

doi:10.19677/j.issn.1004-7964.2023.03.002

甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物的分子动力学模拟

周建华^{1,2}, 李楠^{1,2}, 李红^{1,2}, 陈潇雨^{1,2}, 刘秀青^{1,2}, 牛转丽^{1,2}

(1. 陕西科技大学轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘要:采用分子动力学模拟方法,建立了甲基丙烯酸甲酯(MMA)-丙烯酸丁酯(BA)共聚物体系模型,预测了单体配比对 MMA-BA 共聚物的玻璃化转变温度(T_g)和力学性能的影响。结果表明,随着 MMA 和 BA 物质的量比增大, MMA-BA 共聚物的 T_g 升高,与 Fox 方程计算的 T_g 变化趋势一致; MMA-BA 共聚物的杨氏模量、剪切模量和体积模量随着 MMA 和 BA 物质的量比的增大而增加,且与实验测试的 MMA-BA 共聚物膜的杨氏模量、剪切模量和体积模量的变化趋势一致。

关键词:分子动力学模拟; 甲基丙烯酸甲酯; 丙烯酸丁酯; 共聚物; 力学性能; 玻璃化转变温度

中图分类号: TQ 317; O 631 **文献标志码:** A

Molecular Dynamics Simulation of Methyl Methacrylate – Butyl Acrylate Copolymer

ZHOU Jianhua^{1,2}, LI Nan^{1,2}, LI Hong^{1,2}, CHEN Xiaoyu^{1,2}, LIU Xiuqing^{1,2}, NIU Zhuanli^{1,2}

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Using the molecular dynamics simulation, this paper established the model of methyl methacrylate (MMA)-butyl acrylate (BA) copolymer system, and predicted the effect of monomer ratio on the glass transition temperature (T_g) and mechanical properties of the MMA-BA copolymer. The results showed that the T_g of MMA-BA copolymer increased with the increasing molar ratio of MMA to BA, which is consistent with the variation trend of T_g calculated by the Fox equation. The Young's modulus, shear modulus and bulk modulus of the MMA-BA copolymer increased with the increasing molar ratio of MMA to BA, which is consistent with the variation trend of Young's modulus, shear modulus and bulk modulus of the MMA-BA copolymer films tested experimentally.

Key words: molecular dynamics simulation; methyl methacrylate; butyl acrylate; copolymer; mechanical property; glass transition temperature

引言

聚丙烯酸酯是丙烯酸酯类单体通过聚合而形成的一种高分子聚合物,其具有良好的力学性能、耐光性、耐候性、耐酸碱腐蚀性,且原料丰富、价格

低廉、合成工艺简单。同时,聚丙烯酸酯涂膜韧性好、耐老化性能强,因此被广泛应用于皮革涂饰、织物整理、建筑涂料、胶粘剂等领域^[1-6]。对于聚丙烯酸酯来说,玻璃化转变温度(T_g)直接影响到材料的使用性能和加工性能^[7];力学性能是关系材料制备、加工、生产和使用的重要性能^[8]。因此, T_g 和力学性能对于聚丙烯酸酯材料是非常重要的。

与实验研究相比,分子动力学模拟是一种更直接的研究方法,为材料的研发制备提供了新的设计思路,并且已经广泛用于预测和分析聚合物材料的性能,可以缩短实验周期,大大降低了实验的成本和

收稿日期:2022-08-31

基金项目:国家自然科学基金(21978162);咸阳市重点研发计划(2021ZDYF-GY-0037);西安市科学技术局资助的2022年高校院所科技人员服务企业项目

