

· 研究论文 ·

## 基于分子动力学与结构单元贡献的水性聚氨酯构效关系

蒋佳仪<sup>1,3</sup> 王洲<sup>1,2</sup> 洪士博<sup>2</sup> 龙浩<sup>2</sup> 吉旭<sup>1</sup> 周利<sup>1,3\*</sup>

(<sup>1</sup>四川大学化学工程学院 成都 610065)

(<sup>2</sup>重庆国际复合材料股份有限公司 重庆 400082)

(<sup>3</sup>大连理工大学 精细化工全国重点实验室 大连 116024)

**摘要** 针对水性聚氨酯材料“结构-性能”关系复杂、微观机理不明确、传统研发依赖经验试错等问题,本研究提出一套基于分子模拟与结构单元贡献法耦合的研究方法.首先,采用模块化设计策略解构复杂聚氨酯体系,通过分子动力学模拟获取关键组分的热力学参数.其次,基于结构单元贡献法构建“配方-性质”计算方法,实现从微观结构单元到链段运动能力的定量关联.最后,结合构效关系分析与实验验证,建立材料性能调控策略.基于具体案例,系统归纳了聚氨酯“高强高韧”“高刚高脆”及“刚韧平衡”3类典型力学行为特征及其微观调控机理,为水性聚氨酯材料的优化设计与性能定向调控提供了方法参考.

**关键词** 水性聚氨酯; 分子动力学模拟; 玻璃化转变温度; 结构单元贡献法; 构效关系

**引用:** 蒋佳仪, 王洲, 洪士博, 龙浩, 吉旭, 周利. 基于分子动力学与结构单元贡献的水性聚氨酯构效关系. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26047.

**Citation:** Jiang, J Y; Wang, Z Y; Hong, S B; Long, H; Ji, X; Zhou, L. A Molecular dynamics and structural unit contribution analysis of waterborne polyurethane structure-property relationships. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26047.

聚氨酯(Polyurethane, PU)是由异氰酸酯与多元醇反应生成的一种具有氨基甲酸酯链段重复结构单元的高分子聚合物,具有良好的耐化学性、耐磨性、耐刮擦性和柔韧性,广泛应用于建筑、航空工业、粘合剂、涂料和合成革等领域.传统的溶剂型聚氨酯在生产过程中常以苯、甲苯和乙酸乙酯等有机化合物作为溶剂,溶剂的大量挥发不仅提高了生产成本,而且会严重污染环境,并对生产者和使用者的健康产生极大的危害<sup>[1]</sup>.水性聚氨酯(WPU)是以水为主要分散介质的聚氨酯产品,相较于传统的溶剂型聚氨酯,水性聚氨酯的综合性和环境友好性更好,但在耐水性、耐化学性及耐热性等方面存在一定差距<sup>[2]</sup>.

因此,大量研究人员致力于通过交联<sup>[3-5]</sup>、共混<sup>[6,7]</sup>、共聚<sup>[8,9]</sup>、纳米技术<sup>[10-13]</sup>对聚氨酯进行改性,提高水性聚氨酯的性能,以实现传统聚氨酯材料的绿色有效替代.聚氨酯材料的性能受分子量分布、软硬段结构、交联度、微相分离程度等多种复杂因素共同影响,仅靠传统实验与分析手段难以全面获得其高维结构变量与性能间的非线性关系,量化“结构-性能”关联.材料性能产生差异的核心物理本质为:分子结构是决定分子运动行为的内在基础,材料性能是分子运动的宏观表现.聚氨酯材料的宏观应用性能与其内部复杂的微观结构密切相关,因此,揭示从分子尺度到宏观尺度的“结构-性能”关系,是实现材

2026-02-09收稿, 2026-03-19录用, 网络出版.

基金项目: 大连理工大学精细化工国家重点实验室开放课题基金(基金号 KF 2312).

\* 通信联系人, E-mail: chezli@scu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26047; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7584

料精准设计的关键. 基于分子动力学模拟, 量化分子运动的规律, 进而系统阐释聚氨酯材料“结构-性能”的内在关联, 为水性聚氨酯材料的研发提供理论指导, 推动其研发模式从传统经验试错型向精准设计型转变, 具有重要的理论研究价值与实际应用意义.

在当代材料科学从经验探索向定向设计演进的核心范式转型中, 计算模拟技术, 尤其是基于第一性原理的量子力学模拟与基于经典力学的分子模拟, 已成为研究材料结构和性质的重要工具<sup>[14]</sup>. 与实验相比, 计算机模拟能够突破实验条件的限制, 从原子和分子水平对材料的结构和性能及微观机理进行探究, 在分子和原子层面阐述并量化决定材料宏观性能的本征物理化学机制<sup>[15]</sup>. 分子模拟技术已在热固性树脂固化反应表征<sup>[16]</sup>、聚合物相分离机制研究<sup>[17]</sup>、材料力学与热学性能预测<sup>[18]</sup>、分子“结构-性能”关系解析<sup>[19,20]</sup>等领域展现出不可替代的作用, 实现了从对实验现象的“后验性”解释, 向指导材料合成<sup>[21]</sup>、预测未知性能、优化结构参数的“先验性”设计跃迁, 成为推动聚合物材料科学基础研究与应用开发的关键技术工具.

在聚氨酯材料的研究领域中, 其“结构-性能”关系的解析长期依赖经验性实验探索与试错

优化, 微观结构参数与宏观应用性能间的定量关联尚未得到系统建立, 严重制约了聚氨酯材料的定向设计与定向调控. 针对这一关键问题, 本工作创新性地集成分子模拟与结构单元贡献法, 构建从聚氨酯分子结构到链段运动能力的量化分析框架. 首先, 建立了以交联密度、内聚能及玻璃化转变温度( $T_g$ )为核心的性能量化模型, 明确聚氨酯材料中“化学结构-链段运动-宏观性能”的多级传递机制; 然后, 基于模块化设计理念, 将复杂的聚氨酯体系解构为可量化计算的软段和硬段模块, 通过分子动力学模拟计算聚氨酯特征单元的热力学参数, 建立基于结构单元贡献法的聚氨酯链段运动能力量化方法; 最后, 基于热力学参数的调控规律, 揭示实现材料刚韧平衡的结构临界条件, 为聚氨酯材料的分子结构设计 with 性能定向调控提供理论依据与方法支持.

