

分子动力学模拟结合实验精确预测聚苯乙烯玻璃化转变温度的研究

曲家利, 周丽霞, 李齐方*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要:采用与实验结果更吻合的 COMPASS II 力场, 利用分子动力学模拟方法和差示扫描量热(DSC)实验方法, 系统研究了无定形聚苯乙烯(PS)的玻璃化转变温度(T_g)。通过研究相同聚合度不同盒子尺寸的 PS 模型发现, 模型尺寸达到 38.6 Å 后, 平均 T_g 值保持不变; 通过对相同尺寸、不同聚合度的模型的研究发现, 随着聚合度的增加, 模拟的 T_g 值也增加, 并且其增加的趋势与 DSC 测试的 T_g 值增加的趋势几乎一致, 证实了此力场对模拟预测 PS 的 T_g 具有适用性。逐步降低升降温速率发现, 聚合度为 50 的模型可以精确模拟出聚合度为 50 的 PS 的 T_g 测试值, 为 351K, 并且该模型升降温过程中玻璃化转变点具有重现性。

关键词:分子动力学; 聚苯乙烯; 玻璃化转变温度; 差示扫描量热

玻璃化转变^[1]是聚合物的固有性质, 是聚合物运动形式转变的宏观体现。它会直接影响材料的使用性能和工艺性能。在玻璃化转变温度附近, 温度的细微变化会使聚合物的物理性质(如热膨胀系数、比热容、弹性模量等)发生较大的变化。因此, 玻璃化转变温度(T_g)可以作为改变和改善聚合物物理性质的重要工具, 以探索新的应用。分子动力学(Molecular dynamics, MD)模拟是一种利用分子细节预测聚合物宏观性质的成熟技术, 并被广泛应用于聚合物体系玻璃化转变行为的研究。

近些年的研究中, 研究者采用不同的建模方法建立模型, 采用多种力场对聚合物模型进行平衡和动力学计算, 从而获得的各种物理量值来计算和预测聚合物体系的玻璃化转变温度。Jie 等^[2]采用联合原子力场计算了单链聚聚苯乙烯、异丁烯、顺式-1,3-聚丁二烯和聚丙烯的玻璃化转变温度, 通过比体积-温度曲线拟合两条直线外推的交点, 该温度做为玻璃化转变温度。由于单链无法合理地模拟出链间相互作用, 所以模拟的结果和实验结果有 10~30K 的差距。燕靖国等^[3]采用 COMPASS 力场和 NPT 正则系综模拟计算了聚丁二酸丁二醇酯(PBS)的比体积、二面角扭转能、非键能及分子内氢键强度等参数, 研究了 PBS 的玻璃化转变行为及主要影响因素, 采用了多种物理量来确定玻璃化转变温度。王玉花等^[4]同样采用 COMPASS 力场和 NPT 系综来获得聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)在不同温度下的比体积、径向分布函数和形变等参数, 研究了 PET 的玻璃化转变行为及其本质。Berrahou 等^[5]使用 AMBER 力场和 NPT 系综描述了 PMMA、PMAAM 和 PMMA-co-PMAAM 共聚物结构的势能, 并计算其玻璃化转变温度和弹性性质。Maryam 等^[6]使用基于联合原子模型的分子动力学模拟, 研究了全同聚甲基丙烯酸甲酯的热导率、体积、热膨胀以及杨氏模量等聚合物性质和径向分布函数、均方位移函数以及非键能等微观性质, 并以此估计 is-PMMA 的玻璃化转变温度。Lu 等^[7]在 COMPASS 力场下, 分别以 Ensembles of Constant Particle Number, Volume, Temperature (NVT)和 Ensembles of Constant Particle Number, Pressure, Temperature(NPT)两种系综设计并模拟了具有不同侧基的缩水甘油基叠氮化物的玻璃化转变温度。

分子模拟技术作为研究高聚物玻璃化转变温度的有效手段, 已被广泛地接受和认可。然而, 在众多文献报道中, 几乎没有模拟和实验结合精确预测聚合物玻璃化转变温度的实例, 也没有提出精确预测的

