

# 压力条件下橡胶分子运动及分子动力学模拟研究

## 摘要

研究和预测密封橡胶在长时标下的老化对国防军工和民用材料的应用均十分重要，对橡胶密封材料在储存过程中的老化研究也具有重要的科学价值。目前广泛使用的预测模型多为经验或半经验公式，如 Arrhenius 公式、WLF 方程等。本研究结合修正的 Arrhenius 公式重新推导出预测橡胶寿命的模型，运用该模型对天然橡胶和三元乙丙橡胶加速老化实验数据进行二元线性回归分析，计算出模型参数以及预测橡胶材料寿命。

为了研究压力作用下橡胶阻尼性能的基本变化规律，本研究通过自由体积理论推导出加压后的修正 WLF 方程，采用动态热机械分析实验，测试得到丁腈橡胶不同温度下的损耗因子  $\text{tg}\delta$  对频率  $\omega$  的曲线，根据计算所得不同压力下的测试温度至室温的平移因子，便可做出加压后的丁腈橡胶的损耗因子-频率谱的主拟合曲线，其曲线的频率跨度达 10 个数量级以上。结果表明，丁腈橡胶的  $\text{tg}\delta$  测试段在高于参考温度以后出现，因而随着压力的增加，玻璃化温度相应升高，峰值往高频移动达大约 1.5 个数量级。此结果为研究不同压力作用下橡胶材料阻尼性能的定量变化提供了理论依据。

分子模拟已经越来越广泛的应用于高分子科学领域。本研究通过分子动力学模拟方法研究了不同压力对丁腈橡胶  $T_g$  的影响，同时探讨

了探针半径 $R_p$ 和压力对自由体积的影响。结果表明,  $T_g$ 随压力的加大线性增加, 模拟计算出的纯丁腈橡胶的 $T_g$ 随压力的变化率 $\frac{\partial T_g}{\partial P}$ 为2.09K/MPa。自由体积随 $R_p$ 和压力的增大而减少。同时模拟考察了氧气分子 $O_2$ 在丁苯橡胶中的扩散行为, 由Einstein方程计算 $O_2$ 分子在共聚物丁苯橡胶中的扩散系数。结果表明随着共聚物丁苯橡胶中苯乙烯含量的增加,  $O_2$ 分子在体系中的扩散系数减少。其原因是主链上苯乙烯含量的增加不利于分子链有效松弛, 分子链柔顺性下降, 增加了局部链段的密度, 导致扩散系数减少。此方法为定量研究共聚物组成和气体扩散系数的关系提供了理论方法。

**关键词:** 压力, 橡胶, 分子动力学模拟, 玻璃化转变温度, 扩散系数, 自由体积

# **STUDY ON THE RUBBER MOLECULAR MOVEMENT ABILITY UNDER STATIC PRESSURE BY MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION**

## **ABSTRACT**

The aging research and prediction of sealing rubber on long time scales are very important in military and civil materials. Also the study on the storage aging is of great scientific value. However the widely-used lifetime prediction methods are experimental formula model and half-experimental formula, such as Arrhenius and WLF equations. In this study, the modified Arrhenius equation was deduced as the prediction model to calculate the rubber lifetime of NR and EPDM. The parameters from the model were calculated by binary linear regression method.

To study the basic theory of the damping properties of rubber, a modified Williams-Landel-Ferry (WLF) equation which includes pressure parameters has been proposed. According to the loss factor  $\text{tg}\delta$  from DMTA experiments, the shift factors under different pressure can be calculated. Then, the master curve of loss factor versus frequency could be plotted which the wide of frequency reached about ten orders of magnitude. The result showed that the peak of  $\text{tg}\delta$  has been appeared after the reference temperature. With the increasing of the pressure, the glass

transition temperature moved towards higher frequency of about 1.5 orders of magnitude. This method offered a theoretical method to quantitatively characterize the damping properties of rubber materials.

Molecular simulation is widely used in polymer science field. In this paper, the effect of pressure on  $T_g$  of NBR was simulated. The influences of probe radius( $R_p$ ) and pressure on free volume was studied. The results indicated that  $T_g$  increased linearly with the pressure and the calculated  $\frac{\partial T_g}{\partial P}$  of NBR was about 2.09K/MPa. The free volume increased as the  $R_p$  and pressure decreased. Molecular dynamics simulation of gas permeabilities in SBR was also investigated through Einstein equation. It was concluded that the diffusion coefficient decrease as the styrene content in SBR increased. This can be explained that the increasing rigidity with the increasing styrene contents made the chain move difficultly, so the small gas is hard to transport. This method offers a quantitative way to study the relationship between the content of copolymer rubber with the gas permeability.

**KEY WORDS:** pressure, rubber, molecular dynamics simulation, glass transition temperature, gas permeabilities, free volume

## 符号说明

$A$	指前因子
$A$	扩散发生的截面积
$A$	损耗峰面积
$A_1, A_2, X_0, dx$	Boltzmann 函数
$a_R$	室温下的平移因子
$\alpha_f$	膨胀系数
$a_T$	相应玻璃化转变温度下的平移因子
$a_{T-R}$	测试温度到室温时的平移因子
$\alpha_0$	晶格常数
$a$	MSO-t 曲线斜率
$C_1, C_2$	Mooney-Rivlin 公式中的经验参数
$c_i$	气体渗透时的浓度
$D$	扩散系数
$DP$	重复单元个数
$\Delta E_0$	扩散活化能
$E$	能量
$E'$	储能模量
$E''$	损耗模量
$\varepsilon$	压缩永久变形
FWHM	半峰宽
$F_a(t_i)$	临界性能
$f$	自由体积分数
$f_g$	玻璃态高聚物的自由体积分数
$f_{styrene}$	无归共聚物中苯乙烯的摩尔含量
$\overline{g}_k$	势能函数的梯度
$H$	焓值
$H$	损耗峰峰高
$j_i$	单位面积的通量
$K(T)$	反应速率常数
$\kappa_f$	压缩系数
MSD	均方位移 $\phi$
$M_c$	交联点间分子量

$N$	粒子数
$N_{atom}$	总原子个数
$\eta$	粘度
$\eta_T$	$T$ 温度时粘度
$P$	压力
$\rho_{exp}$	实验密度值
$\rho_{sim}$	模拟密度值
$\delta$	损耗角
$Q$	回归模型残差平方和
$R$	摩尔气体常数
$R$	复相关系数
$R_p$	探针半径
$\overline{S}_k$	沿梯度方向的单位向量
$T$	热力学温度
$T_i$	老化温度
$T_g^0$	常压下的玻璃化温度
$t_i$	临界性能时所需的老化时间
$t$	起点温度的时间标尺
$t$	老化反应时间
$\tau$	特征松弛时间
$t_0$	平移终点温度的时间标尺
$tg\delta$	损耗峰面积
$V$	体积
$V_f$	聚合物的自由体积
$V_g$	玻璃化转变温度时高聚物的总体积
$w$	起始频率
$w_0$	移动后的频率
$Y$	压缩永久变形保持率
$x_c$	损耗峰对应的频率
$x_T$	损耗峰峰值对应频率
$\overline{X}_k$	构象坐标
$\lambda_k$	步长
$Z$	气体渗透时的距离

## 北京化工大学学位论文原创性声明

本人郑重声明： 所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者签名 刘海露 日期: 2009.12.3

### 关于论文使用授权的说明

学位论文作者完全了解北京化工大学有关保留和使用学位论文的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属北京化工大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以允许采用影印、缩印或其它复制手段保存、汇编学位论文。

保密论文注释：本学位论文属于保密范围，在2年解密后适用本授权书。非保密论文注释：本学位论文不属于保密范围，适用本授权书。

作者签名: 刘海露 日期: 2009.12.3

导师签名: 刘海露 日期: 2009.12.3

# 第一章 绪论

## 1.1 课题来源

项目来源 I：教育部国防基础科研培养项目，教育部

项目名称 II：橡胶压缩状态下寿命预测及老化模拟，国家自然科学基金

项目来源 III：海军舰船研究所科研，军工项目

## 1.2 橡胶老化

通常橡胶制品在加工、贮存及使用过程中，因受到内外各种因素的影响，性能会逐渐恶化，致使丧失使用价值，该现象称为橡胶老化。老化的外因主要有热、光、氧、臭氧、机械应力、水分等等；内因主要是分子链的不规则结构，包括支化结构、链段饱和程度、交联键种类和取代基等<sup>[1]</sup>，加工成形过程中，橡胶会受到机械力、热和空气的作用会形成了一些氧化结构，如过氧化物、羰基等，使橡胶网络分子链结构改变，致使稳定性受到影响。

从分子结构上进行分析，橡胶老化可分为物理老化<sup>[2]</sup>和化学老化<sup>[3]</sup>。化学老化是由分子链的降解、交联结构的破坏等复杂的化学反应而引起材料性能的劣化过程；物理老化即分子链的物理松弛过程，一般是在外力作用下，分子链构象发生改变，构象数减少，构象状态变化使得链组结构发生多重重排和组合，物理作用点（缠结点）减少，同时橡胶填充物及分子链间的范德华力减弱，整个分子网链变得松弛，从而造成了其力学性能的逐步下降。

高分子材料老化是一种不可避免、不可逆转的客观规律。自然界的各种材料，即使是钢铁、岩石等也都会老化，只是在时间尺度上，高分子材料的老化历史相对较短从而成为高分子材料最显著的缺陷之一（另一为易燃性）。目前在材料应用上已取得共识，非金属材料特别是橡胶材料的失效寿命在很大程度上决定了仪器设备或装备的贮存和服役寿命。清楚了解橡胶老化的本质和起因之后，可采取一定的措施，使材料延长使用寿命，这也是很多学者研究橡胶老化的最终目的。但时至今日，人们对橡胶寿命的影响因素仍然不是很清楚，特别是对橡胶材料长时标老化行为的定量描述不够理想<sup>[4,5]</sup>，大多是唯象理论，而从分子层面出发的研究不多，因而也就不能自信地预测装备或设备中大量使用的橡胶件是否能够长时间准确无误地工作，这成为目前橡胶材料研究中普遍存在的挑战，因而橡胶老化的新型研究方法及理论是一项重要的基础性科学研究。本文力图对橡胶老化的研究方法、基本分析手段、预测理论等进行论述及总结，介绍了橡胶老化微观结构和性能评估方法的进展。

## 1.3 橡胶材料老化分类

### 1.3.1 不同橡胶材料的老化性能

橡胶老化最早需要解决的是天然橡胶的抗老化问题，如天然橡胶脱蛋白质以提高其耐老化性<sup>[6]</sup>，随后推广到合成橡胶如丁腈橡胶、硅胶、聚砜等的老化问题研究上<sup>[7]</sup>，目前已系统地对氟橡胶、硅橡胶、丙烯酸、乙烯-丙烯酸、乙丙橡胶等一系列橡胶材料的老化性能进行了研究、比较<sup>[8]</sup>，得出其中全氟密封橡胶的耐老化性能较好的结果<sup>[9,10]</sup>，同时也研究了多种配方、不同交联剂及不同硫化温度的橡胶制品的老化性能变化等<sup>[11]</sup>。

### 1.3.2 不同外界条件下的老化现象

老化与外界条件关联性很强，外界环境的改变包括温度、压力、射线等，随后可观察材料的断裂能、撕裂强度、疲劳寿命和裂纹断裂等发展状况，因此对不同条件下的老化进行研究以了解橡胶老化机理是十分重要的。如研究弹性体在不同温度、氧、臭氧、水和紫外线作用下的力学性能变化<sup>[12]</sup>，研究橡胶在不同介质、交联剂、油、射线等作用下的老化现象<sup>[13]</sup>，有些学者通过对比开放空间同密闭空间下橡胶的老化来研究橡胶交联网络结构的变化，结果表明密闭空间更有利于交联网络的稳定<sup>[14]</sup>，国外某些老化研究都是在密闭环境中进行测试<sup>[5]</sup>，将控温和测量装置连成一体，可以减少实验误差。此外，橡胶制品的应用环境通常是受力状态下的，研究动态作用条件下的老化问题也十分必要<sup>[15]</sup>。

### 1.3.3 老化性能实验与微观结构分析方法

最常采用的老化性能测试方法是加速老化实验，即以短时标性能推断长时标橡胶的状态<sup>[16-18]</sup>，希望在实验室的短时标条件下对材料性能与时间关系进行测试，制定橡胶制品老化性能变化及寿命预测的标准及方法，从而预测材料在储存或使用状态时的极限寿命<sup>[19]</sup>。橡胶密封零件在航空航天等现代工业技术中的广泛应用，因此近 30 年来对橡胶在受压状态下的应力松弛和压缩永久变形研究较多，对密封件的测试环境可为开放空间或密闭环境，受力状态可是动态或静态<sup>[15]</sup>，而压缩应力下的松弛实验可以较好地模拟密封胶的老化状态<sup>[20]</sup>。

目前，热分析方法、核磁共振和傅立叶转换红外光谱是橡胶老化结构分析的最主要手段。热分析法主要包括热重分析(TG)、动态热力学分析(DMA)和差示扫描量热法(DSC)。老化分析中比较新的方法是用红外(IR)、超声和核磁技术(NMR)对材料老化的微观分子链结构进行解析<sup>[21,22]</sup>，红外光谱图在材料老化过程中已被广泛应用，通常聚合物降解后产生羰基吸收峰，因而常用此吸收峰来表示聚合物

降解程度<sup>[23-24]</sup>，进而评定聚合物随着时间延长的老化程度，而 NMR 试验被用来替代一些不适合于溶胀试验(如找不到良溶剂)或不便于 DMA 测定(刚性大)的无定型聚合物样品，可分析其交联点间分子量  $M_c$  的变化，观察交联度或模量的改变<sup>[25]</sup>，或用来观察填充胶与硫化胶的分子链结构及交联网络随老化时间的变化<sup>[26]</sup>，从而解释分子链松弛的老化过程，比较新的方法还有通过材料的电性能研究填料与橡胶分子链界面之间的相互作用<sup>[27]</sup>，然后根据分子长链松弛时的网络结构的变化、模量变化等来预测其老化程度等。

### 1.3.4 压缩状态下橡胶老化应力松弛及寿命预测

橡胶老化研究过程中的基本理论有橡胶弹性的统计理论、WLF 方程、Arrhenius 方程、Mooney-Rivlin 公式等。从弹性统计理论得到的橡胶状态方程主要研究不同交联度、分子量大小等对力学性能的影响，大多数是采用不同配比等实测性能的变化，但没有说明其分子结构的深层次变换原因。从 80 年代起开始采用 WLF (Willams, Landel, Ferry) 方程和 Arrhenius(阿累尼乌斯)方程对橡胶在不同温区间短时标下的力学响应进行测量从而确定参数，进而预测长时标下的力学性能变化<sup>[13,28]</sup>。其中 WLF 方程可以定量地描述时间和温度对于聚合物松弛特性的等效影响，其移动因子  $a_T$  (Shift factor) 是一个与压力、时间均有关的参数，一般而言 WLF 方程只在  $T_g$  附近有较高的准确性，若加速老化的温度与实际使用温度相差大时，会引起老化反应类型的改变，导致寿命预测方法适用范围有限或寿命预测结果精确度不高。90 年代起基于应变能密度用于大弹性变形的几种本构理论已经发展起来，通过采用 Mooney-Rivlin 公式分析橡胶老化中的微观结构，特别是分析其经验参数  $C_1$ 、 $C_2$  随交联密度、温度等的变化，但也只能用实验测定<sup>[29]</sup>。随后还出现了一些新的寿命评估模型，如 P-T-t 三元函数模型、老化损伤因子模型、本构及唯象模型、应变能分数因子模型等<sup>[30]</sup>。在密封圈设计上，有采用的 FEM(有限元分析)方法对结构进行优化设计，从而达到制件的抗老化目的<sup>[31]</sup>。目前这些研究仍大多依旧停留在实验方法的评价上<sup>[21,28]</sup>，从分子层面上建立的理论、模型不多，特别是分子层面的老化机理研究仍有待加强。所以，目前有关橡胶老化的理论研究发展方向是从分子层面出发，以多种微观结构分析方法描述橡胶分子链的老化松弛规律，研究老化失效模式，对其老化机理进行深入探讨，创建有效预测橡胶材料长时标力学性能的老化模型，以期得到更加适用于橡胶材料寿命预测的科学方法。

一般来说，在使用过程中，橡胶密封制品受到复杂的应力作用，而且还处于冷热、氧、光等介质中，因此存在显著化学老化的同时伴随着物理老化过程，而老化与寿命预测是一项多科学交叉的研究课题，牵扯到物理学、多相流体学、材料科学、化学动力学、传质传热学、热动力学等多门学科。迄今为止，人们对

压缩状态下影响橡胶材料的老化因素仍不清楚，且多组分橡胶的分子链运动十分复杂多变，其网络结构可分为交联链组、缠结链组、填充物聚集体充当交联键与高分子链化学连接链组及填充物聚集体吸附高分子链物理吸附链组等多重链组结构。因此，研究不同条件下橡胶的老化十分必要。

## 1.4 压力状态下丁腈橡胶的阻尼性能

### 1.4.1 聚合物材料的阻尼机理

动态力学弛豫性质直接决定聚合物材料的阻尼性能。聚合物材料的阻尼性能取决于其滞后现象。滞后现象所带来的内耗是聚合物在拉伸-回缩循环变化过程中，因克服链段间的内摩擦阻力而产生的。在玻璃态时，聚合物模量很高，分子链段几乎无法运动，机械能不能转变成热能，能量得不到耗散，只能以位能贮存起来。在高弹态时，分子链段运动比较容易，不能吸收很多的机械能，其模量会在很窄的玻璃态转变区域范围内大幅度下降，且具有理想的损耗因子( $\tan\delta$ )，在一定的振动频率范围内，分子基团相互耦合，应变响应中会伴随缓慢的相转变，如果施加的应力在此频率范围内，振动能够得到耗散。玻璃态转变区域范围内的 $\tan\delta$ 的大小直接与应力和应变之间发生的相变及能够吸收应力的分子基团的数量有关<sup>[32-33]</sup>。在转变区的频率和温度范围以外，聚合物长链分子的主链相互缠结、分子的摩擦形成了能量的耗散，当聚合物材料发生应变的时候，分子会弯曲，并产生滑动，从而引起耗散。频率和温度是影响这种聚合物机理的重要因素，因此在设计粘弹阻尼材料的结构阻尼减振时，最佳频率和环境温度不能不考虑。通常衡量聚合物材料阻尼性能好坏，可依据其效阻尼功能区域范围、阻尼峰高低及所在位置三方面综合考虑。所以良好的减震降噪阻尼材料需满足两个要求：(1)在材料使用的频率和温度区间内， $\tan\delta$ 值高较为理想；(2)在材料有效阻尼区域( $\tan\delta \geq 0.3$ )内，对应的温域宽较为理想，表明在较大区域内有很好的阻尼效果<sup>[34]</sup>。

