

特约来稿

丙烯腈含量对氢化丁腈橡胶热学性能影响的分子动力学模拟研究

苏明龙, 王泽鹏, 姚秀龙, 杨剑, 马连湘, 苗展丽
(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要: 利用分子动力学方法构建氢化丁腈橡胶(HNBR)模型, 研究丙烯腈(ACN)含量对HNBR热学性能的影响。结果表明: 随着ACN质量分数的增大, HNBR分子链的取向性下降, HNBR的热导率减小, 玻璃化温度升高, 耐低温性能下降; 分子的非键能和二面角扭转能对HNBR的玻璃化转变过程有重要影响。

关键词: 氢化丁腈橡胶; 丙烯腈; 分子动力学模拟; 热学性能

中图分类号: TQ333.7

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2024)02-0083-06

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2024.02.0083



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

氢化丁腈橡胶(HNBR)是将丁腈橡胶(NBR)分子主链上的丁二烯单元进行选择性的加氢而制得的一种高饱和度特种橡胶材料^[1-2], 其制备过程见图1。因具有优异的物理性能以及耐热性能、耐油性能和耐化学腐蚀性能等^[3-4], HNBR在汽车、航空航天、石油等领域应用十分广泛^[5]。

丙烯腈(ACN)含量是影响HNBR性能的关键结构参数。张成龙等^[6-7]研究了ACN质量分数对HNBR胶料力学性能和耐疲劳性能的影响, 结果表明随着ACN质量分数的增大, HNBR胶料的交联

密度增大, 100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度提高, ACN质量分数对HNBR胶料的耐疲劳性能也有显著影响。

近年来, 分子动力学(MD)模拟技术广泛地应用于聚合物热学、电学和力学性能等的研究^[8]。N. MOLINARI等^[9]利用MD模拟技术, 通过饱和NBR分子主链—C=C—建立了交联度可调的HNBR分子模型, 将模拟所得的HNBR的密度和玻璃化温度(T_g)与试验结果对比, 验证了模拟的准确性。B. G. XIE等^[10]通过MD模拟技术与试验相

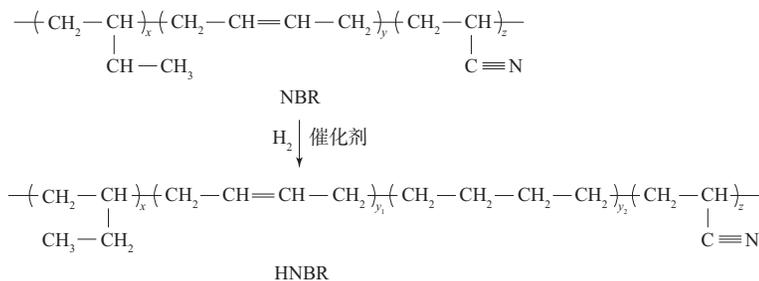


图1 HNBR的制备过程

Fig. 1 Preparation process of HNBR

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2019MEM050)

作者简介: 苏明龙(1997—), 男, 山东潍坊人, 青岛科技大学硕士研究生, 主要从事高聚物热学性能与力学性能的研究。

E-mail: qustsml@163.com

引用本文: 苏明龙, 王泽鹏, 姚秀龙, 等. 丙烯腈含量对氢化丁腈橡胶热学性能影响的分子动力学模拟研究[J]. 橡胶工业, 2024, 71(2): 83-88.

Citation: SU Minglong, WANG Zepeng, YAO Xiulong, et al. Study on molecular dynamic simulation of effect of ACN content on thermal properties of HNBR[J]. China Rubber Industry, 2024, 71(2): 83-88.

