

高分子玻璃化转变过程的分子动力学模拟本科教学实验

曲家利,周丽霞,隋 刚,李齐方

(北京化工大学 材料科学与工程学院,北京 100029)

摘要:玻璃化转变是高分子专业教学中的重要内容,转变过程中自由体积的变化和分子链段的运动是理解玻璃化转变的难点。在计算机上使用分子模拟的方法得到三维的可视化图形,可以更直观地观察到自由体积和分子链的变化。提炼近年分子模拟技术在玻璃化转变研究中的最新科研成果,得到既有理论基础又适合本科教学的课程素材。分子模拟可以实现了仪器测试无法达到的超快速升降温,并与仪器测试得到的实验结果相对照,验证了普通实验很难验证的理论观点,从而拓展了本科实验的范围,达到了很好的教学效果。

关键词:玻璃化转变; 分子动力学模拟; 高分子; 本科实验

玻璃化转变温度(T_g)是材料的重要性能之一,它决定了高分子材料的应用领域,对高分子的研究和应用具有重要的意义。在玻璃化转变温度附近,温度的细微变化会使高分子的物理性质(如热膨胀系数、比热容、弹性模量等)发生较大的变化^[1]。因此,研究玻璃化转变温度对理解高分子的凝聚态、物理化学性质和使用性能非常重要。目前,在分子 T_g 方面的实验研究的常用方法为:差示扫描量热法(DSC)、动态力学热分析法(DMA)、体积膨胀法^[2]。这些研究方法在本科教学中都存在一个问题,就是不够直观,样品放入机器中,等待一定时间后,学生看到的只是一条曲线。这样的实验学生没有参与感,调动不了积极性,也就无法达到科学实验认识科学原理,启发思维的目的。分子模拟技术是一项成熟的、有潜力的计算机实验技术,计算机具备高速稳定的图形处理能力,可以将实验结果以数据和图形的形式呈现出来,数据库技术可以方便地提取和存储各种分子模型和高分子片段,通过可视化的三维图形让学生更容易理解高分子科学的抽象概念,分子动力学的计算方法以牛顿力学为基础,在一定力场下建立周期性边界条件模型,通过几何构型优化和动力学运算,直观地了解到高分子的近程结构和聚集态结构^[3]。近 20 年来,国内外的许多学者利用该技术在高分子玻璃化转变行为的科研中取得了很多有意义的研究成果^[4],包括基础理论和力场的建立、模型构建和搜寻平衡态的方法、以及处理数据的方法等都已经取得了较一致看法。随着普通计算机计算能力的提高和算法的简化,以往需要计算服务器才能完成的模拟实验的计算,现在普通的计算机也能在几个小时内完成计算任务,并且实验中心购买了视图效果较好的 Materials studio 模拟软件的使用版权,具备了在本科生机房开设玻璃化转变过程分子模拟实验的硬件条件。在理论基础和硬件条件都已具备的条件下,将高分子玻璃化转变分子模拟实验引入本科教学的时机已经成熟。

然而将一个科学研究热点转变为一个面向本科生的教学实验,需要一个提取、简化的过程,使之成为本科生能够接受和消化的教学材料。我们选取普通的、学生们熟知的聚苯乙烯作为研究对象,在分子科学实验选修实验中进行了教学尝试。实验中将模型最小化,采取文献报道中 20 个单元、5 个链的建模方法,在搜寻平衡态时省略了多次“退火”步骤,动力学计算时也仅进行 500ps,这些过程在保证计算结果准确的基础上,简化了整个实验过程,大大缩短了计算时间,在几个小时的有限时间里,能够给学生提供一个结果可靠、过程简单、内容丰富的教学实验内容。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.03.009

收稿:2019-01-03;修回:2019-09-02;

基金项目:教育部本科教学质量工程 高分子科学与工程国家级教学示范中心建设项目(AZ0152),北京化工大学 2018 年本科虚拟仿真实验立项资助(JG2014015);

作者简介:曲家利(1983-),男,讲师,主要研究方向为聚合物合成与相态模拟。E-mail:qujil@mail.buct.edu.cn.