## 1 分子动力学模拟与结构单元贡献法耦合的“结构-性质”量化分析

聚合物的宏观性能由分子结构、链段相互作用与网络拓扑结构等微观特征共同决定<sup>[22]</sup>, 为建立“结构-性质”之间的定量关联, 提出分子动力学模拟与结构单元贡献法耦合的研究方法, 如图1所示. 首先, 将复杂的聚氨酯网络进行重复

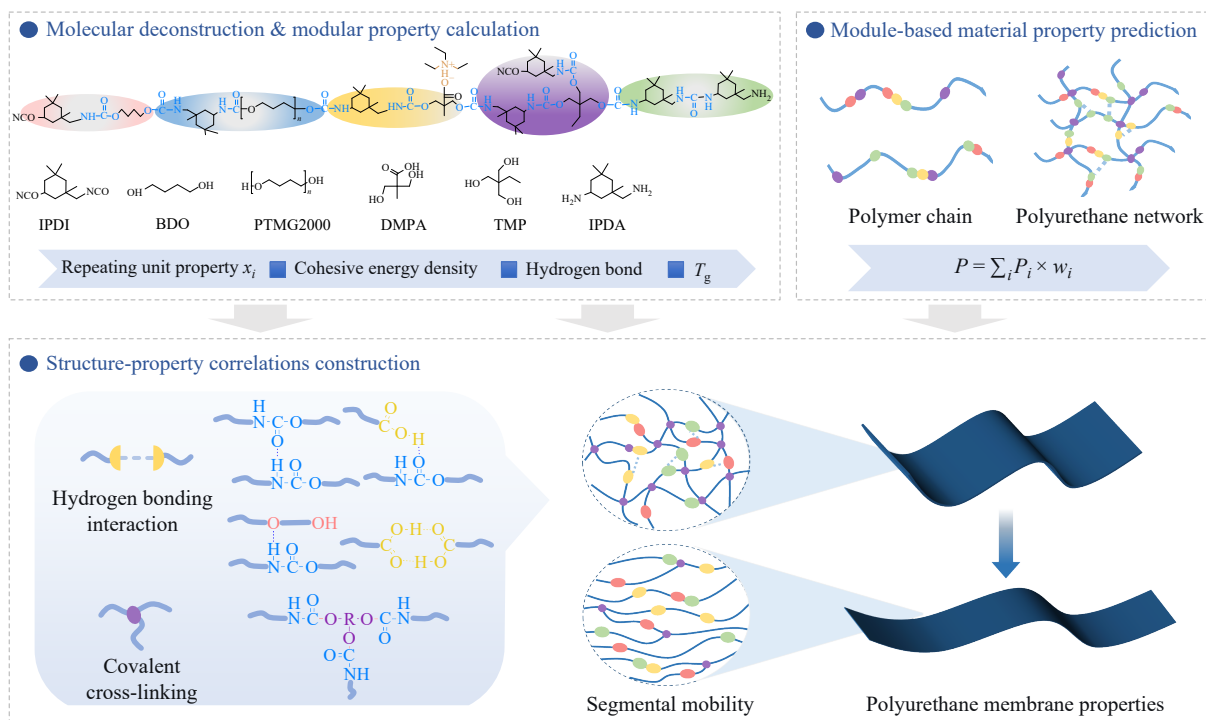


Fig. 1 Schematic of a structure-property study framework for polyurethanes using the group contribution method.

单元模块化解构；然后，利用分子动力学模拟计算重复单元模块的热力学性质；最后，运用结构单元贡献法，基于所计算的重复单元模块性质实现对聚氨酯链段运动能力的定量计算。

## 1.1 体系模块化与分子动力学模拟

### 1.1.1 体系模块化

聚氨酯的合成遵循逐步加成聚合反应机理，其中多异氰酸酯(—NCO)与多元醇的羟基(—OH)反应生成氨基甲酸酯键(—NHCOO—)<sup>[23]</sup>。由于软段与硬段在化学结构和极性上存在显著差异，两者之间存在热力学不相容性<sup>[24]</sup>。这种不相容性驱动软、硬段在纳米尺度上发生微相分离，形成硬段微区分散于软段基体中的两相结构，微区形貌是决定聚氨酯性能的关键因素。根据这一特性，本工作采用模块化分析策略，将复杂的聚氨酯链网络解构为两种结构单元，分别是由二异氰酸酯与长链多元醇构成的软段模块和由二异氰酸酯与小分子扩链剂构成的硬段模块。

首先，选取具有代表性的异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯

(H<sub>12</sub>MDI)和1,6-己二异氰酸酯(HDI))、长链多元醇(聚乙二醇(PEG1000)、聚四氢呋喃(PTMG1000、PTMG2000)、聚丙二醇(PPG2000)、己二酸丁二醇酯(PBA2000)和己二酸己二醇酯(PHA2000))及小分子扩链剂(1,4-丁二醇(BDO)、1,6-己二醇(HDO)、新戊二醇(NPG)、三羟甲基丙烷(TMP)、2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)、异佛尔酮二胺(IPDA)和乙二胺(EDA))，使用Materials Studio软件按照分子式构建单体模型(如图2所示)。然后，通过定义单体的头原子与尾原子，使用Random Copolymer模块构建聚合度为20的无规共聚物链，并采用Forcite模块在COMPASS II力场下对聚合物链进行结构优化。在此基础之上，使用Amorphous Cell模块构建周期性边界条件下的无定形聚合物模型，密度设置为1.0 g/cm<sup>3</sup>，并进行几何优化以消除初始构象中的局部应力，使体系能量最小化。为进一步优化体系构象、增强采样并释放内部应力，对模型进行退火弛豫，在NVT系综下，体系温度在300 K至800 K之间连续循环25个周期，时间步长为1.0 fs，升降温速率50 K/ps，总退火时长为500 ps。

