

# N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在氟醚橡胶中扩散和吸附行为的分子动力学模拟

段晓慧<sup>1</sup> 张都<sup>2</sup> 高洋洋<sup>1</sup> 张欢<sup>3</sup> 许文<sup>3</sup>

(1 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)

(2 中国人民解放军91515部队,三亚 572000)

(3 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

**文 摘** 利用全原子分子动力学与巨正则蒙特卡罗模拟方法,研究不同四氧化二氮(N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)含量、温度和压力对N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在氟醚橡胶中扩散和吸附行为的影响。结果表明,随着N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>含量增加,体系自由体积越大,因而增加了N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的扩散速率。当体系压力增大时,体系自由体积逐渐变小,N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>扩散速率减小。此外,温度的上升既提高了自由体积又增大了原子的运动速度,因此提高了N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的扩散速率,并表现出阿伦尼乌斯关系。进一步地,N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在氟醚橡胶中的溶解度系数随着温度的上升迅速下降。所以,N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在氟醚橡胶中的渗透系数随着温度的上升先微弱上升然后迅速下降。

**关键词** 氟醚橡胶,四氧化二氮,扩散,吸附,分子动力学模拟

中图分类号:TQ330

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2021.03.005

## Molecular Dynamics Simulation on Diffusion and Adsorption Behavior of Dinitrogen Tetroxide in Fluoroether Rubber

DUAN Xiaohui<sup>1</sup> ZHANG Du<sup>2</sup> GAO Yangyang<sup>1</sup> ZHANG Huan<sup>3</sup> XU Wen<sup>3</sup>

(1 Beijing Engineering Research Center of Advanced Elastomers, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(2 Unit 91515 of the People's Liberation Army, Sanya 572000)

(3 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** The influence of the dinitrogen tetroxide (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) content, temperature and pressure on the diffusion and adsorption behavior of N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in fluoroether rubber was investigated by employing the full atomic molecular dynamics simulation and grand canonical Monte Carlo simulation. The results show that the free volume of the system increases with the N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> content, which enhances their diffusion coefficient. In addition, the free volume of the system becomes smaller with increasing the external pressure which reduces the diffusion coefficient. Furthermore, the high temperature increases not only the free volume but also the velocity of atoms. As a result, the diffusion coefficient of N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is increased which exhibits an Arrhenius-like behavior. Moreover, the solubility coefficient of N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in fluoroether rubber decreases rapidly with the increase of temperature. Therefore, the permeability coefficient of N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in fluoroether rubber first increases slightly and then decreases with the increase of temperature.

**Key words** Fluoroether rubber, Dinitrogen tetroxide, Diffusion, Adsorption, Molecular dynamics simulation

### 0 引言

小分子在聚合物材料中的溶解渗透是一个复杂的过程。目前一般认为这个过程符合“溶解-扩散”机制<sup>[1-2]</sup>。通过众多的研究发现小分子物质、聚合物中各组分的物性和结构以及外界条件都会影响体系内小分子的渗透扩散。其中自由体积大小和形态对小分子在聚合物中的扩散行为起着重要的作用<sup>[3-6]</sup>。

钟颖等人按照自由体积理论探讨了小分子在聚合物内的扩散机理,得出小分子体积越大,跃迁距离越短,形成一次正常扩散所需时间越长,扩散系数越小<sup>[2]</sup>。LIU等人<sup>[7]</sup>通过分子模拟研究氧气、氮气在有机硅侧基取代的聚苯乙烯中扩散运动轨迹,发现侧链取代基越大,体系的自由体积越大,气体分子的扩散系数越大。陶长贵等人<sup>[8]</sup>利用分子模拟方法研究

收稿日期:2020-09-17

第一作者简介:段晓慧,1995年出生,硕士研究生,主要从事橡胶材料计算机模拟研究工作。E-mail:gaoyy@mail.buct.edu.cn

发现氧气随着聚丙烯聚合度的上升先上升后稳定。同时聚合物结晶、分子链取向和交联都会增强聚合物的阻隔性能<sup>[9-10]</sup>。另外,填充有高岭土的丁苯橡胶复合材料可以大幅度降低透气性<sup>[11-12]</sup>。通过单分子光谱学实验研究了SiO<sub>2</sub>表面动力学和吸附动力学平衡,发现强吸附位点主要分布在表面不规则的区域,而非光滑区域<sup>[13]</sup>。根据亨利定律,增加压力可以增加橡胶聚合物的溶解度而升高温度通常会产生相反的效果。它们对扩散系数的影响与其自由体积的变化趋势一致<sup>[14-16]</sup>。