有效办法。多数的研究者把模拟值与实际值有差距归结于模拟的时间尺度和实际测试的时间尺度相差太大,从而无法精确模拟出聚合物的玻璃化转变温度^[8]。本文使用分子动力学模拟方法系统地研究了多种聚苯乙烯(PS)模型,并使用仪器测试不同聚合度 PS 的差示扫描量热(DSC)曲线,使用和模拟中相同的方法来确定测试 T_g 值,来消除两者比较时的系统误差。研究中发现,使用 COMPASS II 力场可以精确模拟出 PS 的实际测试 T_g 值,并由此提出了一个精确预测聚合物玻璃化转变温度的方法。

1 模型构建与模拟方法

本研究所有计算均在 Materials Studio 7.0 软件平台上完成的。

1.1 模型构建

首先,在 Visualizer 模块下,绘制一个 PS 重复单元并对其初步结构优化(见图 1(a)),构建单链,并对其进行几何优化(见图 1(c))。然后,在 Amorphous Cell 模块中,选择 COMPASS II 力场,设定初始密度为 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$,搭建三维周期性边界条件的无定形立方结构模型(见图 1(d)),每种模型都随机生成 10 个无定形模型。选择 COMPASS II 力场对所构建模型进行单点能计算,选择其中能量最低的模型,后续对聚合物模型进行“退火”处理。

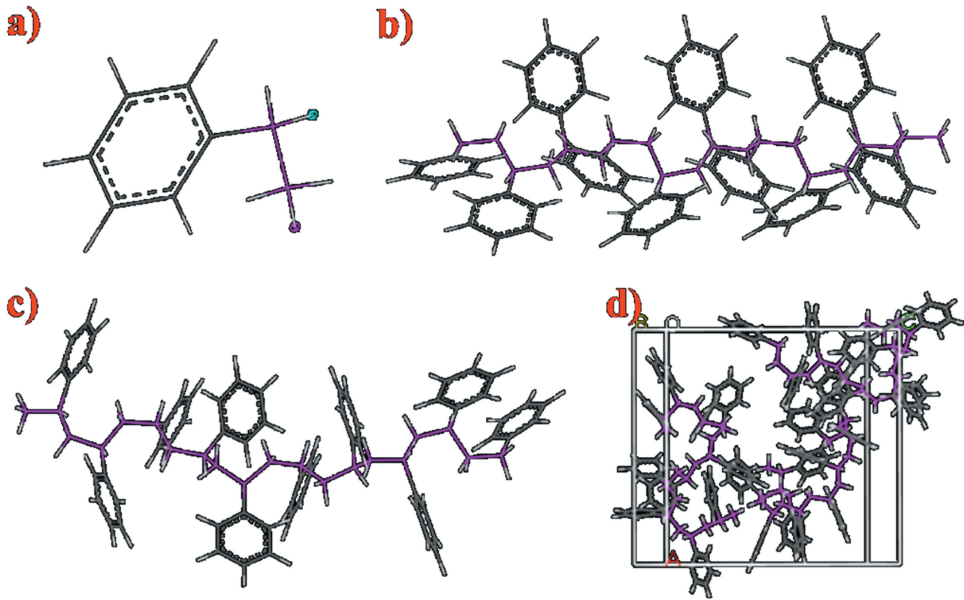


图 1 (a) PS 重复单元;(b) PS 分子链(几何优化前);(c) PS 分子链(几何优化后);(d) PS 无定形结构模型
Figure 1 (a) PS repeat unit; (b)PS line(before geometry optimization); (c)PS line (after geometry optimization);
(d)PS amorphous structure model

1.2 “退火”处理

采用 NPT 正则系综,对 PS 模型进行 5 次从 150K 到 550K 再降至 150K 循环过程的分子动力学模拟,每隔 40K 一个温度阶梯,每次进行 1600 皮秒(ps),步长为 1 飞秒(fs),力场选用 COMPASS II。“退火”过程使模型能够越过势能面上局部极小值之间的位垒,从而消除建模过程中产生的局部不合理结构,为进行下一步动力学模拟提供了比较合理的平衡几何构象。之后,选择 5 次循环中能量最低的模型,后续对聚合物模型进行动力学计算。

1.3 模拟计算和数据采集

“退火”完成后,开始对体系在不同温度平衡状态下进行采集。首先,在 500K、NVT 系综下进行 2ns 的分子动力学模拟,消除体系内部应力,使分子链进一步松弛。然后,在 550K 至 150K 之间进行阶段性

