

http://pmse.scu.edu.cn

丙烯腈含量对丁腈橡胶玻璃化转变过程中结构与动力学特性影响的分子模拟

程伟¹, 孙伟², 王雯霏¹, 王兵¹, 赵秀英², 高洋洋²

(1.中国船舶重工集团公司第七二五研究所,河南 洛阳 471023; 2.北京化工大学北京市先进弹性体工程技术研究中心,北京 100029)

摘要:文中采用全原子分子动力学模拟方法系统地研究了丙烯腈含量对丁腈橡胶玻璃化转变过程中静态结构与动力学特性的影响。静态结构包括聚合物密度和能量,结果显示,聚合物密度、非键能和扭转能在玻璃化转变过程中起重要作用。动力学特性包括主链上原子平动能力、键旋转动力学和动力学异质性。随着丙烯腈含量的增加,主链运动能力逐渐下降。同时,非键能法和扭转能法获得的玻璃化转变温度(T_g)比密度法获得的 T_g 要高。另外,动力学异质性法获得的 T_g 比键旋转动力学法或原子平动能力法获得的 T_g 要高。随后,根据主链原子均方涨落来区分不动原子和可动原子。并分析了不同温度下体系中最大不动区域尺寸和不动区域数目,进而理解不动区域的逾渗行为。最后通过原子均方涨落直观图进一步观察不动区域的逾渗转变过程。这些结果有助于理解丙烯腈含量对丁腈橡胶玻璃化转变过程中静态结构与动力学特性的影响。

关键词:丁腈橡胶;丙烯腈含量;温度;动静态特性;分子动力学模拟

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)11-000

聚合物玻璃化转变在分子领域是一个非常重要的课题。目前无论是从热力学还是动力学的角度对聚合物玻璃化转变的本质都没有很好的认识。在高温时体系内动力学是各向同性的,这个可以用阿伦尼乌斯关系合理解释^[1,2]。当温度降至玻璃化转变温度(T_g)时,聚合物动力学特性显著下降且呈现不均匀性^[3]。特别地,聚合物某些区域的动力学速率比其他区域快几个数量级^[4]。自由体积理论首次被提出来解释恒压下的玻璃化转变过程。然而,玻璃化转变在恒定体积下同样可以发生。同时,自由体积理论不能很好地解释 T_g 附近的动力学异质性。另一个理论是亚当-吉布斯理论,在这个理论中,单个粒子可以被冻结,只有通过多个粒子的协同重排才能实现松弛(即“协同重排区域”)^[5]。随着温度的降低,协同重排区域的平均尺寸会逐渐增大,同时延长了弛豫时间。然而,该理论并没有提供协同重排区域的尺寸及微观或分子方面相关的信息。目前,实验方法很难提供玻璃化转变过程的微观图像。

分子动力学模拟在分析静态结构和动力学特性

方面具有强大的优势,可以用来研究聚合物的玻璃化转变过程。聚合物玻璃化转变温度可以通过静态结构(比如比体积,热膨胀系数等)和动力学特性(平动位移、构型转变速率等)与温度关系图获得^[6,7]。同时影响聚合物 T_g 的因素也很多^[3,8,9]。例如,环脂肪族聚酰胺分子链刚性大于尼龙,导致前者具有更高的 T_g 。同样地,带有刚性侧基聚合物的 T_g 高于带有柔性侧基聚合物的 T_g ^[10]。同时,单体体积和局部堆积也会影响到聚合物的动力学行为,进而影响聚合物的 T_g ^[11]。四氢呋喃的加入提高了聚甲基丙烯酸甲酯的自由体积,进而减小了其 T_g ^[12]。另外,受限制的聚合物的 T_g 会偏离本体聚合物的 T_g ,其偏离程度与聚合物和边界相互作用和限制程度有关^[13]。然而,自由的聚丙烯由于其表面附近有更大的自由体积,其 T_g 比本体聚丙烯的 T_g 要低^[10]。值得注意的是玻璃化转变过程中聚合物动力学行为呈现出强烈的不均匀性。在玻璃转变过程中聚合物内部存在可动区域和不可动区域^[14]。因此,很有必要表征聚合物粒子限制程度和不动区域的逾渗行为^[15]。

丁腈橡胶是丁二烯和丙烯腈单体无规共聚的橡

胶材料。由于含有极性的丙烯腈单元,丁腈橡胶具有优异的阻尼特性。因此,研究丙烯腈含量对丁腈橡胶玻璃化转变过程中静态结构与动力学特性的影响具有十分重要的意义。本文采用全原子分子动力学模拟方法系统地研究了丙烯腈含量对丁腈橡胶玻璃化转变过程中不同静态结构、不同尺度动力学特性及玻璃化转变温度的影响^[16-18]。同时根据主链原子均方涨落来区分不动原子和可动原子,进一步观察到不动区域的逾渗转变过程。研究结果清晰展示了丙烯腈含量对丁腈橡胶玻璃化转变过程中静态结构与动力学特性的影响。

