

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*

张国荣 卢咏来 高悦凯 岳冬梅 吴丝竹**

(北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室 北京 100029)

摘 要 采用分子动力学模拟方法构建了氢化丁腈橡胶的分子链结构并计算出不同压缩比下的均方回转半径,同时对应力弛豫进行了理论预测并与压缩应力弛豫实验结果进行了对比.研究发现,均方回转半径随着压力的增大而逐渐降低,随着温度的增大而逐渐增大;在不同压力下,应力均随着时间的增大而逐渐降低而且当时间达到一定程度后应力降低逐渐平缓;计算结果表明压力增大或低温下均方回转半径小、弛豫时间长,体系越表现出弹性特征,此结果表明可用均方回转半径的变化来定量描述橡胶材料体系的应力弛豫变化,分子模拟得到的应力弛豫规律与实验结果有较好吻合.

关键词 分子动力学模拟, 氢化丁腈橡胶, 均方回转半径, 应力弛豫

应力弛豫现象的本质原因是聚合物的内部应力在一定的温度和形变下,随着时间的增加而逐渐减少.橡胶作为高分子材料的一大类,其应力弛豫是产品性能变化的重要原因,如传送带的弛豫、密封材料的失效等,其机理主要是在力的作用下,材料内部分子发生构象重排,从而导致应力降低;通过应力弛豫研究,我们可以了解橡胶材料的分子微观结构变化,对橡胶的性能做出预测评价^[1~3].

随着计算机科学的不断发展,分子模拟研究方法在分子领域也应用的越来越广泛,运用分子模拟技术可缩短新材料研制周期、降低成本,同时又可以对材料的微观结构做细致的模拟分析,充分了解微观结构的变化对宏观性能的影响,做出量化的解释.如 Chang^[4]等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膜的气体渗透性机理; Račko^[5]等采用分子动力学模拟技术对聚甲基乙烯基醚熔体的自由体积结构做了分析;付一政^[6]等采用分子力学和分子动力学模拟方法研究了全同、间同、无规聚丙烯高分子的玻璃化转变温度等.分子模拟方法在分子材料老化弛豫上也逐渐有所应用,如 Jenkins^[7]等用分子模拟方法研究了聚3-羟基丁酸酯(PHB)的玻璃化转变和物理老化; Mahajan^[8]

等用介观动力学方法研究了玻璃态下非晶态聚合物的老化及复新; Kuze^[9]等研究了二元胶体混合物的胶凝及老化现象;杜立群^[10]等用分子模拟方法构建 SU-8 光刻胶与 Ni 基底的界面结构,研究后烘温度对界面结合性的影响等; Shen^[11]使用 SMD 模拟研究了不同链长的星形支化链的吸附研究.目前分子模拟方法应用于橡胶材料的老化弛豫机理方面的研究尚鲜见报道,因此本文尝试利用分子模拟方法对氢化丁腈橡胶于压缩应力下的分子链弛豫机理进行研究,定量解释压应力下橡胶分子链微观结构的变化以及由此带来的对宏观性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料

氢化丁腈橡胶,牌号 2010L,丙烯腈质量分数 37%,饱和度 95%,门尼黏度(ML1 + 4, 100℃) 85,日本瑞翁公司;芳纶纤维,浅黄色粉状纤维,黑龙江弘宇短纤维新材料股份有限公司;氧化锌(ZnO),硫化体系无机活性剂,白色粉末,相对密度 5.6,市售;硬脂酸(SA),分子式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$,市售;防老剂 4010NA, *N*-异丙基-*N'*-苯基对苯二胺,市售;聚磷酸氨,膨胀型阻燃剂 6007,广东道尔化工有限公司;气相法白炭黑, HL-150,

* 2011-05-19 收稿, 2011-08-17 修稿;国家自然科学基金(基金号 50973007)和长江学者和创新团队发展计划(项目号 IRT0807)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: wusizhu@qq.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11159

吉林化学工业股份有限公司;有机纳米蒙脱土,I.30P 型,有机改性剂为十八烷基季铵盐($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$, octadecylammonium chloride),美国 Nanocor 公司产品;可膨胀石墨,型号 KP50,山东平度市华东石墨加工厂;液体丁腈橡胶,牌号 26,丙烯腈质量分数 24.42%,兰州石油化工研究院;硼酚醛树脂,FB 军工级,蚌埠市天宇高温树脂材料有限公司;三烯丙基异氰脲酸酯,简称 TAIC,有效成分含量 50%,市售;双 2,5,2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷,含量 $\geq 94\%$,江苏强盛化工有限公司;邻苯二甲酸二辛脂(DOP),市售;五氧化二磷, P_2O_5 ,分析纯,市售;无水乙醇,分析纯,北京世纪红星化工有限责任公司生产。