结合的方法,准确分析了交联和填充对聚异戊二烯橡胶胶料力学性能和热性能的影响。以上研究表明,MD模拟技术可以准确模拟聚合物材料的密度、力学性能、耐低温性能和热性能等,并且可以获取材料在微观层面的特殊属性,探究聚合物材料的微观与宏观性质的关联性。

本工作基于HNBR的合成过程,利用美国Accelrys公司开发的Materials Studio 2019软件构建HNBR分子模型,分析ACN质量分数对HNBR热导率(λ)和 T_g 的影响,通过分析HNBR在玻璃化转变过程中不同势能的变化情况,揭示其发生玻璃化转变的微观机理。

1 实验

1.1 模型构建及优化

NBR是由ACN和丁二烯聚合而成的,丁二烯有顺式、反式和乙烯基丁二烯3种同分异构体,其中以反式丁二烯为主^[9]。基于NBR制备HNBR的实际过程,本研究在模型构建过程中未考虑丁二

烯的异构,即认为 x 为0,又因为HNBR的饱和度通常接近100%,即HNBR分子主链不含有不饱和双键,因此 y_1 也为0。由于NBR中ACN质量分数通常在18%~50%之间^[11],因此本工作按照表1(N_A 和 N_B 分别为HNBR分子链中ACN和丁烷链段数量)中ACN和丁烷链段数量的比例,利用Materials Studio 2019软件中的Build Random Polymer功能构建聚合度为50、不同ACN质量分数的HNBR分子链(a~e);利用Amorphous Cell模块构建周期性重复单元盒子(f~j),其中每一个盒子包含8条分子链,预设盒子密度为 $0.95 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-3}$,模型构建过程如图2所示。

表1 HNBR分子链的结构参数

Tab. 1 Structure parameters of HNBR molecular chain

模型编号	ACN质量分数/%	N_A /个	N_B /个
1 [#]	10	5	45
2 [#]	20	10	40
3 [#]	30	15	35
4 [#]	40	20	30
5 [#]	50	25	25

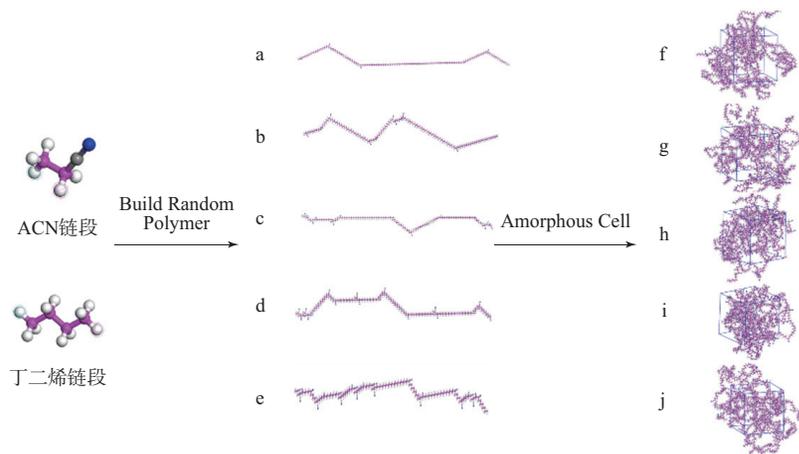


图2 模型的构建过程

Fig. 2 Construction process of model

为使模型达到合理的结构,需对模型进行充分地弛豫,弛豫过程如下。(1)结构优化;(2)退火:从200 K到400 K进行5个循环的能量退火,每个温度点在NVT系综下进行50 ps的动力学平衡;(3)在NVT系综下进行动力学平衡,温度为298 K,模拟时间长度为500 ps;(4)在NPT系综下进行动力学平衡,温度为298 K,压力为0.1 MPa,弛豫时间为1 ns,时间步长为1 fs,截断半径为15.5 Å。所有运算均在Materials Studio 2019软件上完成,MD

计算均采用周期性边界条件,选取COMPASS II力场,分别使用Andersen和Berendsen方法进行温度和压力控制。

1.2 测试方法

1.2.1 λ

利用非平衡分子动力学(NEMD)方法^[12]模拟计算HNBR的 λ 。NEMD通过高温区速度较小的粒子与低温区速度较大的粒子交换,使高温区的温度达到最高,低温区的温度达到最低,进而在体

