechanism of PTFE. Therefore, the coarse-grained molecular dynamics simulation method is adopted in this study. In the coarse-grained model, one PTFE molecule is simplified into ten beads, including two end beads and eight backbone beads. The non-bonding and bonding interactions between beads are described by using Lennard-Jones (L-J) and multi-centered Gaussian-based potential. In order to investigate the effect of velocity on the friction coefficient of PTFE at an atomic level, we build a two-layer PTFE friction model by using the coarse-grained molecular dynamics simulation method. To directly compare the experimental results with the simulation results, we set the value of the externally applied load and the range of the velocities that match each other as closely as possible. The mechanism of how the velocity affects PTFE friction coefficient is obtained at an atomic level through analyzing the bond length distribution, bond angle distribution, the deformation of the bottom PTFE molecules within the contact area, and the friction force and normal force as a function of simulation time.

The simulation results show that the bond length and bond angle decrease, the deformation of the bottom PTFE molecules along the x -direction and the friction force increase with velocity increasing. This is because the bounce back caused by the deformed PTFE molecules enhances the friction force. The severer the deformation, the larger the friction force will be. However, when the velocity exceeds a critical velocity, the bond length and bond angle increase, the deformation of the bottom PTFE molecule and the friction force decrease with velocity increasing. This is most likely due to the fact that the bottom PTFE molecules within the contact area tend to tilt along the moving direction of the upper PTFE layer, thereby reducing the angle between the upper and the bottom PTFE molecules to an angle close to the angle of parallel sliding, finally resulting in the decrease of the friction force. The deformations of PTFE molecules along the z -direction are nearly invariable under different velocities. This corresponds to the variation of the normal force. Therefore, for a constant externally applied load, the friction coefficient first increases then decreases with velocity increasing. In addition, the critical velocity is 1.2 m/s, which is in line with the published experimental result.

Keywords: polytetrafluoroethylene, friction, velocity, molecular dynamics simulation

PACS: 68.35.Af, 36.20.-r, 31.15.at

DOI: 10.7498/aps.68.20190495

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51605418) and the Young Scientists Fund of the Natural Science Foundation of Hebei, China (Grant No. E2016203206).

† Corresponding author. E-mail: hxhong@ysu.edu.cn