降温的 NPT 分子动力学模拟,每隔 20K 降温一次,前一阶段(较高温度)下模拟的最终平衡构象作为下一阶段(较低温度)下模拟的初始构象。每个温度段进行 1ns 计算,取每个温度段最后 200ps 的平均值,做为后续分析的数据。各步计算的控温方法为 Andersen 方法,控压方法为 Berendsen 方法,时间步长 1fs,截断半径为 0.95nm。

2 玻璃化转变温度的模拟计算方法和 DSC 实验测试方法

2.1 体系平衡的判断

采集每一温度的数据时,模型必须经历足够长的 MD 模拟时间,保证体系已处于平衡状态。判断体系在一定温度和压强下,MD 模拟是否达到平衡的标准通常采用以下方法^[4]:(1)温度平衡:MD 模拟过程中,体系温度的波动不超过其基准值的 5%;(2)能量平衡:能量围绕一个恒定值波动,当波动范围小于 2%即可认为能量平衡。图 2a 和图 2b 分别为聚合物模型 300K 时 MD 模拟,在最后 200 ps 时间段内温度和能量随模拟时间的变化图,二者上下的波动都已较小,可见体系已处于温度和能量平衡状态,可以用于后续分析的数据采集。

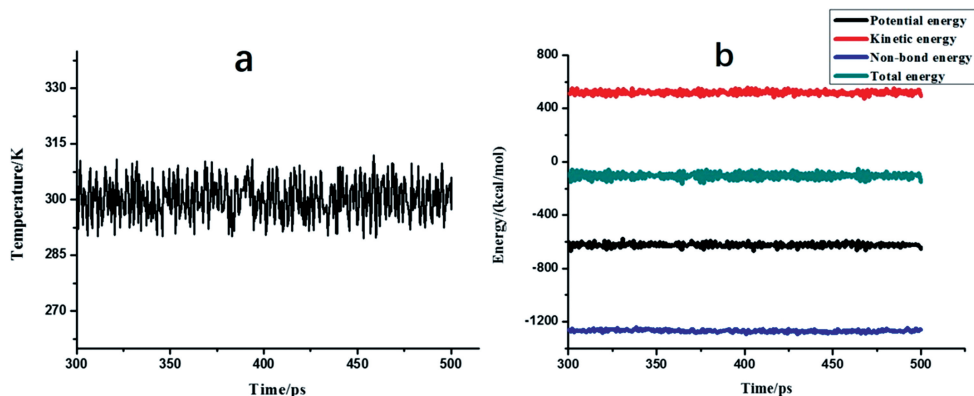


图 2 a. 模型 300K 时温度随模拟时间的变化;b. 模型在 300K 时能量随模拟时间的变化

Figure 2 a. The plot of temperature vs time at 300K; b. the plot of energy vs time at 300K

此外,在玻璃化转变模拟的计算中,聚合物模拟的准确性在很大程度上与其模型密度值有关。模型的密度值与其实际密度的差值越接近,其计算结果的可信度越高^[9],同时也能表明该力场对于所模拟体系的适用性。文中所有模型的密度均在 $1.040\text{g}/\text{cm}^3$ 到 $1.055\text{g}/\text{cm}^3$ 之间,与 PS 的标准密度值 $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 的差值均小于 $0.01\text{g}/\text{cm}^3$,非常接近实验密度值。说明模型的平衡已经达到玻璃化转变模拟的要求^[10],并且该力场对 PS 体系的建模具有很强的适用性。

2.2 玻璃化转变温度的模拟计算

玻璃化转变温度是自由体积达到某一临界值的温度,通过比体积-温度曲线的拐点计算体系的玻璃化转变温度是最常用的方法^[11]。本研究,对于 PS 模型,选择 150~550K 温度区间内进行模拟升温 and 降温过程,每隔 20K 一个温度阶梯,先升温后降温。将每一个温度阶梯下模拟得到的比体积对温度做图,然后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,两条直线的交点对应的温度即为玻璃化转变温度,如图 3 所示。

2.3 玻璃化转变温度的 DSC 测试

所用测试仪器型号为德国耐驰公司 DSC200-F3,采用通常的升温速率 $10\text{K}/\text{min}$ ^[12]。样品 PS 为 Polymer Standards Service (Germany)公司生产的窄分布样品,分散度 $\text{PDI}=1.0\sim 1.1$,聚合度(DP)分别为 10、20、25、40、50、100、1000。DSC 曲线确定 T_g 值的方法并无统一的标准,一般有两种方法一个是 onset 法,一个是中线法^[13],这两者在文献中都使用,而这两种取值方法的得到的 T_g 是不同的,这也是以