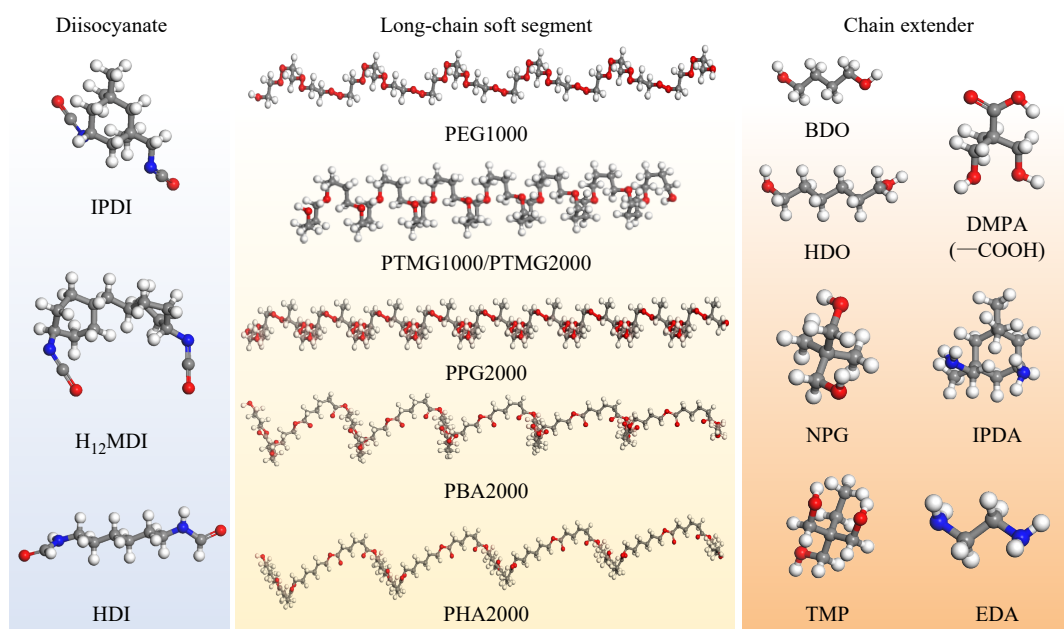


Fig. 2 Representative PU raw materials.

为模拟材料在实际条件下的平衡状态，首先在NVT系综下使用Nose控温方法对退火后的模型进行20 ps的分子动力学平衡模拟。随后，在上述NVT平衡模拟的最后一帧结构基础上，采用Andersen控温和Berendsen控压方法，在298 K及 $1 \times 10^{-4}$  GPa条件下进行20 ps的NPT分子动力

学平衡。

### 1.1.2 分子动力学模拟

内聚能密度的计算。内聚能密度(cohesive energy density, CED)是表征单位体积凝聚态分子克服分子间作用力完全汽化所需能量的物理量，其数值大小直接反映体系内分子间相互作用

的强弱. 计算方法如下:

$$\text{CED} = \frac{E_{\text{coh}}}{V} \quad (1)$$

其中,  $E_{\text{coh}}$ 为材料的内聚能, 单位为J;  $V$ 是材料的体积, 单位为 $\text{cm}^3$ ; CED的单位为 $\text{J}/\text{cm}^3$ .

采用Forcite模块的Cohesive Energy Density计算工具, 基于COMPASS II力场对平衡后的无定形模型进行CED计算.

玻璃化转变温度的计算. 聚合物的玻璃化转变是指材料在玻璃态与橡胶态之间的过渡过程, 对应的特征温度称为玻璃化转变温度( $T_g$ ). 对于依赖其玻璃态机械性能的聚合物材料, 当温度低于 $T_g$ 时, 材料处于硬而脆的玻璃态, 表现出稳定的机械性能, 因此 $T_g$ 通常被视为该类材料的最高使用温度<sup>[25]</sup>. 这一关键热力学参数的数值大小, 与分子链刚性、链间内聚相互作用强度及交联拓扑约束等分子结构因素密切相关, 其本质是分子动力学行为从受限冻结到协同弛豫的转变临界点, 直接反映了材料微观结构与宏观力学响应的关联规律<sup>[26]</sup>. 本研究采用连续的阶梯降温NPT模拟来获取体系的体积-温度曲线, 并据此计算玻璃化转变温度.

首先将体系在420 K下进行50 ps的NVT平衡. 随后, 在NPT系综下, 以20 K为步长从420 K淬火至80 K, 在每个温度点进行100 ps的NPT模拟, 以实现体系在该温度下的充分弛豫, 并将模拟结束时的构象作为下一温度点的输入. 最后, 采集各温度点平衡后的平均体积数据, 通过拟合体积-温度曲线的两段线性区域, 以其交点温度确定 $T_g$ .

## 1.2 基于结构单元贡献法的聚氨酯材料链段运动能力量化分析

分子动力学(molecular dynamics, MD)模拟所获得的重复单元内聚能密度与玻璃化转变温度, 是量化聚氨酯链段运动能力的关键性能指标, 是微观分子行为与宏观材料性能的桥梁参数, 有效实现了微观作用机制与宏观性能表现的跨尺度衔接. 为建立这些微观参数与宏观实验性能之间的定量关联, 量化材料的交联网络特征与热力学性能演变规律, 本研究提出一种基于结构单元贡献法的多尺度计算框架, 实现从分子结构到链段运动能力的定量计算.

### 1.2.1 结构单元贡献法

基团贡献法(group contribution method, GCM)

的核心假设是聚合物的宏观性质可拆解为分子中各官能团的独立贡献, 且官能团的性质贡献具有加和性与可迁移性, 即材料性质可通过各组成基团的特征贡献值线性叠加预测<sup>[27]</sup>. 根据这一原则, 本研究提出结构单元贡献法, 其核心假设是: 对于由确定化学结构单元构成的聚合物体系, 其宏观性质可近似表示为各结构单元的本征性质 $P_i$ 按其在整个体系中的权重因子 $w_i$ 的线性加权:

$$P = \sum_i P_i \times w_i \quad (2)$$

与基团贡献法使用通用经验参数不同, 本方法中结构单元的本征性质通过针对性的分子动力学模拟获得, 因而能更精确地反映该单元在特定化学环境下的真实物理行为. 该方法基于线性加和假设, 虽难以完全捕捉微相分离体系中的非线性效应, 但通过MD模拟获取的结构单元本征参数, 能够有效建立微观参数与宏观性能之间的定量关联, 为聚氨酯材料的构效关系解析与性能演变规律分析提供了可靠的方法基础.

### 1.2.2 材料链段运动能力量化

根据Flory凝胶理论, 体系的平均官能度决定其交联倾向, 平均官能度 $\bar{f}$ 计算公式如下:

$$\bar{f} = \frac{\sum f_i \times n_i}{\sum n_i} \quad (3)$$

其中,  $n_i$ 是第 $i$ 种单体的摩尔数,  $f_i$ 是其官能度.  $\bar{f}$ 值越高, 表明体系的平均官能度越高, 形成三维交联网络的倾向越强.