### 1.4.2 丁腈橡胶的阻尼性能

丁腈橡胶(NBR)是丙烯腈与丁二烯两单体经乳液聚合而得的无规共聚物，称丁二烯-丙烯腈橡胶，简称丁腈橡胶，代号NBR。其丙烯腈组分是一种极性很强的单体。分子链上的腈基(-CN)赋予了丁腈橡胶较强的极性，由于大分子间的内摩擦与其分子的化学结构密切相关，因此其可以在声波作用下通过分子链的运动、摩擦以及大分子链间物理键、分子间摩擦及分子链间相互运动的不断破坏与重建等将声能转化成热能而损耗出去，达到增加声波衰减量的目的<sup>[35-37]</sup>。所以，丁腈橡胶一直是良好的声阻橡胶。如果能提高现有橡胶大分子间的物理作用力(注意不是化学交联)和作用点的数目，将可以提高内耗性能，从而得到阻尼性能优

良的橡胶阻尼材料。丁腈橡胶的吸声机理及吸声性能主要体现在如下几个方面：

(1) 气泡的存在与堆积会使橡胶筋络变薄，发生剪切变形，耗散掉声能，表现出丁腈橡胶好的粘弹阻尼性能<sup>[38]</sup>。(2) 当入射声波遇到材料内部封闭气泡或孔洞所形成的两相界面时，可以通过改变声波的传播路线来降低声波的传播速度。声波在反复的传播过程中，由于能量持续转换耗散，致使材料对声波的衰减能量提高<sup>[39]</sup>。(3) 封闭气体发生绝热压缩，致使橡胶筋络发生剪切变形，过程中的切变损害将部分声能转化为热能散掉。在声波作用下，在连通孔洞中堆积的空气与橡胶筋络也会发生摩擦，散掉部分热<sup>[40]</sup>。

### 1.4.3 压力状态下丁腈橡胶的动态力学性能

为研制能满足特定使用要求的高聚物粘弹性阻尼材料，一般是将橡胶进行共混、共聚、填充物改性、改变硫化体系等，通过提高损耗因子 $\text{tg}\delta$ 的同时，达到宽温宽频的阻尼效果。聚合物粘弹性的主要特征是它的时间相关性，研究其特征时间变化往往采用玻璃化转变的动力学理论<sup>[41-42]</sup>，因此特征时间影响因素复杂，研究也分为好几方面，国外一些学者通过研究材料老化来探讨力学性能和特征时间的相关性<sup>[43-45]</sup>，危银涛等<sup>[46]</sup>考虑损伤、Losi和Knauss等<sup>[47]</sup>考虑压力、溶剂浓度等、O'Connell<sup>[48]</sup>则考虑应变水平对材料粘性及其对其特征时间的影响，其理论基础均出自WLF方程<sup>[49]</sup>。但时至今日，对与松弛时间密切相关的自由体积的概念仍存在若干不同的定义，其中较常遇到的是Fox和Flory<sup>[50-51]</sup>定义的自由体积以及Williams-Landel-Ferry理论(W.L.F)<sup>[49]</sup>。在定性方面，自由体积理论已经取得了相当大的成果，如解释冷却速度快或作用力频率高时测得的玻璃化转变温度 $T_g$ 值高，又如增加压力、玻璃化转变温度 $T_g$ 升高等等。但是，对于定量的研究仍显不足，如对压力作用下玻璃化转变温度的变化的定量描述不够理想<sup>[52-54]</sup>，对阻尼橡胶在压力下的温度和频率的敏感度描述仍然不是很清楚，因而也就不能自信地预测密封装备或设备中大量使用的橡胶件是否能够在高压下准确无误地工作，这成为目前橡胶材料研究中普遍存在的挑战，因而对橡胶密封件的阻尼性在压力作用下的定量变化规律的研究是一项重要的基础性科学工作。

在实际应用中，对定量性的研究也较为迫切。如潜艇作为海军的主战兵力，目前正朝着大深度和大型化的方向发展<sup>[55]</sup>，这样可以增强潜艇的隐蔽性和战斗力以及增大潜水器的工作范围。然而随着下潜深度不断增加，必需考虑水压对其阻尼性的影响并确定其阻尼性对温度和频率的敏感度，因此定量地表述压力对其阻尼性的影响具有十分重要的意义。

## 1.5 气体分子在橡胶中的扩散行为

### 1.5.1 扩散系数

在分子链的热运动过程中，扩散系数可以由分子在膜中传递能力的大小来表示。扩散行为开始于分子随机运动的传质过程，是运动粒子(原子、分子)通过一系列小的随机步骤运动，逐渐从开始的位置迁移的现象<sup>[56]</sup>。

### 1.5.2 扩散现象及 Fick 定律

从微观角度来讲，气体扩散现象与其分子热运动有直接联系。如图 1-1 中组分 A(用白色圆点表示)在 S 面下侧密度小，上侧密度大，在同样的间隔时间内，由于气体分子热运动的存在，A 由上向下穿过 S 面的分子数比下向上穿过 S 面的分子数比少，这种由下向上输运的现象，宏观上就表现为扩散特性。

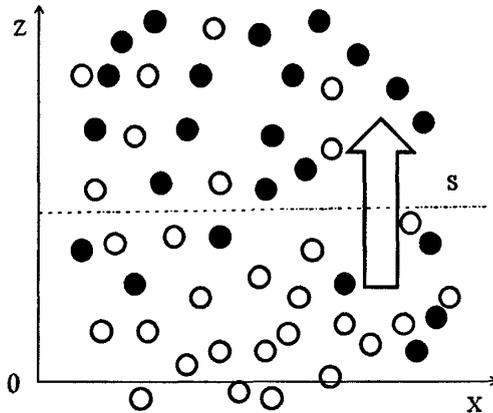


图 1-1 气体的扩散现象

Fig.1- 1 Diffusion Phenomenon of Gas

扩散现象的基本公式是费克定律<sup>[57]</sup>:

$$J = A \times j_i = -A \times D \times \frac{\partial c_i}{\partial z} \dots\dots\dots (1-1)$$

其中:  $j_i$ ——单位面积的通量;  
 $A$ ——扩散发生的截面积;  
 $Z$ ——距离;  
 $c_i$ ——浓度;

这是费克定律的一种表现形式，费克称公式中的  $D$  为“决定于物体本性的常

数”，即扩散系数。

### 1.5.3 扩散系数的影响因素

#### 1.5.3.1 温度以及分子直径的影响

由于气体分子在膜中传递需要能量来排开链与链之间一定的体积，而所需此能量的大小与分子直径有关，扩散系数随着分子直径的增大而减小。同时扩散系数与温度有关，温度越高，高分子链运动越剧烈，气体分子扩散越容易，扩散系数随温度的升高而增加。此现象遵循 *Arrhenius* 关系<sup>[58]</sup>

$$D = D_0 \times \exp\left(\frac{-\Delta E_0}{RT}\right) \dots\dots\dots (1-2)$$

其中  $\Delta E_0$  是扩散活化能，它随着分子直径增加而增大，直径越大，扩散越不易。

#### 1.5.3.2 自由体积的影响

当扩散进行时，气体分子在完全无定形聚合物中的扩散基本上是一个活化过程。通过次价键力作用结合在一起的聚合物分子链段会发生分离，分子会以每一步一个“跳跃”方式进行渗透。这个过程涉及到许多的聚合物链重复单元的运动，而扩散速率取决于有效活动链段的长度、链的活动性及聚合物中的自由体积大小。分子链段长度相同时，自由体积越大，链的活动性越大，扩散速率越高，自由体积越小，链的活动性越小，扩散速率越低<sup>[59]</sup>。

#### 1.5.3.3 链结构的影响

分子链的刚性与分子链内旋转势垒的大小、主链的结构、键角键长不等及键接方式不同有关。如在聚二甲基硅氧烷分子中，侧链的惰性甲基又阻碍了高分子的接近，且  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  键的间隙大，内旋转活化能低，与一般结构相比，自由体积分较大，渗透率较高<sup>[60]</sup>。高分子侧链上的取代基的大小、长短、极性及数目等影响着高分子链分子之间的相互作用、链的刚性及自由体积分率。因此，取代基不同产生的效应不同往往导致聚合物的渗透分离能力也各不相同。聚氯乙烯及聚偏氯乙烯由于含有体积大的取代基团氯原子，孔隙很难形成，纵有孔隙生成，这些取代基团也会阻碍扩散作用<sup>[61]</sup>。腈基的吸电子性很强，分子间相互作用致使分子链段热振动受阻，而且形成的氢键使其更致密，很难形成空隙，所以丙烯腈表现出比较低的渗透率<sup>[60]</sup>。

## 1.6 选题的目的和意义

弹性体材料由于具有大形变下的高弹性，因而在国防军工用阻尼材料上有着

广泛的应用，特别是在吸收大振幅振动、低能长波振动等上有着独到的优势。从仪器减振、车辆振动能量的耗散以及消声材料，橡胶阻尼材料无处不在。尽管如此，由于弹性体材料自身结构设计上的缺陷和合成方法的局限等原因，很难满足诸多军工场合用材料必须具有宽广频率范围下的高阻尼性能的要求。

玻璃化转变温度  $T_g$  是聚合物的特征温度之一，在玻璃化转变前后聚合物的很多物理性能都会发生很大的变化，研究  $T_g$  是聚合物研究中很重要的一部分。压力  $P$  是影响  $T_g$  的一个外界条件，研究发现高聚物的  $T_g$  随压力的增加线性增加，实验研究发现  $(\partial T_g / \partial P)$  大小在 0.20K/MPa 左右。自由体积理论是应用较广的用来解释玻璃化转变现象的理论。自由体积的测试却十分困难，虽有实验（正电子湮灭实验）能够探测聚合物的自由体积，但是实验过程繁琐、耗时长。通过分子模拟计算丁腈橡胶的玻璃化转变温度及自由体积具有积极的指导作用。

时温等效原理表明固定频率下温度越高，模量越低，而相同温度下频率越低，模量越低，即升高温度与降低频率具有同等效应。根据这一规律，可将聚合物的力学性能随温度的变化转化为这些性能随频率的变化，从而可通过不同温度下的力学性能测试数据，换算成宽频率范围内的材料力学性能表现。考究修正后 WLF 方程计算出加压后测试温度到室温的频率平移因子，通过分析不同压力作用下丁腈橡胶的损耗因子-频率谱图，研究增加压力，玻璃化温度  $T_g$  及频率峰位移动情况，这对研究密封橡胶在外压作用下动态力学性能的定量变化具有重要的理论意义，这些理论基础对开发出具有较高阻尼性能的结构材料以解决由振动、噪声造成的问题具有一定的指导作用。通过分子动力学模拟来研究压力对丁腈橡胶玻璃化转变温度及自由体积的影响，从而为橡胶压力下的研究提供理论依据，同时对橡胶压力下的阻尼性能提供指导作用。

研究气体在聚合物材料中的扩散在实际生活中具有重要的作用，一些包装用的薄膜，需要防止氧气的渗透。在真空条件下，橡胶密封材料的透气性和真空放气率是其真空保持率的重要影响因素。自由体积是高分子材料一个重要的微观结构参数，它同气体渗透扩散性有关，通过增加主链上苯乙烯含量，考察氧气  $O_2$  在聚合物中的扩散具有极其重要的作用。

## 1.7 研究内容

- (1) 通过对天然橡胶NR及三元乙丙橡胶EPDM的加速老化实验数据，利用高分子材料性能变化与老化时间关系及阿雷尼乌斯方程进行理论推导和数学计算，得到基于阿雷尼乌斯方程的修正公式，得到橡胶在受压状态下，压缩永久变形与贮存时间及温度的变化规律。
- (2) 基于 WLF 方程，通过 DMTA 测试研究丁腈橡胶受压过程中其玻璃化转变温度  $T_g$  随着压力的变化情况，根据出现内耗吸收峰时的最高峰即为  $T_g$  的关系，

通过  $T_g$  的变化来研究橡胶的内耗，进而研究橡胶材料的阻尼行为，开发具有较高阻尼性能的结构材料对于解决由振动、噪声造成的问题具有十分重要的意义，也是材料科学工作者所面临的重要课题；

- (3) 考察压力 (1bar、15 MPa、25MPa、30MPa、50MPa) 对玻璃化温度的影响；考察不同探针半径  $R_p$  (0.2、0.6、1.0、1.4 埃) 对自由体积的影响；考察压力和温度对自由体体积的影响；
- (4) 考察  $O_2$  在丁苯橡胶共聚物 (苯乙烯含量分别为 18%，25%，31%，39%) 中的扩散系数；考察自由体积分对扩散系数的影响；考察聚合物的刚性及玻璃化转变温度。

## 1.8 创新点

目前自由体积理论已经取得了相当大的成果，如解释冷却速度快或作用力频率高时测得的玻璃化转变温度  $T_g$  值高，又如增加压力，玻璃化转变温度  $T_g$  升高等等。但是，对于定量的研究仍显不足，如对压力作用下玻璃化转变温度的变化的定量描述不够理想，对阻尼橡胶在压力下的温度和频率的敏感度描述仍然不是很清楚，因而也就不能自信地预测密封装备或设备中大量使用的橡胶件是否能够在高压下准确无误地工作，这成为目前橡胶材料研究中普遍存在的挑战。本课题主要创新点如下所示：

- (1) 本文采用分子动力学模拟计算自由体积，来考察自由体积空间分布的详细形貌，具有积极的创新意义。目前，正电子湮灭寿命光谱 (Positron annihilation lifetime spectroscopy) 是一种最新的自由体积测量手段，该方法科学准确，但操作过程复杂，时间长。计算机模拟方法与常用的测量方法相比，更直观、简捷、速度快、安全，且研究内容由定向转为定量。
- (2) 通过自由体积理论，结合分子模拟来研究橡胶分子链的自由能及玻璃化转变温度  $T_g$  的变化，改变压力，就可以研究不同压力下比体积-温度曲线关系，从而计算出玻璃化转变温度  $T_g$  随压力的变化率，这种方法也能为我们接下来研究压力对橡胶动态力学性能研究提供一些理论。

## 第二章基于 Arrhenius 修正公式的橡胶老化寿命预测

### 2.1 橡胶寿命预测模型

国标 GB/T 20028-2005/ISO 11346:1997<sup>[62]</sup>《硫化橡胶或热塑性橡胶应用阿累尼乌斯图推算寿命和最高使用温度》给出了橡胶寿命的预测方法。该方法在实际使用过程中认为 Arrhenius 公式  $k(T)=A \cdot \exp(-E_a/RT)$  中的指前因子  $A$  和活化能  $E_a$  在预测温度和测试温度范围内为常数, 即与温度无关。然而, 更深层次的研究发现 Arrhenius 公式中的指前因子和活化能均与温度有关, 如 Arrhenius 修正公式 (2-1):

$$K(T) = BT^{b/R} e^{-(E'_a+bT)/RT} \dots\dots\dots (2-1)$$

认为此式中的  $B$  和  $E'_a$  才与温度真正无关; 其中  $k(T)$  为反应速率常数;  $R$  为摩尔气体常数  $8.314\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ;  $T$  (K) 为热力学温度。

而性能与时间的关系可用以下关系式(2-2)表示:

$$F_x(t) = k(T)t \dots\dots\dots (2-2)$$

其中  $F_x(t)$  为与性能有关的函数;  $t$  是老化反应时间。

在不同的反应温度  $T_i$  下, 不同的反应速率  $K_i(T_i)$  以不同的反应时间  $t_i$  达到相同的临界值  $F_a(t_i)$ , 可得以下公式 (2-3):

$$F_a(t_i) = K_i(T_i)t_i \dots\dots\dots (2-3)$$

把 (2-1) 式代入 (2-3) 式, 得:

$$F_a(t_i) = BT^{b/R} e^{-(E'_a+bT)/RT} t_i \dots\dots\dots (2-4)$$

对 (2-4) 式两边取对数、合并常数项得到式 (2-5):

$$\log t_i = a_m - b_{m1} \log T_i + \frac{b_{m2}}{T_i} \dots\dots\dots (2-5)$$

式中  $a_m$ 、 $b_{m1}$ 、 $b_{m2}$  均为与温度时间无关的常数;  $t_i$  为老化温度  $T_i$  下达到临界性能时所需的老化时间。

式 (2-5) 中随机变量  $\log t_i$  与自变量  $\log T_i$  和  $1/T_i$  符合二元线性回归模型<sup>[63]</sup>, 通过解正规方程组可求得模型参数  $a_m$ 、 $b_{m1}$ 、 $b_{m2}$ , 代入回 (2-5) 式即可预测某一温度下材料的寿命。

### 2.2 模型参数的计算及寿命预测

分别在不同温度下对天然橡胶 NR (50℃、60℃、70℃) 和乙丙橡胶 EPDM (70℃、80℃、90℃) 进行加速老化实验, 测定不同老化时间下的压缩永久变形

$\varepsilon$ , 计算出压缩变形保持率 ( $1-\varepsilon$ ), NR 和 EPDM 的数据见表 2-1 和表 2-2。

表 2-1 NR 压缩永久变形与老化时间的数据

Table 2-1 The date of compression set and aging time of NR

时间 (t/logt)	50 (°C)		60 (°C)		70 (°C)	
	$\varepsilon$	$1-\varepsilon$ (%)	$\varepsilon$	$1-\varepsilon$ (%)	$\varepsilon$	$1-\varepsilon$ (%)
0	0	1.00	0	1.00	0	1.00
24/1.38	0.0535	0.95	0.1187	0.88	0.3198	0.68
30/1.48	0.0728	0.93	0.1340	0.87	0.3443	0.66
38/1.58	0.0700	0.93	0.1677	0.83	0.3761	0.62
48/1.68	0.0886	0.91	0.1900	0.81	0.4053	0.59
60/1.78	0.0981	0.90	0.2099	0.79	0.4423	0.56
76/1.88	0.1090	0.89	0.2141	0.79	0.4701	0.53
96/1.98	0.1619	0.84	0.2509	0.75	0.4919	0.51
120/2.08	0.1923	0.81	0.2978	0.70	0.5001	0.50
151/2.18	0.2290	0.77	0.3449	0.66	0.5665	0.43
168/2.23	0.2489	0.75	0.3829	0.62	0.6001	0.40
214/2.33	0.2607	0.74	0.4389	0.56	0.6409	0.36
269/2.43	0.3056	0.69	0.4800	0.52		
336/2.53	0.3499	0.65	0.5278	0.47		
427/2.63	0.3840	0.62	0.6104	0.39		
537/2.73	0.4011	0.60	0.6532	0.34		
672/2.83	0.4409	0.56				
851/2.93	0.4628	0.54				
1072/3.03	0.4901	0.51				
1344/3.13	0.5162	0.48				