第一作者简介:周建华(1973-),女,博士,教授,主要从事功能皮革化学品的合成及应用研究。E-mail:zhoujianh@21cn.com。

危险性^[9]。近年,科研工作者已经开始利用分子动力学模拟方法研究聚合物材料的 T_g 和力学性能^[10-15]。王世杰^[12]等模拟了氢化丁腈橡胶(HNBR)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)共混体系,预测了 HNBR 与 DBP 共混物的 T_g 和力学性能。结果表明,HNBR/DBP 共混体系的 T_g 随 DBP 体积分数的增加而降低;适量加入 DBP 可有效改善 HNBR 的力学性能,并有效提高共混物的延展性与灵活性。Sangkhawasi^[13]等建立了聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/聚乙烯香草酸酯(PEV)共混体系模型,研究了 4 组不同配比 PET/PEV 共混聚合物的 T_g 。结果表明:所有配比的聚合物 T_g 值均在 344~347 K 左右,与 PET(345 K)时的 T_g 值相近。曹晶晶^[14]等建立了聚酰亚胺(PI)模型、多壁碳纳米管(MWCNT)模型和 MWCNT/PI 复合材料模型;研究了不同尺寸的 MWCNT 对 MWCNT/PI 复合材料模型的力学性能和 T_g 的影响。结果表明:MWCNT 的长径比增加,MWCNT/PI 复合材料的力学性能增加, T_g 提高。Nikshunj^[15]等模拟预测了碳纳米管(CNT)的缺陷对 CNT 增强聚碳酸酯复合材料力学性能的影响,发现随着缺陷数量的增加,杨氏模量降低。总之,通过分子动力学模拟可以有效而准确地预测聚合物材料的 T_g 和力学性能。

本文通过分子动力学模拟方法建立甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯(MMA-BA)共聚物体系模型,研究 MMA 和 BA 配比对 MMA-BA 共聚物体系玻璃化转变温度和力学性能的影响,并对模拟结果进行了验证。

1 模拟方法和实验验证

1.1 模型构建

根据分子结构使用 Visualizer 模块绘制了 MMA、BA 单体分子模型(图 1)。首先构建聚合度为 20 的 MMA-BA 共聚物的分子链(图 2),在 COMPASS^[16-17]力场下,进行几何优化,然后构建具有三维周期性边界条件的无定型模型,其中 MMA 与 BA 物质的量比为 2:8、3:7、4:6、5:5、6:4、7:3 和 8:2,每一个无定型模型中放入 16 条分子链,初始密度设为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (图 2)。

对建立的模型进行几何优化,对优化后的结果进行分子动力学模拟,步骤如下:在一个标准大气压、等温等压系综(NPT 系综)的条件下,对体系进行退火处理。退火处理过程为:从 300 K 开始,每次升温 50 K,直到温度为 600 K,然后以同样的速率回

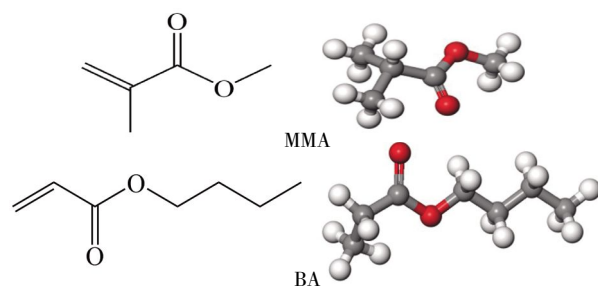


图 1 MMA 和 BA 的结构式和分子模型

Fig.1 Structural formulas and molecular models of MMA and BA

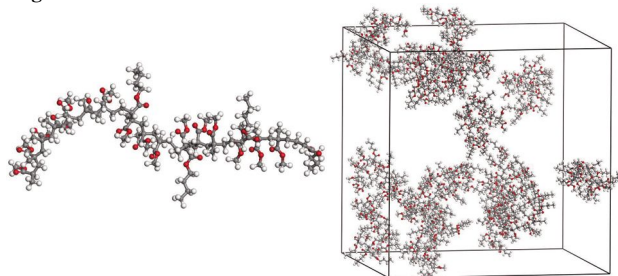


图 2 MMA-BA 共聚物体系模型

Fig.2 Models of MMA-BA copolymer systems

到 300 K,经过反复低温-高温的 5 次循环,使体系空间达到最优化。之后再在正则系综(NVT 系综)和 NPT 系综下对结构进行了 100 ps 的动力学处理。