系内形成由高温区到低温区的恒定热流。基于傅里叶定律,可以计算出模型的 λ 。傅里叶定律如式(1)所示。

$$\lambda = -\frac{J_x}{\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{\text{ave}}} \quad (1)$$

式中 J_x 为热流量, $\partial T/\partial X$ 为温度梯度。

将模型沿Z方向划分为40个小格,中间为低温区,两端为高温区,当模型达到稳态后, J_x 可由式(2)计算。

$$J_x = \frac{\Delta \varepsilon}{S \Delta t} \quad (2)$$

式中, $\Delta \varepsilon$ 为改变热板或冷板的能量而产生的温度差, S 为垂直于热流方向的横截面积, Δt 为施加 J_x 的时间间隔。

1.2.2 T_g

首先将平衡后的模型温度升高至330 K,在NPT系综下平衡500 ps,然后以20 K为步长降低温度,每次降温后在NPT系综下平衡200 ps。选取每个温度平衡的最后50 ps,共计100帧结构,统计其比体积的平均值,并对其进行双线性拟合,比体积-温度的曲线斜率发生变化时对应的温度即为 T_g 。

2 结果与讨论

2.1 λ

1[#]—5[#]模型的 λ 分别为0.23,0.20,0.18,0.15和0.14 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,可见随着ACN质量分数的增大,HNBR的 λ 逐渐减小,与ACN质量分数为10%的HNBR相比,ACN质量分数为20%,30%,40%和50%的HNBR的 λ 分别减小了13.0%,21.7%,34.8%和39.1%。

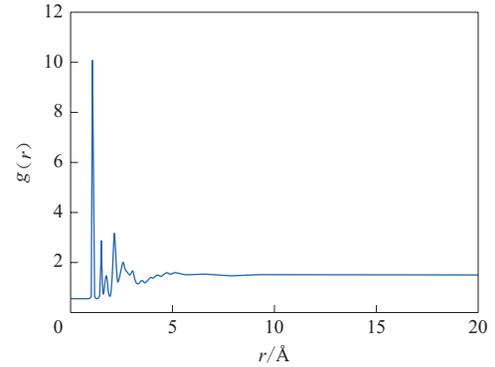
用径向分布函数^[13](RDF)分析ACN质量分数影响HNBR的 λ 的原因。RDF表征在距离原子一定距离的地方找到另一个原子的概率,可以反映模型的有序性。RDF的计算公式如下:

$$g(r) = \frac{n_{\alpha\beta}(r)}{4\pi r^2 dr \frac{N_\alpha N_\beta}{V}} \quad (3)$$

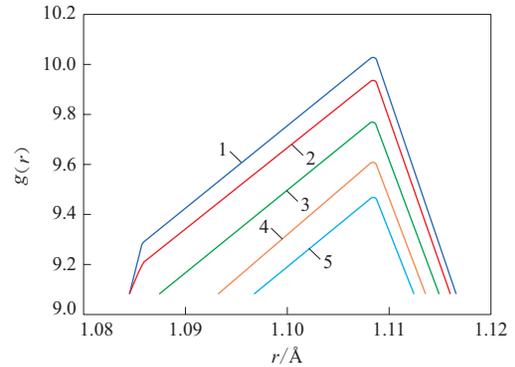
式中: $g(r)$ 越大表示与中心原子距离为 r 处的相邻原子越多,聚合物的有序性更高; N_α 和 N_β 为原子 α 和 β 的数目; V 是模型的体积; $n_{\alpha\beta}(r)$ 是在 $(r-\Delta r/2,$

$r+\Delta r/2)$ 范围内原子 α 和 β 的数目。

HNBR的RDF图像如图3所示,5种HNBR的RDF曲线整图重合[图3(a)]。



(a) 整图



(b) 局部放大图(1.1 Å附近)