表 2-2 EPDM 压缩永久变形与老化时间的数据

Table 2-2 The date of compression set and aging time of EPDM

时间 (t/logt)	70 (°C)		80 (°C)		90 (°C)	
	$\varepsilon$	$1-\varepsilon$	$\varepsilon$	$1-\varepsilon$	$\varepsilon$	$1-\varepsilon$
0	-	1.00	-	1.00	-	1.00
24/1.38	0.0545	0.95	0.0991	0.90	0.1045	0.90
48/1.68	0.0811	0.92	0.1311	0.88	0.1533	0.85
96/1.98	0.0892	0.91	0.1427	0.86	0.1818	0.82
120/2.08	0.1024	0.90	0.1736	0.83	0.2244	0.78
168/2.23	0.1182	0.88	0.2092	0.81	0.2572	0.74
336/2.53	0.1660	0.83	0.2421	0.76	0.3713	0.63
672/2.83	0.2217	0.78	0.3141	0.69	0.4534	0.55
851/2.93	0.2777	0.72	0.4005	0.60	0.5011	0.50
1344/3.13	0.3199	0.68	0.4541	0.55	0.5644	0.44
1698/3.23	0.3552	0.64	0.4749	0.53	0.5909	0.41
2138/3.33	0.4028	0.60	0.5174	0.48		
2688/3.43	0.4107	0.59	0.5612	0.44		
3388/3.53	0.4501	0.55				
4266/3.63	0.4681	0.53				
5370/3.73	0.4955	0.50				
6761/3.83	0.5510	0.45				

用压缩永久变形保持率对老化时间的对数  $\log t$  作图, 分别得到 NR 和 EPDM

在不同老化温度下的散点图，如图 2-1 和图 2-2 所示。

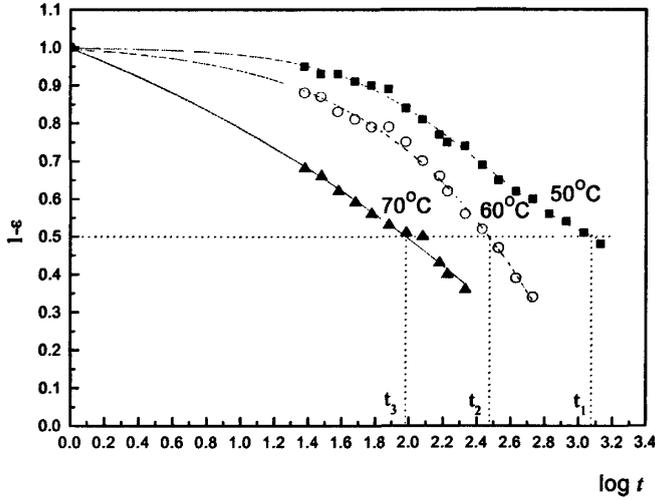


图 2-1 NR 永久变形保持率对老化时间对数的关系

Fig.2-1 The curve of retention compression set-logarithmic aging time of NR

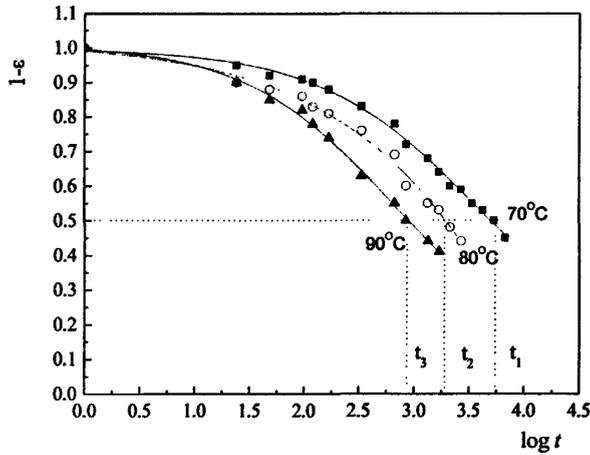


图 2-2 EPDM 压缩永久变形保持率对老化时间对数的关系

Fig.2-2 The curve of retention compression set-logarithmic aging time of EPDM

对图 2-1 和图 2-2 中不同老化温度下的数据采用 Boltzmann 数学函数进行拟合，Boltzmann 函数如式 (2-6) 所示：

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_0)/dx}} + A_2 \quad \dots\dots\dots (2-6)$$

式中:  $y$  为 EPDM 压缩永久变形保持率;  $x$  为老化时间的对数;  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $x_0$ 、 $dx$  为函数参数。

拟合后的参数见表 2-3 和表 2-4。

表 2-3 NR 在不同老化温度下拟合的函数参数

Table 2-3 The fitting functional parameters of NR at different aging temperature

老化温度 (°C)	$A_1$	$A_2$	$x_0$	$dx$
50	1.0006	0.39648	2.4122	0.41872
60	1.0138	-1.5415	3.4328	0.69733
70	1.4848	-7.6544	6.4477	2.5879

表 2-4 EPDM 在不同老化温度下拟合的函数参数

Table 2-4 The fitting functional parameters of EPDM at different aging temperature

老化温度 (°C)	$A_1$	$A_2$	$x_0$	$dx$
70	0.99739	0.079821	3.5758	0.71624
80	1.0187	-3.1263	5.3868	1.0807
90	1.0112	0.053962	2.8566	0.69438

一般情况下, 以原始性能值变化到 50% 作为临界值<sup>[62]</sup>。文中取压缩永久变形变化为 50% 为临界值。分别在不同的老化温度下将表 2-3 和表 2-4 中的参数代入到式 (2-6) 中, 计算出经过加速老化实验后, NR 和 EPDM 压缩永久变形达到临界值时老化时间的对数  $\log t_1$ 、 $\log t_2$ 、 $\log t_3$  分别为 3.0721、2.4708、1.9772 和 3.6966、3.2852、2.9513。

根据二元线性回归法, 用最大似然估计法来计算参数。当  $a_m = \hat{a}_m$ ,  $b_{m1} = \hat{b}_{m1}$ ,  $b_{m2} = \hat{b}_{m2}$  时,  $Q = \sum_{i=1}^n [\log t_i - (a_m - b_{m1} \log T_i + b_{m2}/T_i)]^2$  达到最小, 分别求  $Q$  关于  $a_m$ ,  $b_{m1}$ ,  $b_{m2}$  的偏导数, 并令它们等于零, 可将方程组化为矩阵的形式, 即正规方程组  $X'XB = X'Y$ , 其中

$$X = \begin{pmatrix} 1 & -\log T_1 & 1/T_1 \\ 1 & -\log T_2 & 1/T_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & -\log T_n & 1/T_n \end{pmatrix}; \quad Y = \begin{pmatrix} \log t_1 \\ \log t_2 \\ \vdots \\ \log t_n \end{pmatrix}; \quad B = \begin{pmatrix} \hat{a}_m \\ \hat{b}_{m1} \\ \hat{b}_{m2} \end{pmatrix}$$

分别将 NR 和 EPDM 的老化温度及其温度下达到临界性能时的时间对数  $\log t$  代入上述矩阵, 用数学软件 MATLAB 编程解正规方程组 (见附件), 模型参数及

复相关系数  $R$  的计算值见表 2-5。

表 2-5 模型参数及复相关系数计算值

Table 2-5 The calculated value of model parameter and multiple correlation coefficient

胶种	$\hat{a}_m$	$\hat{b}_{m1}$	$\hat{b}_{m2}$	$R$
NR	-581.128	-191.220	33720.8	0.9999
EPDM	-492.737	-161.928	29465.6	0.9999

由表 2-5 知 NR 和 EPDM 老化模型的复相关系数均达  $R=0.9999$ ，说明线性回归分析得到的回归面与实验数据拟合良好。

考虑室温  $23^\circ\text{C}$  即  $296.15\text{K}$  时根据公式 (2-5)，便可得压缩永久变形保持率达到临界值时。对 NR 而言， $\log t=4.93664$ ， $t=8.6425\times 10^4\text{h}=10$  年；而针对 EPDM， $\log t=6.58277$ ， $t=3.8262\times 10^6\text{h}=437$  年。

### 2.3 本章小结

对于线性回归而言，数据点越多越分散，回归分析的精确度越好。本研究仅有三个老化温度下的实验数据，回归分析的过程中有可能存在一定偏差；而预测的寿命公式  $t=10^{\log t}$  中  $\log t$  处于指数的位置，其值微小的偏差将给预测结果带来很大的误差。若能进行更多温度下的老化性能实验，计算所得参数值将更为精确，对老化寿命的预测十分有益；此外，仍需适当考虑安全系数如按照常规设定安全系数为 2~3 等。综上所述，本研究得到以下结论：

(1) 结合 Arrhenius 修正公式，重新推导预测橡胶寿命的老化模型是可行的；NR 和 EPDM 老化模型的复相关系数均达到  $R=0.9999$ ，回归线与实验数据拟合良好，可进行寿命预测。

## 第三章以修正 WLF 方程研究压力作用下 NBR 阻尼性能

### 3.1 实验原料

实验用丁腈橡胶的型号为 N230S, 日本 JSR 公司生产, 丙烯腈的含量为 41%; 日本阿洒旭电化(上海)有限公司生产的 AO-80 是一种常用抗氧化剂, 在此作为一种功能型添加剂; 炭黑为河北龙星有限公司生产的 N330 型产品; 其它配合剂均为橡胶工业常用品。

### 3.2 实验配方

表 3-1 实验配方  
Table 3-1 Main Formula

材料	用量(份)
丁腈橡胶	100
氧化锌	5.0
硬脂酸	2.0
促进剂 DM	0.5
促进剂 D	0.5
促进剂 TT	0.2
硫黄	2.0
AO-80	40
炭黑 N330	30

### 3.3 橡胶硫化及制样

平板硫化机上按 160°C×25MIN 进行硫化, 得到交联的丁腈橡胶/受阻酚复合材料, 采用 1.5cm 宽的裁刀制备长宽厚分别为 3cm×1.5cm×0.2cm 的样品。

### 3.4 仪器和测试方法

动态力学分析仪 DMTA, 法国 01dB-Metravib 公司 VISCOANALY SEUR VA3000, 分别对 NBR 样品(3cm×1.5cm×0.2cm)在拉伸模式下进行温度扫描和频率扫描, 具体测试条件如表 3-2 所示。

表 3-2 DMTA 测试实验条件

Table3-2 Test condition of dynamic mechanical thermal analysis

测试条件	温度扫描	频率扫描
张力	0.1%	0.1%
频率	10Hz	1~70Hz
温度	-70~150℃	-50~60℃
扫描速率	3℃/min	3℃/min
模式	Tensile	Tensile

### 3.5 压力作用下的 WLF 方程推导

#### 3.5.1 压力作用下的玻璃化转变温度的变化

基于自由体积理论可推导 Doolittle 公式，根据玻璃化转变的等粘度理论，自由体积的增加将导致粘度的降低<sup>[64]</sup>：

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{f}\right) \dots\dots\dots (3-1)$$

式中， $A$  与  $B$  为常数， $\eta$  为粘度， $f$  为自由体积分数。而根据平移因子定义，平移因子  $a_T$  与不同温度下的粘度有关，可表示为：

$$a_T = \frac{\eta_T}{\eta_{T_g}} \dots\dots\dots (3-2)$$

其中  $\eta_T$  和  $\eta_{T_g}$  分别表示温度  $T$  和  $T_g$  下高聚物的粘度。

将(3-1)式带入(3-2)，改写为：

$$a_T = \exp\left[B\left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_g}\right)\right] \dots\dots\dots (3-3)$$

其中  $f_g = V_f / V_g$ ， $f_g$  是玻璃态高聚物的自由体积分数， $V_f$ 、 $V_g$  分别为聚合物的自由体积和玻璃化转变温度时高聚物的总体积。

根据自由体积理论，高聚物处于玻璃态时随温度升高而发生的膨胀是由分子振幅度的增加和键长的变化引起的，即分子占有体积的膨胀，其膨胀系数以  $\alpha_g$  表示；而在玻璃化转变温度以上，自由体积开始解冻并且膨胀，为链段运动提供了必要的自由空间，同时分子热运动也为链段运动提供了足够的能量，此时用  $\alpha_r$  表示高弹态自由体积的膨胀系数， $\alpha_r$  比  $\alpha_g$  大，其转折点对应的即为玻璃化转变温度， $T_g$  附近自由体积的膨胀系数  $\alpha_f$  就是  $T_g$  上下高聚物膨胀系数差，即：

$$\alpha_f = \alpha_r - \alpha_g = \Delta\alpha \dots\dots\dots(3-4)$$

因而根据 Flory 的自由体积理论<sup>[65]</sup>, 高聚物的自由体积分数  $f$  可写为:

$$f = f_g + \alpha_f(T - T_g) \dots\dots\dots (3-5)$$

将 (2-5) 式代入 (2-3) 式, 改写得 (2-6) 式:

$$\begin{aligned} a_T &= \exp \left[ B \left( \frac{1}{f} - \frac{1}{f_g} \right) \right] = \exp \left[ B \left( \frac{1}{f_g + \alpha_f(T - T_g)} - \frac{1}{f_g} \right) \right] \\ &= \exp \left[ B \left( \frac{-\alpha_f(T - T_g)}{f_g[f_g + \alpha_f(T - T_g)]} \right) \right] = \exp \left[ -\frac{B}{f_g} \left( \frac{\alpha_f(T - T_g)}{f_g + \alpha_f(T - T_g)} \right) \right] \\ &= \exp \left[ \frac{\left( -\frac{B}{f_g} \right) (T - T_g)}{\frac{f_g}{\alpha_f} + (T - T_g)} \right] \dots\dots\dots (3-6) \end{aligned}$$

对 (3-6) 式两边取对数, 得:

$$\log a_T \approx \frac{-\frac{B}{f_g} (T - T_g)}{\frac{f_g}{\alpha_f} + (T - T_g)} = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \dots\dots\dots (2-7)$$

此即为 WLF 方程常见形式。

若令  $B=1$ , 而根据自由体积理论, 玻璃化转变温度时,  $f_g = 0.025$ , 带入 (3-7) 式后得:

$$C_1 = \frac{-1}{2.303 f_g} = -17.44 \dots\dots\dots (3-8)$$

取  $\alpha_f = 4.8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  时得到:

$$C_2 = \frac{f_g}{\alpha_f} = 51.6 \dots\dots\dots (3-9)$$

因此得到以玻璃化转变温度为参考温度的 WLF 方程常见形式:

$$\lg a_T = \frac{-17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)} \dots\dots\dots (3-10)$$

当压力作用时, 对处于高弹态的自由体积影响很大, 能够将部分自由体积挤压出来。所以在相同的温度下, 受压力时聚合物的自由体积分数比常压下的。根据玻璃化转变的等自由体积假设得知玻璃化温度为自由体积  $f_g$  达到 0.025 时的温度, 从而受到压力作用时聚合物必须提高温度使其自由体积分数达到 0.025 的水平, 即相当于玻璃化转变温度的升高。若记常压下的玻璃化温度为  $T_g^0$ , 自由体

积分数为  $f_g$ ，受压力  $\Delta P$  时自由体积分数则可写为  $f_g - k_f \Delta P$ ，其中  $k_f$  为压缩系数。在  $T_g^0$  附近，可认为压缩系数与自由体积膨胀系数为常数， $T_g$  对压力的变化率为：

$$\left(\frac{\partial T_g}{\partial P}\right)_f = \frac{\kappa_f}{\alpha_f} \dots\dots\dots(3-11)$$

上式表明  $T_g$  随压力的变化率为压缩系数与膨胀系数变化率之比。即：

$$\alpha_f (T_g^p - T_g^0) = k_f \Delta P \dots\dots\dots (3-12)$$

从文献中可查询到一些物质的玻璃化温度随压力的变化率，如天然橡胶的  $T_g$  (°C)和 $(\partial T_g/\partial P)$ (K/MPa)分别为-72 和 0.24，而常用橡胶的 $(\partial T_g/\partial P)$  (K/MPa)大约在 0.25 左右<sup>[66]</sup>。因而可对 (3-12) 式进行改写如下：

$$T_g^p = T_g^0 + \frac{\kappa_f}{\alpha_f} \Delta P = T_g^0 + 0.25\Delta P \dots\dots\dots (3-13)$$

### 3.5.2 压力作用下的修正 WLF 方程推导

根据公式 (3-7) 的常用 WLF 方程，式中  $C_1$  和  $C_2$  常数取决于聚合物的种类和参考温度。

对高分子材料而言，平移因子又定义为：

$$\log a_T = \log t - \log t_0 = \log\left(\frac{t}{t_0}\right) = \log\left(\frac{\tau_T}{\tau_{T_0}}\right) = \log\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right) = \log\frac{\eta_T/G}{\eta_{T_0}/G} = \log\frac{\eta_T}{\eta_{T_0}} \dots\dots\dots(3-14)$$

$t$  为起点温度的时间标尺， $t_0$  为平移终点温度的时间标尺， $\tau$ 和 $\tau_0$  为不同温度下的特征松弛时间， $\omega$ 和 $\omega_0$  为不同温度下的频率， $G$  为模量。

若取室温 25°C 为参考温度，则有：

$$a_R = t_R / t_g \dots\dots\dots(3-15a)$$

$$a_T = t / t_g \dots\dots\dots(2-15b)$$

由公式(3-15a)和(3-15b)可得：

$$a_{T-R} = t / t_R = (t / t_g)(t_g / t_R) = a_T / a_R \dots\dots\dots(3-15c)$$

式中  $a_R$  为室温下的平移因子， $a_T$  为相应玻璃化转变温度下的平移因子， $a_{T-R}$  为测试温度到室温时的平移因子。

比较公式 (3-13) 与公式 (3-7)，相应可得压力作用下的 WLF 方程为：

$$\log a_T = \frac{-C_1(T-T_g^p)}{C_2+(T-T_g^p)} = \frac{-C_1(T-T_g^0-0.25\Delta P)}{C_2+(T-T_g^0-0.25\Delta P)} \dots\dots\dots(3-16)$$

若参考温度选为室温 25°C，则(3-16)式变为：

$$\log a_R = \frac{-C_1(273+25-T_g^0-0.25\Delta P)}{C_2+(273+25-T_g^0-0.25\Delta P)} \dots\dots\dots(3-17)$$

而带入 (3-15c) 式得测试温度  $T$  平移至室温的平移因子  $a_{T-R}$  的形式如下：

$$\lg a_{T-R} = \frac{-C_1 * C_2 * (T - 298)}{[C_2 + (T - T_g^0 - 0.25\Delta P)] * [C_2 + (298 - T_g^0 - 0.25\Delta P)]} \dots\dots\dots(3-18)$$