氟醚橡胶由于具有优异的抗氧化性、热稳定性和化学惰性而在航空航天领域用做密封材料。而四氧化二氮(N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)由于其贮存稳定性好、综合性能优良而作为常温推进剂使用。在贮存过程中,氟醚橡胶在N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>介质中会逐渐发生溶胀,主要涉及到N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>向氟醚橡胶基体的扩散和吸附这两个过程。此过程与N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>含量、压力、外界温度等因素密切相关。而这方面的研究在此前缺乏足够的关注。因此本文重点探究N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>含量、压力和温度对其扩散和吸附过程的影响,主要通过扩散系数和溶解度系数进行表征,同时计算N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的渗透系数(扩散系数×溶解度系数)。

## 1 分子动力学模拟

### 1.1 模拟软件及相关体系参数

利用 Accelrys 公司开发的 Materials Studio 分子

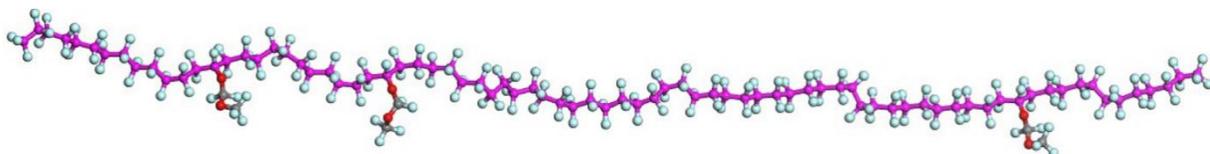


图2 氟醚橡胶分子链

Fig. 2 Fluoroether rubber chains

### 1.3 分子模拟过程

将初步优化的溶解N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的氟醚橡胶模型进行进一步的能量优化,消除分子链间的重叠,采用高温模拟使得氟醚橡胶体系达到热力学的平衡状态。然后对体系进行交联,使得分子链间形成交联键,之后对体系再进行结构优化。在整个模拟过程中采用NPT系综和NVT系综,整个模拟时间为80 ns,步长为1.0 fs,保证分子链得以充分的运动。经分子动力学模拟平衡之后的构型如图3所示。

值得注意的是,当分子链重复单元超过40时,体系密度基本不变。因此,确定氟醚橡胶分子链的重复单元数量为40。

模拟软件构建溶解有N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的氟醚橡胶体系。在模拟过程中,均对模拟体系施加周期性边界条件。力场选用COMPASS力场,设置范德华和库伦力场的非键相互作用参数分别为Atom Based /Group Based。

### 1.2 建立模型

氟醚橡胶是由四氟乙烯和全氟甲氧基亚甲基乙烯基醚单体组成的无规共聚物,其中四氟乙烯质量分数为80%;全氟甲氧基亚甲基乙烯基醚单体质量分数为20%。首先构建两种单体和N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的全原子模型:分别为四氟乙烯重复单元,全氟甲氧基亚甲基乙烯基醚重复单元和N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>单元,如图1所示。然后将四氟乙烯单体和全氟甲氧基亚甲基乙烯基醚单体进行无规共聚形成氟醚橡胶分子链,如图2所示。然后将一定数量的氟醚橡胶分子链和N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>分子放入周期性晶胞单元中并进行结构优化。

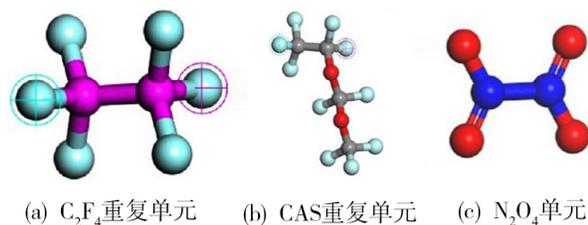


图1 氟醚橡胶中的两种重复单元和N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>模型

Fig. 1 Two kinds of repeating units in fluoroether rubber and dinitrogen tetroxide model