宏观试样的总内聚能 $E_{\text{coh}}$ (J)通过各结构单元的摩尔内聚能贡献加和得到, 计算公式如下:

$$E_{\text{coh}} = \sum_i \text{CED}_{\text{mol},i} \times n_i \quad (4)$$

$$\text{CED}_{\text{mol},i} = \text{CED}_i \times \frac{M_i}{\rho_i} \quad (5)$$

其中 $\text{CED}_{\text{mol},i}$ 为结构单元 $i$ 的摩尔内聚能, 单位为 $\text{J}/\text{mol}$ ;  $\text{CED}_i$ 为结构单元 $i$ 的内聚能密度, 单位为 $\text{J}/\text{cm}^3$ ;  $n_i$ 为该组分物质的量, 单位为 $\text{mol}$ ;  $M_i$ 为组分的摩尔质量, 单位为 $\text{g}/\text{mol}$ ;  $\rho_i$ 为该结构单元对应的聚合物在MD模拟中达到平衡时的密度, 单位为 $\text{g}/\text{cm}^3$ .

宏观共聚体系的玻璃化转变温度 $T_g$ (K)采用经典的Fox方程进行计算<sup>[28]</sup>. 计算公式如下:

$$\frac{1}{T_g} = \sum \frac{\omega_i}{T_{g,i}} \quad (6)$$

其中 $T_{g,i}$ 为MD模拟计算的聚合物单元 $i$ 的玻璃化转变温度, 单位为K;  $\omega_i$ 为各组分的质量分数. 对

于硬段含量较高或微相分离程度显著的体系,  $F_{ox}$  方程的平均化处理可能导致  $T_g$  估算值系统性偏低.

## 2 结果与讨论

### 2.1 内聚能密度的计算结果与分析

内聚能密度及范德华作用与静电作用的差异, 反映了软硬段的化学结构对分子间相互作用强度与作用机制的调控, 为后续关联宏观性能提供了微观层面的量化依据.

在 MS 的 COMPASS 力场中, 氢键是范德华作用和静电作用的综合体现, 静电作用对氢键的稳定性起主导作用<sup>[29]</sup>. 因此, 静电贡献的数值可

以有效表征氢键的形成能力. 基于相同异氰酸酯(IPDI)与不同软段、扩链组合形成的重复单元的内聚能密度计算结果如表 1 所示. 软段模块的内聚能以范德华力为主要贡献, 作用强度与分子链的构象及链间缠结程度密切相关. PTMG 具有规整的直链结构, 能够实现链的紧密堆积和缠结, 增强色散相互作用. 聚酯类长链中含有极性酯键, 增强静电作用, 但侧链结构限制了链的紧密堆积, 导致范德华力降低. 含高密度醚键的 PEG1000, 其醚氧原子可作为氢键受体, 提高静电作用, 体现了官能团类型对分子间相互作用机制的调控.

**Table 1** Cohesive energy density and its force components of different IPDI-based repeat units.

Repeating Unit	CED (J/cm <sup>3</sup> )	van der Waals contribution (J/cm <sup>3</sup> )	Electrostatic contribution (J/cm <sup>3</sup> )
IPDI-PEG1000	206.3	183.0	11.28
IPDI-PTMG1000	258.9	233.6	9.76
IPDI-PTMG2000	265.6	242.5	7.23
IPDI-PPG2000	202.3	183.1	6.35
IPDI-PBA2000	158.7	136.0	8.80
IPDI-PHA2000	172.9	146.1	12.25
IPDI-BDO	172.4	140.9	16.99
IPDI-HDO	199.8	164.0	10.97
IPDI-NPG	133.7	101.0	18.51
IPDI-DMPA	135.6	91.6	30.77
IPDI-TMP	148.6	111.2	23.58
IPDI-EDA	195.8	144.2	35.85
IPDI-IPDA	147.0	110.4	20.96

硬段模块的内聚能由范德华力与静电作用协同贡献, 且二者均受分子结构对称性和极性基团的调控. 一方面, 结构规整的硬段分子可以通过有序排列实现紧密堆积, 不仅可以直接提升链间范德华力, 还能为极性基团提供有序的取向环境, 有利于氢键的形成; 另一方面, 氢键形成能力受极性基团的种类与活性影响, EDA、DMPA 等含强极性基团的重复单元氢键形成能力较好, 静电作用较强, 但 DMPA 分子中的支链结构会产生空间位阻效应, 破坏分子链的紧密堆积与有序排列, 导致范德华力降低, 而 IPDI-HDO 等结构高

度规整的硬段单元, 能够实现分子链的紧密堆积, 但由于极性基团密度较低, 氢键形成能力有限.

基于相同软段(PTMG2000)与不同异氰酸酯组合形成的重复单元的内聚能密度计算结果如表 2 所示. 二异氰酸酯的分子构型是决定聚氨酯硬段微区有序性的核心因素<sup>[17]</sup>. 对称性高的二异氰酸酯能促进硬段链的有序排列与紧密堆积, 形成规整的硬段微区, 增强范德华力. IPDI 硬段结构会产生空间位阻效应, 导致其对软段链的约束作用较弱, 有利于链的充分伸展与缠结, 使得体系范德华力高于 H<sub>12</sub>MDI 体系.

**Table 2** Cohesive energy density and its force components of different isocyanate-based repeat units.

Repeating Unit	CED (J/cm <sup>3</sup> )	van der Waals contribution (J/cm <sup>3</sup> )	Electrostatic contribution (J/cm <sup>3</sup> )
IPDI-PTMG2000	265.6	242.5	7.23
H <sub>12</sub> MDI-PTMG2000	250.9	226.4	8.60
HDI-PTMG2000	281.1	257.1	8.00

综上所述,分子通过“堆积—键合”双路径协同调控模块的内聚能密度.规整的分子结构可最大化分子间接触面积,为强范德华相互作用提供结构基础;有序排列能使极性基团在空间上实现精准匹配与定向排列,提高氢键作用强度.因此,材料的内聚能密度本质是结构规整性在分子堆积与氢键键合2个维度上协同作用的量化体现.

## 2.2 玻璃化转变温度的计算结果与分析

采用阶梯降温模拟方法,通过拟合体积-温度曲线确定不同重复单元的 $T_g$ .以IPDI-PTMG2000重复单元为例,其体积-温度拟合曲线及斜率过渡点如图3所示.