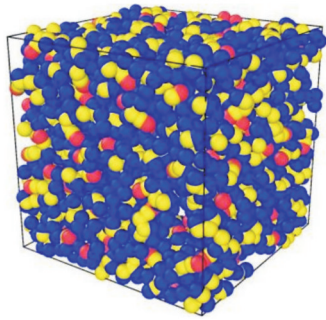


Fig.1 Model diagram of a typical nitrile rubber system where the blue beads denote hydrogen atom, the yellow beads denote carbon atom and the red beads denote nitrogen atom (acrylonitrile content:50%)

1 模拟细节

本工作采用全原子模型来模拟丁腈橡胶。这里为了节省模拟时间,采用了相对较短的丁腈橡胶分子链,重复单元为50,每个体系包含15条分子链。这里当分子链重复单元超过50时,丁腈橡胶密度基本保持稳定。采用COMPASSI力场描述分子内和分子间的相互作用^[19],这个力场可以很好地模拟丁腈橡胶的静态结构和动力学特性。计算非键相互作用时截断半径选为1.0 nm。首先将丁腈橡胶无规放在一个大的模拟盒子中。然后采用Smart method对体系进行能量优化。随后采用等温等压系综对模拟体系进行压缩10 ns。体系的温度和压力分别由Nose-Hoover温控热浴和压力热浴进行控制。接下来在高温 $T=600$ K和常压 $P=1$ atm条件下模拟20 ns,使得体系进行热力学弛豫和平衡。然后将模拟温度和压力改变到目标值。在等温等体积系综下,每个模拟系统继续平衡10 ns。温度从500 K变化到100 K。在整个模拟过程中采用了周期边界条件。速度Verlet算法来对运动方程进行积分,其中时间步长为1.0 fs。最后这些平衡结构继续运行并导出数据进行静态结构和动力学特性分析。Fig.1

所示为室温 $T=300$ K和压力 $P=1$ atm的模拟直观图,其可以更好地理解仿真体系。所有模拟过程均在开源软件LAMMPS上运行。所有模拟工作均在广州超算完成^[20]。

2 结果与讨论

2.1 静态结构

2.1.1 聚合物密度:根据自由体积理论,可以采用密度或比体积来探测玻璃化转变温度。当模拟温度从高温降到低温时,它们将发生显著变化。通过测定高温区和低温区2条线的转折点,可以得到玻璃化转变温度(T_g)。 α 代表丙烯腈含量,其值为丙烯腈重复单元数与分子链重复单元总数的比值。Fig.2给出了不同丙烯腈含量(α)时聚合物密度与温度的关系图。可以观察到,随着丙烯腈含量的提高,密度逐渐上升,这意味着自由体积被挤压,这将抑制节段运动(如平移和旋转)。因此,随着 α 从0%上升到100%时, T_g 从206 K,212 K,213 K,219 K到224 K不断增加。

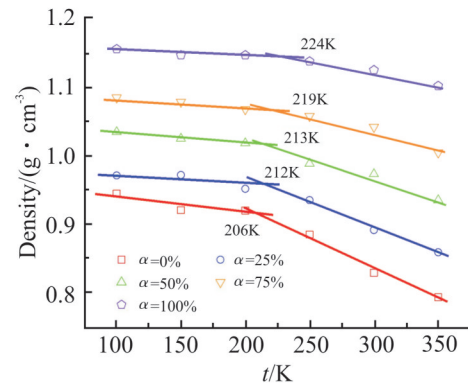


Fig.2 Density of nitrile rubber as a function of temperature for different acrylonitrile content (α)

2.1.2 能量:能量也是预测 T_g 的一个重要参数。这里主要考虑系统的非键能、键能、角度能和扭转能^[6]。特别注意地是非键能是由范德华能和库仑能构成。这些能量组分随温度的变化显示键能和角度能与温度呈线性关系,表明它们处于平衡状态。而非键能和扭转能发生了转变(图未显示),这意味着在丁腈橡胶玻璃化转变过程中,非键能和扭转能都起着重要作用。因此,Fig.3中显示了不同丙烯腈含量下,非键能和扭转能随着温度变化的关系。随着 α 的增加,非键能和扭转能逐渐增加。这是由于在高丙烯腈含量时原子间相互作用更强。随着 α 从0%增加到100%,从非键能获得的 T_g 从211 K逐渐升高到227 K。而从扭转能获得的 T_g 从220 K增加到245 K。

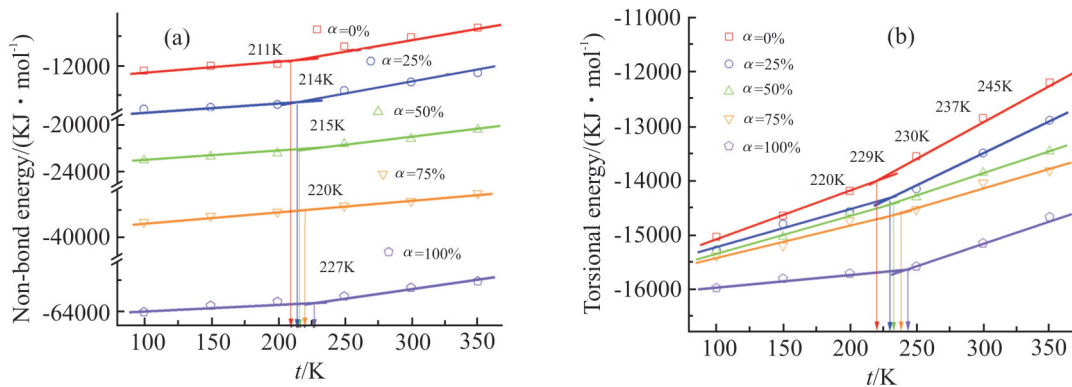


Fig.3 (a) Non-bond energy and (b) the torsional energy of nitrile rubber as a function of temperature for different acrylonitrile content (α)