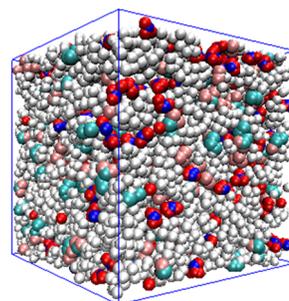


图3 经MD平衡的溶解N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>氟醚橡胶体系直观图(N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>=12.6%)

Fig. 3 Snapshot of the equilibrium fluoroether rubber dissolved with dinitrogen tetroxide via MD

## 2 结果与讨论

在贮存过程中,氟醚橡胶在N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>介质中的微观演变过程,主要涉及到N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>向氟醚橡胶中的扩散与

溶解过程,即渗透系数。而渗透系数是 $N_2O_4$ 在氟醚橡胶中的扩散系数和溶解系数的乘积。

## 2.1 扩散速率

### 2.1.1 $N_2O_4$ 质量分数的影响

在此研究中,每个体系中放46条氟醚橡胶分子链,每条分子链的重复单元为40。纯氟醚橡胶在常温常压下体系的密度值为 $2.0\text{ g/cm}^3$ ,这与聚合物手册上相近组分含量的氟醚橡胶密度一致。在氟醚橡胶中加入 $N_2O_4$ 的数量从83、166、320变化到500,对应的质量分数分别为3.6%、7.0%、12.6%和18.4%。模拟温度设置为300 K,模拟压力为0.1 MPa。为了探究不同 $N_2O_4$ 质量分数对其扩散系数的影响,计算了 $N_2O_4$ 的均方位移(MSD)与时间的关系,如图4(a)所示。同时,通过图4(a)获得 $N_2O_4$ 的扩散系数,如图4(b)所示。

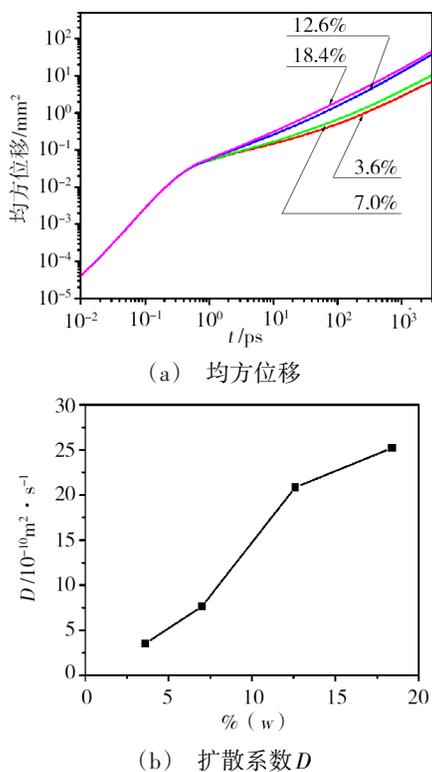


图4 不同质量分数 $N_2O_4$ 体系中 $N_2O_4$ 在氟醚橡胶中的均方位移和扩散系数 $D$

Fig. 4 Mean square displacement (MSD) and diffusion coefficient ( $D$ ) of  $N_2O_4$  in fluoroether rubber systems for different content of  $N_2O_4$

结果表明,随着 $N_2O_4$ 在氟醚橡胶中含量的上升, $N_2O_4$ 的扩散速率逐渐上升。为进一步探究 $N_2O_4$ 扩散速率上升的原因,采用硬球探针法统计了不同体系达到平衡后的自由体积,如图5所示。可以发现随着 $N_2O_4$ 小分子的引入,体系自由体积明显增加,因此小

分子的运动空间变大,扩散能力增强,扩散速率增大。在图6中可以更加直观观察自由体积在基体中的分布。自由体积随着 $N_2O_4$ 质量分数的上升而变大,进一步印证了上述结论。