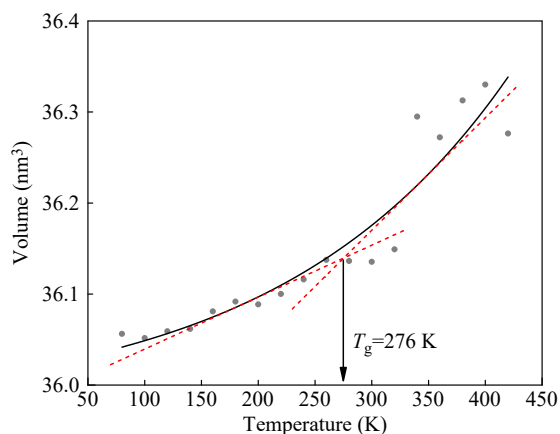


Fig. 3 Volume-temperature relationship of the simulated IPDI-PTMG2000 system.

不同重复单元的CED与 $T_g$ 的变化趋势如图4所示. $T_g$ 作为表征链段协同运动能力的核心指标,本质是能量约束与拓扑约束双重机制竞争与协同的宏观体现.Zheng等<sup>[26]</sup>通过系统的粗粒化分子动力学模拟研究表明,内聚能是影响聚合物 $T_g$ 的主导因素.

不同异氰酸酯组成的重复单元的计算结果与内聚能密度主导玻璃化转变温度的预期基本一致(如图4(c)所示),但IPDI与不同软段、扩链剂组合的CED与 $T_g$ 变化规律与预期不符.

IPDI与不同软段组合的CED与 $T_g$ 变化趋势如图4(a)所示,PTMG2000组的CED高于PTMG1000组,但 $T_g$ 更低;聚酯型聚氨酯的CED整体低于聚醚型,但 $T_g$ 较高.在PTMG体系中,随着分子量的增加,链段柔顺性增加、运动势垒降低, $T_g$ 降低;聚酯型软段中含有刚性酯基,增加了链段的旋转势垒,链段运动能力下降, $T_g$ 升高.

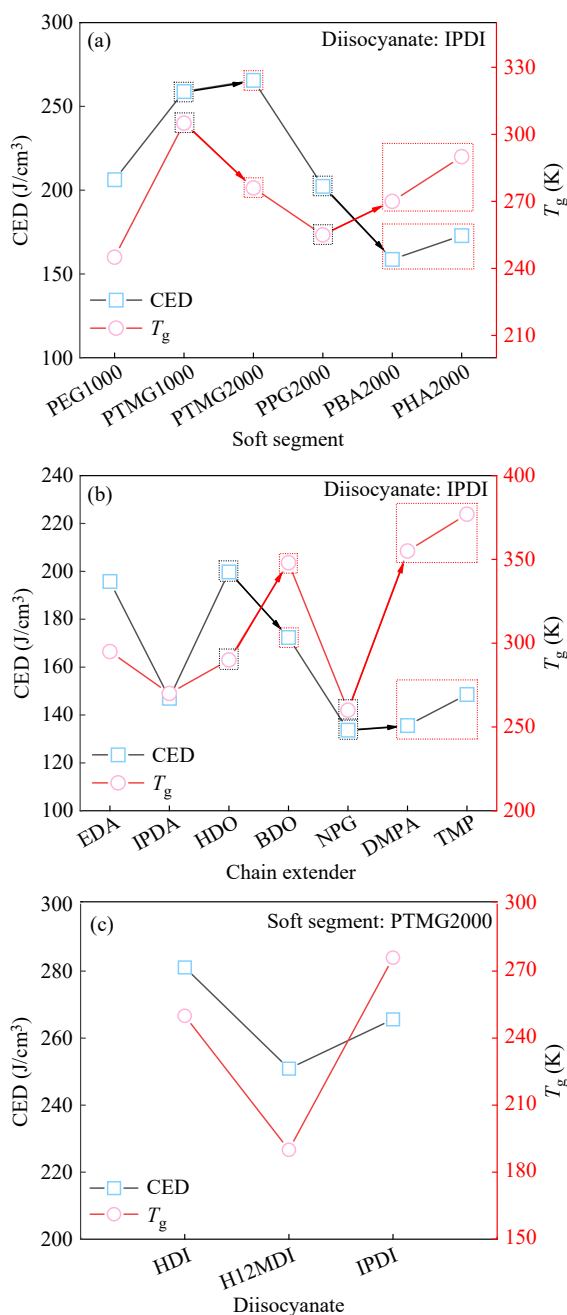


Fig. 4 Comparison of cohesive energy density (CED), glass transition temperature ( $T_g$ ) across different polyurethane repeating unit architectures: (a) different soft segment structures, (b) different chain extender types, and (c) different diisocyanate types.

IPDI与不同扩链剂组合的CED与 $T_g$ 变化趋势如图4(b)所示,BDO组CED低于HDO组,但 $T_g$ 更高,DMPA与TMP组的CED偏低,但 $T_g$ 较高.HDO与BDO均为短链二元醇,BDO分子链更短且对称,可能更易于实现紧密有序的堆积,从而增强范德华相互作用,同时有序的堆积构成物理拓扑约束,限制链段的运动, $T_g$ 升高;

DMPA 含有羧基可形成强氢键，通过强氢键产生的能量约束提高  $T_g$ ，其作用受限于氢键的热稳定性；TMP 是三元醇扩链剂，高官能度在反应中能形成三维交联网络，形成拓扑约束实现结构固化，抑制链段运动， $T_g$  升高。

### 2.3 基于配方组分、分子模拟参数与宏观力学性能的聚氨酯性能规律及调控机制分析

选取了前期实验室完成的 9 个聚氨酯配方及

其最终聚氨酯成品材料性能数据，结合其配方组成、模拟计算所得的热力学和结构特征数据以及实验测得的成品材料力学性能(拉伸强度( $\delta_b$ )、100% 拉伸强度( $\delta_{100\%}$ )和断裂伸长率( $\epsilon$ ))，系统分析配方组分对分子网络结构、热力学行为及宏观力学性能的调控规律与内在关联。基于分析，将材料力学行为特征分为高强高韧、高刚高脆和刚韧平衡 3 类，其构效关系如图 5 所示。