对 (3-18) 式进行分析可知，增加压力  $\Delta P$ ，相当于提高了玻璃化转变温度，因此其结果必然是玻璃化转变温度相应提高，损耗峰  $\text{tg}\delta$  往高温方向移动，材料的储能模量  $E'$  变大，而损耗模量  $E''$  也向高温方向移动，与我们通常判断的压力作用下损耗因子移向高温的常识吻合，而公式 (3-18) 则提供了可定量表征加压条件下平移量的准确计算方法。

### 3.6 结果讨论及误差分析

由于高聚物结构、填料的种类与含量、制作的几何形状等因素的影响，DMTA 测量的玻璃化转变温度  $T_g$  可能稍有偏差，图 3-1 为 -70°C 至 150°C 丁腈橡胶动态粘弹谱 DMTA 温度扫描谱图，从图中可知，当温度小于玻璃化转变温度时，分子链间的力比较大，高分子链及其链段的运动均被冻结，材料表现出完全弹性性质， $\text{tg}\delta$  很小，力学状态呈现玻璃态。随着温度升高，形变骤增， $\text{tg}\delta$  出现峰形，表现出明显的粘弹性，玻璃化温度为 -8.9°C。若温度继续上升，由于链段运动不断进行构象改变，但高分子链之间仍存在局部的相互作用，即所谓的范德华交联使分子链的整体运动不能实现，此时具有可逆的高弹性，力学状态呈高弹态，曲线在峰值后再维持至一个平台。

本实验 DMTA 测量的频率范围选定在 1~70Hz，通过扫描得到了 21 个不同温度下的频率谱如图 3-2 所示。根据时温等效原理以及 WLF 方程可求出室温 25°C 下的平移因子，便可以将图 3-2 看似杂乱的数据平移出规整的主曲线如图 3-3，若采用数据拟合曲线的技术，寻找最合适的  $C_1$ 、 $C_2$ ，就能使同一种高聚物于不同温度下测试数据做出宽频范围的粘弹谱图。

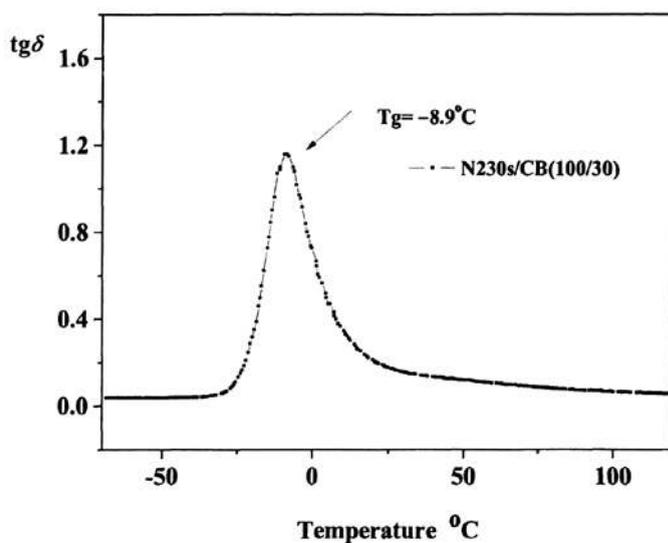


图 3-1 -70°C 至 150°C 丁腈橡胶动态粘弹谱 DMTA 温度扫描谱图

Fig.3-1 Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) of NBR with the temperature scanning from -70°C to 150°C

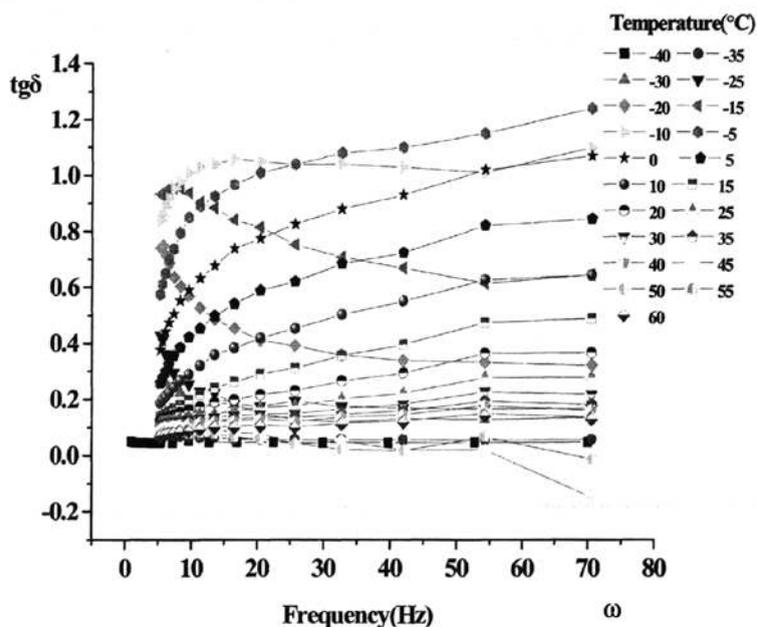


图 3-2 丁腈橡胶不同温度下的损耗因子频率谱图

Fig.3-2 Loss factor  $tg\delta$ -frequency  $\log\omega$  spectra of NBR under different temperature

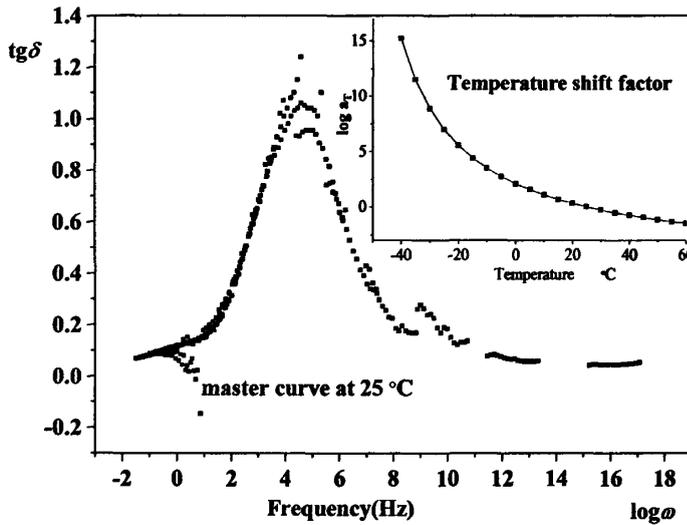


图 3-3 丁腈橡胶 DMTA 频率扫描谱图 (频率 1~70Hz, 温度 -40~40°C)

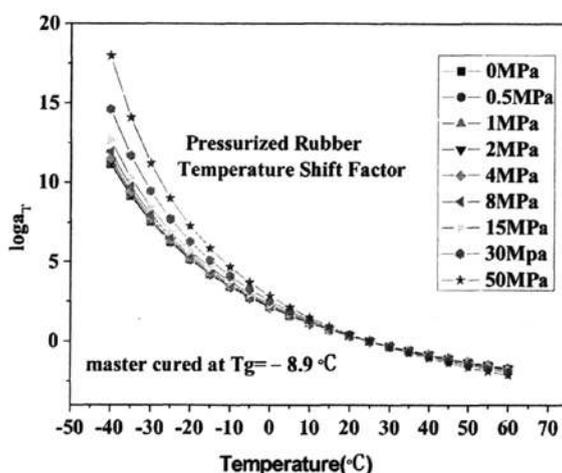
Fig.3-3 Dynamic Mechanical Thermal Analysis(DMTA) of NBR with the frequency scanning (Frequency 1~70Hz, Temperature -40~40°C)

为考虑压力对粘弹性的影响, 本文选取 0.5MPa, 1MPa, 2MPa, 4MPa, 8MPa, 15MPa, 30MPa, 50MPa 等压力带入 (3-18) 式进行计算, 求得不同压力下温度的频率平移因子  $\log a_T$ , 根据时温等效原理, 各温度下的曲线会沿着主曲线平移, 由于升高温度与降低频率有等效性,  $\text{tg}\delta$  仍呈现峰形, 表现出粘弹性。图 3-4 则为根据公式 (3-18) 计算出的不同压力下各个温度的频率平移因子数据, 可以看出, 当温度小于室温时, 平移因子为正值, 而高于室温时平移因子为负值, 同时随着压力的增大, 频率平移因子增加, 而温度越高, 平移因子越小, 即低温高压时的平移因子最大。可以得出: 主拟合曲线上参考温度 25°C 对应的实验点坐标不变; 而在参考温度以下, 损耗因子  $\text{tg}\delta$  往低频移动; 在参考温度以上, 损耗因子  $\text{tg}\delta$  往高频移动。若使用普适常数  $C_1=17.44$ ,  $C_2=51.6$  计算加压后的频率平移因子, 得到如图 3-5 所示主曲线, 图中各温度下的曲线并不连贯, 在玻璃化转变温度以下温度越低, 效果越差, 这是由普适 WLF 方程的物理意义决定的, 因为一般其使用范围只是  $T_g < T < T_g+100$ 。在低温时, 链段运动已经被冻结, 高分子链中可能的运动单元只有比链段更小的单元 (链节、侧链、曲柄运动等)。若对这些分散的点进行拟合, 得出随着压力的增加,  $\text{tg}\delta$  往高频移动移动的趋势。

表 3-3 不同压力下各个温度下频率平移因子数据

**Table 3-3** The shift factor of frequency scanning of NBR under different pressure

T / °C	0MPa	5MPa	1MPa	2MPa	4MPa	8MPa	15MPa	30MPa	50MPa
-40	11.136	11.183	11.229	11.324	11.516	11.918	12.676	14.590	17.983
-35	9.135	9.170	9.205	9.276	9.421	9.721	10.284	11.681	14.077
-30	7.535	7.562	7.588	7.643	7.753	7.982	8.409	9.454	11.202
-25	6.226	6.247	6.268	6.310	6.395	6.572	6.900	7.694	8.997
-20	5.136	5.152	5.168	5.201	5.267	5.405	5.658	6.267	7.252
-15	4.213	4.226	4.239	4.264	4.316	4.423	4.619	5.088	5.837
-10	3.423	3.433	3.443	3.462	3.503	3.585	3.737	4.097	4.666
-5	2.738	2.746	2.753	2.768	2.799	2.862	2.979	3.253	3.682
0	2.139	2.145	2.150	2.162	2.185	2.232	2.319	2.524	2.842
5	1.610	1.614	1.619	1.627	1.644	1.678	1.741	1.889	2.118
10	1.141	1.143	1.146	1.152	1.164	1.187	1.230	1.331	1.486
15	0.720	0.722	0.724	0.727	0.734	0.749	0.775	0.837	0.931
20	0.342	0.343	0.344	0.345	0.349	0.355	0.368	0.396	0.439
25	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
30	-0.311	-0.312	-0.312	-0.314	-0.317	-0.322	-0.333	-0.357	-0.394
35	-0.595	-0.596	-0.598	-0.600	-0.606	-0.616	-0.636	-0.682	-0.750
40	-0.855	-0.857	-0.859	-0.863	-0.870	-0.885	-0.913	-0.977	-1.073
45	-1.095	-1.097	-1.099	-1.104	-1.113	-1.132	-1.167	-1.247	-1.367
50	-1.316	-1.318	-1.321	-1.327	-1.338	-1.36	-1.401	-1.495	-1.637
55	-1.52	-1.523	-1.526	-1.533	-1.545	-1.571	-1.617	-1.724	-1.884
60	-1.71	-1.714	-1.717	-1.724	-1.738	-1.766	-1.818	-1.936	-2.112

图 3-4 丁腈橡胶不同压力下平移因子-温度的谱图 (参考温度  $T_g = -8.9^\circ\text{C}$ )Fig.3-4 Shift factor – temperature spectra of NBR under different pressure (master curve at  $T_g = -8.9^\circ\text{C}$ )

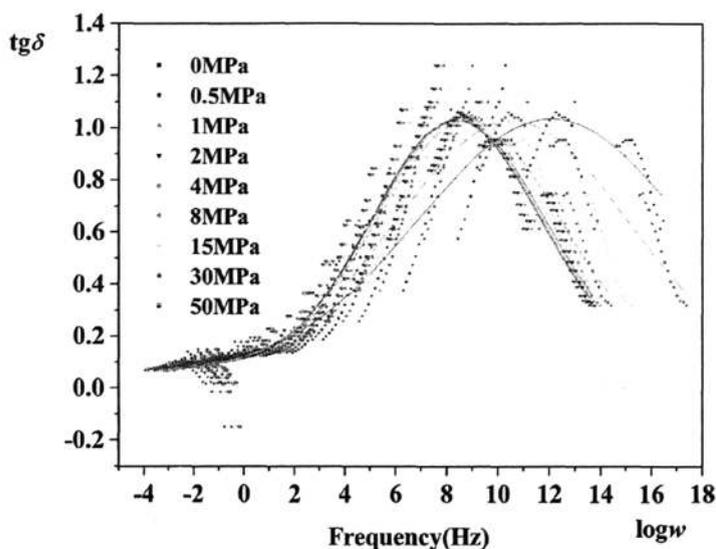


图 3-5 拟合后的丁腈橡胶不同压力下损耗因子-频率谱图( $C_1$ ,  $C_2$  取普适常数)

Fig.3-5 Spectra of NBR fitting curve of loss factor  $\text{tg}\delta$  to frequency  $\log\omega$  under different pressure (both  $C_1$  and  $C_2$  using the universal constant)

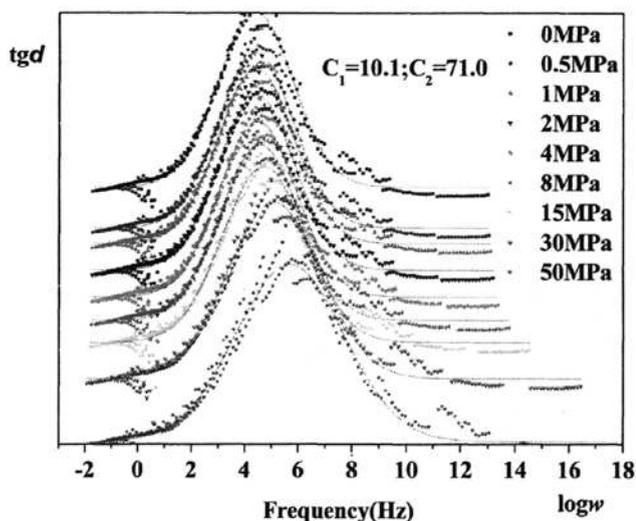


图 3-6 丁腈橡胶不同压力下的损耗因子-频率谱图

Fig.3-6 Loss factor  $\text{tg}\delta$ -frequency  $\log\omega$  spectra of NBR under different pressure

若选用公式 (3-16), 则可得丁腈橡胶在室温时的参数为  $C_1=5.2$ ,  $C_2=87.2$ , 如图 3-3 所示。若采用这两个参数, 得到的图 3-6 即为丁腈橡胶在不同压力下的损

耗因子对频率关系谱图。结合有关平移因子的图 3-4 分析可知：如果损耗因子  $\text{tg}\delta$  峰值在参考温度之前出现，随着压力的增加，峰值往低频移动；如果损耗因子  $\text{tg}\delta$  在参考温度以后出现，随着压力的增加，峰值往高频移动。图 3-6 中，当压力升至 50MPa 时  $\text{tg}\delta$  往高频移动超过 1.5 个数量级，这与增加压力玻璃化温度提高的结果一致，表明压力使得丁腈橡胶的阻尼峰覆盖频率更宽。

对图 3-6 中不同压力下的曲线采用使用“Origin”软件中的高斯拟合命令进行计算，Gaussian 函数如式 (3-19) 所示：

$$y = y_0 + \left( \frac{A}{w \times \sqrt{\pi/2}} \right) \exp \left( -2 \times \left( \frac{x - x_c}{w} \right)^2 \right) \dots\dots\dots (3-19)$$

式中： $y$  为丁腈橡胶损耗因子  $\text{tg}\delta$  值； $y_0$  为  $\text{tg}\delta$  最小值； $x$  为频率， $x_c$  为损耗峰对应的频率； $A$  为峰面积； $w$  为宽度；FWHM 为半峰宽  $w_1$ ， $w = w_1/\text{sqrt}(\ln 4)$ 。

拟合后的结果列于表 3-4。

表 3-4 丁腈橡胶压力作用下阻尼性能的参数

Table 3-4 The parameters of damping properties of NBR under pressure

$\Delta P(\text{MPa})$	$X_T$ (Hz)	FWHM (Hz)	Height	Area
Pressure	Internal Friction Peak	Half Width at Half Maximum	The Height of Internal Friction Peak	Peak Area
0	4.389	3.317	0.9345	3.299
0.5	4.399	3.328	0.9346	3.310
1	4.409	3.338	0.9347	3.322
2	4.429	3.359	0.9350	3.343
4	4.470	3.403	0.9355	3.403
8	4.555	3.494	0.9366	3.483
15	4.711	3.662	0.9380	3.657
30	5.084	4.070	0.9405	4.077
50	5.682	4.749	0.9427	4.766

从表 3-4 可以看出，随着压力的增大，丁腈胶损耗峰高度基本不变，位置向高频区域平移将近 1.5 个数量级，损耗峰的半峰宽 FWHM 增大，峰面积也相应增加，阻尼性能有所提高。

### 3.7 本章小结

(1) 通过对丁腈橡胶进行了 DMTA 温度扫描和频率扫描测试，得到所用丁腈橡胶

的玻璃化温度在 $-8.9^{\circ}\text{C}$ 左右。

- (2) 利用所推导的压力作用下的修正 WLF 方程计算出加压后测试温度到室温的频率平移因子，得到了不同压力作用下丁腈橡胶的损耗因子-频率谱图分析。
- (3) 增加压力至 50MPa，玻璃化温度  $T_g$  增大，频率峰位往高频移动大约 1.5 个数量级，本模型对研究密封橡胶在外压作用下动态力学性能的定量变化具有重要的理论意义。这些理论基础对开发出具有较高阻尼性能的结构材料以解决由振动、噪声造成的问题具有一定的指导作用。

## 第四章 压力作用下丁腈橡胶的 $T_g$ 及自由体积的计算

### 4.1 分子动力学计算的计算方法与基本原理

牛顿运动定律是分子动力学计算的基本原理<sup>[67]</sup>。通过牛顿运动定律计算得到各粒子不同时间下的位置称为分子运动轨迹。各个原子所受的力可通过势能函数梯度来进行计算。

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i = m_i \ddot{\vec{r}}_i \quad \dots\dots\dots (4-1)$$

在分子动力学模拟计算过程中，运动方程的求解方法分为有限差分数值和积分方法。通常最常用的求解方法有：Verlet 算法，将粒子的时间位置以泰勒展开式展开，即：

$$r_{n+1}(t+\Delta t) = r_n(t) + v_n \Delta t + \frac{1}{2} \left( \frac{f_n}{m} \right) \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 r_n}{dt^3} + O(\Delta t^4) \quad \dots\dots\dots (4-2)$$