1.2 主要设备与仪器

双辊开炼机, $\phi 160 \times 320$,广东湛江橡塑机械厂;平板硫化机,XQLB-350 $\times$ 350,上海橡胶机械制造厂;盘式硫化测试仪,P3555B2 型,北京环峰机械制造厂;压缩应力弛豫仪,MZ-4019,江苏明珠试验机械有限公司;热老化试验箱,402B,天津天宇实验仪器有限公司;分析天平,TG328A(S),瑞士 METTLER-TOLEDO 公司。

1.3 试样制备

压缩应力弛豫实验采用 10 mm $\times$ 10 mm 的圆柱型试样,制备时将氢化丁腈胶及其它组分先在双辊开炼机上混炼,制得混炼胶,停放 24 h 后用转子流变仪测其硫化曲线确定最佳硫化时间,然后在 170 $^\circ\text{C}$ 、10 MPa 下于平板硫化仪上用与 MZ-4019 压缩应力弛豫仪配套的模具进行模压硫化制得圆柱型试样。

1.4 压缩应力弛豫实验

按照 GB/T1685-2008 在恒定室温条件下将应力弛豫试样放入仪器配套的压缩夹具中,压缩比分别定为 20%、25%、30%、35% 并在整个实验期间保持压缩比不变。将压缩好的试样在实验室温度下静置 30 min,于压缩应力弛豫仪上测定试样的初始压缩应力 F_0 ,然后将压缩好的试样放入

150 $^\circ\text{C}$ 的老化箱中恒温一定时间 t ,取出试样,在恒定室温下冷却放置 2 h 后再次测量试样的压缩应力 F_t ,应力弛豫系数 K_e 按下式计算:

$$K_e = \frac{F_t}{F_0} \quad (1)$$

2 分子动力学模拟部分

2.1 模拟用软件及相关体系参数

为了得到不同压力温度下均方回转半径的变化规律,使用 Accelrys 公司开发的 Materials Studio 5.0(MS),构建饱和度为 95% 的氢化丁腈体系分子结构,力场选用 COMPASS 力场,非键作用力中 vdw 力选用 Atom Based, Coulomb 力选用 Group Based,模拟用到的模块有 Discover、Forcite、Synthia 等。

2.2 建模过程

首先构建丙烯腈、丁二烯和丁烷(即氢化后的丁二烯)重复结构单元,其结构如图 1 所示,为提高计算速度所划分的 Charge group 如图中所示,重复单元中相同的颜色部分即为一个 Charge group。然后对重复单元的电荷平衡和能量进行反复优化,采用 Smart Minimizer 方法进行能量优化直至能量收敛,能量收敛的判断标准定位体系所受的方均根力小于 41.86 J/(mol $\cdot$ nm);优化完成后,打开 Visualizer,使用 Build polymers 命令建立聚合度为 50 的高分子链,设定丙烯腈的摩尔含量为 36%,通过控制丁二烯和丁烷重复单元的比例得到氢化度 95% 的氢化丁腈分子链模型;随后对高分子链再次进行优化直到能量收敛。重复单元设定为 50 时已经能模拟链段运动,能够体现出高分子的长链特征。利用 Synthia 模块计算得到体系密度,根据此密度使用 Amorphous Cell 模块,在每个周期性 Cell 中放置 4 根高分子链,构建周期性 Cell 单元,初始密度为 0.964 g/cm³,盒子的 3 个边长为 2.476 nm,库伦力 Cutoff distance 设为 0.95 nm, Cutoff 太大直接影响计算速度; Cutoff 太

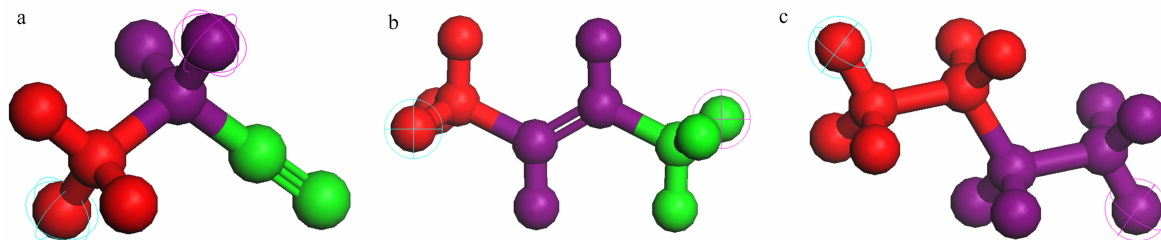


Fig. 1 The structure sketch of repeat units of (a) acrylonitrile, (b) butadiene and (c) butane(hydrogenated butadiene) in MS