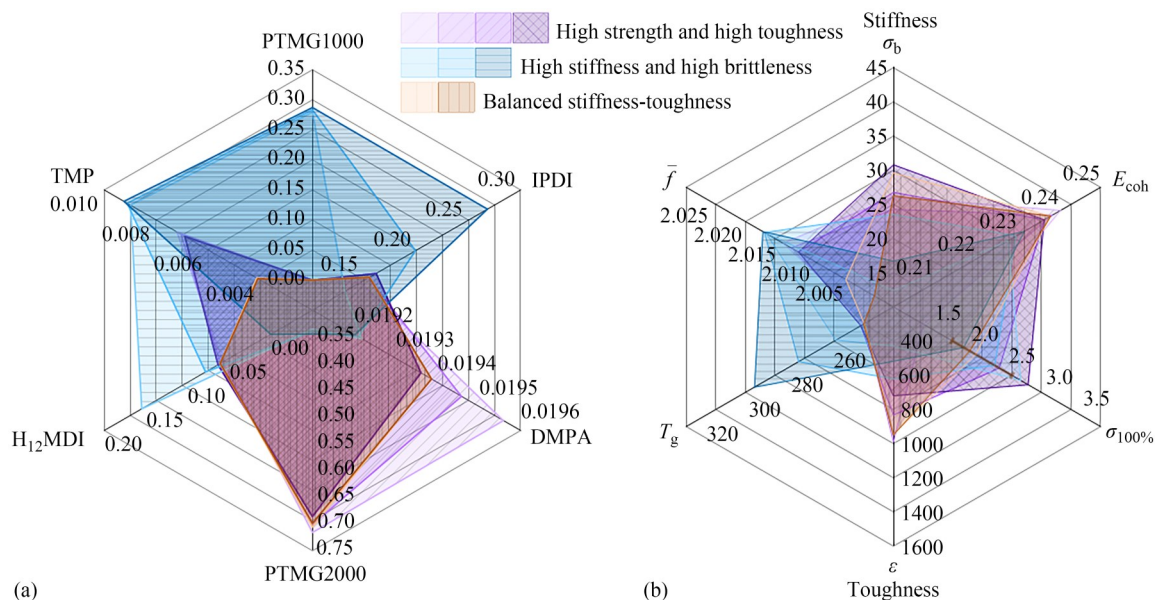


Fig. 5 Formulation property relationships of polyurethane: (a) formulation radar chart, (b) property radar chart (calculated properties  $E_{coh}$ ,  $T_g$ ,  $\bar{f}$ ; experimental properties  $\delta_b$ ,  $\delta_{100\%}$ ,  $\epsilon$ ).

#### 2.3.1 物理交联调控的高强高韧材料

该组实验使用 PTMG2000 为软段，热力学特征表现为高内聚能和低  $T_g$ ，材料宏观性能呈现高强高韧的特征。体系性能主要由硬段微区形成的物理交联网络调控，随着硬段含量增加，氨基甲酸酯键密度与分子间作用力增强，使理论内聚能维持在较高水平。宏观上，物理交联网络的增强显著提升了材料的拉伸强度，而长链软段的高柔顺性确保了塑性变形能力，实现了高强度与高韧性的共存。

#### 2.3.2 刚性主导的高刚高脆材料

该组实验引入短链软段 PTMG1000，并提高 TMP 的用量，两者协同作用导致链段刚性剧增。短链软段与高占比硬段限制了链段运动能力，而 TMP 使平均官能度升高，形成了更为致密的化学交联网络，链段运动能力下降， $T_g$  骤升。尽管理论内聚能仍维持在较高值，但过度刚化使材料在屈服前难以发生有效的塑性变形。宏

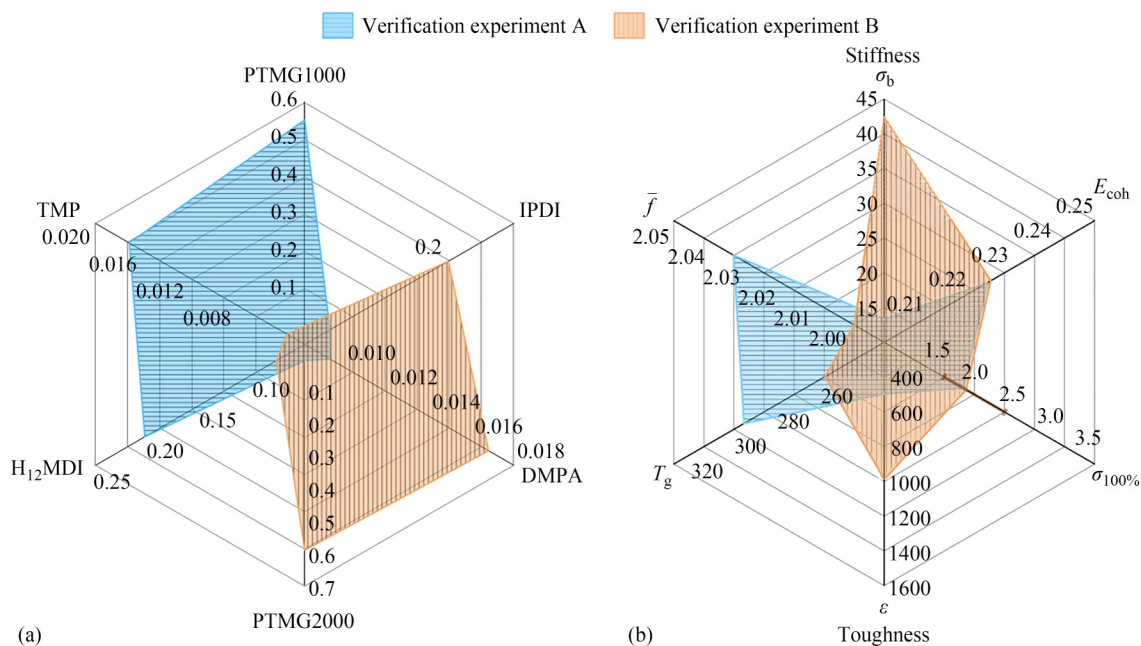
观表现为脆性增加，材料力学性能下降。

#### 2.3.3 网络拓扑优化的刚韧平衡材料

该组实验通过调控 TMP 与 DMPA 的用量优化网络拓扑结构实现刚韧平衡。通过降低 TMP 并增加 DMPA 的策略，在维持较低平均官能度的同时，引入动态交联点。DMPA 中的  $-\text{CH}_3$  取代基产生空间位阻，增大链间距，降低堆砌密度，提升链的柔顺性，同时羧基可形成强氢键，提供局部增强。使得材料在微观上同时具备了高内聚能与低  $T_g$  的特质，在宏观上实现刚韧平衡。

### 2.4 实验验证与结果分析

为验证上述力学行为特征划分的合理性并探索性能边界，本研究设计并实施了 2 组具有明确对比性的验证实验。验证组 A 采用短链 PTMG1000 并大幅提高 TMP 用量，模拟“过度刚性”的结构特征。验证组 B 采用长链 PTMG2000，降低 TMP 用量并提高 DMPA 用量，构建柔性骨架与动态物理交联的复合网络。验证结果如图 6 所示。



**Fig. 6** Formulation property relationships of validation groups: (a) formulation radar chart, (b) property radar chart (calculated properties  $E_{\text{coh}}$ ,  $T_g$ ,  $\bar{f}$ ; experimental properties  $\delta_b$ ,  $\delta_{100\%}$ ,  $\epsilon$ ).