2.2 动力学特性

2.2.1 平动能力: 在模拟过程中, 聚合物链在高温时有足够的自由度进行移动, 而在低温时则会被冻结。因此, 动力学性质可以用来预测材料的玻璃化转变温度(T_g)。首先计算了丁腈橡胶主链原子的均方位移(MSD), 其值对温度比较敏感。 MSD 是将所有原子在空间坐标系中的位移平方平均得到的, $MSD(t) = \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle$, 式中: $r_i(t)$ 和 $r_i(0)$ 分别为 i 原子在 t 时刻和初始时刻的坐标; 角括号表示整体平均值。Fig.4(a) 显示了常压下不同温度的原子 MSD 。可以发现, 随着温度的降低, 主链原子的均方位移逐渐降低。值得注意的是, 在最开始的时候出现了一个斜率接近 2 的 Ballistic 区域。随着模拟时间的延长, 斜率位于 0.5 (Rouse 模型) 到 1.0 (Einstein 扩散) 之间。这表明正常的 Einstein 扩散仍然没有达到, 特别是在低温。因此, 在不同 α 下, 将 10 ns 处 MSD 的倒数与温度的倒数作图, 如图 4(b) 所示, 图中的转折点为 T_g 。结果显示, 随着温度的降低, 聚合物原子的运动速率降低。同时, 高丙烯腈含量也降低了聚合物原子的运动速率。

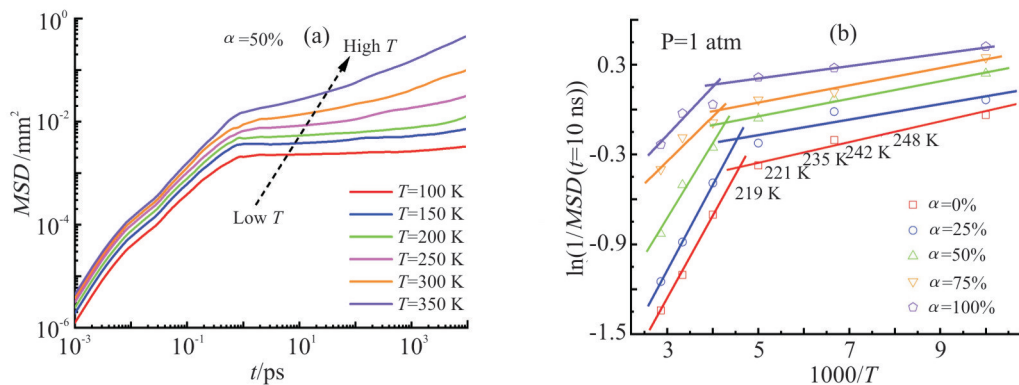


Fig.4 (a) Mean-square displacement MSD with the time for different temperatures (T); (b) the logarithm of $1/MSD(t=10 \text{ ns})$ with $1000/T$ for different acrylonitrile contents (α)

随着 α 从 0% 增加到 100%, 获得的 T_g 从 219 K, 221 K, 235 K, 242 K 上升到 248 K。这一结果与静态性质的结果略有不同, 说明计算方法是影响 T_g 的一个重要因素。

2.2.2 键旋转动力学: 为了进一步探讨分子链丙烯腈含量(α)对主链动力学的影响, 采用化学键旋转动力学来进一步地表征。这里计算键矢量的自相关函数($P_i(t)$)并进行时间平均, $P_i(t) = \langle \cos(\theta(t)) \rangle$, 式中: $\theta(t)$ 代表键矢量在 0 和 t 时刻的夹角。Fig.5(a) 是常压下, 不同温度时 $P_i(t)$ 随模拟时间的变化图。可以观察到 $P_i(t)$ 随着模拟时间而逐渐减小, 这反映了主链键逐渐“忘记”了原先的位置。同时, 随着温度的降低, 键的旋转速率逐渐降低, 尤其在低温时。为了量化不同温度和 α 下化学键的松弛时间, 通过对 $P_i(t)$ 进行积分作为化学键的松弛时间, $\tau_{\text{bond}} = \int_0^{10 \text{ ns}} P_i(t) dt$ 。不同丙烯腈含量下, 化学键松弛时间的对数 $\ln(\tau)$ 与 $1000/T$ 的依赖关系如图 5(b) 所示。随着温度的降低或 α 的增加, 由原子速度的降低和自由体积的减小所引起的拓扑约束, 导致主链键的旋转运动受到抑制, 从而降低了聚合物的旋转动力