模型编号:1—1[#];2—2[#];3—3[#];4—4[#];5—5[#]。

图3 HNBR的RDF图像
Fig.3 RDF images of HNBR

从图3可以看出,5种HNBR的RDF曲线主峰在1.11 Å附近,且随着ACN质量分数的增大,RDF曲线峰值逐渐从10.04减小到9.47。这表明HNBR的有序性随ACN质量分数的增大逐渐下降,这与X. Zhang等^[14]的研究成果是一致的。分析认为,聚合物的导热主要依靠无规排列的分子围绕一个固定位置的热振动将能量依次传递给相邻分子^[15],ACN质量分数增大使得HNBR的有序性降低,无序结构导致声子扩散传递时的平均自由程降低,声子散射严重,HNBR的热阻增大, λ 减小。

2.2 T_g

T_g 是指物质由玻璃态转变为高弹态所对应的温度。HNBR的比体积-温度曲线如图4所示, T_g 的模拟值与试验值对比如图5所示。

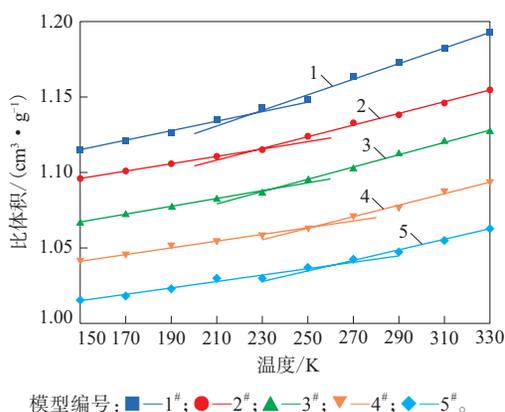
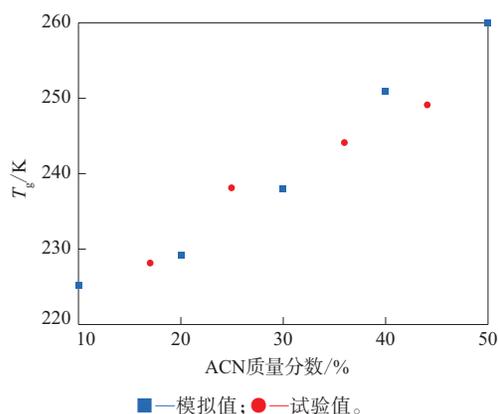


图4 HNBR的比体积-温度曲线

Fig. 4 Specific volume-temperature curves of HNBR

图5 HNBR的 T_g 模拟值与试验值对比Fig. 5 Comparison between simulated and experimental values of T_g of HNBR

从图4可以看出:ACN质量分数不同的HNBR的比体积-温度的曲线斜率存在明显的不连续性,HNBR在曲线斜率突变点(拐点)发生了从玻璃态到橡胶态的二级相变;1[#]—5[#]模型的 T_g 依次为225.25,229.28,238.09,251.02和260.33 K。

从图5可以看出,本次模拟准确预测了HNBR的 T_g 随ACN质量分数的增大而增大的趋势。这是因为随着ACN质量分数的增大,HNBR的分子主链孤立双键减小,分子柔顺性下降;另一方面HNBR分子链侧基的极性增强,链间相互作用力大,侧基内旋转困难,这也会致使分子柔顺性下降,从而导致HNBR的 T_g 升高,耐低温性能下降。

HNBR分子的键角弯曲能、键能、非键能和二面角扭转能在 T_g 附近随温度的变化情况如图6—9所示。

从图6—9可以看出,温度由150 K升高到330 K的过程中,HNBR分子的键角弯曲能和键能呈现

均匀增长趋势,而非键能和二面角扭转能的曲线斜率随温度的升高发生突变,拐点出现在250 K附近,非常接近预测的HNBR的 T_g 。据此可以得出,分子的键角弯曲能和键能的自由度在HNBR发生玻璃化转变时处于平衡状态,而非键能和二面角扭转能在HNBR的玻璃化转变过程中起着至关重要的作用,温度低于 T_g 时,构象波动的速率不足以平衡非键能和二面角扭转能的自由度,温度高于 T_g