1.2 玻璃化转变温度模拟

对优化后的 MMA-BA 共聚物体系模型进行分子动力学 NPT 模拟,从 400 K 逐渐降温到 100 K,每次降温 25 K,前一阶段获得的最终平衡构象用作后一阶段分子动力学模拟的起始构象。每个温度阶段进行 200 ps 的分子动力学模拟,获得该温度下的比体积,再根据比体积-温度变化曲线做出拟合图,两条直线的交点即为 T_g 。

1.3 力学性能模拟

通过静态常应变法来计算 MMA-BA 共聚物体系的力学性能参数^[18]。在达到力学平衡的体系中施加一个微小的应变,通过对发生微小形变的模型进行内力和应变分析,计算得到材料的弹性系数 C_{ij} 和 Lamé 常数 λ 和 μ 。

由式(1)和(2)分别计算得到 λ 和 μ ^[19,19]。

$$\lambda = 1/3 (C_{11} + C_{22} + C_{33}) - 2/3 (C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (1)$$

$$\mu = 1/3 (C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (2)$$

由 Lamé 常数 λ 和 μ 可进一步得到体系的杨氏模量 E 、剪切模量 G 、体积模量 K 等力学性能参数,分别由公式(3)、(4)和(5)计算:

$$E = \mu (3\lambda + 2\mu) / (\lambda + \mu) \quad (3)$$

$$G = \mu \quad (4)$$

$$K = \lambda + 2\mu/3 \quad (5)$$

1.4 实验验证

为了评价分子动力学模拟力学性能的可靠性,对 MMA-BA 共聚物膜的力学性能进行实验验证。按照课题组前期建立的方法^[20]制备 MMA-BA 共聚物乳液。在室温下将乳液成膜,然后在 60 ℃烘箱中充分干燥,得到 MMA-BA 共聚物膜。使用 AI-7000-NGD 伺服材料多功能高低温控制试验机(高特威尔(东莞)有限公司)进行拉伸性能测试,在室温下以 25 mm/min 的拉伸速度和 50 N 的称重传感器测量 MMA-BA 共聚物膜的应力应变曲线,并计算杨氏模量 E 。使用 DHR-1 动态剪切流变仪(美国 TA 仪器公司),在 25 ℃下采用直径为 40 mm 的平行板夹具,应变范围设置为 0.01%~100%,频率设置为 10 rad/s,测试 MMA-BA 共聚物膜的剪切模量 G 。由公式(6)计算得到体积模量 K ,其中 ν 为泊松比。最后,将 MMA-BA 共聚物膜的杨氏模量、剪切模量和体积模量的实验结果与模拟结果进行对比。

$$E=2G(1+\nu)=3K(1-2\nu) \quad (6)$$

2 结果与讨论

2.1 体系平衡的判别

模拟体系必须处于平衡状态才能够得到体系准确的性质。判别分子动力学模拟达到平衡有两个标准:一是温度平衡,二是能量平衡,当温度和能量

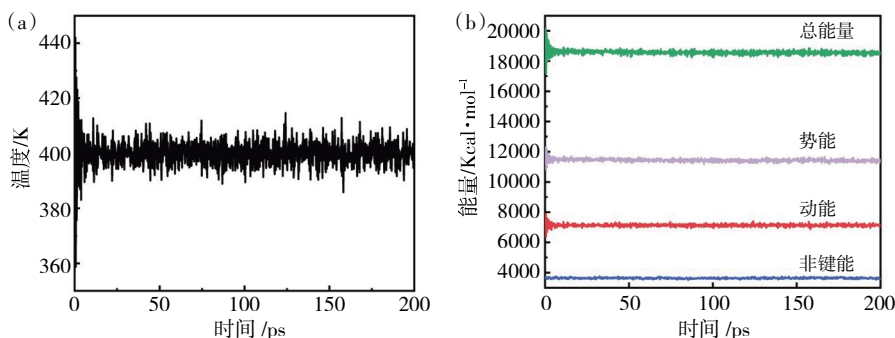


图3 MMA-BA 共聚物体系的温度(a)和能量(b)随时间的变化曲线

Fig.3 Curves of temperature (a) and energy (b) of MMA-BA copolymer system with time