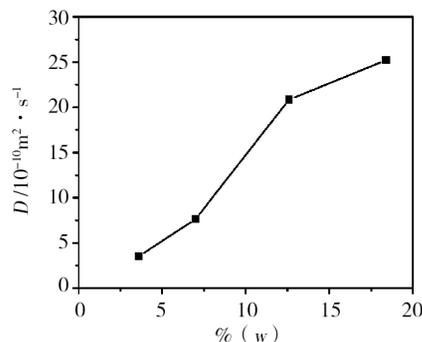


图5 不同质量分数 $N_2O_4$ 氟醚橡胶体系的自由体积  
Fig. 5 Free volume in fluoroether rubber systems with different content of  $N_2O_4$

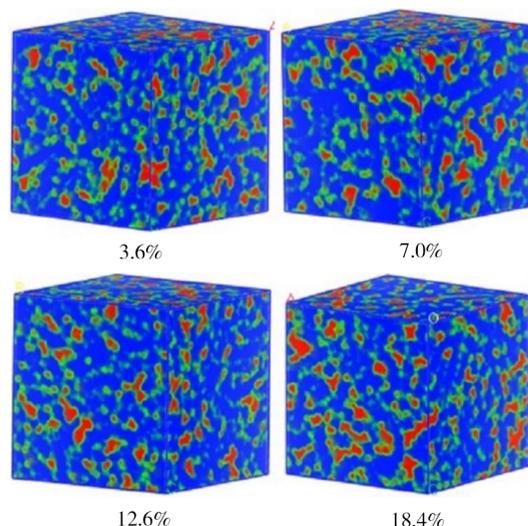


图6 不同质量分数 $N_2O_4$ 氟醚橡胶体系中的自由体积分布图  
Fig. 6 Snapshot of free volume distribution in fluoroether rubber systems for different content of  $N_2O_4$  denoted by red color

### 2.1.2 压力的影响

$N_2O_4$ 质量分数固定为7.0%。体系先在NPT系综下进行平衡,然后在NVT系综下进行数据抽样。模拟压力为0.1、10、50和100 MPa。模拟温度设置为300 K。随后计算不同压力下, $N_2O_4$ 的均方位移(MSD)与时间的关系,如图7(a)所示。通过图7(a)获得 $N_2O_4$ 的扩散系数,如图7(b)所示。结果表明,随着外界压力的上升, $N_2O_4$ 的扩散速率逐渐下降。同样地,采用硬球探针法统计了体系达到平衡后的自由体积与外界压力的关系,如图8所示。这主要是在外界压力的作用下,体系内部的自由体积逐渐被排除,导致小分子运动受阻,进而导致 $N_2O_4$ 扩散能力

降低。

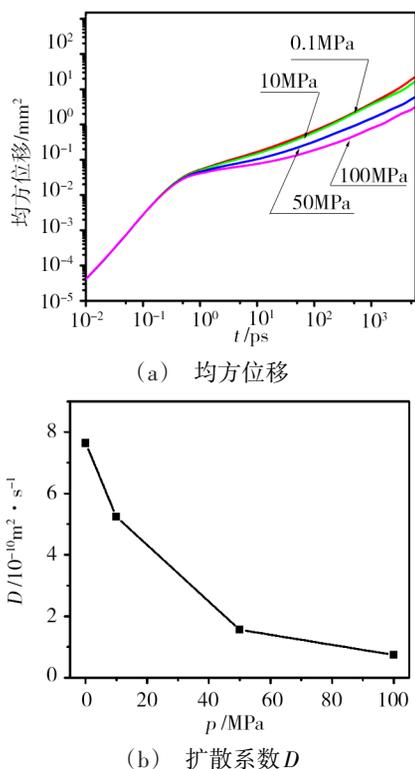


图7 不同压力下  $N_2O_4$  在氟醚橡胶中的均方位移和扩散系数  
Fig. 7 Mean square displacement (MSD) and diffusion coefficient ( $D$ ) of  $N_2O_4$  in fluoroether rubber systems for different pressure