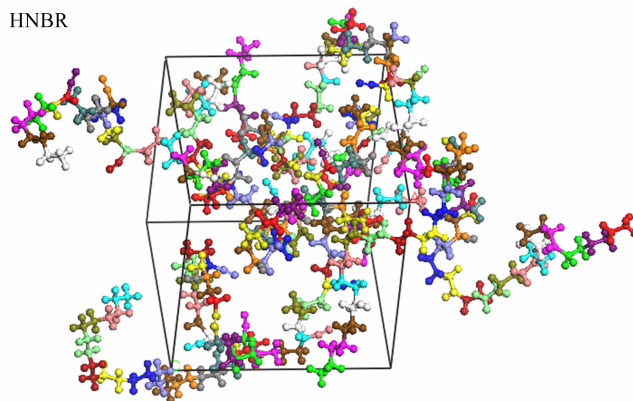


Fig. 2 Periodic cell unit with 4 hydrogenated nitrile butadiene polymer chains

小计算非键受力易出现误差. 构建的周期性 Cell 单元如图 2 所示.

2.3 分子动力学模拟的过程

2.3.1 不同温度下的回转半径模拟

周期性 Cell 单元构建完成后, 打开 Discover 模块, 使用 Minimizer 命令对周期性 Cell 单元反复进行优化直至能量收敛. 优化成功后, 打开 Amorphous cell 工具箱, 选取 Protocols 对体系进行退火处理, 采用步长 50 K, 温度从 200 K 至 400 K, 每个温度下运行 50 ps 的动力学时长. 成功退火后, 进行 NVT 动力学模拟, 温度选取 298 K 室温, 时间长度定为 150 ps, 每步时间设为 1 fs. 将 NVT 动力学模拟得到的轨迹文件 (trajectory file) 用 Forcite 模块中的 Analysis 选择 Radius of gyration 进行分析, 可以得到回转半径的分布图.

2.3.2 不同压力下的应力弛豫及回转半径模拟

在建周期性 Cell 单元时先对体系进行 Discover 模块下的优化, 将 Optimize cell 勾选上, 对周期性 Cell 单元进行反复优化直至能量收敛; 然后在 Forcite 模块中选择 Calculation, 进行 Geometry Optimization, 点击 More 可改变运算法则, 系统默认是 Smart, 在 External pressure 中可以输入自己需要的压力值, 然后点击 Run, 计算运行完毕后可以得到 Convergence 文件, 从而得到 Stress Norm (法向应力) 随时间步长的关系图, 即可得到不同压力下模拟出的应力弛豫理论曲线.

3 结果与讨论

3.1 实验结果分析

用不同压缩比下的应力弛豫实验结果得到不同压缩比下氢化丁腈橡胶的弛豫系数随压力的变化关系如图 3 所示. 从图中可以看出, 在不同压缩

比下, 体系的初始应力是不同的, 压缩比越大, 初始应力越大, 这是因为压缩比越大给试样施加的应力就越大, 分子链段顺着外力方向被压缩得越厉害, 产生的内部应力也就越大; 从图中曲线斜率还可以看出, 压缩比越大, 弛豫系数减少得越慢, 这也可以理解成, 压缩比越大, 压应力越大, 体系的弛豫时间就越长.

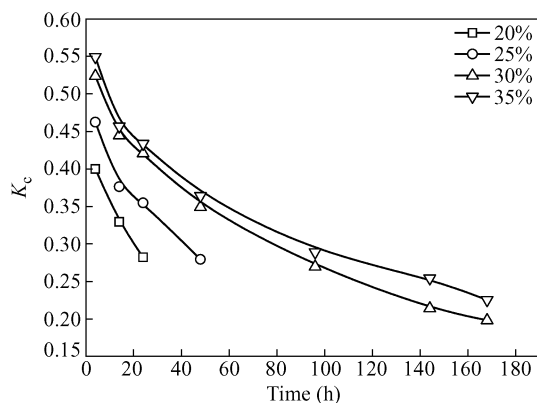


Fig. 3 The correlation between coefficient of relaxation and pressure at different compression ratios

3.2 分子动力学模拟结果分析

对几何优化得到的轨迹文件利用 Forcite 模块进行分析, 得到回转半径的分布图, 如图 4 所示.