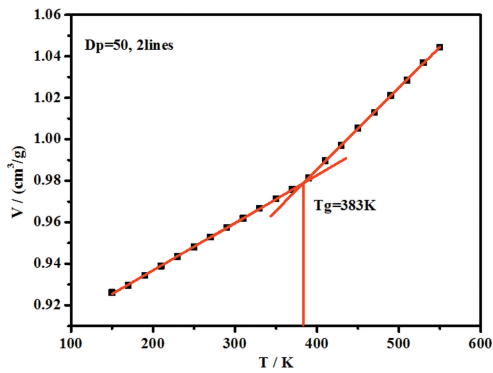


图 3 分子模拟数据确定 PS 玻璃化转变温度图

Figure 3 The method of obtaining T_g of PS with molecular simulation data

往模拟玻璃化转变研究者容易忽视的地方,即实验值的取值方法和模拟值的取值方法不同。本文采用与模拟 T_g 同样的方法,即两条拟合直线的交点处的温度为 T_g 值,如图 4 所示。图中曲线为 DP=50 的 PS 的 DSC 测试曲线,两条拟合直线的交点对应的温度为 351K。用此法确定不同聚合度的 PS 的测试 T_g 值分别为 290K、327K、336K、346K、351K、358K、380K。

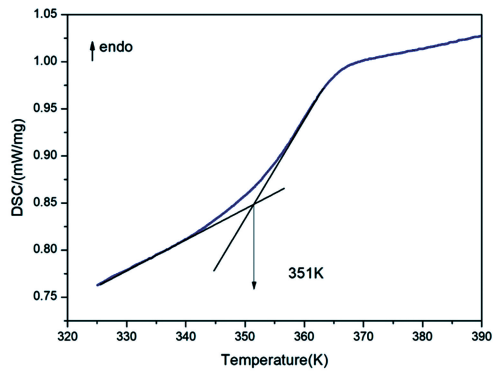


图 4 DP=50 的 PS 的 DSC 曲线

Figure 4 DSC curve of PS with DP=50

3 对 T_g 的讨论

3.1 模型大小的影响

聚合物模型的大小对于计算的准确性,有很大的影响。一般来说模型尺寸要达到一定大小后,计算结果才可信。大模型所需的计算时间很长,对于玻璃化转变这种多步模拟来说是不现实的,太小的模型有小尺寸效应^[7],得到的结果不可信。所以需要找到一个既不耗费太多时间,结果又准确的模型尺寸。为此,建立了聚合度为 50,盒子大小各不相同的模型,每个尺寸建立 5 个模型,分别得到 T_g ,取平均值。其计算结果见表 1。从表中可以看出,当盒子的边长大于 3.8nm 后,其模拟 T_g 的平均值基本保持稳定。所以后续模拟的尺寸选在 3.8nm~4.4nm 之间。

3.2 模型聚合度的影响

由本文 2.3 中 DSC 的测试结果可知, T_g 随着聚合度的增加而增加,并且聚合度较小时增加的幅度大。模拟中建立了聚合度分别为 10、20、25、40、50、100 的模型,对应的聚合物链的数量分别为 20、10、8、5、4、2,这样模型中含有的总原子数相同,所有模型的边长均为 38.6Å,从而消除了体积变化带来的影响^[6]。从表 2 中可以看出,聚合度从 10 逐渐增长到 100 过程中, T_g 模拟值逐渐从 333K 增加到 389K,

表 1 不同模型尺寸对应的模拟 T_g 值
Table 1 T_g values of various model sizes

聚合度	链数	模型边长/ $\text{\AA}$	T_g 模拟(平均)/K
50	2	30.7	361
50	3	34.1	383
50	4	38.6	389
50	6	44.2	390
50	8	48.2	390

T_g 实验值也从 290K 增加到 358K,并且从图 5 中可以看出两者增加的趋势也相同,都是在低聚合度时增加较快,在相对高的聚合度时增加较慢,达到一定聚合度甚至维持不变。这说明 COMPASS II 力场在模拟 PS 玻璃化转变温度时具有适用性^[14]。

