

分子动态模拟研究聚丙烯单链的玻璃化转变*

杨 勇 李险峰 杨小震**

(中国科学院化学研究所高分子物理开放实验室 北京 100080)

摘 要 用分子动态模拟法对单链高分子固体微粒的玻璃化转变与主链骨架键的构象态跃迁进行了模拟研究,发展了一种表征单链高分子固体微粒玻璃化转变过程的新方法.

关键词 分子动态模拟法,单链高分子,玻璃化转变,构象态跃迁.

玻璃化转变在高聚物中是一种普遍现象,因为即使结晶高聚物也难以形成 100% 的结晶,总有非晶区存在.高聚物的许多物理性质在玻璃化转变时都会发生急剧变化.这使得玻璃化温度 T_g 成为应用非晶高聚物所需知道的最重要的参数.另一方面,它所包含的丰富的物理现象和可观的应用前景也使得聚合物的玻璃态结构与玻璃化转变,一直是凝聚态物理中非常重要、十分活跃的前沿.然而,目前其物理图象仍比较模糊,仅有一些“唯象”的描述.之所以如此,是因为现代科学提供的物理实验方法并不能完全满足研究的需要.因此,一方面,需要进一步发展新的实验方法;另一方面,“分子动态模拟法”的应用为弄清这些问题打开了新的窗口^[1~5].

1 分子动态模拟法

“分子动态模拟法”是从原子水平描述分子体系的物理性质,采用真实分子的键长、键角为模型,采用普适而有效的经典分子力场,即用原子间各种力的势函数来描述.加之,每个原子在该力场中都按照牛顿第二定律与体系的平均温度在运动.它突破了一般量子力学、经典力学只能描述真空中 0K 的孤立分子的弱点,而能够描述大量分子构成的气相、液相与固相体系,以及相界面体系;能够用来研究这些体系依赖温度或外力场的物理化学性质.由于没有多少近似而遵从严格的物理定律,该法也被称做“计算机实验”方法.在模拟计算中,每一时刻、每一温度的分子体系的各种性质(原子的坐标、动量,键构象等)都记录在案.上述的玻璃态的聚集结构与玻璃化转变中的问题是可以从中观测、分析、解决的.目前用该法已经得到了一些初步的、有价值的结果^[1~5].模拟的聚乙烯、无规聚丙烯(APP)非晶态的径向分布函数(RDF)与实验有很好的一致性.降温接近 T_g 时,分子链间取向相关程度迅速增加.然而,经过 T_g 后 RDF 并没有突变的迹象.通过比容的变化,模拟的 APP 的 T_g 、膨胀系数(277K, 8.27×10^{-4})与实验值(253K, 8.10×10^{-4})很接近.目前,用“分子动态模拟法”研究高分子的玻璃化转变过程主要集中在用周期边界条件模拟多分子体系,计算出体系的宏观性质,进而通过宏观性质在玻璃化过程中的变化来预报玻

* 1996-11-20 收稿, 1997-2-21 修稿;得到了国家自然科学基金、国家科委“攀登计划”的“高分子凝聚态物理问题”项目的资助; ** 通讯联系人

璃化转变温度. 这类方法的缺点之一在于涉及到分子体积而分子体积本身在有些情况下, 如单链高分子固体微粒体系, 却是难以确定的.

在实验上, 单链聚苯乙烯玻璃态小球的研究工作为我们提供了实验背景. 单链凝聚态理论是近年来我国高分子物理界研究的中心之一. 其研究的体系是单链的或仅含有几根链的高分子玻璃态小球(如: 聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等). 这种小球是通过微乳液聚合的方法得到的. 其中含有的分子链特点是分子量大、分布窄. 通过实验及估算, 每个小球中含有约 1.3 个链, 粒径为 $20 \sim 30 \text{ nm}^{[6]}$. 这样得到的聚苯乙烯单链玻璃体小球同普通的聚苯乙烯比较, 二者的 DSC 实验有明显的差别. 造成其间能量差别的原因之一是高能态构象状态在前者中的富集^[7].