将公式 (4-2) 中的  $\Delta t$  换为  $-\Delta t$ ，即有

$$r_{n-1}(t-\Delta t) = r_n(t) - v_n \Delta t + \frac{1}{2} \left( \frac{f_n}{m} \right) \Delta t^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3 r_n}{dt^3} + O(\Delta t^4) \quad \dots\dots\dots (4-3)$$

将 (4-2) 与 (4-3) 相加

$$r_{n+1} = 2r_n - r_{n-1} + \left( \frac{f_n}{m} \right) \Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad \dots\dots\dots (4-4)$$

可由  $t-\Delta t$  与  $t$  的位置预测出以后  $t+\Delta t$  时刻的位置。 $t$  时刻速度计算公式见 (4-5)

$$v_n = \frac{r_{n+1} - r_{n-1}}{2\Delta t} + O(\Delta t^2) \quad \dots\dots\dots (4-5)$$

该方法的优点是过程中每次积分只需计算一次力，节省了时间。缺点是速度计算过程中会有微小时间的倒数，非常容易造成计算误差。为了矫正 Verlet 算法的缺点，Verlet 发展出另一种方法称为跳蛙(Leap frog)方法，是用来对付 Verlet 算法的缺陷。该方法运行便捷，且稳定准确性较高，目前已经被广泛的使用。

### 4.2 原子的运动方程

#### 4.2.1 分子动力学的运动方程

分子动力学模拟的出发点是假定粒子的运动可以用经典力学来处理，对一个由  $N$  个粒子构成的孤立体系，粒子的运动由牛顿运动方程决定。

## 4.2.2 牛顿运动方程

通过牛顿第二定律可以计算得到原子的运动方程。在分子动力学模拟中，通过差分求得牛顿运动方程，之后计算出体系中粒子的一系列位移。

## 4.2.3 有限差分法

有限差分方法(FDM)是计算机数值模拟最早采用的方法，至今仍被广泛运用。该方法将求解域划分为差分网格，用有限个网格节点代替连续的求解域。有限差分法以Taylor级数展开等方法，把控制方程中的导数用网格节点上的函数值的差商代替进行离散，从而建立以网格节点上的值为未知数的代数方程组。该方法是一种直接将微分问题变为代数问题的近似数值解法，数学概念直观，表达简单，是发展较早且比较成熟的数值方法。通常采用各种有限差分法求解运动方程来得到原子的运动。常用的有以下几种算法：①Verlet算法<sup>[68]</sup>；②Leap-frog<sup>[69]</sup>算法；③Gear算法<sup>[70]</sup>；④Velocity-Verlet算法<sup>[71]</sup>。

## 4.2.4 势函数

势函数的选取即模型的设定。势函数的研究和物理系统上对物质的描述研究息息相关。最早是硬球势，即小于临界值时无穷大，大于等于临界值时为零。常用的是LJ势函数，还有EAM势函数，不同的物质状态描述用不同的势函数。势函数的发展经历了从对势到多体势的过程<sup>[72]</sup>，对势认为原子的位置不影响原子间的相互作用，其是两两之间的作用，但实际上，多原子体系认为，一个原子的位置改变会影响其它原子间的有效相互作用，因此认为多体势能更科学更准确地表示多原子体系势函数。

# 4.3 分子运动中的系综

## 4.3.1 微正则系综(NVE)

微正则系综是孤立的、保守的系统，即所模拟的系统中粒子数 $N$ 、体积 $V$ 、能量 $E$ 都不变。此外，由于整个系统并未运动，所以整个系统的总动量为零。在系统的演化过程中，系统沿着相空间中的恒定能量轨道演化。在模拟中不需要对系统进行能量控制，系统能量自然保持守恒。

## 4.3.2 正则系综(NVT)

在正则系综下，系统的粒子数 $N$ 、体积 $V$ 和温度 $T$ 都保持不变。在恒温下，系统的总能量不是一个守恒量，系统要与外界发生能量交换。保持系统的温度不变，

通常运用的方法是让系统与外界的热浴处于热平衡状态，也可以通过对速度进行直接标度来实现恒定的温度。

### 4.3.3 等温等压系综(NPT)

等温等压系综具有确定的粒子数 $N$ 、恒定的温度 $T$ 和恒定的压力 $P$ 。温度控制和以前一样，通过对速度加一些约束来实现。而对压力的调节，比较复杂。由于系统的压力与其体积是共轭量，要调节压力值可以通过标度系统的体积来实现。

### 4.3.4 等焓等压系综(NHP)

等焓等压系综是保持系统的粒子数 $N$ 、压力 $P$ 和焓值 $H$ 都不变。模拟时要保持压力与焓值为固定值，有一定难度。事实上，这种系综在实际的分子动力学模拟中很少见。

## 4.4 分子动力学边界

### 4.4.1 分子动力学周期边界条件

计算模拟相对小数量的原子时，通过周期性边界条件可以来研究物质的宏观物性。沿所有方向的原子原胞的影像排列具有周期性，以二维为例，每个包有8个邻近影像，而三维则有26个邻近影像。在影像包中，通过加减包边长的正整数倍可以计算得到原子的坐标。在模拟过程中，如果一个原子离开这个包，认为它的影像原子会从反方向进入这个包，这样包中的原子总数可以保持为一常值。而有些模拟在所有方向都用周期性边界条件是不准确的，比如在研究材料表面分子吸附的时候，垂直表面的方向不能用周期性边界条件，而仅在平行于表面的两个方向可以使用周期性边界条件。

在计算机模拟中，周期性边界条件使得模拟真实而准确地进行，但也存在一些缺点，最主要的缺陷是它只能得到波长小于原胞长度的波动，不能得到波长大于原胞长度的波动，导致一些问题的出现。比如接近液-气临界点，系统的相互作用非常重要，对短程势而言，原胞的尺度不能小于 $6a_0$  ( $a_0$ 为晶格常数)，而长程静电相互作用需考虑长程有序带来的误差，通常只能靠比较模拟计算不同的原胞形状和尺寸大小，将积累的结果经验用来参考估计。

### 4.4.2 分子动力学非周期边界

有些系统须用非周期性边界条件，计算模拟液滴或原子团簇时，因其本身就含有界面，又如非均匀系统或处在非平衡的系统，也可能用到非周期性边界条件，有时我们仅对系统的一部分感兴趣，比如表面的性质在这种情况下，表面应用自

由边界条件。内部应用周期性边界条件时，我们又需要用到固定边界条件。比如，在有些单向加载的模拟中，有时要采用以上介绍的几种边界条件的结合应用，这就是混合边界条件。在具体的应用中，要根据模拟的对象和目的来选定合适的边界条件<sup>[73]</sup>。

#### 4.5 能量最小化(最稳定构象)

利用已知的力场，计算分子性能的方法，称为分子力学方法。其中最重要的内容就是根据适合的力场计算分子各种可能构象的势能，势能最低的构象为最稳定的构象。寻找势能最低点的过程为能量最小化，所得的构象称为几何优化构象。分子的几何优化构象是计算分子性能的基础。分子能量极小化也就是求势函数的极小值。分子力学常采用一次求极值法以定出势能极小值。最常用的两种方法为最速下降法和共轭梯度法<sup>[74]</sup>。

##### (1) 最速下降法方法

设向量  $\overline{g}_k$  表示势能函数在分子位于  $\overline{X}_k$  构象的梯度，则可由移动原子的坐标求出沿此方向的能量最小的构象  $\overline{X}_{k+1}$

$$\overline{S}_k = -\frac{\overline{g}_k}{|\overline{g}_k|} \dots\dots\dots (4-6)$$

$$\overline{X}_{k+1} = \overline{X}_k + \lambda_k \overline{S}_k \dots\dots\dots (4-7)$$

式中， $\overline{g}_k$  为势能函数的梯度； $\overline{S}_k$  表示沿梯度方向的单位向量； $\lambda_k$  为步长。沿着梯度方向不断迭代，可求出势能函数的极小值。

##### (2) 共轭梯度法

共轭梯度法是将原子由  $\overline{X}_k$  处的构象沿着  $\overline{v}_k$  移动； $\overline{v}_k$  为由  $\overline{X}_k$  处的梯度与前一步的  $\overline{v}_{k-1}$  所计算出，即：

$$\overline{v}_k = -\overline{g}_k + \gamma_k \overline{v}_{k-1} \dots\dots\dots (4-8)$$

$\gamma_k$  为一纯量，其值为：

$$\gamma_k = \frac{\overline{g}_k \cdot \overline{g}_k}{\overline{g}_{k-1} \cdot \overline{g}_{k-1}} \dots\dots\dots (4-9)$$

各步的梯度与向量满足下述关系，即：

$$\overline{g}_k \cdot \overline{g}_{k-1} = 0 \dots\dots\dots (4-10)$$

$$\overline{g}_k \cdot \overline{v}_j = 0 \dots\dots\dots (4-11)$$

按此方法迭代，最终可求出势函数的最小值。

实际能量优化过程中，并不是单独的使用某一种方法，而是各种方法一起使用。即先通过一种方法优化使构型达到一定的程度后，再使用另一种更精确的方法进一步优化构型。这种做法可以使能量较快的收敛。

## 4.6 自由体积及玻璃化转变温度的计算

### 4.6.1 硬球探针法计算自由体积

自由体积的形态和大小对材料性能起着重要的作用，通常聚合物的自由体积越大，可以得到更好的扩散系数。新研究出来的正电子湮灭寿命光谱 (Positron annihilation lifetime spectroscopy) 是一种新型的测定自由体积的方法<sup>[75]</sup>，但是这种测试方法有很多不足，测量一个样品需要数日，分子的自由体积空间分布详尽形态没法测量，且这种方法费时费力。而分子动力学模拟方法可以通过自由体积的计算来很方便地解决这个问题<sup>[76]</sup>。

聚合物几何结构可以通过分子动力学模拟方法进行精确的确定与表征。分子模拟方法常采用硬球探针方法来计算体系的自由体积大小及分布情况。计算时将周期结构单元盒子划分为栅格，并假定所有原子为硬球，通过逐个扫描格子，筛选出被占据的格子，原子硬球占据一半以上的格子空间时，则将该格子定义为“被占据的”。之后，在格子中心插入假设硬球的探针，若探针可进入大于一半的格子空间，则定义该未占据的格子为“可接近的”。Mattice 等人认为<sup>[77]</sup>，当两个未占据的格子被安排在相邻的空位时，便形成了连通性，格子的未占据体积除以格子总体积即计算得到该格子的自由体积分数 FFV。半径为  $R_p$  的分子探针通过在范德华表面移动的方式计算出 Connolly 表面<sup>[78]</sup>，如图 4-1 所示，通过 cell 中自由体积除以总体积便得到 FFV。

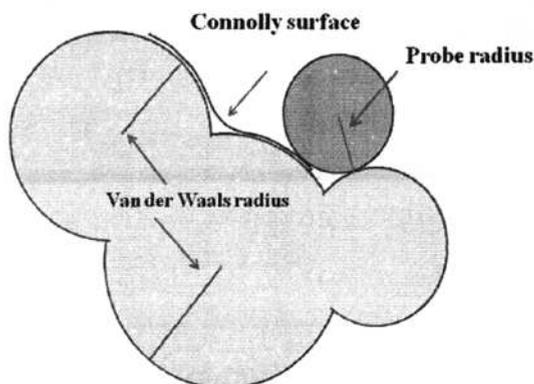


图 4-1 Connolly 表面的定义  
Fig. 4-1 The definition of Connolly surface

## 4.6.2 玻璃化转变温度的测量方法

目前, 膨胀记法、热机械法、折光率法、热分析法和核磁共振法是橡胶玻璃化转变温度测量最主要手段。热分析法主要包括热重分析(TG)、动态热力学分析(DMA)和差示扫描量热法(DSC)。差热分析(DTA)和差示扫描量热分析法(DSC)是测量玻璃化温度的主要方法之一, 以DSC为例, 随着温度的升高, 在聚合物的玻璃化转变温度附近, 聚合物分子链内的链段开始运动, DSC曲线的基线会出现特征的台阶状突变, 最后软件计算出突变处的玻璃化温度。高分子材料的动态性能分析(DMA)通过在受测高分子聚合物上施加正弦交变载荷获取聚合物材料的动态力学响应。在核磁共振法中, 温度升高后, 分子运动加快, 质子环境被平均化(处于高能量的带磁矩质子与处于低能量的带磁矩质子在数量上开始接近;  $N/N^+ = \exp(-E/kT)$ ), 共振谱线变窄。到玻璃化转变温度,  $T_g$  时谱线的宽度有很大的改变。根据这一规律, 借助核磁共振仪器, 通过分析谱线便可获取聚合物的玻璃化转变温度。

## 4.6.3 分子动力学计算玻璃化转变温度

### 4.6.3.1 通过比体积计算玻璃化转变温度

分子动力学计算玻璃化转变温度最简单常用的方法是计算聚合物的比体积随温度的变化<sup>[79-80]</sup>, 比体积在玻璃化转变前后会发生突变, 将比体积对温度做图, 曲线会有偏折, 延长曲线两端的直线段至相交, 其交点就是玻璃化转变温度。课题中就是采用这种方法计算橡胶不同条件下的玻璃化转变温度。

### 4.6.3.2 通过势能变化计算玻璃化转变温度

高聚物在玻璃化转变温度以下链段被冻结, 分子势能随温度的升高均匀增加, 当高聚物到达玻璃化转变温度时, 链段开始解冻并运动, 不断从外界吸收能量, 不断地改变构象, 这时候高聚物的势能也会发生突变, 因此考察高聚物的势能与温度的关系也可以计算出玻璃化转变温度<sup>[81-83]</sup>。

## 4.7 分子模拟软件

Material Studio 是美国 Accelrys 公司开发模拟软件, 广泛应用于材料科学领域。它可以在原子水平上模拟金属/合金、半导体、陶瓷、分子筛、聚合物材料, 进而了解物质结构与性能两者的关系。Materials Studio 是一款可运行在 PC 上的模拟软件, 且支持 Windows 98、2000、NT、Unix 以及 Linux 等多种操作平台。本课题中采用的模拟软件是 Material studio 4.3, 主要用到如下几个模块<sup>[84]</sup>:

(1) MS Visualizer 模块: 为是 Materials Studio 产品系列的核心, 覆盖了构建分子、

晶体及高分子材料结构模型所需的所全部工具，可以处理图表、表格或文本等形式的数据操作、观察及分析结构模型，并提供软件的基本环境和分析工具以支持 Materials Studio 的其他产品。

(2) MS DISCOVER 模块：该模块提供了多种强有力的原子模拟方法，被广泛应用于各种分子和材料，是 Material Studio 的计算引擎。研究领域包含催化、分离，结晶和高分子科学，它可以了解分子相互作用，预测气体、液体及固体的关键性质，解释分子结构和行为的关系。该模块以推导的力场作为基础，采用多种分子力学和动力学方法，准确地计算模拟出能量最低构型、分子体系的结构及动力学轨迹等。

(3) MS COMPASS 模块：该模块是第一个由凝聚态性质以及孤立分子的各种从头算和经验数据等参数化并验证的从头算力场，其支持对凝聚态材料进行原子水平模拟。能够在很大的温度、压力范围内准确地估算孤立体系或凝聚态体系中各种分子的结构、构象、震动以及热物理性质。同时 COMPASS 力场是第一个把以往分别处理的有机分子体系的力场与无机分子体系的力场统一的分子力场。COMPASS 力场能够模拟小分子与高分子，一些金属离子、金属氧化物与金属。在处理有机与无机体系时，采用不同的体系采用不同模型的分类别处理方法，即混合其两种体系，也可以找到一种合理的模型来模拟。

(4) MS Amorphous Cell 模块：允许对复杂的无定型系统建立有代表性的模型，并对主要性质进行预测。通过观察系统结构和性质之间的关系，可以对分子的一些重要性质有更深入的了解，从而设计出更好的新化合物和新配方。可以研究的性质有：内聚能密度(CED)、状态方程行为、链堆砌以及局部链运动等。

(5) MS Forcite 模块：该模块是一种经典的分子力学工具，可以计算和快速优化分子或周期性体，包含被广泛使用的 Universal、Dreiding 等力场以及多种电荷分配算法。

## 4.8 实验部分

### 4.8.1 模拟软件及相关参数设置

Accelrys Materials Studio 4.3: 模块有 MS-Visualizer、MS-Discover、MS-Amorphous Cell & MS-Forcite

力场 Forcefield: COMPASS

非键合作用力 Non-Bond: vdW----Atom Based; Coulomb----Group Based

系综 Ensemble: NPT (time step 1fs; dynamics time 300ps)

## 4.8.2 建模过程

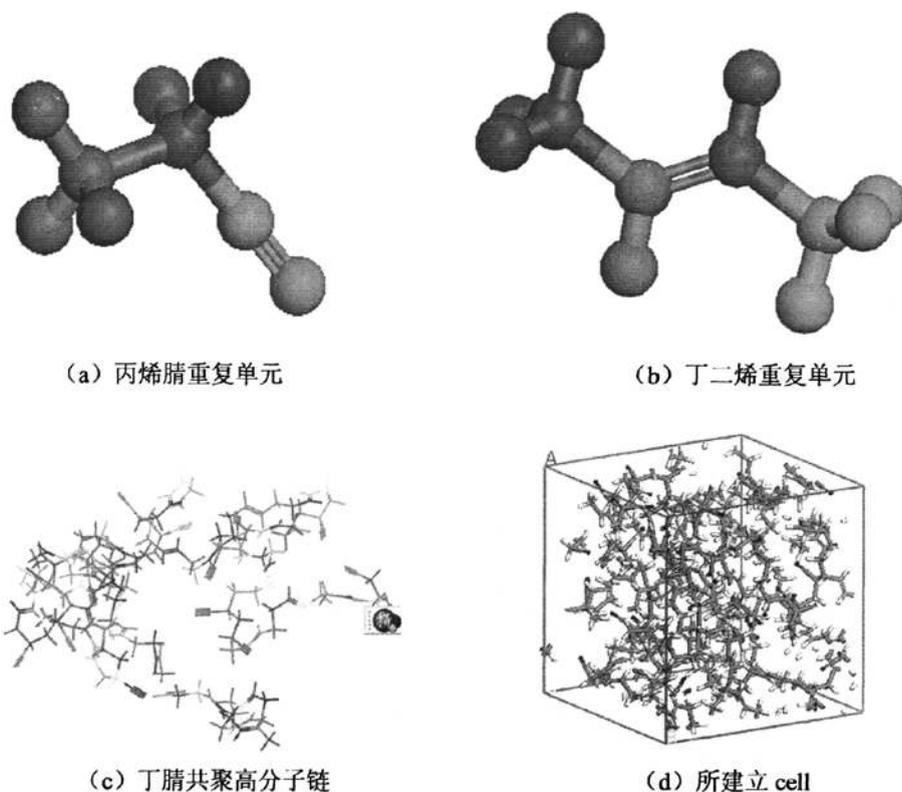


图 4-2 丁腈橡胶分子链构建过程示意图

Fig 4-2 Diagram of the model building process of the nitrile-butadiene rubber

模型的构建过程如下：首先构建重复单元丙烯腈(PAN)和乙二烯(PB)，其结构如图 4-2(a)、(b)所示，分别设置好 Charge group，利用 Discover 模块对重复单元 PAN 和 PB 的电荷平衡和能量进行优化，能量收敛的判断标准是体系所受的方均根力小于  $0.1\text{kal/mol}\cdot\text{\AA}$ ，然后利用 Visualizer 模块中的 Build polymers 命令建立聚合度为 100 的高分子链，其中 PAN 单元的个数为 41 个，用 Discover 模块对高分子链的电荷平衡和能量进行反复优化，直到能量达到收敛为止。最后根据体系的实验密度，利用 Amorphous Cell 模块构建周期性 Cell 单元，为了减少链端作用，每个周期单元（图 4-2 (d)）里只放置一条高分子链，周期边界设定为 1。