验证组 A 的雷达图特征与刚性主导的脆性转变材料一致. 高 TMP 用量导致更高的平均官能度与理论  $T_g$ , 验证了高交联密度和短链刚性对链段运动的限制作用. 宏观上拉伸强度与断裂伸长率进一步降低.

验证组 B 的雷达图特征与网络拓扑优化的刚韧平衡材料一致. 低 TMP 用量维持了低平均官能度与低  $T_g$ , 而高 DMPA 用量通过强氢键提升内聚能. 宏观性能表现为强度与韧性的同步提升, 有力印证了长链柔性骨架与动态氢键网络协同可实现增韧增强的机理.

验证实验不仅证实了基于分子模拟参数构建的构效关系的合理性, 更深化了对调控机理的理解. 材料宏观力学性能的优劣, 本质上取决于高内聚能和  $T_g$  的微观机制是由于刚性化学交联导致的链段冻结, 还是柔性骨架协同变形的动态物理交联. 两组验证实验的雷达图特征均与前期归纳的材料行为模式高度吻合, 进一步证实了基于计算参数构建的构效关系映射的合理性, 为配方定向设计与性能定向调控提供了理论基础与研究方法.

### 3 结论

针对聚氨酯材料“结构-性能”定量关系缺失、精准设计受限的问题, 创新性地集成分子模拟与结构单元贡献法, 构建了从聚氨酯分子结构

到宏观性能的定量计算模型, 系统归纳了聚氨酯“高强高韧”“高刚高脆”及“刚韧平衡”3类典型力学行为模式, 揭示了配方组分、微观结构参数与宏观力学性能之间的内在关联及调控机制, 主要结果如下:

(1) 建立了基于结构单元贡献法的聚氨酯链段运动能力量化方法. 通过分子动力学模拟获取聚氨酯特征单元的热力学参数, 根据结构单元贡献法, 实现了对宏观材料内聚能密度及  $T_g$  的定量计算. 该方法虽基于线性加和假设, 对于微相分离体系存在固有局限, 但通过 MD 模拟获取的参数能够有效反映结构单元在特定化学环境下的真实物理行为, 为聚氨酯材料的构效关系解析提供了方法基础.

(2) 构建了聚氨酯“配方-性质”构效关系映射, 系统归纳了“高强高韧”“高刚高脆”及“刚韧平衡”3类典型力学行为模式及其微观调控机理. 通过对关键配方特征的分析, 揭示了从“高韧”到“脆性转变”再到“刚韧平衡”的性能演变路径.

(3) 通过2组验证实验, 验证了该构效关系映射的合理性. 验证组 A 表现出与“脆性转变”模式一致的力学性能下降; 验证组 B 则实现了强度与韧性的同步提升, 符合“刚韧平衡”模式的特征. 进一步验证了基于分子模拟参数构建的构效