表 2 不同聚合度的模拟 T_g 和实验 T_g 值
Table 2 Simulated and experimental T_g values of various DP

聚合度 DP	链数	T_g 模拟/K	T_g 实验/K
10	20	333	290
20	10	356	327
25	8	368	336
40	5	384	349
50	4	389	351
100	2	388	358

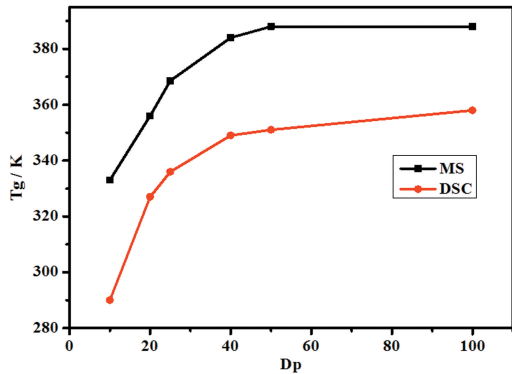


图 5 不同聚合度 PS 的 T_g 随聚合度的变化趋势图
Figure 5 The trend of changing with various DP of PS

3.3 降温速率的影响

根据以往研究^[6],当降低模拟的升降温速率时,模拟 T_g 值会降低。从图 5 不难看出,如果模拟(MS)曲线能向下移动,就有可能和 DSC 的实验值曲线重合或部分重合,从而实现分子模拟精确预测玻璃化转变温度。为此,将模拟的速率从 20K/ns 逐步降低到 2K/ns。从图 6a 中可以看出,当速率从 20K/ns 降低到 3K/ns 时, T_g 下降的幅度很大,当继续降低速率时,发现变化幅度很小,最后维持在 350K。这和 DP=50 的 PS 的测试 T_g 值 351K(见图 4),仅相差 1K。并且模型经过反复三次的升降温过程后,其升温过程和降温过程的曲线虽不能完全重合,但其变化的幅度很小,且每次确定的玻璃化转变点是可以重复出现的,如图 6b 所示。这样,通过逐步降温实现了聚合度为 50 的 PS 的精确、可重复的玻璃化转变温度

预测。采用同样的降温方法对其它聚合度的 T_g 进行模拟计算,从表 3 中可以看出,模拟 T_g 值与测试值均之间的差值 ΔT_g 均小于 4K,与以往模拟值与测试值相差均在 10~30 度相比^[5],达到了精确预测玻璃化温度的水平。聚合单元数大于 50 时,计算量很大,普通计算机很难完成,改用超算平台计算,计算时间为 24h。取聚合度为 25、40、50、100 的模拟 T_g 值拟合得对数方程:

$$y = 11.86\ln(x) + 302.51$$

式中, y 为模拟 T_g 值, x 为聚合度,实际使用的聚合物分子量一般为几万到十几万,当分子量为 10 万时 PS 聚合度为 1000,代入方程得到模拟 T_g 值为 384K,与测试值 380K(见前文 2.3),仅相差 4K。这说明在聚合物玻璃化转变温度模拟时,通过模拟低聚合度 PS 模型可以外推计算出实际使用的高聚合度 PS 的玻璃化转变温度。

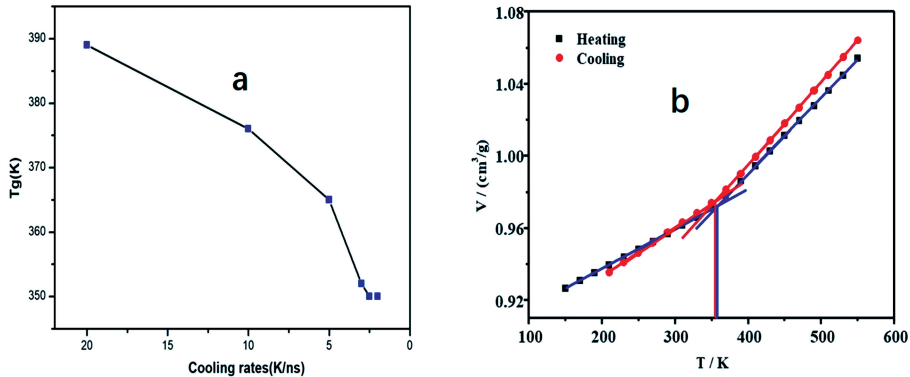


图 6 a. 不同降温速率条件下的 T_g 图; b. 升降温时的偏-温度图
Figure 6 a. The plot of T_g vs cooling rates; b. the plot of V vs temperature