## 4.8.3 结果分析

## 4.8.3.1 不同压力下的丁腈橡胶的玻璃化转变温度及相关系数

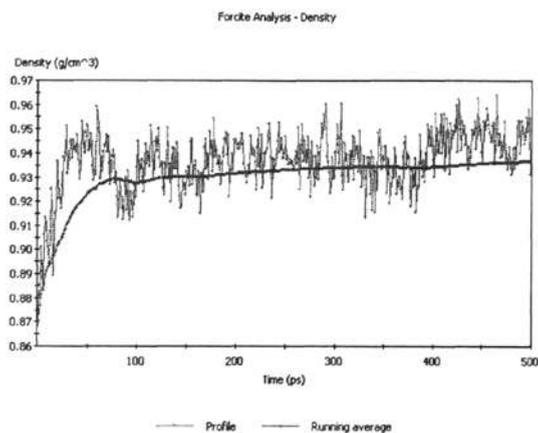
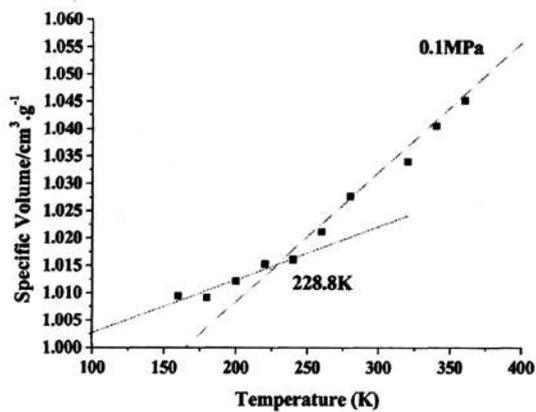
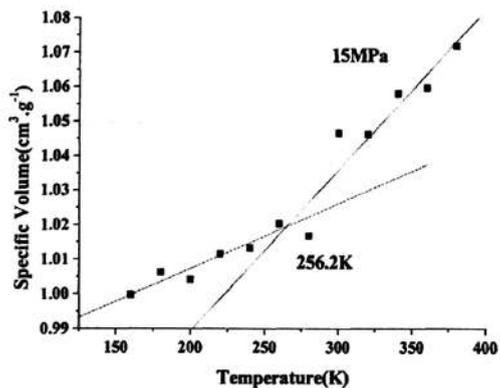


图 4-3 高温松弛过程中密度对温度的关系图

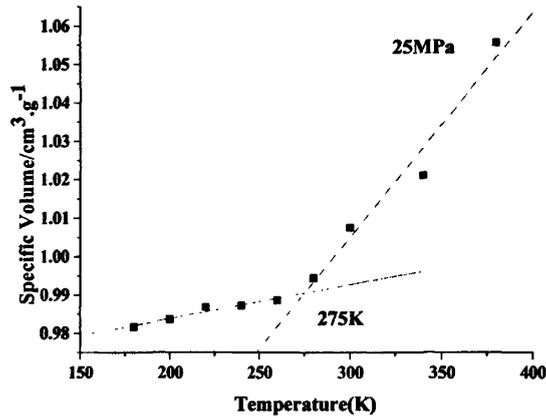
Fig.4-3 The correlation of density-temperature on the progress of the process of Relaxation Behavior at high temperature



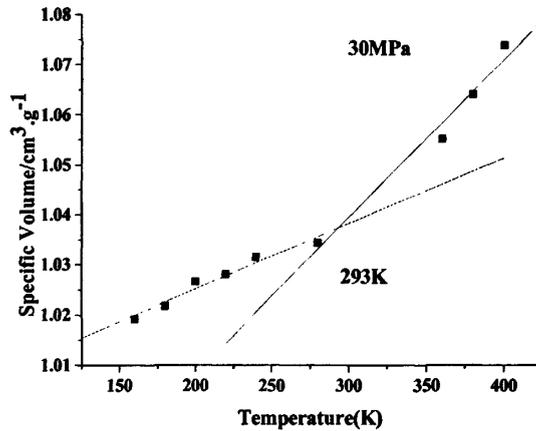
(a) 0.1Mpa



(b) 15MPa



(c) 25MPa



(d) 30MPa

图 4-4 不同压力下丁腈橡胶比体积随温度的变化关系式 ( $R_p=1.0\text{\AA}$ )Fig.4-4 The correlation of specific volume-temperature of NBR at different temperature( $R_p=1.0\text{\AA}$ )

设定好力场和非键作用力的求和方法及截断半径, 采用 Discover 模块的 Minimizer 对周期单元进行反复的电荷平衡和能量优化, 直至能量达到收敛, 能量优化采用 Smart minimizer 方法。接着进行恒定分子数, 恒定压力以及恒定温度 (NPT) 的动力学模拟退火处理, 体系从 150K 开始, 步长为 50K, 逐步升温至 350K, 远高于丁腈橡胶的  $T_g$ 。每个温度下运行 50ps 的动力学时长。然后再以 50K 为一个步长, 将温度逐步降到 200K, 如此循环四次, 体系在经历了高温下的多次松弛后, 空间结构趋于优化。然后在高温 400K 下运行 500ps 的 NPT 动力学模拟,

进行高温松弛。将上述优化后的结构从 380K 逐步降温至 150K，降温的步长为 20K，在每个温度下运行 300ps 的 NPT 动力学计算，后一温度下计算的结构以前一温度下计算的结构最后构型为起点。图 4-3 是高温松弛过程中密度对温度的关系图，由图可以看出在 150ps 时已经达到了很好的优化，所以取每个温度下计算的最后 150ps 的数据做统计分析。图 4-4 是不同压力下丁腈橡胶比体积随温度的关系，求得不同压力 0.1MPa、15MPa、25MPa 和 30MPa 下的玻璃化转变温度分别为 228.8K、256.2K、275.0K 和 293.0K。

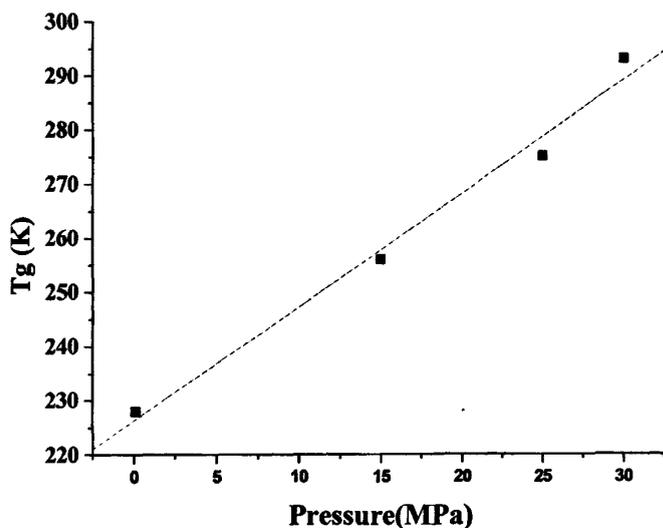


图 4-5 压力对玻璃化转变温度关系图 ( $R_p=1.0\text{\AA}$ )

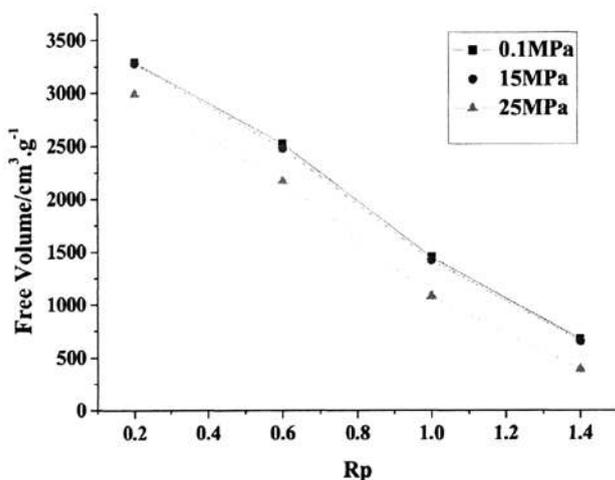
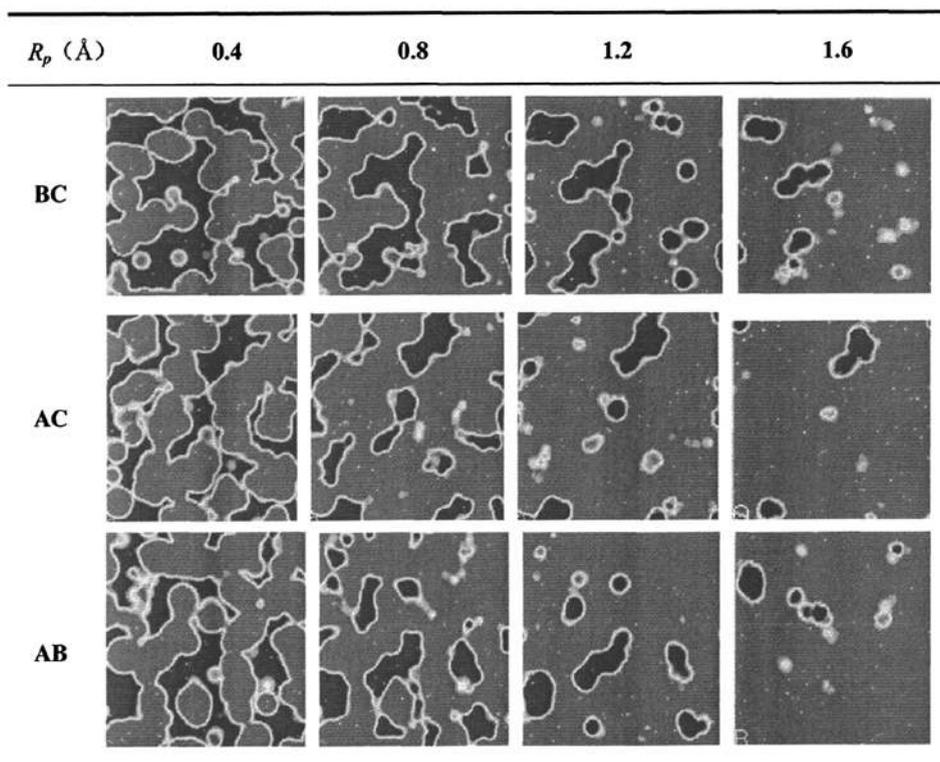
Fig.4-5 The correlation of pressure-glass transition temperature ( $R_p=1.0\text{\AA}$ )

以  $T_g$  对压力作图，对图 4-5 中的数据点进行最小二乘法直线拟合，得直线的斜率  $\frac{\partial T_g}{\partial P}=2.09\text{K/MPa}$ 。研究发现  $T_g$  随压力的变化率  $\frac{\partial T_g}{\partial P}$  在 0.1-0.3K/MPa，目前

丁腈橡胶的  $\frac{\partial T_g}{\partial P}$  实验值无法查得，与其他高聚物的  $\frac{\partial T_g}{\partial P}$  值相比，相差 10 倍左右。

其原因可能有如下几点：(1) 目前还没有一套确实可行的方法对分子模拟建模准确性进行科学判断，文献中大多只能通过能量、密度及渗透系数等数据来判断实验与理论之间存在的差距，且丁腈橡胶基础数据缺乏，对模型准确性检查存在很大难度。(2) 聚合物体系结构和组分很复杂，而分子模拟中模型只针对高分子链，忽略了其它成份，模型构建过于简化。

## 4.8.3.2 不同压力 220K 时不同探针对自由体积的影响

图 4-6 不同压力下探针半径对自由体积的关系图 ( $T=220\text{K}$ )Fig.4-6 The correlation of probe radius-free volume at different pressure ( $T=220\text{K}$ )图 4-7 不同探针半径对自由体积变化的三个方向界面图 ( $P=0.1\text{MPa}$ ;  $T=22\text{K}$ )Fig. 4-7 Interface diagram of different probe radius vs. the free volume ( $P=0.1\text{MPa}$ ;  $T=22\text{K}$ )

采用硬球探针法计算自由体积时, 探针半径  $R_p$  影响很大。图 4-6 做出了不同压力和 220K 下不同  $R_p$  下所测的自由体积。由表中数据可以看出随着  $R_p$  的增加, 自由体积及自由体积分数迅速减小, 且压力越大, 自由体积越小。图 4-7 是不同方向上自由体积的截面分布图, 其中蓝色区域代表自由体积, 从图中可以很直观的看出随着探针半径的增大, 自由体积减小的趋势。

#### 4.8.3.3 温度及压力对自由体积的影响

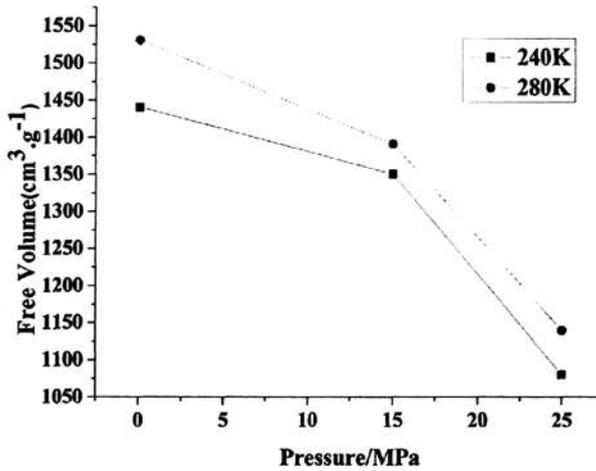
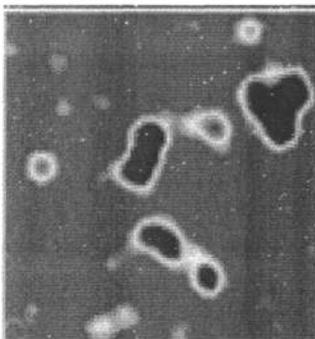
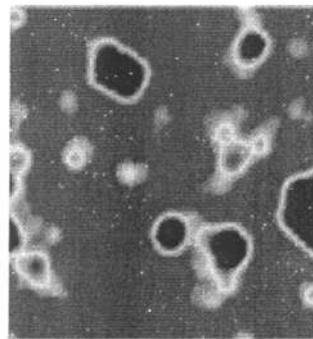


图 4-8 压力对自由体积关系图 ( $R_p=1.0\text{\AA}$ )

Fig.4-8 The correlation of pressure-free volume ( $R_p=1.0\text{\AA}$ )



(a) 200K



(b) 220K

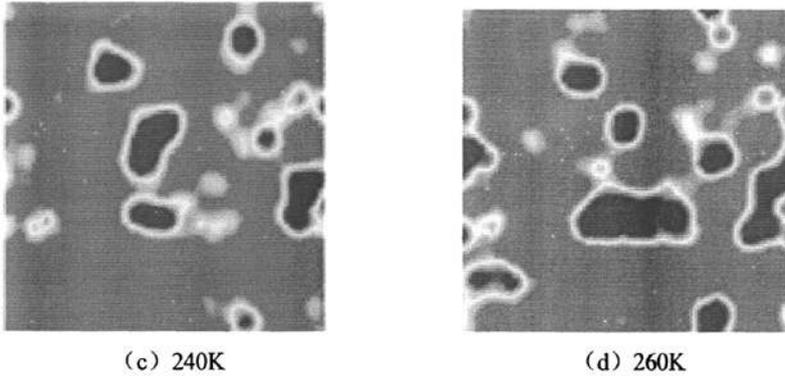


图 4-9 不同温度下的自由体积截面图 ( $P=0.1\text{MPa}$ ;  $R_p=1.0\text{\AA}$ )

Fig.4-9 The sectional view of the free volume at different temperature ( $P=0.1\text{MPa}$ ;  $R_p=1.0\text{\AA}$ )

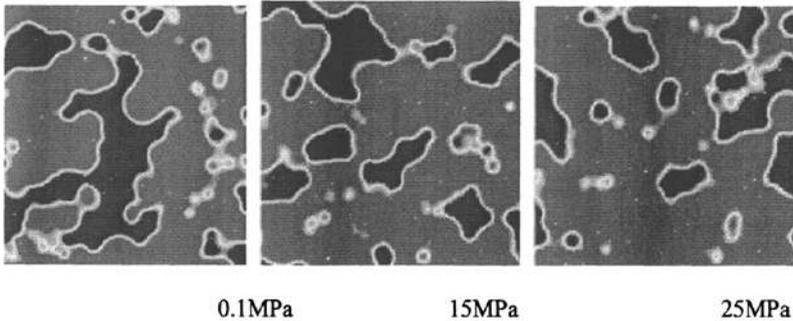


图 4-10 不同压力下的自由体积界面图 ( $T=320\text{K}$ ;  $R_p=1.0\text{\AA}$ )

Fig.4-10 The interface diagram of free volume at different pressure ( $T=320\text{K}$ ;  $R_p=1.0\text{\AA}$ )

图 4-9 是  $0.1\text{MPa}$  不同温度下的自由体积截面图，可以看出随着温度的升高，自由体积增加，这样自由体积理论是一致的。压力升高，聚合物的自由体积减少。图 4-8 是  $R_p=1.1\text{\AA}$  时压力对自由体积关系图。从图中可以看出，随着压力的增大，体系的自由体积减小，从图 4-10 可以直观地观察到随着压力的增大，体系自由体积减小的趋势。