将模拟得到不同压力下的回转半径分布函数画在同一张图上如图 5, 对比图中不同压力下回转半径可以看出, 在每一个分布区间中, 随压力的增大, 最大概率分布朝着回转半径值较小方向移动. 利用统计的计算方法, 分别对不同压力下的回转半径进行统计求和, 就可以得到在该压力下的均方回转半径, 图 6 所示为均方回转半径对压力作图得到均方回转半径与压力关系. 从图中可以

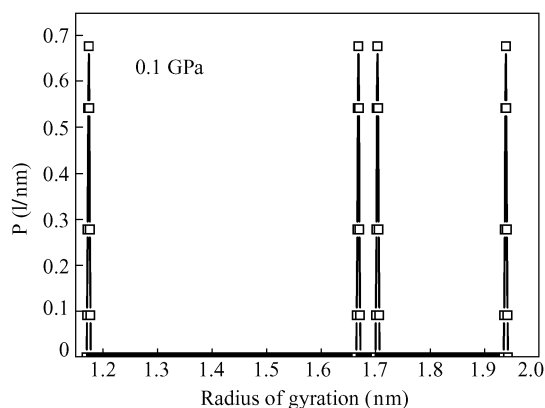


Fig. 4 Distribution function diagram of radius of gyration (0.1 GPa)

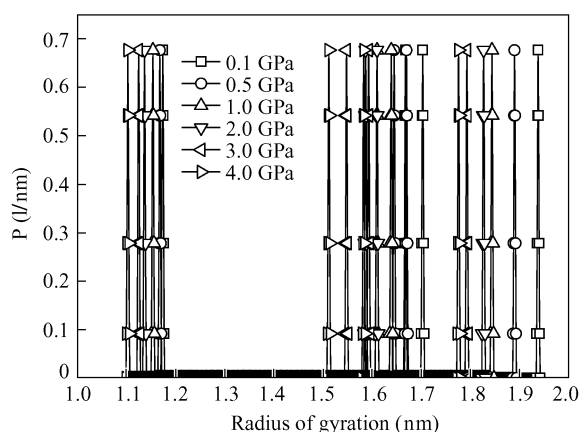


Fig. 5 Distribution function diagram of radius of gyration at different temperature (HNBR)

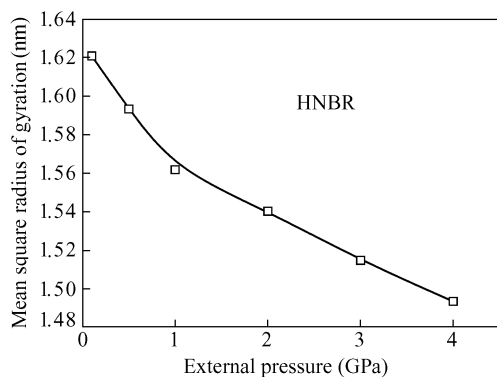


Fig. 6 The correlation between mean square radius of gyration and external pressures

看出均方回转半径随着应力的增大而减小,这是因为外界压力作用下,材料内部空间受挤压,自由体积和无规线团分子链所占据的体积均减小,从而导致均方回转半径值的减小,图中曲线在压力为 1.0 GPa 处有个转折,压应力小于 1.0 GPa 时

的均方回转半径随压力的变化更为明显.图 7 为采用类似手法得到的不同温度下的均方回转半径,从图中可以看出,氢化丁腈体系的均方回转半径值均随着温度的增加而逐渐增加,这是因为随温度增加,材料自由体积和无规线团分子链所占据的体积均发生膨胀,导致回转半径增大,温度低于 350 K 时均方回转半径随温度的增加几乎成线性关系,而当温度增加到一定程度如大于 350 K 时,出现了更为明显的变化,这与不同压力条件下的均方回转半径的变化有一定的相似性,表明温度增加或和压力减小对分子链的作用有某些类似之处.