研究高分子的玻璃态首先要表征玻璃化转变以确定玻璃态. 对于单链高分子固体微粒体系, 用分子动态模拟法确定其 T_g 时, 面临着微粒表面边界模糊. 内部含有空洞难以确定体积的局面. 在近期的研究中, 我们采用三维周期边界条件模拟过 100 个重复单元的聚氯乙烯(PVC)链本体, 以了解 T_g 附近的运动特点. 研究结果表明当温度从 200K 升到 500K 时体系的比容在 400K 附近出现拐点. 这个温度和 T_g 的实验值基本吻合. 同时, 分析计算出分子链的构象态跃迁速率在 400K 附近也出现了类似的拐点. 这说明在 T_g 附近高分子本体的宏观性质表现出了和高分子链微观运动类似的转变^[8]. 在这些工作的基础上, 本研究是要考察单分子链组成的固体微粒中高分子链构象态跃迁在 T_g 前后变化的特征; 证实与发展用模拟高分子链微观运动, 如主链骨架键的构象态跃迁, 来表征高分子的玻璃化转变的新方法. 为从分子水平上揭示玻璃态具有的宏观的物理性质的一系列研究打下基础.

2 分子模型和模拟方法

模拟中采用的 APP 链模型的主链由 800 个键, 即 400 个重复单元构成; 并且, 对化学基团使用了质点近似. 采用的组合原子包括如下三种: CH 、 CH_2 、 CH_3 . 整个单链高分子的无规立构度取全同二元组(meso)31%、间同二元组(racemic)69%.

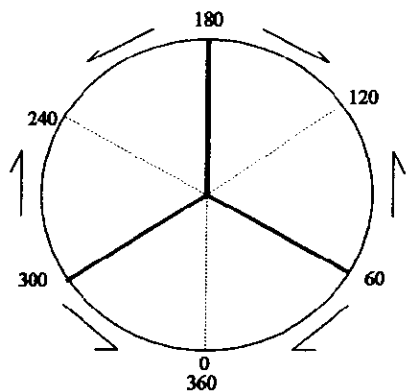


Fig. 1 The definition of conformational state transition

整个计算过程分成两个部分. 第一个部分是用 CERIU2 软件进行“分子动态模拟”, 产生出所需的分子轨迹文件; 第二部分是用自编的程序对该文件进行处理, 得到跃迁速率.

在第一部分中, 分子力场采用 Dreiding II^[9] 力场. 平衡分子动态方法我们选用了 Hoover 等热法中的 constant NVT^[10]. 这是因为该方法中分子可以从热池中吸收能量以克服旋转位垒, 这对抽样构象空间来说是非常有利的. 积分步长为 10^{-15} s ; 表征体系与热池耦合强度的松弛时间为 10^{-13} s ; 长程相互作用的有效距离为 0.9 nm.

第二部分中我们采用了简单的三态模型, 反式

构象的扭转角为 180° , 两个旁式的扭转角分别为 300° , 60° . 为了计算构象态跃迁次数, 我们把 $0 \sim 360^\circ$ 分成六个区, 如图 1 所示

对落在任一区的任意扭转角, 当它向该区箭头所示方向变化 90° (以发生跃迁时的扭转角为起点) 时, 被确定为发生了一次跃迁. 在从 $1.0 \times 10^{-10} \sim 8.0 \times 10^{-10} \text{ s}$ 的过程中, 每隔 10^{-12} s 就检查一次所有的扭转角并记下跃迁的次数. 最后把所有的跃迁次数加起来, 再除以时间 $7.0 \times 10^{-10} \text{ s}$ 就得到了我们所需的跃迁速率.

3 结果与讨论

从 CERIU2 软件模拟的结果, 我们得到了单链高分子固体微粒中每个原子在各种温度下结构变化的全部细节. 图 2 是 230 K 时分子的瞬态形状图.