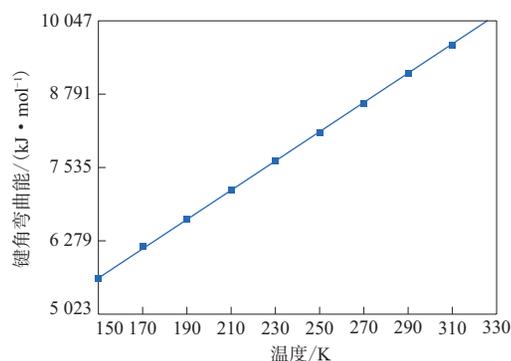


图6 HNBR分子的键角弯曲能

Fig. 6 Bond angle bending energies of HNBR molecule

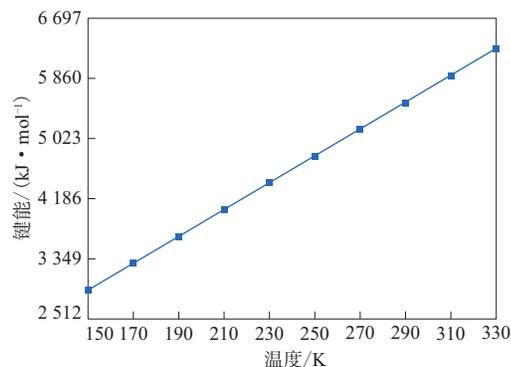


图7 HNBR分子的键能

Fig. 7 Bond energies of HNBR molecule

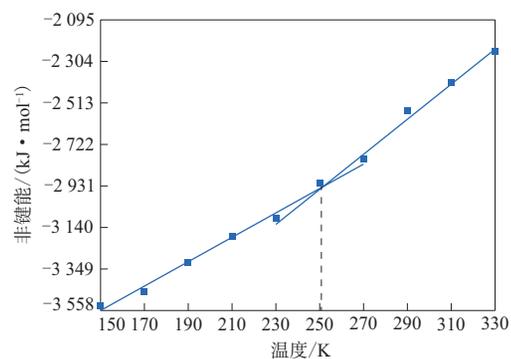


图8 HNBR分子的非键能

Fig. 8 Non bond energies of HNBR molecule

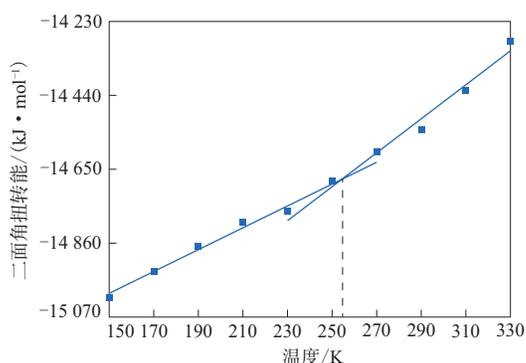


图9 HNBR分子的二面角扭转能

Fig. 9 Dihedral angle torsional energies of HNBR molecule 时,热波动足以平衡二者的自由度。

3 结论

(1) 随着ACN质量分数的增大,HNBR分子链的取向性下降,无序结构导致声子扩散传递时的平均自由程降低,声子散射严重,HNBR的 λ 减小。

(2) 通过比体积-温度关系模拟得到的HNBR的 T_g 与试验值吻合良好。随着ACN质量分数的增大,HNBR分子链中孤立双键减少,且分子链的极性增强,链间相互作用力大,侧基内旋转困难,分子柔顺性降低,HNBR的 T_g 升高,耐低温性能下降。

(3) 在HNBR发生玻璃化转变的过程中,其分子的键角弯曲能和键能的自由度较为平稳,非键能和二面角扭转能发挥重要的作用。

参考文献:

- [1] 周阳,邹华,冯予星,等. 氢化丁腈橡胶的研究进展[J]. 橡胶工业, 2017, 64(3): 186-191.
ZHOU Y, ZHOU H, FENG Y X, et al. Research progress of hydrogenated nitrile rubber[J]. China Rubber Industry, 2017, 64(3): 186-191.
- [2] 颜晋钧. 氢化丁腈橡胶的应用及现状[J]. 橡胶科技市场, 2008, 6(10): 11-13.
YAN J J. Application and current status of hydrogenated nitrile rubber[J]. China Rubber Science and Technology Market, 2008, 6(10): 11-13.
- [3] 刘增辉,谈金祝,高小荃. 填充纳米氧化铝对氢化丁腈橡胶摩擦磨损行为的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(2): 60-67, 73.
LIU Z H, TAN J Z, GAO X Q. Effect of filled nano-aluminium oxide on friction and wear behavior of hydrogenated nitrile rubber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(2): 60-67, 73.
- [4] 郑方远,王雷雷. 不同结构氢化丁腈橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(8): 590-594.
ZHENG F Y, WANG L L. Research on properties of HNBR with

different molecular structures[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(8): 590-594.

- [5] PETRUKHINA N N, GOLUBEVA M A, MAKSIMOV A L. Synthesis and use of hydrogenated polymers[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2019, 92(6): 715-733.
- [6] 张成龙,李再峰,白延光,等. 氢化度与丙烯腈含量对HNBR硫化胶性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(1): 88-91.
ZHANG C L, LI Z F, BAI Y G, et al. The effect of hydrogenation degree and acrylonitrile content on the properties of HNBR vulcanized rubber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(1): 88-91.
- [7] NARYNBEK ULU K, HUNEAU B, VERRON E, et al. Effects of acrylonitrile content and hydrogenation on fatigue behaviour of HNBR[J]. Fatigue & Fracture of Engineering Materials and Structures, 2019, 42(7): 1578-1594.
- [8] 徐世泽,张玉文,张韬,等. 基于分子动力学模拟的硅氧功能化聚酰亚胺热力学性能研究[J]. 塑料科技, 2022, 50(10): 74-79.
XU S Z, ZHANG Y W, ZHANG T, et al. Study on thermodynamic properties of silicon oxide functionalized polyimide based on molecular dynamics simulation[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(10): 74-79.
- [9] MOLINARI N, KHAWAJA M, SUTTON A P, et al. Molecular model for HNBR with tunable cross-link density[J]. The Journal of Physical Chemistry, B. Condensed Matter, Materials, Surfaces, Interfaces & Biophysical, 2016, 120(49): 12700-12707.
- [10] XIE B G, WANG H, LU R L, et al. A combined simulation and experiment study on polyisoprene rubber composites[J]. Composites Science and Technology, 2020, 200(3): 108398.
- [11] LUO M, PUTNAM, ZACKARY A, et al. Molecular simulations and experimental characterization of fluorinated nitrile butadiene elastomers with low H₂S permeability[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(32): 14823-14838.
- [12] CUI J Z, ZHAO J, WANG S J, et al. Effects of carbon nanotubes functionalization on mechanical and tribological properties of nitrile rubber nanocomposites: Molecular dynamics simulations[J]. Computational Materials Science, 2021, 196: 110556.
- [13] SONG M, ZHAO X Y, LI Y, et al. Molecular dynamics simulations and microscopic analysis of the damping performance of hindered phenol AO-60/nitrile-butadiene rubber composites[J]. RSC Advances, 2014, 4(13): 6719.
- [14] ZHANG X, WU J, XU Z Q, et al. Comparative study on the molecular chain orientation and strain-induced crystallization behaviors of HNBR with different acrylonitrile content under uniaxial stretching[J]. Polymer, 2021, 219(1): 10.1039/c3ra46275g.
- [15] 周文英,王蕴,曹国政,等. 本征导热高分子材料研究进展[J]. 复合材料学报, 2021, 38(7): 2038-2055.
ZHOU W Y, WANG Y, CAO G Z, et al. Progress in intrinsic thermally conductive polymers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(7): 2038-2055.