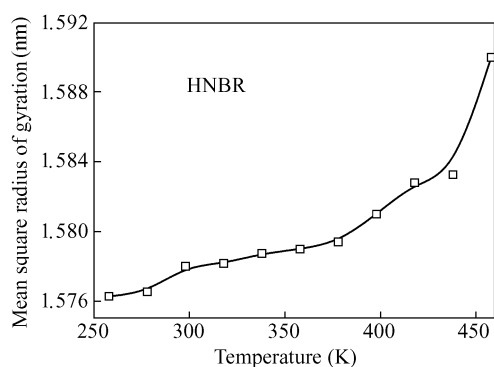


Fig. 7 The correlation between mean square radius of gyration and temperature

在此基础上对得到的 Stress Norm (法向应力)随时间的曲线关系进行指数拟合,如图 8 所示,从图中可以看出,不同压力下法向应力均随着时间的增加而逐渐降低,当降低到一定程度后变化很小,呈现典型的应力弛豫特征,压力越小,下降速度越快,弛豫时间越短.

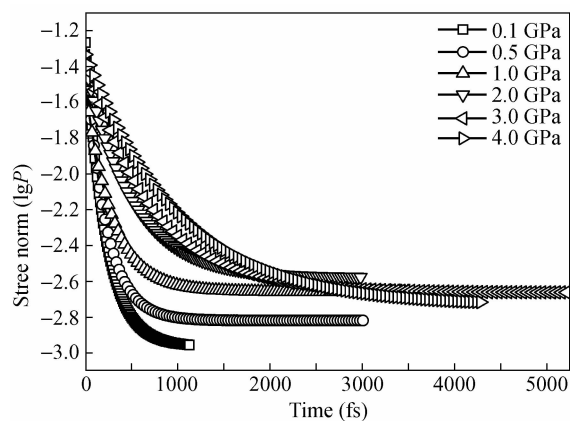


Fig. 8 The correlation between stress and time at different pressure (fitting)

在 Maxwell 应力弛豫模型中,应力和弛豫时

间存在如下关系:

$$\sigma(t) = \sigma(0) e^{-t/\tau} \quad (2)$$

其中 $\sigma(0)$ 为起始应力, $\sigma(t)$ 为 t 时刻的应力, τ 为应力弛豫时间.

对图 8 中的曲线进行指数拟合可以得到表 1 所列方程和相应确定的弛豫时间, 不同压力下的弛豫时间如图 9 所示, 从图中可以看出弛豫时间随着压力的增加而不断增加, 但并不成线性关系, 这与压缩应力弛豫实验中得到的压缩比越大, 体系的弛豫时间就越大规律相似, 说明用分子模拟的方法来研究聚合物体系的应力弛豫是可行. 同时图中弛豫时间与压力并不成线性关系变化, 有个突增的过程, 并且也发生在 1.0 GPa 左右, 这与不同压力下的均方回转半径的变化一致, 从机理上充分解释了无规线团的分子链弛豫变化是橡胶材料应力弛豫的根本原因, 体系的应力弛豫可以用均方回转半径的变化来表征^[12], 同时表明高应力或低温下均方回转半径越小体系的弛豫时间越长, 体系表现出弹性特征, 反之低应力或高温下均方回转半径越大, 体系的弛豫时间越短越表现出黏性特征, 与聚合物弛豫机理的定性解释完全一致, 而采用分子模拟方法可定量地计算出其分子链均方回转半径以及不同温度、压力下的弛豫

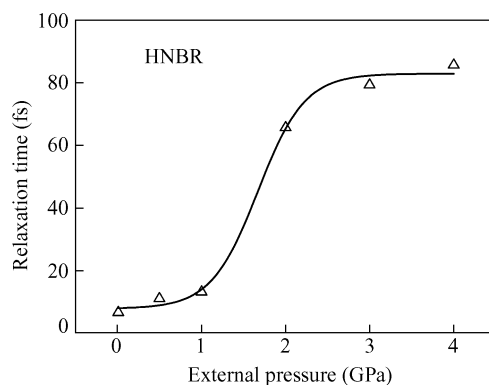


Fig. 9 The correlation between relaxation time and pressure

时间, 从分子链微观结构运动的角度很好地解释应力弛豫的根本原因.