表 3 逐步降温处理后的模拟 T_g 、实验 T_g 和 ΔT_g
Table 3 Simulated, experimental T_g and ΔT_g after graduate slowing down the temperature

聚合度 Dp	链数	T_g 模拟/K	T_g 实验/K	ΔT_g /K
10	20	292	290	2
20	10	329	327	2
25	8	339	336	3
40	5	348	349	1
50	4	350	351	1
100	2	356	358	1

4 结语

利用模拟的办法实现精确预测一直是聚合物模拟研究追求的一个目标,本文通过对已有研究方法的整合,得到了精确预测 PS 聚合物玻璃化转变温度的一个实例。由此可以归纳出精确预测聚合物玻璃化转变温度的一个办法,即选用合适的立场,使最终的模型密度与聚合物实际密度基本相同,然后比较不同聚合度的模拟和测试 T_g 值,判断该力场在模拟该体系玻璃化转变温度时,是否具有适用性。如有适应性,进一步降低升降温速率,当 T_g 趋于稳定时该数值即可认为是其实际聚合物的 T_g 测试值,并可以通过已有的低聚物数据拟合得出高聚合度 PS 的 T_g 测试值。在后续的研究工作中,我们会将该方法应用于其它聚合物体系,以进一步验证该方法的扩展性。

致谢 感谢北京化工大学超算平台对本工作的计算支持。

参考文献:

- [1] 李健,曾汉民. 材料研究学报, 1997,11:52~56.
- [2] Jie H, Richard H, Boyd R. Macromolecules,1994, 27(26): 7781~7784.
- [3] 燕靖国,王旭东,姚曼. 材料导报. 2012,26(S2):180~183.
- [4] 王玉花,李平,孙巧,王卫华. 曲阜师范大学学报, 2014,40:74~77.
- [5] Berrahou N, Mokaddem M, Doumi B, Hiadsi S, Polym Bull, 2016, 5:1~11.
- [6] Maryam M, Hossein F, Mehdi K, Jamal D. Euro Polym J, 2017, 91:121~133.
- [7] Lu Y, Shu Y, Liu N, Shu Y, Wang K, Wu Z, Wang X, Ding X, Comp Mater Sci, 2017, 139:132~139.
- [8] 张梦赞,王荣华,林也平. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(4):68~72.
- [9] Metatla N, Soldera A. Mol Simulat, 2006, 32(14):1187~1193.
- [10] Javier R, Juan F, Javier M. Macromolecules, 2015, 48:5016~5027.
- [11] 付一政,刘亚青,张丽燕. 分子科学学报, 2009, 25(1):1~4.
- [12] 王杰晶,李银峰,李佩. 现代药物与临床, 2013, 28(5):815~818.
- [13] 李康. 现代测量与实验室管理,2015,4:23~24.
- [14] Pragati S, Sudip R, Hossein A. J Phys Chem B, 2016, 120:1367~1379.

Accuracy Prediction on Glass Transition Temperature of Polystyrene with Molecular Dynamics Simulation and Experimental Studies

QU Jia-li, ZHOU Li-xia, LI Qi-fang*

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

Abstract: The Glass Transition Temperature (T_g) of amorphous Polystyrene (PS) was systematically studied by differential scanning calorimetry (DSC) and Molecular Dynamics simulation with the COMPASS II force field, which is more consistent with the experimental data. It was found that the average T_g values remained unchanged after the model size reaches $38.6\text{\AA}$ by studying the models of different size cells. The simulated T_g values increased with the increase of the polymerization degree. And the increasing trend was almost consistent with the trend of increasing the T_g values of the DSC test, which demonstrated validation of the force field on T_g study of Molecular Dynamics simulations for PS. Through gradually lowering the rate of temperature rise, the model with 50 degree of polymerization and 4 chains can accurately simulate the testing T_g value of PS, 351K. Additionally, the glass transition point of the model during the temperature rise and fall process is reproducible.

Key words: Molecular dynamics; Polystyrene; Glass transition temperature; DSC