收稿日期: 2023-11-16

Study on Molecular Dynamic Simulation of Effect of ACN Content on Thermal Properties of HNBR

SU Minglong, WANG Zepeng, YAO Xiulong, YANG Jian, MA Lianxiang, MIAO Zhanli

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: A molecular dynamics method was used to construct a model of hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) to study the effect of acrylonitrile (ACN) mass fraction on the thermal properties of HNBR. The results showed that as ACN mass fraction increased, the orientation of HNBR molecular chains of HNBR decreased, the thermal conductivity was reduced, the glass transition temperature rose, and the low-temperature resistance decreased. The non-bonding energy and dihedral angle torsional energy of the molecule had important effects on the glass transition process of HNBR.

Key words: HNBR; ACN; molecular dynamic simulation; thermal property

专利3则

由中国地震局工程力学研究所申请的专利(公布号 CN 116623805A, 公布日期 2023-08-22)“一种采用竖向叠层橡胶的摩擦摆组合三维减隔震支座”,公开了一种采用竖向叠层橡胶支座与摩擦摆支座组合的三维减隔震支座。该三维减隔震支座包括底座、竖向叠层橡胶减隔震装置和水平摩擦摆减隔震装置。本发明解决了现有减隔震组合支座只是简单地将各部件叠加组合,可能导致支座过高,各部件之间连接松散,无法达到较好的三维减隔震效果的问题。本发明将竖向叠层橡胶支座与摩擦摆支座合理组合,在实现了三维减隔震的同时,可有效控制支座的高度,使支座具有良好的稳定性与抗拔能力,可以有效消耗地震振动能量,减小结构承受的地震作用,从而增强结构的抗震能力,降低地震损害。

由中国石油(上海)新材料研究院有限公司和中国石油天然气股份有限公司申请的专利(公布号 CN 116693958A, 公布日期 2023-09-05)“一种高耐磨损有机氟改性溶聚丁苯橡胶及其制备方法”,涉及一种高耐磨损有机氟改性溶聚丁苯橡胶及其制备方法。通过将官能化含氟聚合物和溶聚丁苯橡胶混合,再进行开炼和硫化,即得到高耐磨

损有机氟改性溶聚丁苯橡胶,其中,官能化含氟聚合物为全氟聚醚嵌段聚二烯烃或端巯基含氟聚合物。本发明采用官能化含氟聚合物作为溶聚丁苯橡胶的嵌段链段,通过有机氟聚合物嵌段结合在溶聚丁苯橡胶分子链中,可以降低分子链间的内摩擦作用,减小溶聚丁苯橡胶表面的摩擦因数,改善其耐磨性能等。

由天津小猫天缆集团有限公司申请的专利(公布号 CN 116913593A, 公布日期 2023-10-20)“一种抗拖拽、高柔软性的电缆及其制备方法”,涉及一种抗拖拽、高柔软性的电缆及其制备方法。抗拖拽、高柔软性的电缆包括由内至外顺次设置的内芯、绝缘层和护套层。绝缘层配方部分组分(用量/份)为:丁基橡胶 15~20,三元乙丙橡胶 15~20,有机溶剂 10~15,芳纶纤维 3~5,白炭黑 3~5,聚氯乙烯 20~30,增塑剂 5~10,氧化铁粉末 10~15,石蜡烃油 2~3。其中芳纶纤维包括经二氧化硅聚乙二醇溶液改性剂改性的改性芳纶纤维,通过二氧化硅负载于芳纶纤维表面,能够提高芳纶纤维的强度,并减轻芳纶纤维自身的缠结与团聚,使绝缘层获得均匀的强度,提高了电缆的抗拖拽性能。

(信息来源于国家知识产权局)