#### 4.9 本章小结

- (1) 采用全原子模型的分子动力学模拟方法可以研究压力对聚合物  $T_g$  的影响，计算结果表明聚合物  $T_g$  随压力的增加呈线性增加， $(\partial T_g / \partial P) = 2.09\text{K/MPa}$ ，该值与实验值存在一定差距，有待于进一步研究。
- (2) 分子动力学计算表明，体系的自由体积与探针的半径  $R_p$ 、温度  $T$  以及压力  $P$  有关自，由体积随  $R_p$  和压力的增大而减小。
- (3) 分子动力学计算发现，自由体积在  $T_g$  以上和以下均发生膨胀，且膨胀速率在  $T_g$  时发生突变，与自由体积理论描述一致。

## 第五章 O<sub>2</sub> 分子在丁苯橡胶中的扩散行为

### 5.1 物性参数的计算

#### 5.1.1 扩散系数的计算

目前采用分子模拟已成为研究扩散过程的重要手段，主要 Green-Kubo 法<sup>[85]</sup>和，爱因斯坦<sup>[86]</sup>方法两种方法，本文选用 *Einstein* 方法模拟计算氧气在丁腈橡胶中的扩散系数。

##### 1) Green-Kubo 法

从微观角度，自扩散系数可以通过粒子的速度自相关函数(velocity auto-correlation function)获得。

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle [v_i(t) \cdot v_i(0)] \rangle dt \dots\dots\dots(5-1)$$

这就是平衡系统用时间相关函数求取扩散系数的 Green-Kubo 关系式<sup>[85]</sup>。其中  $v_i(t)$ 表示原子  $i$  在  $t$  时刻的速度。

##### 2) 爱因斯坦方法

在分子动力学模拟中，通过解牛顿运动方程计算得到聚合物微结构扩散渗透分子的连续位移与时间的函数关系，这种计算过程决定了渗透分子在给定的聚合物微观结构中的“无规行走”轨迹，而扩散系数  $D$  可通过时间平均获得，即通过模拟时粒子的均方位移 (MSD) 随时间 ( $t$ ) 变化的 Einstein 方程求得<sup>[86-88]</sup>：

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N_a} \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle \dots\dots\dots(5-2)$$

其中  $D$  为扩散系数； $N$  代表粒子数； $[r_i(t) - r_i(0)]^2$  为粒子的均方位移(MSD)。由于 MSD 的值已经对扩散原子数  $N$  作了平均，简化成下式：

$$D = a / 6 \dots\dots\dots(5-3)$$

其中  $a$  为 MD 模拟得到的 MSD 对  $t$  所作曲线的斜率<sup>[88]</sup>。

#### 5.1.2 径向分布函数 (radial distribution function, RDF)

距一个参考原子中心为  $r$  处出现其他原子的平均概率即为径向分布函数<sup>[89]</sup>。其为系统区域密度 (local density) 与平均密度 (bulk density) 的比值，物理意义

见径向分布示意图 5-1。

$$g(r) = \frac{dN}{4\rho\pi r^2 dr} \dots\dots\dots(5-4)$$

$dN$  是与参考分子中心距离为  $r \rightarrow r+dr$  之间的原子数目。

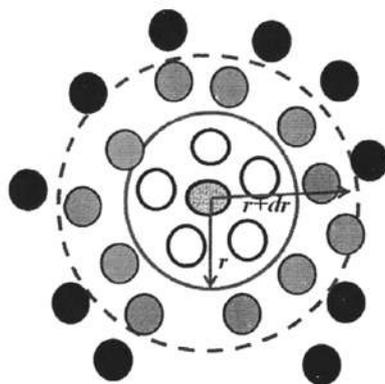


图 5-1 径向分布示意图

Fig.5-1 The sketch of Radial distribution

## 5.2 氧气 O<sub>2</sub> 在 SBR 中的扩散行为

### 5.2.1 构造模型

首先构建丁二烯和苯乙烯单体，其结构式如图5-2所示，然后利用Discover模块对单体进行能量最小化，能量收敛的判断标准是体系所受的方均根力小于 0.1kcal/mol. Å。对体系的电荷平衡和能量最小化反复进行优化，直到电荷和能量都达到收敛为止，在所有优化过程中，采用Smart Minimizer方法。单体经过能量最小化之后，采用Polymerize模块建立具有一定聚合度的高分子链，并且重复上述能量最小化步骤。表5-1是与之对照的参考体系。根据实验的体系的性质如密度，然后采用Theodorou-Suter 方法建立周期性Cell 单元。

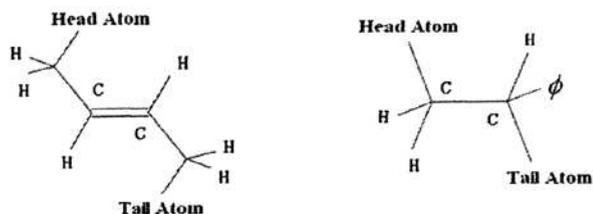


图5-2 丁二烯/苯乙烯无规共聚物重复单元结构式 ( $\phi$ 代表苯基)

Fig.5-2 The structure of the repeating units of butadiene and styrene ( $\phi$  is the phenyl group)

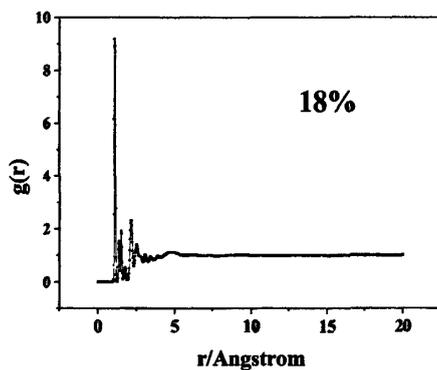
表 5-1 SBR 无规共聚物体系的模型参数

Table 5-1 The parameters of the simulation systems of gas transportation

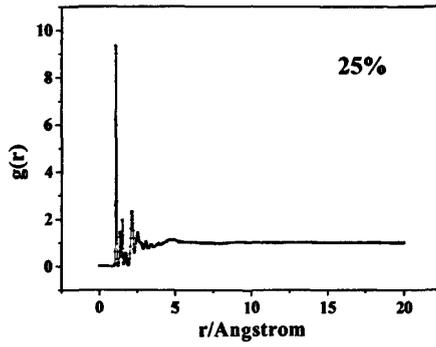
System	$f_{styrene}^a$ (mol%)	DP	N <sub>atom</sub>	Number of polymer in cell	Number of oxygen	$\rho_{sim}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{exp}^b$ (g/cm <sup>3</sup> )	Cell lengths(Å)
18%	18	50	1044	2	4	0.93	0.9300	22.57
25%	25	50	1060	2	4	0.95	0.9503	22.87
31%	31	50	1068	2	4	0.96	0.9603	23.01
39%	39	50	1084	2	4	0.98	0.9803	23.27

### 5.2.2 径向分布函数

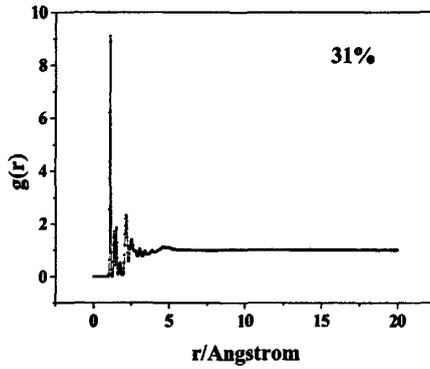
径向分布函数反映了物质内部的原子或者分子的聚集特性，可借助与它了解物质的内部的结构。利用MS自带的RDF计算程序，模拟计算出各个体系的全径向分布函数 $g(r)$ ，所有体系的图谱显示该类聚合物缺乏长程有序性，为无定形结构，即在 $r > 4.5$  Å后，无明显峰出现，结果如图5-3所示。



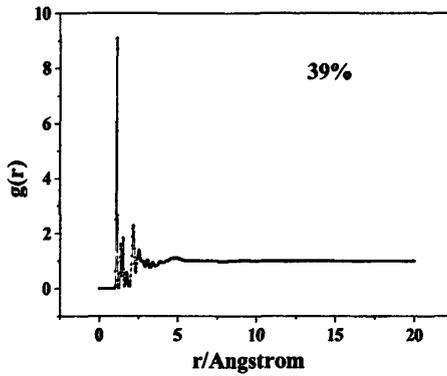
(a) 苯乙烯含量 18%



(b) 苯乙烯含量 25%



(c) 苯乙烯含量 31%



(d) 苯乙烯含量 39%

图5-3 不同苯乙烯含量的SBR共聚体系的径向分布函数

Fig.5-3 Radial distribution function of SBR of with different content of styrene

## 5.2.3 扩散系数的研究

### 5.2.3.1 扩散系数的模拟与比较

氧气分子在苯乙烯含量分别为18%，25%，31%，39%的SBR嵌段共聚物中的MSD随着时间变化的模拟结果分别如图5-4所示，在动力学取样范围内，气体分子的MSD基本上和时间成线性关系，这说明Einstein 方程在本模拟计算中成立，所采用模拟方法是恰当的。

### 5.2.3.2 扩散系数计算

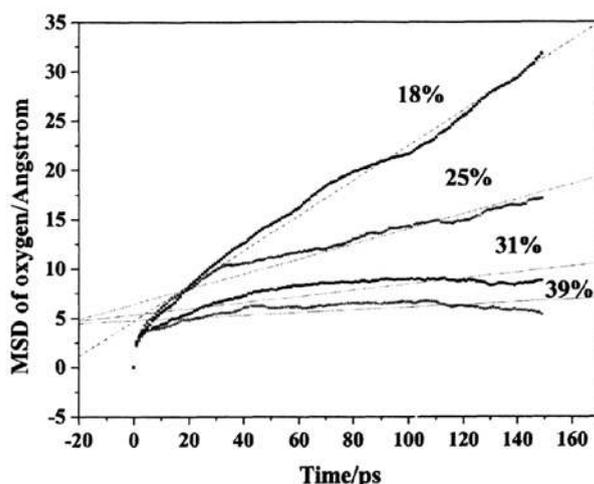


图5-4 氧气分子在不同聚乙烯含量的SBR共聚物中的MSD随时间的关系

Fig.5-4 MSD vs. time for calculating the diffusion of oxygen for different types of SBR

表5-2 氧气在SBR嵌段共聚物中的扩散系数模拟计算值和实验值

Table5-2 Simulated diffusion coefficients (cm<sup>2</sup>/s) of O<sub>2</sub> in different SBR

SYSTEM (wt%)	$D_{exp}^a \times 10^8$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$D_{sim} \times 10^8$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
PS 18%	140	297
PS 25%		127
PS 31%		52
PS 39%		23

<sup>a</sup>Ref.<sup>[89]</sup>. Butadiene/styrene(wt:wt parts%) 77:23

### 5.2.4 自由体积对扩散系数的影响

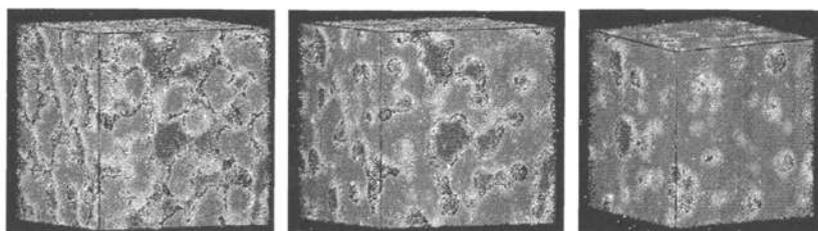
自由体积的大小和形态对渗透剂分子在聚合物中的运输行为起着重要的作用，一般来讲，聚合物的自由体积分数（FFV）越大，可以得到更高的扩散系数和溶解系数。

用硬球探针法计算自由体积时，探针半径 $R_p$ 影响很大。表5-3列出了不同 $R_p$ 下所测得的自由体积分数。由表中数据可以看出：随着 $R_p$ 的增加，自由体积分数迅速减少，这表明随着气体分子半径的增大，气体分子可以达到的体积减少。图5-5为自由体积空间形态。其中蓝色的代表自由体积，很直观的表述了由于探针半径的增大、自由体积减少的趋势。

表5-3不同探针半径测定自由体积分数FFV

Table 5-3 Calculated value of FFV in systems with different probe radius

System	$R_p=0.10\text{\AA}$	$R_p=0.80\text{\AA}$	$R_p=1.40\text{\AA}$
18%	0.382	0.239	0.084
25%	0.379	0.234	0.077
31%	0.372	0.228	0.072
39%	0.368	0.218	0.069



(a)  $R_p=0.10\text{\AA}$

(b)  $R_p=0.80\text{\AA}$

(c)  $R_p=1.40\text{\AA}$

图5-5苯乙烯含量为18%时自由体积空间形态（蓝色为自由体积）

Fig.5-5 Spatial morphology of the free-volume (The blue areas represent free-volume)

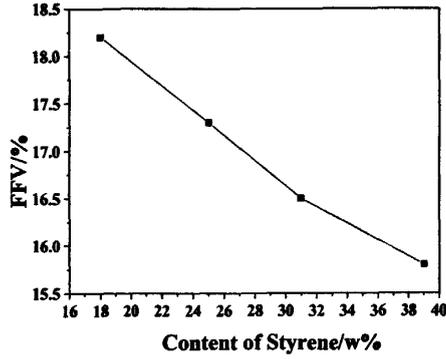


图5-6 改变 $f_{styrene}$ 对自由体积分数的影响  
Fig. 5-6 Effect of  $f_{styrene}$  on FFV

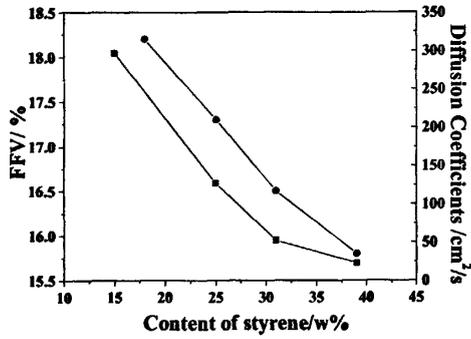


图5-7 对比不同结构聚合物自由体积分数和氧分子扩散系数  
Fig.5-7 The diffusion coefficient of oxygen and FFV in SBR with different content of styrene

从图5-6可以得出：随着主链上的苯乙烯含量增加，自由体积分数随之减少，这表明不同的分子结构对自由体积有比较大的影响，直接影响了分子在聚合物中的扩散行为。图5-7中曲线趋势可以看出随着自由体积分数的减少，氧气的扩散系数也随之减少，与微观分析完全一致。



### 5.3 本章小结

- (1) SBR体系的径向分布图谱显示该聚合物缺乏长程有序性，为无定形结构，在 $r > 4.5 \text{ \AA}$ 后，无明显峰出现。
- (2) 随着共聚物中苯乙烯含量的增加，氧分子在体系中的扩散系数减少。
- (3) 主链上苯乙烯含量的增加不利于分子链有效松弛，分子链柔顺性下降，增加了局部链段的密度，导致扩散系数减少。全原子模型的分子模拟方法可以有效地预测材料的组成与其气体渗透性的关系。

## 第六章 结论

- (1) 结合 Arrhenius 修正公式,重新推导了预测橡胶寿命的老化模型;NR 和 EPDM 老化模型的复相关系数均达到  $R=0.9999$ , 回归线与实验数据拟合良好。
- (2) 推导出压力作用下的修正 WLF 方程,计算出加压后测试温度到室温的频率平移因子,得到了不同压力作用下丁腈橡胶的损耗因子-频率谱图分析。随着压力增加至 50MPa,玻璃化温度  $T_g$  增大,频率峰位移动大约 1.5 个数量级,这对研究密封橡胶在外压作用下动态力学性能的定量变化具有重要的理论意义。这些理论基础对开发出具有较高阻尼性能的结构材料以解决由振动、噪声造成的问题具有一定的指导作用。
- (3) 采用全原子模型的分子动力学模拟方法可以研究压力对聚合物  $T_g$  的影响,计算结果表明聚合物  $T_g$  随压力的增加呈线性增加,  $(\partial T_g / \partial P) = 2.09 \text{K/MPa}$ , 该值与实验值存在一定差距,有待于进一步研究。同时,分子动力学模拟得出体系的自由体积与探针的半径  $R_p$ 、温度  $T$  以及压力  $P$  有关,自由体积随  $R_p$  和压力的增大而减小。
- (4) SBR 体系的径向分布图谱显示该聚合物缺乏长程有序性,为无定形结构,在  $r > 4.5 \text{ \AA}$  后,无明显峰出现。采用全原子模型的分子动力学模拟方法研究了氧气在丁苯橡胶中的气体渗透性,随着共聚物中苯乙烯含量的增加,氧分子在体系中的扩散系数减少。主链上苯乙烯含量的增加不利于分子链有效松弛,分子链柔顺性下降,增加了局部链段的密度,导致扩散系数减少。

## 参考文献

- [1] Al-Malaika S, Oxidative degradation and stabilization of polymers[J]. *International Materials Review*, 2003, 48(3): 165-185
- [2] Czaplicka K, Hlawiczka M. Influence of physical aging on creep of rubber[J], *Mechanics of Composite Materials*, 1997, 33(1): 80-87
- [3] Wang Y M, Liu L, Luo Y F, Jia D M. Aging behavior and the thermal degradation of fluoroelastomer reactive blends with poly- phenol hydroxyl EPDM[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94: 443-449
- [4] Kilaru M K, Heikenfeld J, Lin G, et al. Strong charge trapping and bistable electrowetting on nanocomposite fluoropolymer: BaTiO<sub>3</sub> dielectrics[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(21): 212906/1-212906/3
- [5] Gillen K T, Bernstein R, Wilson M H. Predicting and confirming the lifetime of o-rings[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 87(2): 257-270
- [6] Bloomfield G F. Super rubbers for engineers[J]. *Rubber Developments*, 1973, 26(3): 74-77
- [7] DeLollis N J, Montoya O. Outdoor aging of adhesive sealants[C]. *Aerosp. Adhes. Elastomers, Nat. SAMPE Tech. Conf. Proc.*, 2nd 1970, 677-93
- [8] Sobhy M S, Shafy M A, Hegazi E M. Ageing behavior of some rubber-seal materials[J]. *Journal of Physics*, 2005, 36(2): 229-243
- [9] Mendelsohn M A, Navish F W J, Luck R M, et al. Stability of polymeric materials in the solar collector environment[J]. *ACS Symposium Series, Polym. Sol. Energy Util*, 1983, 220: 39-79
- [10] Ogintz S. Performance of perfluoroelastomer seals in harsh environments[J]. *Elastomerics*, 1987, 119(11): 21-23
- [11] Abu-Isa I A, Trexler H E. Mechanism of degradation of fluorocarbon elastomers in engine oil[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1985, 58(2): 326-349
- [12] Stoegbauer H, Wolf A T. The influence of heat aging on one-part construction silicone sealants. *ASTM Special Technical Publication. Build. Sealants: Mater. Prop. Perform*, 1990, 1069, 193-208
- [13] Subrahmanian V, Ganapathy S. Ranking of rubber vulcanizates used as seals based on effect of accelerated aging[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 78(14): 2500-2510
- [14] Patel M, Skinner A R, Maxwell R S. Sensitivity of condensation cured polysiloxane rubbers to sealed and open to air thermal ageing regimes[J]. *Polymer Testing*, 2005, 24(5): 663-668
- [15] Kearsley E A. A basis for predicting longtime behavior from short-time tests of geothermal sealants[J]. *Journal of Testing and Evaluation*, 1983, 11(4): 299-303
- [16] O'Connor T F, Panek J R. Extended laboratory testing for two structural glazing silicone sealants[M]. *ASTM Special Technical Publication 1992, STP 1200(Science and Technology of Building Seals, Sealants, Glazing, and Waterproofing: 2nd Vol. 1-9*
- [17] Birkefeld A B, Bertermann R, Eckert H, Pfeleiderer B. Liquid- and solid-state high-resolution NMR methods for the investigation of aging processes of silicone breast implants[J]. *Biomaterials*, 2003, 24(1): 35-46