的波动在恒定值的 5%~10% 范围以内,就可以认为体系已达到平衡^[21]。以 MMA 和 BA 物质的量比为 2:8 为例,MMA-BA 共聚物体系的温度和能量变化曲线如图 3 可见。由图 3 可以看出 MMA-BA 共聚物体系的温度和能量逐渐收敛,且波动范围不超过 10%,说明体系已经达到了平衡状态。

2.2 玻璃化转变温度的分析

玻璃化转变是非晶态高分子材料固有的性质,是高分子运动形式转变的宏观体现,它直接影响到材料的使用性能与加工性能^[22]。通过分子动力学模拟计算得到 MMA-BA 共聚物的比体积,在比体积-温度曲线中存在一个拐点,对拐点两侧的数据进行分段线性拟合,两条直线的交点即为 T_g ,结果如图 4。由图 4 可知,随着 $n(\text{MMA}):n(\text{BA})$ 比值从 2:8 增加到 8:2, MMA-BA 共聚物的 T_g 从 230 K 逐渐增到 315 K, T_g 呈现出上升趋势。这是由于硬单体 MMA 可增强聚合物的内聚力和硬度,随着 MMA 含量的增加, MMA-BA 共聚物的硬度逐渐增大,使得分

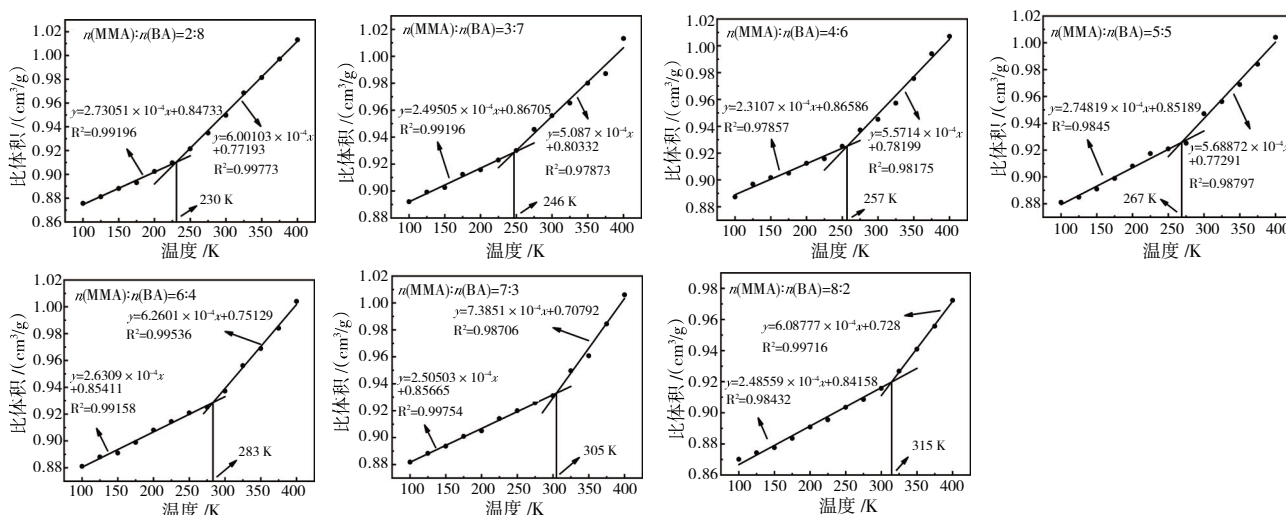


图4 不同 MMA 和 BA 配比下 MMA-BA 共聚物的比体积-温度图

Fig.4 Temperature-specific volume diagrams of MMA-BA copolymers with different molar ratios of MMA to BA

子链段的运动能力较弱,因此 T_g 逐渐升高。

采用 Fox 方程计算共聚物的玻璃化转变温度是一种简单且准确性较高的方法^[23]。为了验证分子动力学模拟 MMA-BA 共聚物 T_g 的可靠性,通过 Fox 方程^[24]对不同单体配比 MMA-BA 共聚物的 T_g 进行计算,公式(6)如下:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_a}{T_{ga}} + \frac{W_b}{T_{gb}} \quad (6)$$