4 结论

应用压缩应力弛豫法研究了氢化丁腈橡胶的应力弛豫性能, 同时采用分子动力学模拟方法研究了氢化丁腈在不同压力下和不同温度下的均方回转半径的变化和应力弛豫性能, 结果表明压缩比越大, 弛豫系数减少得越慢, 即压缩比越大, 压力越大, 体系的弛豫时间就相对长; 同时均方回转半径随着温度的增加而增加, 随着压力的增大而逐渐减少; 高应力或低温下均方回转半径小、弛豫时间长, 体系越表现出弹性特征, 反之低应力或高温下均方回转半径越大, 体系的弛豫时间越短越表现出黏性特征; 压缩应力弛豫实验的结果和分子动力学模拟得到的规律相似, 从机理上充分解释了无规线团的弛豫变化是橡胶材料应力弛豫的根本原因, 与聚合物弛豫机理的定性解释完全一致, 表明采用分子模拟方法可定量地计算出其分子链均方回转半径以及弛豫时间, 用分子模拟法定量研究聚合物的应力弛豫行为是可行的.

Table 1 The equation by fit exponential at different pressure

Pressure	Exponential equation fitting from maxwell elements
0.1 GPa	$y = 0.63893 \times e^{-\frac{x}{6.77894}} + 0.00376$
0.5 GPa	$y = 0.38457 \times e^{-\frac{x}{10.79285}} + 0.00265$
1.0 GPa	$y = 0.34364 \times e^{-\frac{x}{12.66546}} + 0.0035$
2.0 GPa	$y = 0.09183 \times e^{-\frac{x}{63.26262}} + 0.00507$
3.0 GPa	$y = 0.010557 \times e^{-\frac{x}{76.60747}} + 0.00432$
4.0 GPa	$y = 0.14953 \times e^{-\frac{x}{82.41406}} + 0.00506$

REFERENCES

- Björk F, Stenberg B. *Polymer*, 1990, 31(9): 1649 ~ 1657
- Patel M, Morrell P R, Murphy J J. *Polym Degrad Stab*, 2005, 87(1): 201 ~ 206
- Le H H, Ilisch S, Radusch H J. *Polymer*, 2009, 50(10): 2294 ~ 2302
- Chang K S, Tung C C, Wang K S, Tung K L. *J Phys Chem B*, 2009, 113(29): 9821 ~ 9830
- Račko D, Capponi S, Alvarez F, Colmenero J, Bartoš J. *J Chem Phys*, 2009, 131(6): 064903/1 ~ 10
- Fu Yizheng(付一政), Liu Yaqing(刘亚青), Zhang Liyan(张丽燕), Lan Yanhua(兰艳花). *J Mol Sci(分子科学学报)*, 2009, 25(1): 1 ~ 4
- Andrejew E, Baschnagel J. *Physica A: Statistical and Theoretical Physics*, 1996, 233(1-2): 117 ~ 131
- Mahajana D K, Estevez R, Basu S. *J Mech Phys Solids*, 2010, 58(10): 1474 ~ 1488
- Kuzea T, Terao T. *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2008, 312(2-3): 142 ~ 147

- 10 Du liqun(杜立群), Guo Zhaopei(郭照沛), Zhang Xiaolei(张晓蕾). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (6): 629 ~ 634
- 11 Shen Y, Ruan S P, Ye S Y, Sun T T, Wang J Z. Chinese J Polym Sci, 2010, 28(5): 789 ~ 799
- 12 Mark J E, Abou-Hussein R, Sen T Z, Kloczkowski A. Polymer, 2005, 46(21): 8894 ~ 8904

STUDY ON THE STRESS RELAXATION OF HNBR BY MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION AT DIFFERENT PRESSURES

Guo-rong Zhang, Yong-lai Lu, Yue-kai Gao, Dong-mei Yue, Si-zhu Wu

(Key Laboratory of Beijing on "Preparation and Processing of Novel Polymer Materials",

Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract The stress relaxations of HNBR were studied by molecular dynamics (MD) simulation. The structure of hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) was constructed and several circles of energy minimization (MM) and MD simulation were applied. The distribution function of gyration radius was calculated under different compression ratios and temperatures. The fitting functions of normal stress with time under different pressures were obtained. Compression stress relaxation experiment of different compression ratios was also conducted. Comparing with the coefficient of stress relaxation from the experiment, it was found that the theoretical stress relaxation curves were similar to the experimental data. The results indicated that the mean-square radius of gyration decreased with the enhancement of pressure and it decreased with the reduction of temperature, which corresponded to the typical viscoelasticity stress relaxation behaviors of polymers. It is confirmed that the variation of mean-square radius can be used to quantitatively describe the stress relaxation of rubber system and a good agreement between the theoretical curves with the experimental data can be obtained from MD simulation.

Keywords Molecular dynamics simulation, HNBR, Mean square radius of gyration, Stress relaxation