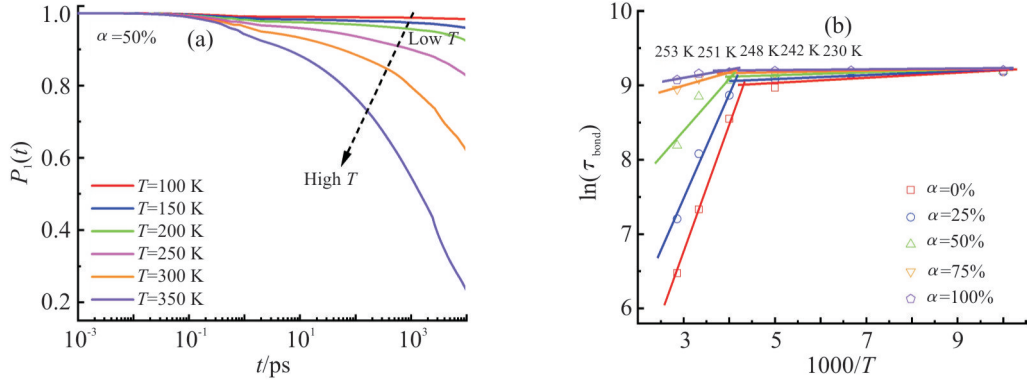


Fig.5 (a) Time autocorrelation function of bond vector $P_v(t)$ with time for different temperatures (T); (b) $\ln(\tau_{\text{bond}})$ with $1000/T$ for different acrylonitrile contents (α)

学。随着 α 从0%, 25%, 50%, 75%增加到100%, 获得的 T_g 从230 K, 242 K, 248 K, 251 K增大到253 K。

2.2.3 动力学异质性: 最后将分析不同丙烯腈含量和温度下丁腈橡胶分子链的动力学异质性。为了研究动力学异质性, 首先根据主链原子的均方涨落(Δr)来区分原子是“可动”还是“不可动”。这里, 均方涨落(Δr)是一个表征一定时间内原子运动能力的参数, 其值可以通过分析一定时间内原子的运动轨迹获得, $\Delta r = \sqrt{\frac{1}{N} \sum (r_i - r_{\text{mean}})^2}$, 式中: N 是一定时间内的构型数; r_i 是每个构型中第 i 个原子的坐标位置; r_{mean} 是所有轨迹的平均坐标位置。值得注意的是, Δr 依赖于记录原子轨迹的时间周期。这里时间周期选择为10 ns。Fig.6为不同丙烯腈含量下, Δr 随温度的变化图。结果表明, 曲线在某一温度出现了一个转折点作为玻璃化转变温度(T_g)。随着 α 的上升, T_g 从233 K, 250 K, 252 K, 253 K增加到256 K, 表明 Δr 也可以预测玻璃化转变温度。

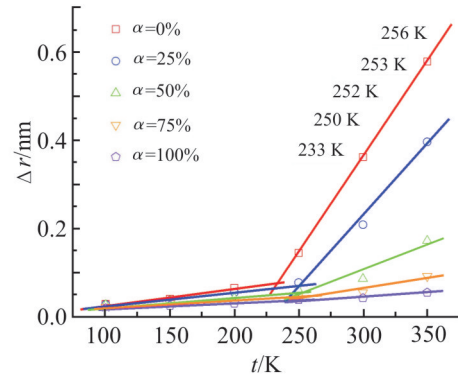


Fig.6 Mean-square fluctuation of a given atom (Δr) as a function of temperature for different acrylonitrile contents (α)

进一步利用原子均方涨落 Δr 将主链原子划分为“可动”原子和“不可动”原子, 分析了体系的动力学异质性。根据之前的准则^[21], 如果1个原子的 Δr 小于主链原子径向分布函数(RDF)中第1个峰位置的 $1/10$, 则认为该原子是不可动原子; 否则, 它就被定义为可动原子。Fig.7(a)显示了主链原子间的 RDF 。结果显示, RDF 中第1个峰位置没有显示出

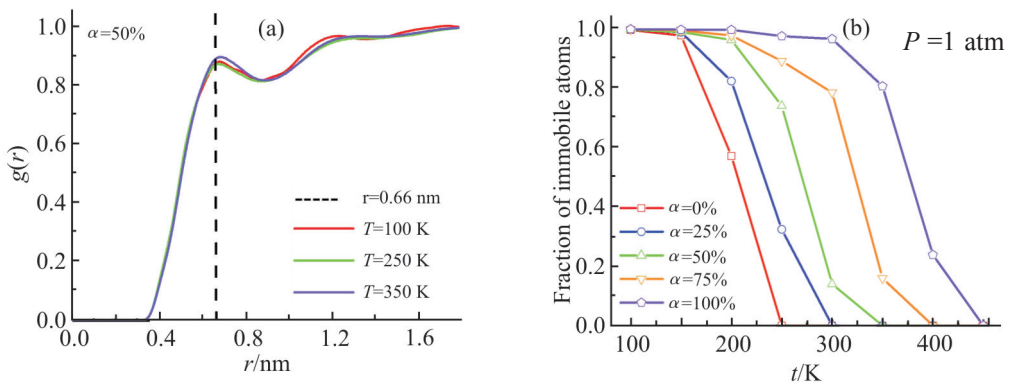


Fig.7 (a) RDF $g(r)$ of the backbone atoms at three temperatures (T); (b) fraction of the immobile atoms with T for different acrylonitrile contents (α)