- [18] Harris D J, Assink R A, Celina M. NMR analysis of oxidatively aged HTPB/IPDI polyurethane rubber: degradation products, dynamics, and heterogeneity[J]. *Macromolecules*, 2001, 34(19): 6695-6700
- [19] Hafner S, Barth P. Aging of polymer networks as studied by material property NMR imaging[J]. *Magnetic Resonance Imaging*, 1995, 13(5): 739-744
- [20] Matthies B E, Terril E R. Effect of aging and crosslink distribution on physical properties of rubber compounds[C]. Rubber Division, 168th, Pittsburgh, PA, United States, 2005, 1-3, 68/1-68/7
- [21] Morrell P R, Patel M, Skinner A R. Accelerated thermal ageing studies on nitrile rubber O-rings[J]. *Polymer Testing*, 2003, 22(6): 651-656
- [22] Sobhy M S, Shafy M A, Elham M H. Performance of rubber seal materials under the prolonged exposures to high-energy radiation[J]. *Egyptian Journal of Physics*, 2005, 36(2): 175-185
- [23] Gijsman P. New synergists for hindered amine light stabilizers[J]. *Polymer*, 2002, 43(5): 1573-1579
- [24] Snijders E A, Boersma A, Baarle B, et al. Effect of dicumyl peroxide crosslinking on the UV stability of EPDM elastomers containing 5-ethylene-2-norbornene(ENB)[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 89(3): 484-491
- [25] Subramanian V, Ganapathy S. Aging of Vulcanizates of Formulations for Rubber Seals[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 70: 985-994
- [26] Jitladda T. Structural Characterization of Sulfur Vulcanized Deproteinized Natural Rubber by Solid-State  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectroscopy[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100(3): 1875-1880
- [27] Terrill E R, Lewis W C, Pannikottu A. Application of modulus profiling to understand aging in rubber and plastic components[J]. *Rubber World*, 2004, 231(1): 40-44
- [28] Horst R H, Stephens T S, Coons J E, et al. Compression stress relaxation apparatus for the long-time monitoring of the incremental modulus[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2003, 74(11): 4737-4744
- [29] Brereton M C. Crosslink fluctuations: NMR properties and rubber elasticity[J]. *Progress in Colloid and Polymer Science*, 1992, 90, 90-96
- [30] Paeglis A U. A simple model for prediction heat aging of EPDM rubber[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2004, 77(2): 242-256
- [31] Duarte J, Streit G, Achenbach M. A finite element methodology to predict age-related mechanical properties and performance changes in elastomeric seals[C]. *International Conference Focusing on High Performance Elastomers*, Nov.13-14, 2002, 177-187
- [32] 张庆涛. 振动与噪声的阻尼控制[M]. 北京: 机械工业出版社, 1993, 11-59
- [33] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990, 224-357
- [34] 陈兵勇, 马国富, 阮家声. 宽温域高阻尼橡胶材料研究进展[J]. *世界橡胶工业*, 2004, 31(11): 33-37.
- [35] 杨霜, 孙康, 吴人洁. 混杂纤维复合材料阻尼性能的研究[J]. *纤维复合材料*, 2002, 6(1): 628
- [36] 钱军民, 李旭祥. 聚合物基复合泡沫材料的吸声机理[J]. *噪声与振动控制*, 2000, (2): 41243

- [37] 刘其霞, 丁新波, 张慧萍, 晏雄. 有机杂化阻尼材料动态力学性能的影响因素探讨[J]. 玻璃钢/复合材料, 2007, (2): 54258
- [38] 李开明. 复合高阻尼材料减振效能的研究[J]. 空间电子技术, 2004, 1: 42245
- [39] Wu J iejun, Li Chenggong, Wang Dianbin, Gui Manchang. Damp ing and sound absorp tion p roperties of particle reinforced Al matrix composite foams [J]. Composites Science and Technology, 2003, 63: 5692574
- [40] 陈月辉. 声学功能橡胶[J]. 特种橡胶制品, 2004, 25 (1): 55258
- [41] Echeverria I, Su P C, Simon S L, et al. Physical Aging of Polyether Imide: Creep and DSC Measurement[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 1995, 33(17): 2457-2468
- [42] Fan R L, Zhang Y, Huang C, et al. Effect of Crosslink Structures on Dynamic Mechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizates under Different Aging Conditions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81(3): 710-718
- [43] Struik L C E. On the Rejuvenation of Physically Aged Polymers by Mechanical Deformation[J]. Polymer, 1997, 38(16): 4053-4057
- [44] Tomlins P E. Comparison of Different Function for Modelling the Creep and Physical Aging Effects in Plastics[J]. Polymer, 1996, 37(17): 3907-3913
- [45] Bradshaw R D, Brinson L C. A Continuous Test Data Method to Determine a Reference Curve and Shift Rate for Isothermal Physical Aging[J]. Polymer Engineering Science, 1999, 39(2): 211-235
- [46] 危银涛, 杨挺青, 杜星文. 粘弹性体动态力学特性的一种损伤力学模型. 流变学进展 [M]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1999. 255-260
- [47] Losi G U, Knauss W G. Free Volume Theory and Nonlinear Thermo-Viscoelasticity[J]. Polymer Engineering and Science, 1992, 32(8): 542-557
- [48] O'Connell P A, McKenna G B. Large Deformation Response of Polycarbonate: Time-Temperature, Time-Aging Time, and Time-Strain Superposition[J]. Polymer Engineering and Science, 1997, 37(9): 1485-1495
- [49] Williams M L, Landel R F, Ferry J D. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-Forming Liquids[J]. Journal of the American Chemical Society, 1955, 77(14): 3701
- [50] Fox T G, Flory P G. Viscosity-Molecular Weight and Viscosity-Temperature Relationships for Polystyrene and Polyisobutylene[J]. Journal of the American Chemical Society, 1948, 70(7): 2384-2395
- [51] Fox T G, Flory P G. Intrinsic Viscosity-Molecular Weight Relationships for Polyisobutylene[J]. Journal of Physical Chemistry, 1949, 53(2): 197-212
- [52] Amirkhizi A V, Isaacs J, McGee J, et al. An Experimentally-Based Viscoelastic Constitutive Model for Polyurea, Including Pressure and Temperature Effects[J]. Philosophical Magazine, 2006, 86(36): 5847-5866
- [53] Cheng Z Y, Gross S, Su J, et al. Pressure-Temperature Study of Dielectric Relaxation of a Polyurethane Elastomer[J]. Journal of Polymer Science, 1999, 37(10): 983 -990
- [54] Kasapis S, Sablani S S. The Effect of Pressure on the Structural Properties of Biopolymer/ Co-Solute. Part II: The example of gelling polysaccharides[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 72(3): 537-544
- [55] 姜来根. 21世纪海军航船[M]. 北京: 国防工业出版社, 1998. 2-5

- [56] Alentiev A, Finkelshtein E, Petroub J N, et al. Transport properties of silmethylene homopolymers and random copolymers: experimental measurements and molecular simulation[J]. *Polymer*, 2004, 45: 6933-6944
- [57] 汪正烈, 物理化学(第四版)[M]. 高等教育出版社, 2001
- [58] Adoor S G, Prathab aB, Manjeshwar L S, et al. Mixed matrix membranes of sodium alginate and poly(vinyl alcohol) for pervaporation dehydration of isopropanol at different temperatures[J]. *Polymer*, 200748: 5417-5430
- [59] ABOU-HUSSEIN R, WU S, ZHANG L, MARK J E. Effects of some structural features of poly (dimethylsiloxane) on its unusually high gas permeabilities [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2008, 18: 100-103
- [60] 清水刚夫, 齐藤省吾, 仲川勤著, 李福绵, 陈双基译. 新功能膜[M]. 北京: 北京大学出版社, 1900: 5-17
- [61] MOLINA-MATEO J, MESEGUER-DUEN J M, GOMEZ-RIBELLES J L. The relationship between diffusion and dynamically accessible volume in polymer chain dynamics simulated with the bond fluctuation mode[J]. *Polymer*, 2006, 47: 4861-4865
- [62] GB/T 20028-2005/ISO11346. 硫化橡胶或热塑性橡胶应用阿蕾尼乌斯图推算寿命和最高使用温度. 1997
- [63] 盛骤, 谢式千, 潘承毅. 概率论与数理统计[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001
- [64] Doolittle A K. Studies in Newton flow: II. The dependence of the viscosity of liquids on free-space[J]. *Journal of Applied Physics*, 1951, 23(2): 236
- [65] Fox T G, Flory P G. Intrinsic Viscosity-Molecular Weight Relationships for Polyisobutylene [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1949, 53(2): 197-212
- [66] Eisenberg A. The multidimension glass transition[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1963, 67, 1333-1336
- [67] 陈正隆, 徐为人, 汤立达. 分子模拟的理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007, 6-88
- [68] Verlet L. Computer 'experiments' on classical fluids I : Thermodynamical properties of Lennard- Jones molecules [J]. *Physical Review*, 1967( 159): 98-103
- [69] Honeycutt R W. The potential calculation and some application [J]. *Methods in Computational Pysics*, 1970 ( 9) : 136- 211
- [70] Gear C W. Numerical Initial Value Problems in Ordinary Ddifferential Equation. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1971. 1-54
- [71] Swope W C, Anderson H C, Berens P H, Wilson K R. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: application to small water clusters[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1982, 76: 637-649
- [72] 文玉华, 朱如曾, 周富信, 王崇愚. 分子动力学模拟的主要技术[J]. *力学进展*, 2003, 33(1): 65-71
- [73] 王乾, 孙云. 分子动力学模拟浅论[J]. *陕西煤炭*, 2009(03): 46-47
- [74] 吉青, 杨小震. 分子力场发展的新趋势[J]. *化学通报*, 2005, 2: 111-115
- [75] Mccullagh C M, Jamieson Yu Z A M, Blackwell J , et al. Positron Annihilation Lifetime Measurements of Free Volume in Wholly Aromatic Copolyesters and Blends[J]. *Macromolecules*. 1995, 28(18): 6100-6107
- [76] Lee S, Mattice W L. A "phantom bubble" model for the distribution of free volume in

- polymers[J]. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 1999, 9(1): 57-61
- [77] Madkour T M. Development of the molecular design rules of ultra-permeable poly [1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membranes[J]. *Polymer*, 2000, 41:7489-7497
- [78] PAN F S, PENG F B, JIANG Z Y. Diffusion behavior of benzene/cyclohexane molecules in poly(vinyl alcohol)-graphite hybrid membranes by molecular dynamics simulation[J]. *Chem Eng Sci*, 2007, 62 :703 -710
- [79] Zhang J, Liang Y, Yan J Z, Lou J Z. Study of the molecular weight dependence of glass transition temperature for amorphous poly(L-lactide) by molecular dynamics simulation[J]. *Polymer*, 2007, 48: 4900-4905
- [80] Wagner K G, Martin M, Kornherr A, Gerhard Zifferer. Glass transition temperature of cationic polymethacrylate dependent on the plasticizer content-simulation vs. experiment[J]. *Chemical Physics letters*, 2005, 406: 90-94
- [81] Momany F A, Willett J L. Molecular dynamics calculations on amylase fragments. I . Glass transition temperature of maltodecaose at 1, 5, 10, and 15.8% hydration[J]. *Biopolymers*, 2002, 63(2): 99-110
- [82] Fried J R, Ren P. Molecular simulation of glass transition of polyphosphazenes[J]. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 1999, 9(2): 111-116
- [83] Yu K Q, Li Z S, Sun J Z. Polymer structures and glass transition: a molecular dynamics simulation study[J]. *Macromolecular Theory and Simulations*, 2001, 10: 624-633
- [84] Accelrys Inc. Material studio 4.0.0, POLYMERIZER, DISCOVER, AMORPHOUS-CELL, BUILDER and Forcite Modules version 2001.11. San Diego, CA, USA; 2001
- [85] 杨小震, 分子模拟与高分子材料[M]. 科学出版社, 2002
- [86] Mattozzi A, Hedenqvist M S, Gedde U W. Diffusivity of n-hexane in poly(ethylene-stat-octene)s assessed by molecular dynamics simulation[J]. *Polymer*, 2007, 48: 5174-5180
- [87] Charati S G, Stern SA. Diffusion of Gases in Silicone Polymers: Molecular Dynamics Simulations[J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 5529-5535
- [88] Faure F, Rousseau B, Lachet V, et al. Molecular simulation of the solubility and diffusion of carbon dioxide and hydrogen sulfide in polyethylene melts[J]. *Fluid Phase Equilibria.*, 2007, 61: 168-175
- [89] Kucukpinar E, Dorukera P. Molecular simulations of small gas diffusion and solubility in copolymers of styrene. *Polymer*, 2003, 44: 3607-3620

## 附录 二元线性回归法

橡胶老化寿命预测过程中, 根据二元线性回归法, 用最大似然估计法来计算模型参数。当参数  $a_m = \hat{a}_m$ ,  $b_{m1} = \hat{b}_{m1}$ ,  $b_{m2} = \hat{b}_{m2}$  时, 使得回归模型残差平方和

$Q = \sum_{i=1}^n [\log t_i - (a_m - b_{m1} \log T_{i1} + b_{m2}/T_{i2})]^2$  达到最小, 分别求出  $Q$  关于  $a_m$ ,  $b_{m1}$ ,  $b_{m2}$  的偏导数, 并令它们等于零, 可将方程组化为矩阵的形式, 即正规方程组

$X'XB = X'Y$ , 其中

$$X = \begin{pmatrix} 1 & -\log T_1 & 1/T_1 \\ 1 & -\log T_2 & 1/T_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & -\log T_n & 1/T_n \end{pmatrix}; \quad Y = \begin{pmatrix} \log t_1 \\ \log t_2 \\ \vdots \\ \log t_n \end{pmatrix}; \quad B = \begin{pmatrix} \hat{a}_m \\ \hat{b}_{m1} \\ \hat{b}_{m2} \end{pmatrix}.$$

Matlab 求解程序如下

```
X=[1 -log10(323.15) 1/323.15;1 -log10(333.15) 1/333.15;1 -log10(343.15) 1/343.15];
```

```
Y=[3.0721;2.4708;1.9772];
```

```
B=(X'*X)^-1*(X'*Y);
```

```
B =
```

```
1.0e+004 *
```

```
-0.0581
```

```
-0.0191
```

```
3.3721
```

```
X=[1 -log10(343.15) 1/343.15;1 -log10(353.15) 1/353.15;1 -log10(363.15) 1/363.15];
```

```
Y=[3.6966;3.2852;2.9513];
```

```
B=(X'*X)^-1*(X'*Y);
```

```
B =
```

```
1.0e+004 *
```

```
-0.0493
```

```
-0.0162
```

```
2.9466
```

## 致谢

三年研究生生活即将结束，在这三年中关心和帮助我的人很多，要感谢的人也很多。

首先感谢我的导师吴丝竹教授。本论文是在吴丝竹教授的悉心指导下完成的，从选题、方案设计、数据分析到论文的写作，都倾注了吴老师的心血。吴老师具有渊博的知识，严谨的治学态度。在三年的学习生活中，我从导师身上不仅学到了专业知识，而且学到了对待工作认真负责的态度，这些宝贵的东西必将使我在今后的工作中受益匪浅。在论文完成之际，特向尊敬的吴老师致以衷心的感谢。

同时非常感谢张立书、易军、张峰师兄，侯潇潇、王小黎同学，以及丁磊、张国荣、宋镇宇师弟给予的帮助，非常高兴能和他们一起度过这难忘的三年岁月。在这三年中，还有很多老师、同学和朋友关心和帮助我，在此不一一列出，非常感谢他们对我的关心和帮助。

最后特别要感谢我的父母和亲人，在我求学期间给予我的理解和关怀，使我顺利的完成了学业。

## 研究成果及发表的学术论文

### 发表及已接受的论文

1. Hailu LIU, Xuejia DING, Jun YI, Liquan ZHANG, Sizhu WU. Study on the gas permeabilities in styrene-butadiene rubber by molecular dynamics simulation. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, in press
2. 刘海露, 赵秀英, 宋镇宇, 吴丝竹, 张立群. 以修正 WLF 方程研究压力作用下 NBR 阻尼性能研究. (EI). *高压物理学报*, 待发表
3. 刘海露, 宋镇宇, 吴丝竹. 以分子动力学模拟方法研究 PDMS 分子链结构特性对气体扩散行为的影响. *计算流体力学与分子模拟学术研讨会摘要集*, 北京, 2009.5.22-23
4. 刘海露, 赵秀英, 丁磊, 吴丝竹. 通过 WLF 方程研究压力对分子链运动及  $T_g$  的影响. *2009 年高分子学术报告会论文摘要集*, 天津, 2009.8.18-22
5. 易军, 刘海露, 吴丝竹, 张立群. 基于 Arrhenius 修正公式的橡胶老化寿命预测. *第八届全国橡胶工业新材料技术论坛暨 2008 年橡胶助剂专业委员会会员大会*, 北京, 2008.10.30-11.01
6. 吴丝竹, 易军, 刘海露, 张立群. 基于加速老化实验的 EPDM 橡胶贮存寿命预测. *2008 橡胶(密封)新技术交流暨信息发布会论文集*, 江苏无锡, 2008.10.26-30

## 作者和导师简介

作者简介：刘海露（1985-），女，汉族，硕士研究生，主要从事压力条件下丁腈橡胶分子运动能力及分子动力学的研究，E-mail: liuhailu1015@126.com，Tel: 010-64444923

导师简介：吴丝竹（1964-），女，汉族，博士，教授，博士生导师，E-mail: wusz@mail.buct.edu.cn，Tel: 010-64444923