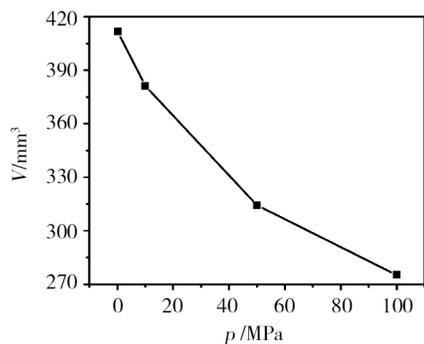


图8 不同压力下氟醚橡胶体系中的自由体积

Fig. 8 Free volume in fluoroether rubber systems for different pressure

### 2.1.3 温度的影响

为探究温度对  $N_2O_4$  在氟醚橡胶中扩散的影响,  $N_2O_4$  质量分数固定为 7.0%。模拟温度为 250、300、350、400、450、500 和 600 K, 模拟压力设为 0.1 MPa。图 9(a) 显示了不同温度下  $N_2O_4$  分子的均方位移 (MSD) 与时间的关系。通过图 9(a) 获得  $N_2O_4$  的扩散系数, 如图 9(b) 所示。结果表明, 随着体系温度的上升,  $N_2O_4$  分子的运动能力提高, 进而导致其扩散速率逐渐上升。同时,  $\ln(D)$  和  $1/T$  成线性关系, 表明  $N_2O_4$  的扩散速率与温度符合 Arrhenius 关系。相似地, 利用硬球探针法统计了体系达到平衡后的自由体积与

外界温度的关系, 如图 10 所示。总的来说, 随着温度的上升, 体系内部的自由体积逐渐上升, 同时  $N_2O_4$  运动能力上升, 进而导致  $N_2O_4$  扩散系数上升。

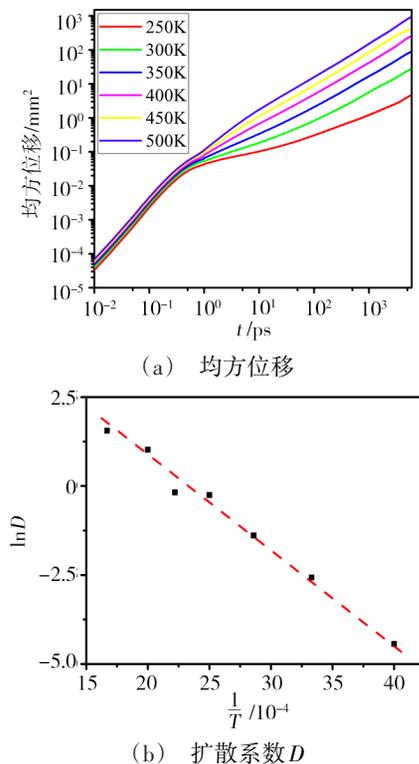


图9 不同温度下  $N_2O_4$  在氟醚橡胶中的均方位移和扩散系数  
Fig. 9 Mean square displacement (MSD) and diffusion coefficient ( $D$ ) of  $N_2O_4$  in fluoroether rubber systems for different temperature

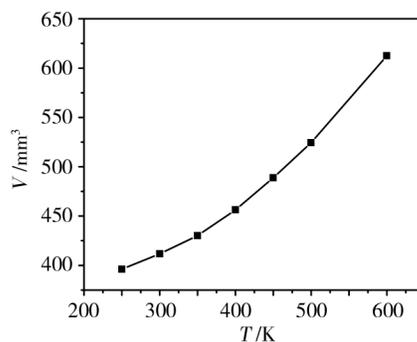


图10 不同温度下氟醚橡胶体系中的自由体积

Fig. 10 Free volume in fluoroether rubber systems for different pressure

为了更加形象地描绘氟醚橡胶和  $N_2O_4$  的混合过程, 构建氟醚橡胶和  $N_2O_4$  初始分相体系, 如图 11 所示。然后探索不同温度对氟醚橡胶和  $N_2O_4$  混合扩散过程的影响。混合温度设定为 200、300、400、500 和 600K。图 12(a) 描绘了不同温度下, 氟醚橡胶和  $N_2O_4$  混合度 (Mixing degree) 随着模拟时间变化图。由图 12(a) 可知, 温度越高, 混合度曲线上升越快, 达到混合度稳定时所需要的时间越短。同时, 稳定时候的混合度先随着温度的上升而上升后基本不变。然后