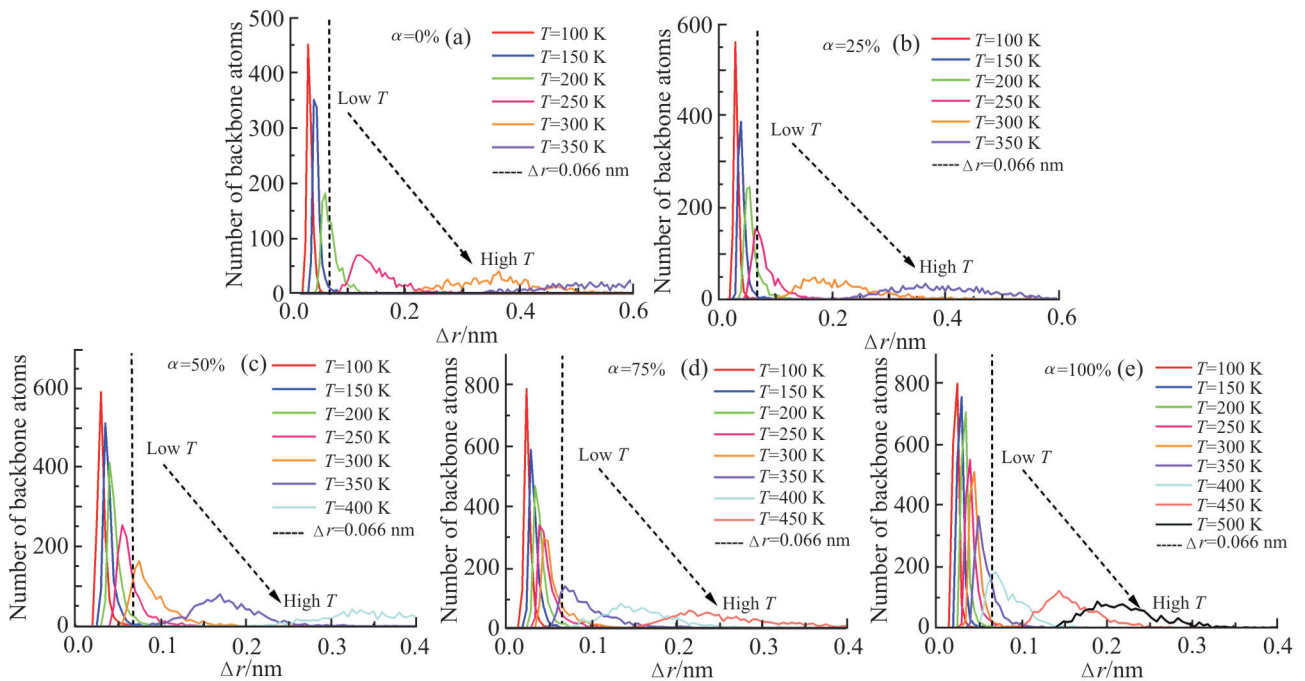


Fig.8 Number distribution of the backbone atoms with respect to the mean-square fluctuations (Δr) with T at the acrylonitrile content: (a) $\alpha=0\%$, (b) $\alpha=25\%$, (c) $\alpha=50\%$, (d) $\alpha=75\%$, (e) $\alpha=100\%$

明显的温度依赖性。这个峰值大约在 0.66 nm。这意味着如果 Δr 小于 0.066 nm, 主链原子就被认为是不可动的。Fig.7(b)显示了不同 α 的不动原子比例随温度的变化曲线。可以观察到在高温 450 K 时, 几乎所有主链原子都是可动的。随着温度的降低, 越来越多的原子被冻结。在低温 100 K 时, 所有主链原子都不可动。这意味着随着温度的降低, 主链原子从可动到不可动的转变。随着 α 的上升, 不可动原子出现的温度逐渐上升。此外, 分析了不同温度和 α 下 Δr 的主链原子数分布, 如 Fig.8 所示。在 Fig.8 中有 $\Delta r = 0.066$ nm 的垂线, 这是确定“可动”和“不可动”原子的分界线。结果显示, 随着温度的减小或 α 的增大, 峰值高度逐渐提高, 同时峰值位置向左移动。这反映了不同 α 下的可动到不可动的转变过程。

在确定了不同温度和 α 时的不动原子后, 随后探讨在玻璃化转变过程中由不动原子组成的不动区域逾渗行为, 这可以进一步理解丁腈橡胶的动力学异质性。这里, 2 个不同原子之间的距离如果在 RDF 中的第 1 个峰 (0.66 nm) 的位置之内, 则这 2 个不动原子属于同一个不动区域。如果不动区域在模拟盒子实现贯穿, 则认为此不动区域达到逾渗。不动区域的逾渗概率定义为逾渗构型数量与所有计

算构型数量之比。逾渗概率与若干参数有关(比如定义不动原子的标准、判断不动原子是否连通的临界距离等等)。但是这个结果同样可以比较不同 α 下丁腈橡胶的动力学异质性的变化趋势。Fig.9 给出了不同 α 下不动区域的逾渗概率随温度的变化趋势。结果显示, 在高温下, 大部分原子是可动的, 这使得逾渗概率为 0。随着温度的下降, 可动原子逐渐变为不可移动原子, 从而提高了逾渗概率。