式中: T_g 为共聚物的玻璃化转变温度; W_a 和 W_b 分别为共聚物中单体单元 a 和 b 的质量分数; T_{ga} 和 T_{gb} 分别为均聚物 a 和 b 的 T_g 。

图 5 为 MMA-BA 共聚物 T_g 的 Fox 方程值和模拟值。由图 5 可知, Fox 方程计算出的 T_g 也随着 MMA 含量的增加而升高,当 $n(\text{MMA}) : n(\text{BA})$ 比值从 2 : 8 增加到 8 : 2, MMA-BA 共聚物的 T_g 从 233 K 增加到 321 K。对比 Fox 方程值和模拟值,二者最多相差 6 K,最少相差 0 K,误差在 5% 之内,说明分子动力学模拟可以较准确地预测不同单体配比 MMA-BA 共聚物的 T_g 。

2.3 力学性能的分析

表 1 为不同单体配比 MMA-BA 共聚物体系在 298 K 时的弹性系数。除对角元素 C_{ii} 和 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{23} 这 9 个弹性系数外,其余各值都很小,几乎接近 0,说明 MMA-BA 共聚物体系接近于各向同性材料。通过弹性系数可以计算得到杨氏模量 E 、剪切模量 G 和体积模量 K ,结果如图 6 所示。由图 6 可知,随着 $n(\text{MMA}) : n(\text{BA})$ 比值从 3 : 7 增加到 6 : 4, E 从 2.25 GPa 增加到 3.31 GPa, K 从 1.35 GPa 增加到 1.89 GPa, G 从 0.27 GPa 增加到 1.37 GPa。这是由于 MMA 是硬单体,其含量增加,会使聚合物的内聚力增大,乳胶膜的硬度和强度增大,因此 MMA-BA 共

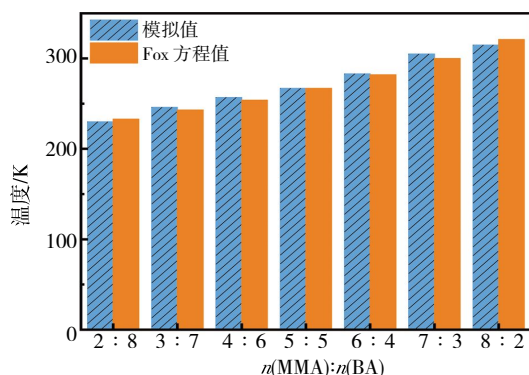


图 5 MMA-BA 共聚物的 T_g 模拟值和 Fox 方程值
Fig.5 T_g simulated values and Fox equation values of MMA-BA copolymers

表 1 MMA-BA 共聚物的弹性系数
Tab.1 Elastic coefficients of MMA-BA copolymer systems

$n(\text{MMA}) : n(\text{BA})$	3 : 7	4 : 6	5 : 5	6 : 4
C_{11}	1.6699	1.3280	1.3072	3.7369
C_{22}	3.2811	4.6279	5.1652	3.3996
C_{33}	2.7704	2.4435	3.3644	3.9974
C_{44}	0.3036	0.8075	0.5142	0.4193
C_{55}	1.0412	1.2631	1.6318	1.6409
C_{66}	0.8404	0.6632	1.1002	2.0437
C_{12}	1.3382	1.4935	1.7174	1.1695
C_{13}	0.9613	0.9371	1.3215	1.1395
C_{23}	1.2531	1.2375	1.6531	1.7712

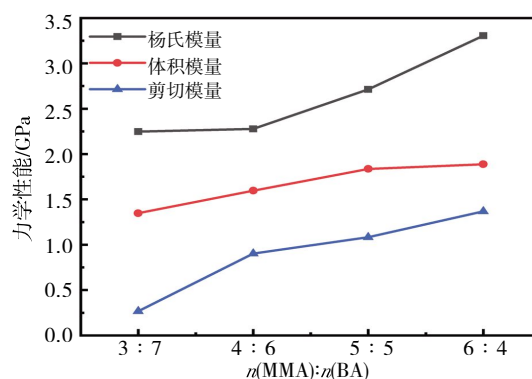


图 6 不同 MMA 和 BA 配比下 MMA-BA 共聚物的杨氏模量、体积模量和剪切模量

Fig.6 Young's modulus, bulk modulus and shear modulus of MMA-BA copolymers with different molar ratios of MMA to BA