关系映射的合理性。

本研究建立的分子模拟与结构单元贡献耦合的计算方法，突破了传统经验试错法的局限，将

聚氨酯性能预测从参数关联提升至机理指导层面，为聚氨酯材料的分子结构定向设计与性能定向优化提供了方法依据与模型支持。

## REFERENCES

- 1 栾皓嵬, 徐文彪, 李翔宇, 时君友. 水性聚氨酯发展及改性研究概况. 林产工业, **2023**, 60(1), 20-25.
- 2 汪洪, 向勇, 项晓东, 陈立泉. 材料基因组——材料研发新模式. 科技导报, **2015**, 33(10), 13-19.
- 3 任龙芳, 林聪聪, 郭悦, 强涛涛, 郑永贵, 邵庆涛. 多羟基植酸衍生物交联改性水性聚氨酯胶黏剂的制备及其性能研究. 陕西科技大学学报, **2022**, 40(4), 87-93.
- 4 瞿金清, 罗春晖, 陈焕钦. 水性聚氨酯-丙烯酸酯的交联改性及涂膜性能. 华南理工大学学报(自然科学版), **2009**, 37(6), 53-57.
- 5 瞿金清, 向波, 陈焕钦. 多环氧交联剂改性水性聚氨酯的性能. 四川大学学报(工程科学版), **2012**, 44(1), 154-158.
- 6 田星, 李杰, 罗运军. 超支化水性聚氨酯共混改性聚氨酯乳液的性能研究. 北京理工大学学报, **2012**, 32(11), 1195-1199.
- 7 李凯斌, 沈一丁, 费贵强, 王海花. 聚乙烯醇共混改性紫外光固化水性聚氨酯. 功能材料, **2014**, (16), 16085-16089, 16095.
- 8 宋海香, 罗运军, 罗巨涛, 林洪升, 瞿少敏. 羟基硅油共聚改性水性聚氨酯的制备、表征与性能. 化工学报, **2006**, 57(10), 2486-2490.
- 9 叶辉, 席涛, 姚路路, 郝文涛, 崔鹏. 甲基丙烯酸甲酯共聚改性水性聚氨酯膜制备及膜性能. 高分子材料科学与工程, **2017**, 33(7), 144-149.
- 10 王靓, 赵石林. 纳米氧化锡锡透明隔热涂料的制备及性能研究. 涂料工业, **2004**, 34(10), 4-8.
- 11 何秋星, 胡剑青, 涂伟萍. 纳米铋掺杂二氧化锡/水性聚氨酯复合材料. 化工学报, **2007**, 58(11), 2920-2925.
- 12 侯孟华, 刘伟区, 陈精华. 蒙脱土改性水性聚氨酯的研究. 化学世界, **2006**, 47(2), 88-90, 98.
- 13 欧华林, 张宝庆, 刘琛阳. 结构可控的聚合物长短刷接枝纳米粒子. 高分子学报, **2022**, 53(11), 1388-1398.
- 14 罗艳龙. 实验和分子模拟法对石墨烯修饰及溶聚丁苯橡胶复合材料的设计与制备研究. 北京化工大学博士学位论文, **2018**.
- 15 Cai, F.; You, G. H.; Luo, K. Q.; Zhang, H.; Zhao, X. Y.; Wu, S. Z. Click chemistry modified graphene oxide/styrene-butadiene rubber composites and molecular simulation study. *Compos. Sci. Technol.*, **2020**, 190, 108061.
- 16 Schwab, F. K.; Denniston, C. Reaction and characterisation of a two-stage thermoset using molecular dynamics. *Polym. Chem.*, **2019**, 10(32), 4413-4427.
- 17 Yilgör, I.; Yilgör, E.; Wilkes, G. L. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: a comprehensive review. *Polymer*, **2015**, 58, A1-A36.
- 18 Guo, R.; Zhang, Q.; Wu, Y. S.; Chen, H. B.; Liu, Y. H.; Wang, J. J.; Duan, X. L.; Chen, Q.; Ge, Z. S.; Zhang, Y. F. Extremely strong and tough biodegradable poly(urethane) elastomers with unprecedented crack tolerance via hierarchical hydrogen-bonding interactions. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(21), 2212130.
- 19 雷环宇, 田国峰, 肖美凤, 李小兰, 齐胜利, 武德珍. 分子模拟在聚酰亚胺研究中的应用. 高分子学报, **2019**, 50(12), 1253-1262.
- 20 张荣纯. 多相聚合物微观结构和分子间相互作用的固体NMR研究. 高分子学报, **2020**, 51(2), 136-147.
- 21 梁馨元, 张磊, 刘琳琳, 都健. 基于分子动力学的橡胶聚合物计算机辅助设计方法. 化工学报, **2019**, 70(2), 525-532.
- 22 邓竞科, 李国平, 罗运军. GAP黏合剂体系交联网络结构研究. 高分子学报, **2016**, (4), 464-470.
- 23 胡剑青, 涂伟萍, 瞿金清, 陈焕钦. 聚酯型水性聚氨酯合成工艺. 华南理工大学学报(自然科学版), **2002**, 30(4), 73-76.
- 24 He, Y.; Xie, D. L.; Zhang, X. Y. The structure, microphase-separated morphology, and property of polyurethanes and polyureas. *J. Mater. Sci.*, **2014**, 49(21), 7339-7352.
- 25 Zhang, P.; Dai, Y. D.; Liu, H. S.; Dong, B. T.; Yao, Y. L.; Sun, J. S.; Yang, T.; Zhong, X. Y.; Bao, J. W. The relationship between structure and performance of different polyimides based on molecular simulations. *Polymers*, **2023**, 15(3), 646.
- 26 Zheng, X. R.; Guo, Y. F.; Douglas, J. F.; Xia, W. J. Competing effects of cohesive energy and cross-link density on the segmental dynamics and mechanical properties of cross-linked polymers. *Macromolecules*, **2022**, 55(22), 9990-10004.
- 27 黄聪聪, 张宝庆, 刘琛阳. 聚酰亚胺玻璃化转变温度预测:基团贡献加和法与未知基团赋值. 高等学校化学学报, **2021**, 42(8), 2617-2626.
- 28 唐若谷. Fox公式的热力学推导. 科技资讯, **2018**, 16(26), 186-187.

- 29 殷开梁, 邹定辉, 杨波, 张雪红, 夏庆, 徐端钧. Materials Studio 软件涉及力场中氢键的研究. 计算机与应用化学, 2006, 23 (12), 1335-1340.

## Research Article

## A Molecular Dynamics and Structural Unit Contribution Analysis of Waterborne Polyurethane Structure-property Relationships

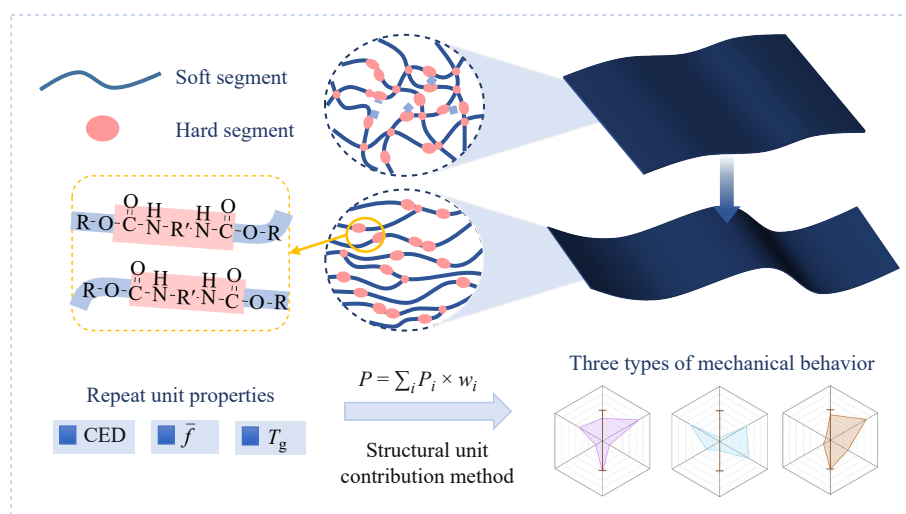
Jia-yi Jiang<sup>1,3</sup>, Zhou-yi Wang<sup>2</sup>, Shi-bo Hong<sup>2</sup>, Hao Long<sup>2</sup>, Xu Ji<sup>1</sup>, Li Zhou<sup>1,3\*</sup>

(<sup>1</sup>School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

(<sup>2</sup>Chongqing International Composite Materials Co., LTD, Chongqing 400082)

(<sup>3</sup>State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

**Abstract** To address the challenges associated with the traditional empirical trial-and-error approach in waterborne polyurethane research, this study presents an integrated methodology that combines molecular simulation and the structural unit contribution method. First, a modular design strategy was employed to deconstruct the polyurethane system, and the key thermodynamic parameters of the components were obtained through molecular dynamics simulations. Second, a “formulation-property” calculation method was established based on the structural unit contribution method, enabling a quantitative correlation from microscopic structural units to segmental mobility. Finally, by integrating the structure-property relationship analysis with experimental validation, a strategy for regulating the material performance was established. Case studies revealed three typical mechanical behavior characteristics of polyurethanes: “high strength and high toughness,” “high stiffness and high brittleness”, and “stiffness-toughness balance” along with their underlying microscopic regulation mechanisms. This study provides a methodological reference for the optimized design and performance-oriented regulation of waterborne polyurethane materials.



**Keywords** Waterborne polyurethane; Molecular dynamics simulation; Glass transition temperature; Structural unit contribution method; Structure-property relationship

\* Corresponding author: Li Zhou, E-mail: chezli@scu.edu.cn