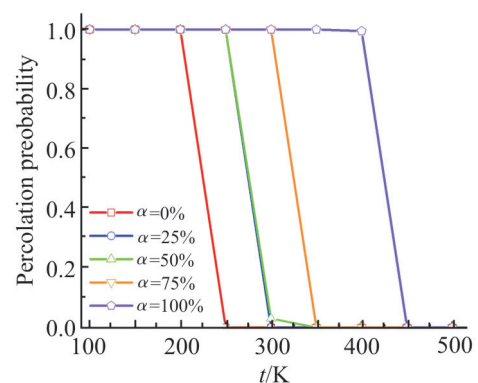


Fig.9 Percolation probability of the immobile domains with T for different acrylonitrile contents (α)

最后, 大量的原子在低温度下被冻结, 进而导致逾渗, 使得渗流概率等于 1.0。这反映了随着温度的降低, 不动区域从孤立到逾渗的演化过程。值得注意的是, 逾渗概率对温度很敏感, 这主要归因于

玻璃化转变过程附近较大的动力学不均匀性。此外,引入了最大不动区域尺寸(C_n)和不动区域数目(N_c)来描绘不动区域结构的变化过程。如 Fig.10(a) 所示,在高温时,不动原子数为0, C_n 为0。随着温度的下降,不动原子的数量显著增加,从而提高了 C_n 。 C_n 随温度的下降而不断增加。如 Fig.10(b) 所示,在高温时,由于不存在不动原子, N_c 为0.0。然后随着温度的下降,系统中出现了一些不动区域, N_c 增大。随着温度的进一步下降,形成了越来越多的不动原子,导致不同的小不动区域之间相互搭接,从而 N_c 降低。结果表明, N_c 随温度的变化是非单调的。这些结果可以更好地理解玻璃化转变过程中不动区域的变化过程。此外,为了直观地观察不动区域逾渗过程,将每个主链原子的 Δr 值用配色方案表示,如 Fig.11 所示。原子颜色由蓝色变为红色(代

表不可动到可动)。这表示随着温度的降低,原子从可动到不可动的演变过程。注意到所有的主链原子在高温 500 K 时都是可动的,用红色表示;相反,所有的原子在低温 100 K 时都是不可动的,用蓝色表示。在玻璃化转变过程中,随着温度的降低,红色原子逐渐变为蓝色原子。同时,蓝色原子首先在局部区域中出现,然后扩散到整个模拟盒子中,导致不动区域的逾渗。这也说明不动区域的形成不是一个局部过程,它首先可以出现在任何位置。蓝色原子可以看成“笼”,会抑制红色原子的运动。最后,随着丙烯腈含量的增加,发生这种转变的温度随之提高。总之,这些结果可以清晰地揭示出随着温度的降低,不动区域所形成的过程,有助于理解不同丙烯腈含量(α)的动态异质性的演化过程。

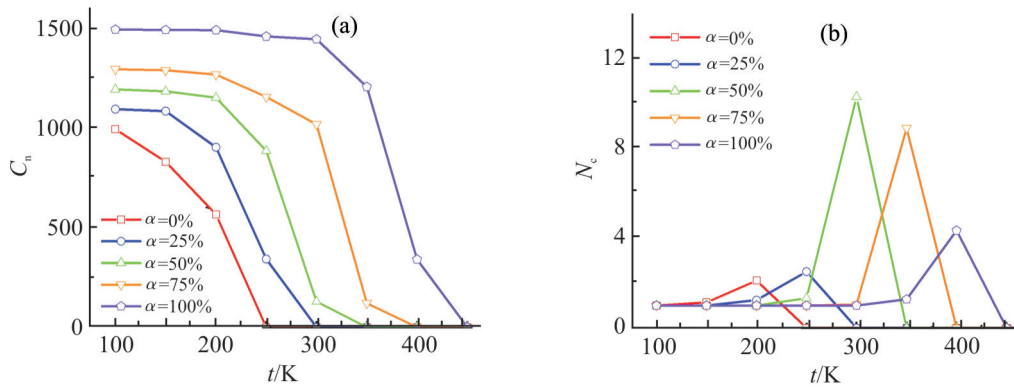


Fig.10 (a) Size of the largest immobile domain C_n and (b) number of the immobile domains N_c with T for different acrylonitrile contents (α)