聚物的力学性能提高。

通过实验测试得到 MMA-BA 共聚物膜的力学性能参数。图 7 为 MMA-BA 共聚物膜的应力应变曲线、杨氏模量 E 、剪切模量 G 和体积模量 K 。由图 7 可知,随着 $n(\text{MMA}) : n(\text{BA})$ 比值的增加,即硬单体 MMA 的增加,杨氏模量、剪切模量和体积模量均呈上升趋势,实验结果与分子动力学模拟结果相吻合,说明分子动力学模拟可以较准确的预测不同单体配比 MMA-BA 共聚物的力学性能。

3 结论

通过分子动力学模拟研究了 MMA 和 BA 配比对 MMA-BA 共聚物的玻璃化转变温度和力学性能的影响,并进行验证,得出以下结论:

(1) 通过比体积-温度图得到了 MMA 和 BA 物质的量比为 2 : 8、3 : 7、4 : 6、5 : 5、6 : 4、7 : 3 和 8 : 2 时, MMA-BA 共聚物的玻璃化转变温度。当 MMA 用量增加时, MMA-BA 共聚物的 T_g 逐渐升高,与 Fox 方程计算的 T_g 变化趋势一致,证明了分子动力学模拟的可靠性。

(2) 通过计算得到 MMA-BA 共聚物的杨氏模量、体积模量和剪切模量等力学性能参数。结果表

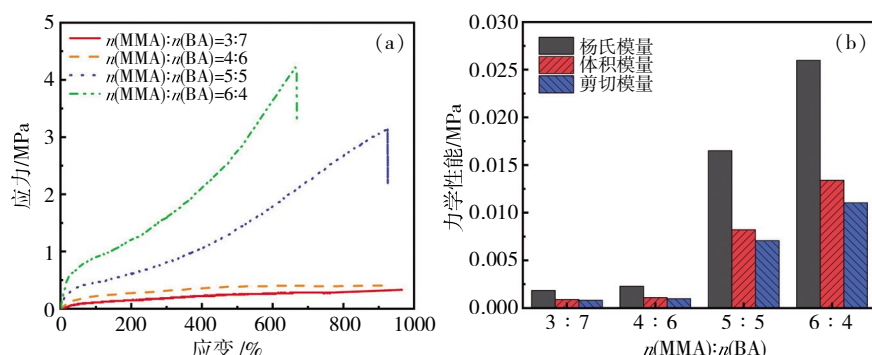


图7 不同MMA和BA配比下MMA-BA共聚物膜的应力应变曲线(a)和杨氏模量、体积模量及剪切模量(b)

Fig.7 Stress-strain curves (a), Young's modulus, bulk modulus and shear modulus (b) of MMA-BA copolymer films with different molar ratios of MMA to BA

明,MMA-BA共聚物的力学性能随着MMA和BA物质的量比的增加而提高。通过实验测试验证表明MMA-BA共聚物膜的杨氏模量、体积模量和剪切模量均随着MMA用量的增加而提高,证明了分子动力学模拟可以较准确的预测MMA-BA共聚物体系的力学性能。

参考文献:

- [1] 马长坡,刘兴琛,李永赞,等.聚丙烯酸酯材料改性技术概况[J].材料导报,2021,35(15):15212-15219.
- [2] 陆曼玲,李阳,麻寿江,等.基于氢键作用的自修复聚丙烯酸酯乳液的合成及性能[J].皮革科学与工程,2022,32(3):59-64.
- [3] 孙宏斌,兰方阳,谭光萃,等.复合交联丙烯酸树脂皮革涂料成膜剂的合成及性能研究[J].皮革科学与工程,2016,26(3):9-13+20.
- [4] 赖双权,金勇,石亮杰,等.羧基化氧化石墨烯在聚丙烯酸酯皮革涂饰剂改性中的应用[J].皮革科学与工程,2017,27(5):17-23+53.
- [5] 杨秦欢,李正军.阳离子型含氧丙烯酸酯聚合物的合成、性能及应用[J].皮革科学与工程,2013,23(2):42-47.
- [6] 杨维,杜宗良,李国英.胶原水解物的接枝改性及其乳液特点研究[J].皮革科学与工程,2011,21(4):5-10+16.
- [7] 李卫娜,王慧丽,廖萍.探索差示扫描量热法测定聚酯树脂玻璃化转变温度的影响因素[J].涂层与防护,2022,43(7):21-24+28.
- [8] 唐丽,彭粉成.聚合物相互作用及力学性能的分子动力学模拟[J].乙醛醋酸化工,2018(3):13-16.
- [9] 郝留成,袁端鹏,陈蕊,等.复配固化剂对环氧树脂体系特性影响的分子动力学模拟[J].绝缘材料,2021,54(1):73-77.
- [10] Karuth A,Alesadi A,Xia W,et al.Predicting glass transition of amorphous polymers by application of cheminformatics and molecular dynamics simulations[J].Polymer,2021,218(1):123495.
- [11] Salahshoori I,Jorabchi M N,Valizadeh K,et al.A deep insight of solubility behavior,mechanical quantum,thermodynamic,and mechanical properties of Pebax-1657 polymer blends with

various types of vinyl polymers:A mechanical quantum and molecular dynamics simulation study[J].Journal of Molecular Liquids, 2022, 363 : 119793.

- [12] 王世杰,孙小涵,杨斌,等.HNBR与DBP共混物玻璃化温度及力学性能分子模拟[J].沈阳工业大学学报,2020,42(5):526-531.
- [13] Sangkhawasi M, Remsungnen T, Vangnai A S, et al. Prediction of the glass transition temperature in polyethylene terephthalate / polyethylene vanillate (PET / PEV) blends : A molecular dynamics study[J]. Polymers,2022,14(14):2858.
- [14] 曹晶晶,张玉迪,邓玉媛,等.不同尺寸的碳纳米管接枝聚酰亚胺复合材料的分子动力学模拟[J].材料导报,2022,36(23):21060264.
- [15] Sharma N,Sharma S.Analyzing the effect of chirality and defects on mechanical properties of carbon nanotube reinforced polycarbonate composites using molecular dynamics[J].Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2022,30(4):045011.
- [16] Sethi S K,Soni L,Shankar U,et al.A molecular dynamics simulation study to investigate poly(vinyl acetate)-poly(dimethyl siloxane)based easy-clean coating:An insight into the surface behavior and substrate interaction[J].Journal of Molecular Structure,2020,1202:127342.
- [17] Heydari M,Sharif F,Ebrahimi M.Bioinspired pressure-sensitive adhesive:evaluation of the effect of dopamine methacrylamide comonomer as a general property modifier using molecular dynamics simulation[J].RSC Advances,2021,11:20557-20569.
- [18] Masoumi S,Arab B,Valipour H.A study of thermo-mechanical properties of the cross-linked epoxy:An atomistic simulation[J].Polymer,2015,70:351-360.
- [19] 孙伟松,于思荣,徐坤山,等.表面氨基链修饰氧化石墨烯对DGEBA/3,3'-DDS环氧树脂涂层力学性能影响的研究[J].涂层与防护,2021,42(11):38-47+58.
- [20] 沈晓亮.两亲性嵌段共聚物的RAFT法合成及其在乳液聚合中的应用研究[D].西安:陕西科技大学,2010.
- [21] Yang P Y,Ju S P,Huang S M.Predicted structural and mechanical properties of activated carbon by molecular simulation[J].Computational Materials Science,2018,143:43-54.
- [22] 李因文,徐守芳,马登学.以玻璃化转变温度(Tg)串联的高分子物理教学探究[J].高分子通报,2020(9):74-78.
- [23] Brostow W,Chiu R,Kalogeras I M,et al.Prediction of glass transition temperatures:Binary blends and copolymers[J].Materials Letters,2008,62(17-18):3152-3155.
- [24] 瞿雄伟,刘国栋,张留成,等.丙烯酸酯类二元共聚物的玻璃化温度与组成的关系[J].高分子材料科学与工程,2002,18(4):129-132.