我们用分子模拟法在不同温度下模拟了 $8.0 \times 10^{-10} \text{ s}$ 的动态过程, 记录的时间间隔为 10^{-12} s . 从图 3 可以看出在模拟过程中分子在 10^{-10} s 后趋于平衡状态, 只是在初期还有一些起伏. 由于做的是平衡统计, 所以我们选取基本达到平衡状态的 10^{-10} s 以后的时间段来作统计. 这也是我们在计算跃迁速率时用跃迁次数除以 $7.0 \times 10^{-10} \text{ s}$ 而不是 $8.0 \times 10^{-10} \text{ s}$ 的原因.

按照前面所述的方法, 我们计算出了不同温度下的单链高分子的跃迁速率, 结果见图 4. 从图上可以看出在 300 K 附近跃迁速率有突变. 由于单链 APP 玻璃化转变温度的数据还没有报道, 我们把它与本体的实验数据 $258 \sim 270 \text{ K}^{[11]}$ 相比, 结果是基本一致的. 造成误差的原因主要有三个方面. 一是模拟的分子量比较大, 约 1.8 万. 一般的 APP 产品只有几百、几千的分子量. 玻璃化温度与分子量的关系, 一般是随分子量增加而升高^[12]. 另外, 分子链的立体异构序列的变化对 T_g 也有影响, 一般是随着间同二元组的增加而升高^[13], 而模拟的分子链的间同二元组为 69%. 二是分子链的运动在单链高分子体系与其在本体高分子体系存在着差别, 比如: 它没有高分子链之间的缠结, 以及具有较大的比表面. 三是算法上的近似. 用 MD 计算构象态跃迁尚无确定的

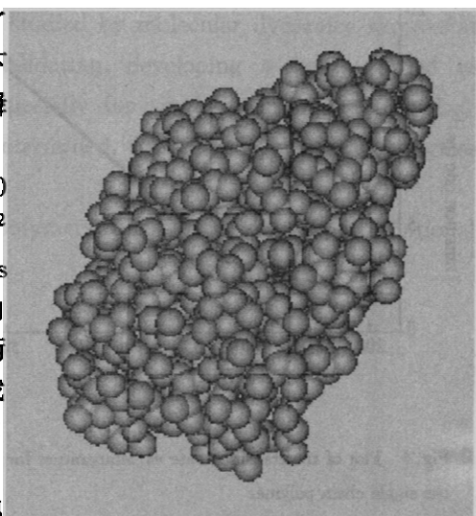


Fig. 2 A snapshot of the single chain at temperature 230 K

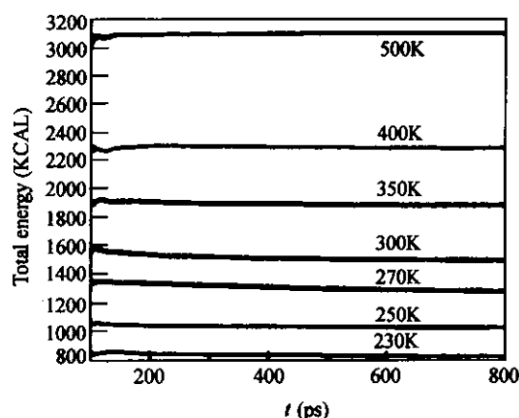


Fig. 3 Plot of the total energy of the single chain vs. the simulation time for different temperatures

方法. 我们在计算跃迁速率时选了扭转角大于 90° 作为跃迁的判据^[14]. 这使得我们漏掉了那些扭转角变化小于 90° 的跃迁; 同时也多计了那些扭转角度化大于 90° 却并没有发生跃迁的次数. 但是, 由于从统计上讲高分子链基本上是布居在三个能量较低的构象态上, 多计和少计的部分都比较少, 所以这个误差是很小的. 另外我们只简单地选用了三态模型, 对 APP 来说是比较简略的. 我们认为这些是造成误差的主要原因.

此外, 我们从模拟结果中还算出了不同温度下单链高分子的回转半径, 见图 5. 从中可以看出单链高分子的回转半径在玻璃化转变前后并没有什么明显的变化.