将混合度达到稳定时的时间倒数与温度倒数作图, 见图 12(b)。可以看出  $\ln(1/\tau)$  与  $1/T$  基本成线性关系, 这意味氟醚橡胶和  $N_2O_4$  扩散混合过程对温度很敏感, 类似 Arrhenius 关系。

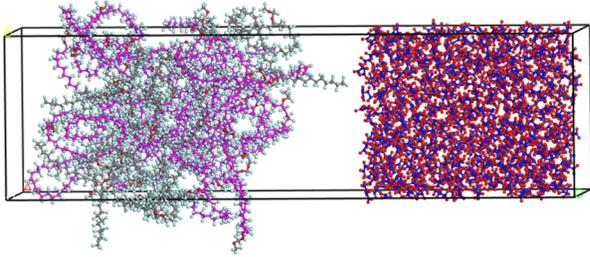
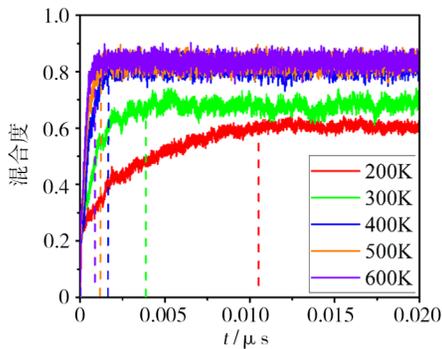
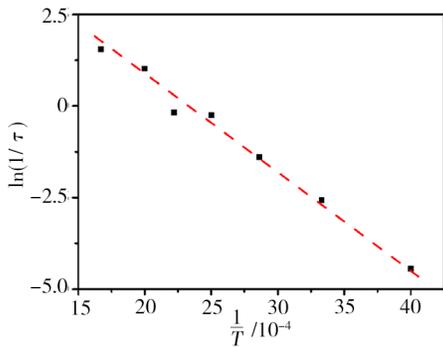


图 11 氟醚橡胶和  $N_2O_4$  初始体系直观图

Fig. 11 Snapshot of the initial configuration of fluoroether rubber and  $N_2O_4$



(a) 混合度



(b) 混合时间

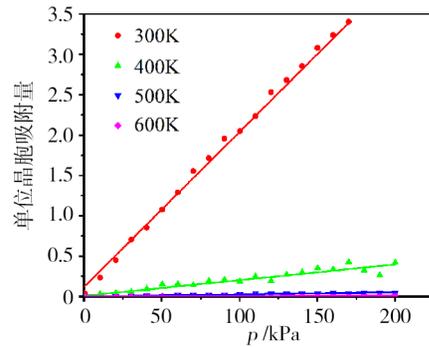
图 12 不同温度下氟醚橡胶和  $N_2O_4$  混合扩散过程中混合度与时间变化关系;  $\ln(1/\tau)$  与  $1/T$  关系图

Fig. 12 Change of the mixing degree with the simulation time during the mixing process of fluoroether rubber and  $N_2O_4$  for different temperatures. Relationship between  $\ln(1/\tau)$  and  $1/T$

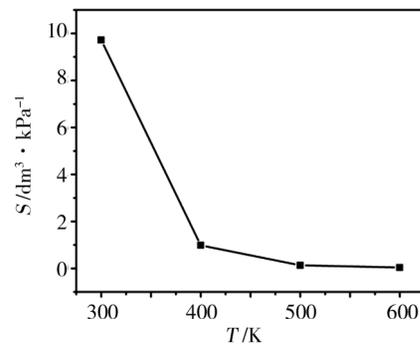
## 2.2 溶解度系数

采用巨正则蒙特卡洛(GCMC)方法, 应用周期性边界条件约束, 将  $N_2O_4$  看作无电荷的单一作用点, 即不考虑  $N_2O_4$  分子的转动, 模拟过程中只包括对  $N_2O_4$  实施的插入、删除和平移操作。吸附量的计算采用 Metropolis 方法, 截断半径 1.25 nm, 逃逸压力 0 ~ 200 kPa, 压力步长 10 kPa。模拟计算 300~600 K 内不同温度下  $N_2O_4$  气体分子在氟醚橡胶体系中的吸附情况。图 13(a) 为不