1 模拟步骤

模拟操作均在 Materials studio 7.0 软件包中完成。过程如下：

1.1 建立模型

在软件的 Materials Visualizer 界面下构建一个重复单元,将该结构单元进行几何优化,随后在将 20 个重复单元链接成高分子后,再进行几何优化,得到单链的高分子模型。选择力场是模拟成功的重要保证。文献报道 compass II 力场对非晶态的柔性高分子和刚性高分子都有具有极强的适应性,并且考虑到了分子间作用力的影响^[5],所以我们采用此力场来搭建模型和计算。在 Amorphous Cell 模块中选择 5 条高分子链,密度为 1,组建 10 个立方盒子模型。

1.2 模型优选

将 10 个立方模型进行几何优化并计算单点能,将总能量最低的模型作为后续模拟的模型,如果总能量相差很小,则取势能最低的模型作为后续模拟的模型。

1.3 搜寻平衡态

在软件 forcit plus 模块下进行动力学运算,时间步长 1fs,进行 500ps 的计算,系综采用 NPT^[6]。监视能量曲线,当波动范围小于 2%时,即可认为体系能量处于平衡状态^[7]。

1.4 处理数据

选择 250~550K 温度区间内进行模拟退火处理,每隔 20 度一个温度阶梯,先升温后降温,用降温段数据做图。将每一个温度阶梯下模拟得到的平均偏摩尔体积对温度作图^[8]。针对转变点两侧数据点分别做最小二乘法拟合,得到两条直线,两条直线的交点即为玻璃化转变温度 T_g ^[9]。

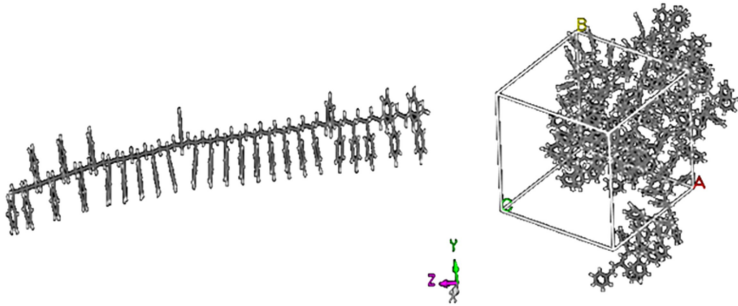


图 1 单分子链模型(左)立体模型(右)
Figure 1 Models of single molecular chain(left) and cube(right)

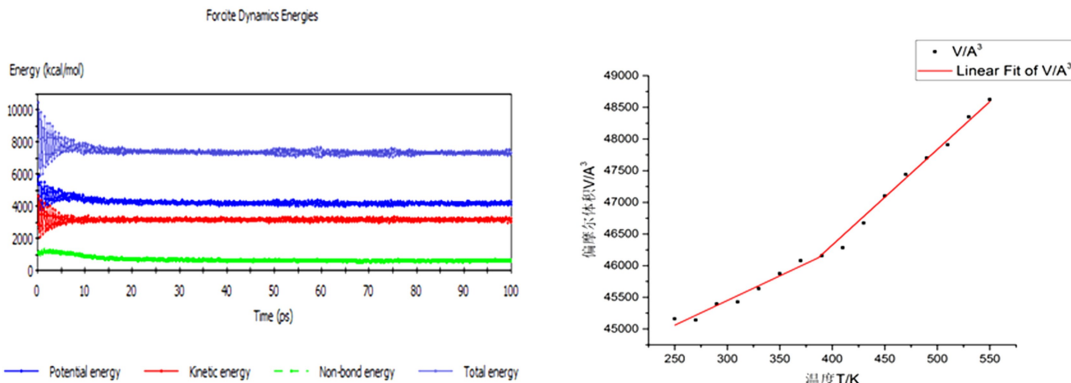


图 2 能量平衡图(左)体积-温度坐标图(右)
Figure 2 Energy equilibrium curves (left) volume-temperature plot(right)

2 实验教学效果

2.1 通过比较模拟得到的数值与 DSC 法测得的玻璃化转变温度,可以发现模拟得到的值都大于 DSC 实测值,这主要是因为模拟过程的降温速率为皮秒级别,而实测速率为 10 度/分钟,模拟的降温速率大大快于实测速率,所以按照自由体积理论,模拟得到的玻璃化转变温度高^[10],而以往仪器测试玻璃化温度升降温速率时无法进行超快匀速降温或超慢匀速降温实验,因此难以在本科实验中验证降温速率快慢对玻璃化转变温度的影响。而计算机分子动力学模拟可以填补这一实验领域的空白,拓宽实验验证的范围,增强学生对理论知识的理解。