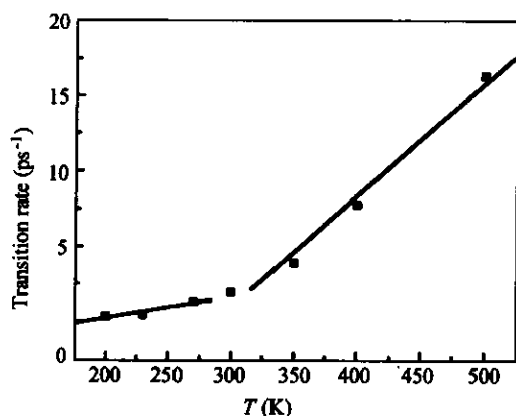


Fig. 4 Plot of the transition rate vs. temperature for the single chain polymer

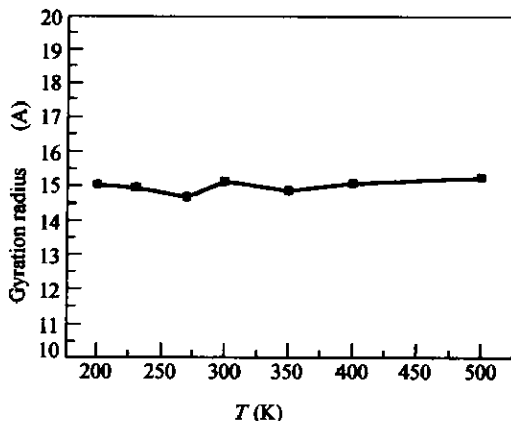


Fig. 5 Plot of the gyration radius of the single chain vs. temperature

综上所述, 本研究在确定构象态跃迁速率上有一定近似, 但结果仍然表明, 用短时间尺度、微观运动的构象态跃迁速率来表征单链固体微粒的玻璃化转变是有效的.

REFERENCES

1. Reo R J. Ed Computer Simulation of Polymer, New Jersey: Prentice Hall, 1991
2. Rigby D, Reo R J. J Chem Phys, 1988, 89: 5280~5290
3. Rigby D, Reo R J, Macromolecules, 1989, 22: 2259~2266
4. Boyd R H, Pant P V K. Macromolecules, 1991, 24: 4078~4083
5. Mansfield K F, Theodorou D N. Macromolecules, 1991, 24: 6283~6294
6. Qian Renyuan, Wu Liheng, Shen Deyan, Macromolecules, 1993, 26: 2950~2953
7. Li Xianfeng, Yang Xiaozhen, Zhao Delu, et al. Polymer, 1996, 37: 3929~3935
8. Xiaozhen Yang. Collection of International Microsymposium on Polymer Physics, Xi'an, China; to be published soon, 1995, 46
9. Mayo S L, Olafson B D, W A Goddard III. J Phys Chem, 1990, 94: 8897~8909
10. Hoover, W H. Phys Rev. A, 1985, 31: 1695~1697
11. Br, rup J, Immergut E H. Ed Polymer Handbook, III-144, Second edition, New York: John Wiley & Sons 1975
12. Fedors, R F. Polymer, 1979, 20: 1055~1056
13. Dever, G R, Karasz, F E, Macknight W J, et al. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1975, 13: 2151~2179
14. Babby G, Sumpter, Donald W Noid, et al. J Chem Phys. 1990, 93: 6875~6889

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF GLASSY TRANSITION OF SINGLE-CHAIN POLYPROPYLENE

YANG Yong, LI Xianfeng, YANG Xiaozhen

(*Polymer Physics Laboratory, Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

Abstract Glass transition of single-chain atactic polypropylene, conformational state transition of backbone bond of the polymer were studied by molecular dynamics simulation method through different temperatures, thus validating, developing a new method in characterizing the glass transition of polymers, specially for single-chain glassy particles, where the volume of the particle is hard to be determined, without the indicator the glass transition could usually not be obtained

Key words Molecular dynamics, Single chain polymers, Glass transition, Conformational state transition