同温度下模拟氟醚橡胶中  $N_2O_4$  气体的等温吸附线图。由图 13(a) 可以明显看出, 随着压力增大, 氟醚橡胶吸附  $N_2O_4$  气体量逐渐增加; 而随着温度的上升而下降。这是由于温度越高气体动能越大, 越不易被材料所束缚; 而低温下, 气体分子动能低, 分子活动缓慢, 更有利于气体吸附。溶解度系数  $S$  的定义是: 单位压力单位体积的气体吸附量。通过  $N_2O_4$  的吸附量与压力变化曲线, 可以得到  $N_2O_4$  在氟醚橡胶中的溶解度系数  $S$ 。不同温度下氟醚橡胶中  $N_2O_4$  的溶解度系数  $S$  如图 13(b) 所示。结果显示  $S$  随着温度的上升而下降。



(a) 吸附等温线



(b) 溶解度系数

图 13 不同温度下  $N_2O_4$  的吸附等温线和溶解度系数

Fig. 13 Adsorption isotherm and sorption coefficient of  $N_2O_4$  for different temperature

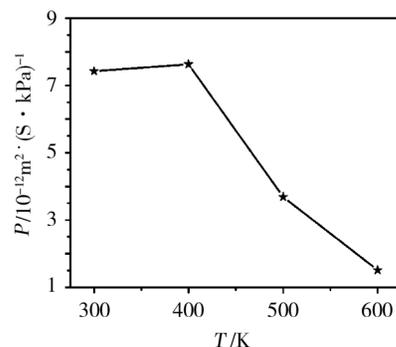


图 14 不同温度下  $N_2O_4$  的渗透系数

Fig. 14 Permeability coefficient of  $N_2O_4$  for different temperatures

在求得不同温度下  $N_2O_4$  在氟醚橡胶中扩散系数  $D$  和溶解度系数  $S$  后, 随后计算了氟醚橡胶在 300~600 K 内  $N_2O_4$  的渗透系数  $P(P=D \times S)$  的变化规律, 如图 14 所示。

渗透系数 $P$ 呈现出随温度升高先微弱增大然后逐渐减少的变化趋势,其最大值约在400 K。这是因为扩散系数 $D$ 随着温度的上升而上升,而溶解系数 $S$ 随着温度升高逐渐下降,其两者的乘积导致了渗透系数 $P$ 随温度先微弱上升后下降的规律。

### 3 结论

借助于全原子分子动力学与巨正则蒙特卡罗模拟的方法探究了不同四氧化二氮( $N_2O_4$ )含量、压力与温度对 $N_2O_4$ 在氟醚橡胶中扩散和吸附行为的影响。结果表明在氟醚橡胶中的 $N_2O_4$ 质量分数越高,体系的自由体积越大,使其运动的空间范围扩大,扩散速率增大。随着压力的上升,体系自由体积减少, $N_2O_4$ 的活跃空间减小,使得扩散速率下降。另外,温度的升高不仅增大了体系的自由体积,也赋予 $N_2O_4$ 更高的能量,故其扩散系数随温度逐渐升高,并表现出阿伦尼乌斯关系。 $N_2O_4$ 的溶解度系数随温度升高则逐渐降低。因此, $N_2O_4$ 的渗透系数表现出先微弱上升后逐渐下降的变化趋势。总的来说,从原子尺度出发,表征了 $N_2O_4$ 在氟醚橡胶中的扩散吸附行为,有助于进一步理解氟醚橡胶在 $N_2O_4$ 介质中贮存时的微观演变过程。

#### 参考文献

[1] CHOUDALAKIS G, GOTSIS A. Permeability of polymer/clay nanocomposites: a review [J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(4): 967-984.

[2] 钟颖, 王璠, 陈志谦. 小分子气体在聚叔丁基乙炔中扩散溶解行为的分子动力学模拟[J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2012, 34(3): 54-61.