2.2 相比小分子高分子分子构象变化要复杂的多,很难通过大脑想象出来,做实物模型也很不容易,但是通过计算机却可以很容易做到。通过对不同温度下分子模型构象的观察,可以看到当模型处于玻璃化温度以下时,构象相对比较稳定,只有键长和键角的变化,当模型处于玻璃化转变温度之上时,出现几个链节的协同运动,即链段的运动,从而说明了玻璃化温度是链段运动的起点,使这一观点被学生接受。同时也丰富了思维想象的空间,启发学生更深入的思考。

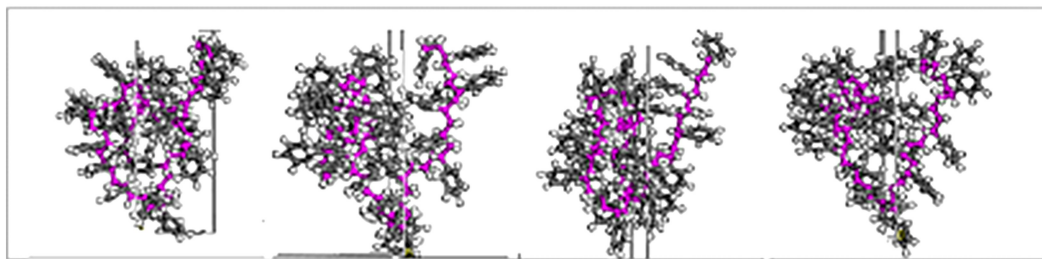


图 3 不同温度模型的构象图

Figure 3 The images of conformation at different temperature

3 结语

分子动力学模拟高分子玻璃化转变实验能三维动态化呈现出高分子玻璃化转变过程,使学生对玻璃化转变这一概念有更深入的理解。在教学过程中将科研成果经过合理的提炼加工,引入到本科实验教学中,可以使本科教学内容得到及时更新,为培养创新型人才提供有利的支持。

参考文献:

- [1] 李健,张立德,曾汉民. 材料研究学报,1997,11:52~56.
- [2] Maryam M, Hossein F, Mehdi K, Jamal D. Euro Polym J, 2017, 91: 121~133.
- [3] 曲家利,李相元,程珏,李齐方. 高分子通报,2017,5:69.
- [4] Berrahou N, Mokaddem A, DOUMI B, Hiadsi S, Beldjoudi N, Boutaous A. Polym Bull, 2016, 5: 1~11.
- [5] Metatla N, Soldera A. Mol Simulat, 2006, 32: 1187~1193.
- [6] Javier R, Juan F V, Javier M S. Macromolecules, 2015, 48: 5016~5027.
- [7] Pragati S, Sudip R, Hossein K V. J of Phys Chem B, 2016,120: 1367~1379.
- [8] Lu Y Y, Shu Y J, Liu N, Shu Y, Wang K, Wu Z K, Wang X C, Ding X Y. Comp Mater Sci, 2017,139: 132~139.
- [9] 王玉花,李平,孙巧,王卫华. 曲阜师范大学学报,2014,40:74~77.
- [10] Jie H, Richard H G, Richard H B. Macromolecules, 1994, 27: 7781~7784.

Molecular Dynamics Simulation Undergraduate Experiment on Glass Transition of Polymer

QU Jia-li, ZHOU Li-xia, SUI Gang, LI Qi-fang

(College of Materials Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Glass transition is an important part of the polymer teaching. The change of free volume and the movement of molecular segments during the transformation process are difficult to understand for undergraduate students. Using a molecular simulation method on a computer to obtain a three-dimensional visualization, students can more intuitively observe changes in free volume and molecular chains. Refining the latest scientific research results of molecular simulation technology in the research of glass transition in recent years, We obtain the course materials with both theoretical basis and adaption of undergraduate teaching. The simulation experiments can obtain the data by ultra-fast temperature rise and fall that can not be achieved by the instrument test. And they were compared with the experimental data obtained by the instrument test, which verified a theory view. That expanded the scope of the experiment and achieved a good teaching effect.

Key words: Glass transition; Molecular dynamics simulation; Polymer; Undergraduate experiment