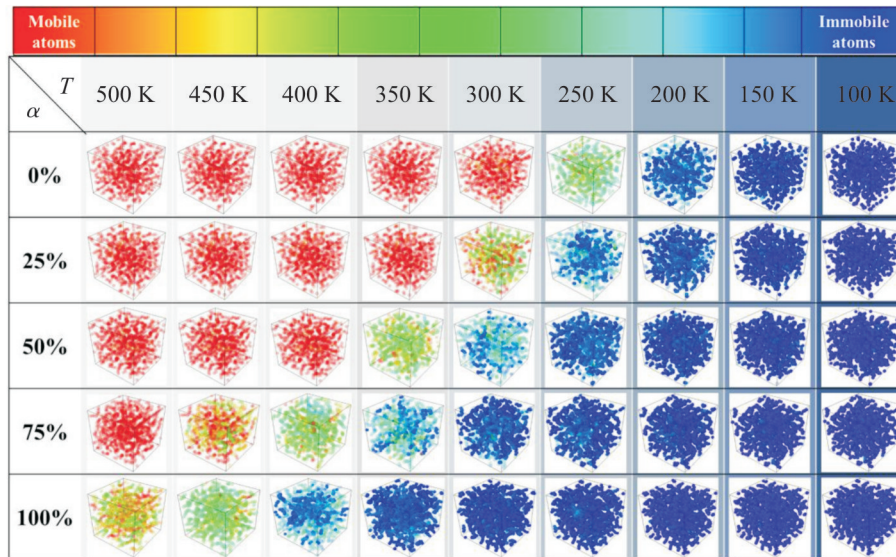


Fig.11 Snapshot of the distribution of mean-square fluctuation (Δr) of each backbone atom with T for different acrylonitrile contents (α)

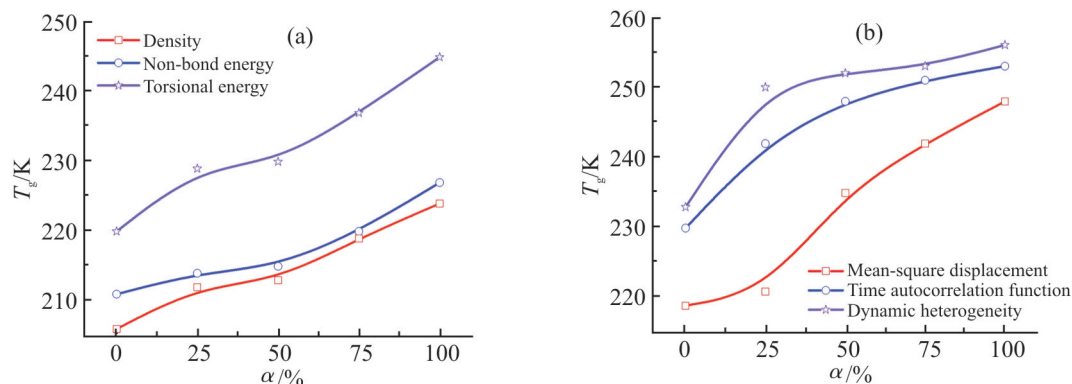


Fig.12 Change of glass transition temperature (T_g) with acrylonitrile content (α) for different calculation methods, including (a) the static properties and (b) the dynamics properties

2.3 讨论

最后对比了丙烯腈不同含量时不同计算方法获得的 T_g (Fig.12(a)中的静态结构和 Fig.12(b)中的动态特性)。如 Fig.12(a)所示, 聚合物密度法得到的 T_g 值低于非键能法和扭转能法得到的 T_g 值。这说明聚合物密度的变化比非键能和扭转能的变化相对容易, 而非键能和扭转能需要原子的平移和旋转才能完成, 尤其是后者。如 Fig.12(b)所示, 采用动力学异质性法得到的 T_g 值比键旋转动力学法和原子平动能力法得到的 T_g 值大。动力学异质性采用主链原子的均方涨落来表征。这种运动能受周围原子的影响, 其反映了局部区域的动力学特性。因此, 根据动力学异质性方法获得 T_g 最大。键旋转动力学比原子平动要相对困难得多, 因此前者获得的 T_g 较大。实验室上, 当丙烯腈含量从 20% 增加到 48%, 丁腈橡胶玻璃化转变温度从 213 K 上升到 263 K。另外, 当丙烯腈含量从 16% 增加到 40%, 丁腈橡胶玻璃化转变温度从 226 K 升高到 269 K^[18]。这些结果与本文模拟结果可比较^[17]。

3 结论

本文通过全原子分子动力学模拟, 系统地研究了丙烯腈含量对丁腈橡胶玻璃化转变过程中静态结构与动力学特性的影响。对于静态结构, 分析了聚合物密度和能量。结果显示, 聚合物密度、非键能和扭转能在玻璃化转变过程中起重要作用。同时, 由非键能和扭转能得到的玻璃化转变温度 (T_g) 比由聚合物密度得到的 T_g 要大。对于动力学特性, 分析了主链上原子平动能力、键旋转动力学和动力学异质性。随着丙烯腈含量的增加, 原子运动能力受到抑制, 导致 T_g 升高。此外, 由动力学异质性法

得到的 T_g 要高于由键旋转动力学法和原子平动能力法获得的 T_g 。最后, 通过计算主链原子的均方涨落来识别可动和不可动原子。在此基础上, 通过分析不同温度下最大不动区域尺寸和不动区域数目进一步表征不动区域的逾渗行为。通过直观地观察原子均方涨落直观图, 揭示了不同丙烯腈含量和不同温度不动区域的逾渗转变过程。综上所述, 本工作可以进一步解释丙烯腈含量对丁腈玻璃化转变过程中静态结构和动力学特性的影响。

参考文献:

- [1] Ngai K L, Capaccioli S. The challenging problem of glass transition [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91: 709-714.
- [2] Swallen S F, Bonvallet P A, McMahon R J, *et al.* Self-diffusion of tris-naphthylbenzene near the glass transition temperature [J]. *Physical Review Letters*, 2003, 90: 015901.
- [3] Wu R, Zhang X, Ji Q, *et al.* Conformational transition behavior of amorphous polyethylene across the glass transition temperature [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113: 9077-9083.
- [4] Ediger M D. Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2000, 51: 99-128.
- [5] Adam G, Gibbs J H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1965, 43: 139-146.
- [6] Wu C. Simulated glass transition of poly(ethylene oxide) bulk and film: a comparative study [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115: 11044-11052.
- [7] 张梦斌, 王荣华, 林也平, 等. 交联氟硅橡胶玻璃化转变温度及力学性能的分子动力学模拟 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(4): 68-72.
Zhang M Y, Wang R H, Lin Y P, *et al.* Molecular dynamics simulations on glass transition temperature and mechanical properties of crosslinked fluorosilicone rubber [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015, 31(4): 68-72.
- [8] 尚海鑫, 褚金奎, 高佳丽. SU-8 光刻胶玻璃化转变温度及力学性

- 能的分子动力学模拟 [J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(4): 95-99.
- Shang M X, Chu J K, Gao J L. Molecular dynamics simulation on the mechanical properties and glass transition temperature of SU-8 photoresist [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2014, 30(4): 95-99.
- [9] Ozmaian M, Naghdabadi R. Molecular dynamics simulation study of glass transition in hydrated Nafion [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2014, 52: 907-915.
- [10] Chantawansri T L, Yeh I C, Hsieh A J. Investigating the glass transition temperature at the atom- level in select model polyamides: a molecular dynamics study [J]. *Polymer*, 2015, 81: 50-61.
- [11] Xie S J, Qian H J, Lu Z Y. The glass transition of polymers with different side-chain stiffness confined in free-standing thin films [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2015, 142: 074902.
- [12] Floudas G, Mpoukouvalas K, Papadopoulos P. The role of temperature and density on the glass-transition dynamics of glass formers [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 124: 074905.
- [13] Mishra S, Keten S. Atomistic simulation based prediction of the solvent effect on the molecular mobility and glass transition of poly (methyl methacrylate) [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102: 041903.
- [14] Yu X, Wu R, Yang X. Molecular dynamics study on glass transitions in atactic- polypropylene bulk and freestanding thin films [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114: 4955-4963.
- [15] Aichele M, Gebremichael Y, Starr F W, *et al.* Polymer-specific effects of bulk relaxation and stringlike correlated motion in the dynamics of a supercooled polymer melt[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, 119: 5290-5304.
- [16] Likozar B, Major Z. Morphology, mechanical, cross- linking, thermal, and tribological properties of nitrile and hydrogenated nitrile rubber/multi- walled carbon nanotubes composites prepared by melt compounding: the effect of acrylonitrile content and hydrogenation [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257: 565-573.
- [17] Yuan X F, Shen F, Wu G Z, *et al.* Effects of acrylonitrile content on the coordination crosslinking reaction between acrylonitrile-butadiene rubber and copper sulfate [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 459: 82-85.
- [18] Mark J E. *Polymer data handbook* [M]. Oxford: Oxford University Press, 1999.
- [19] Mcquaid M J, Sun H, Rigby D. Development and validation of COMPASS force field parameters for molecules with aliphatic azide chains [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2004, 25: 61-71.
- [20] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics [J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117: 1-19.
- [21] Khare K S, Khare R. Effect of Carbon nanotube dispersion on glass transition in cross- linked epoxy- carbon nanotube nanocomposites: role of interfacial interactions [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117: 7444-7454.

Molecular Dynamics Simulation on Effect of Acrylonitrile Content on Static and Dynamic Properties of Nitrile Rubber During Glass Transition

Wei Cheng¹, Wei Sun², Wenfei Wang¹, Bing Wang¹, Xiuying Zhao², Yangyang Gao²

(1. Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471023, China; 2. Beijing Engineering Research Center of Advanced Elastomers, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT: The effect of the acrylonitrile content on the structure and dynamic behavior of nitrile rubber was systematically studied during glass transition process by employing all atom molecular dynamics simulation. For the static property, the polymer density and energy were calculated. The polymer density, non-bond energy and torsional energy are found to play an important role during glass transition process. For the dynamic property, the translational mobility, bond reorientation mobility and dynamic heterogeneity on chain backbone were analyzed. The mobility on chain backbone declines with improving acrylonitrile content. Meanwhile, the glass transition temperature (T_g) obtained from the non-bond energy and torsional energy method is larger than that from the polymer density method. Furthermore, the T_g obtained from the dynamic heterogeneity method is largest compared to that from the bond reorientation mobility or atom translational mobility method. Especially, according to the mean-square fluctuations of the backbone atoms, the immobile atoms were distinguished. Then, the percolation probability of the immobile domain was analyzed by characterizing the size of the largest immobile domain and number of the immobile domains. By observing the snapshots of the mean-square fluctuations of atoms, the percolation transition of the immobile domains was clearly observed, which can help to understand the glass transition process for different acrylonitrile contents.

Keywords: nitrile rubber; acrylonitrile content; temperature; static and dynamic behavior; molecular dynamics simulation