ZHONG Ying, WANG Jin, CHEN Zhiqian. Molecular dynamics simulation of diffusion and sorption of small molecule gases in poly (tert-butylacetylene) [J]. *Journal of Southwest University (Natural Science Edition)*, 2012, 34(3): 54-61.

[3] HOFMANN D, FRITZ L, ULBRICH J, et al. Molecular simulation of small molecule diffusion and solution in dense amorphous polysiloxanes and polyimides [J]. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 2000, 10(5): 419-436.

[4] 黄宇, 刘庆林, 张新波. 含硅聚合物中小分子扩散行为的分子模拟[J]. *化工学报*, 2007, 58(6): 1359-1365.

HUANG Yu, LIU Qinglin, ZHANG Xinbo. Molecular simulation of transport behavior of penetrant through silicon-containing polymers [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2007, 58(6): 1359-1365.

[5] 梅林玉, 廖黎琼, 付一政, 等. PET/PLA共混物中小分子扩散行为的分子动力学模拟[J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28(12): 179-182.

MEI Linyu, LIAO Liqiong, FU Yizheng, et al. Molecular dynamics simulations of diffusion coefficients of small molecules

in PET/PLA blends [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2012, 28(12): 179-182.

[6] 张立书, 王阳刚, 吴刚, 等. 小分子气体在烯烃共聚膜中扩散行为的分子动力学研究[J]. *科技导报*, 2008, 26(12): 52-57.

ZHANG Lishu, WANG Yanggang, WU Gang, et al. Study on the gas diffusion in olefin copolymer membrane by molecular dynamics simulation [J]. *Science & Technology*, 2008, 26(12): 52-57.

[7] LIU Q L, HUANG Y. Transport behavior of oxygen and nitrogen through organasilicon-containing polystyrenes by molecular simulation [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(35): 17375-17382.

[8] 陶长贵, 冯海军, 周健, 等. 氧气在聚丙烯内吸附和扩散的分子模拟[J]. *物理化学学报*, 2009, 25(7): 1373-1378.

TAO Changgui, FENG Haijun, ZHOU Jian, et al. Molecular simulation of oxygen adsorption and diffusion in polypropylene [J]. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2009, 25(7): 1373-1378.

[9] KLOPFER M, FLACONNECHE B. Transport properties of gases in polymers: bibliographic review [J]. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 2001, 56(3): 223-244.

[10] 黄杰, 向贤伟, 刘亦武等. 聚合物结构与气体渗透性能研究[J]. *广州化工*, 2016, 44(9): 40-42.

HUANG Jie, XIANG Xianwei, LIU Yiwu, et al. Study on polymer structure and gas permeability [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2016, 44(9): 40-42.

[11] NEVERTZ S, DOUANNE A, BROWN D. A molecular dynamics simulation study of surface effects on gas permeation in free-standing polyimide membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 280(1/2): 517-529.

[12] ZHANG Y, LIU Q, ZHANG S, et al. Gas barrier properties and mechanism of kaolin/styrene-butadiene rubber nanocomposites [J]. *Applied Clay Science*, 2015, 111: 37-43.

[13] WIRTH M J, LEGG M A. Single-molecule probing of adsorption and diffusion on silica surfaces [J]. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2007, 58: 489-510.

[14] MATTEUCCI S, YAMPOLSKII Y, FREENAB B D, et al. Transport of gases and vapors in glassy and rubbery polymers [M]. *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, 2006: 1-47.

[15] 安骥, 金敏, 王位, 等. 小分子气体在液压油中扩散行为的分子动力学研究[J]. *液压气动与密封*, 2014, 34(12): 29-31.

AN Ji, JIN Min, WANG Wei, et al. Study on the gas diffusion in hydraulic oil by molecular dynamics simulation [J]. *Hydraulics Pneumatics & Seals*, 2014, 34(12): 29-31.

[16] 安骥, 金敏, 王位, 等. 压力对小分子气体在液压油中扩散行为影响的分子动力学研究[J]. *液压气动与密封*, 2015, 35(9): 16-19.

AN Ji, JIN Min, WANG Wei, et al. Effects of pressure on gas diffusion in hydraulic oil with molecular dynamics simulation [J]. *Hydraulics Pneumatics & Seals*, 2015, 35(9): 16-19.