

文章编号:1674-2869(2014)05-0005-04

环碳酸酯型聚氨酯的玻璃化温度分子模拟

樊庆春^{1,2}, 胡 芽^{1,2}, 何 敏^{1,2}, 王于敏^{1,2}

1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074;

2. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430074

摘 要:非异氰酸酯环碳酸酯型路线合成聚氨酯不同于传统异氰酸酯合成聚氨酯, 为研究非异氰酸酯合成聚氨酯的分子结构的反应合成机理, 提出一种分子模拟法预测线型非异氰酸酯聚氨酯的玻璃化温度. 首先通过软件建立非异氰酸酯聚氨酯的分子结构模型, 基于 Monte Carlo 方法建立典型的构象结构, 再通过分子动力学模拟得到不同温度条件下体积, 最后通过体积-温度曲线的转折点确定玻璃化温度. 结果表明: 两种线型结构的非异氰酸酯聚氨酯的模拟值与实验值吻合较好, 两种刚性结构的非异氰酸酯聚氨酯的模拟值与实验值有较大偏差; 分子模拟方法可以应用于聚合物结构与性质的研究中.

关键词:非异氰酸酯聚氨酯; 分子模拟; 玻璃化温度; 旋转异构态

中图分类号:TQ322.4

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.05.002

0 引 言

聚氨酯由于其良好的机械性能、加工性能、耐腐蚀性能、易于改性, 广泛应用于黏合剂、涂料、塑料、橡胶等工业领域. 玻璃化温度是衡量高分子材料性能的重要指标之一, 通过预测玻璃化温度对于新材料的合成具有应用价值. 随着计算机技术的发展, 分子模拟的精确程度也在逐渐增加, 当前的分子模拟已经可以部分替代实验, 比如药物的设计, 详细的分子模拟可以提供许多通常手段难以观察到的信息, 从长远的角度, 分子模拟终将成为化学实验的必备工具之一.

分子动力学模拟方法已广泛应用于聚合物体系, 它被用来预测玻璃化温度^[1-4]. 本研究提出一个简单可行方法以预测线型非异氰酸酯聚氨酯的玻璃化温度. J M Barton 研究了一个线型环氧模型^[5], 将所获得的信息作为建模的思路^[6]. 本研究首先构建模拟体系的分子模型; 然后对模型选择系综动力学进行模拟. 最后比较模拟与实验结果来检验模拟方法的准确性以及观察由于结构的不同对非异氰酸酯聚氨酯的玻璃化温度的影响.

1 线型非异氰酸酯聚氨酯的分子结构建模

基于高分子材料模拟软件 Materials Studio

4.2, 本实验的模拟过程不考虑反应物的交联效应. 所选的组分为双酚 A 型环碳酸酯(BisA5CC)(图 1)、丁二醇二缩水环碳酸酯(C45CC)(图 2)与 1,6-己二胺(HDA)(图 3), 乙二烯三胺(DETA)(图 4). 此处假设组分之间充分反应形成了无规共聚物, 本研究的方法适合制备高转化率的非异氰酸酯聚氨酯^[7].

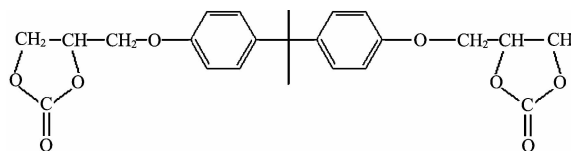


图 1 双酚 A 环碳酸酯

Fig. 1 2,2-bis[4-(1,3-dioxolane-2-one-4-ylmethoxy)phenyl]propane

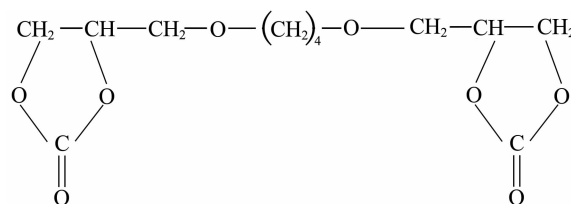


图 2 丁二醇二缩水甘油环碳酸酯

Fig. 2 1,4-bis(1,3-dioxolane-2-one-4-ylmethoxy)butane



图 3 1,6-己二胺

Fig. 3 1,6-hexanediamine

收稿日期:2014-04-10

作者简介:樊庆春(1974-),男,山东郓城人,副教授,博士,硕士研究生导师.研究方向:功能聚合物材料、高性能涂料与工程胶粘剂的制备及应用.



图 4 二乙烯三胺

Fig. 4 Diethylenetriamine

1.1 分子模型

通过 MS 软件建立环碳酸酯预聚物(图 1)与胺组分(图 3)的小分子结构,对于图 1 分子进行开环处理,并手动添加未饱和的氧原子上的氢原子使其变成羟基,如图 5 所示。

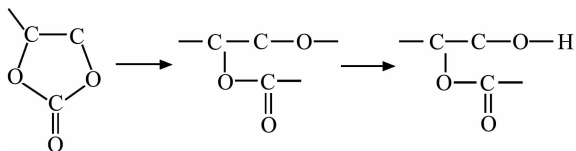


图 5 分子构建方式

Fig. 5 Molecular way to build

通过 MS 软件定义无规共聚物单元的头和尾,并以头-尾的连接方式形成一条聚合度为 10

的分子链,然后通过 forcite 模块进行能量小化处理,结合 Qeq 电荷平衡对分子链分配电荷.优化方法使用 smart 优化,因为此时的分子链所含的原子 348 个,可以直接优化.然后以 Monte Carlo 方法产生无定型聚合物的代表构象,这种方法基于旋转异构态理论(RIS),认为稳定构象的贡献大大高于其他构象,这样大大减少了计算量.以单链构象为基础,结合统计力学原理进行相关推导,得出配分函数与宏观热力学量之间的关系.利用 MS 软件的 Amorphous cell 模块,产生一个无定型元胞,其中含有 10 个代表构象.对产生的元胞经行能量最小化和初步的动力学松弛,系综选择 NPT,进行小步长的松弛(1 000 步),此时的系统原子数已达到 3 480 个,需要进行对结构进行一定的松弛.这个模型被期望反映开环聚合后的体系.建模结果如图 6 所示。

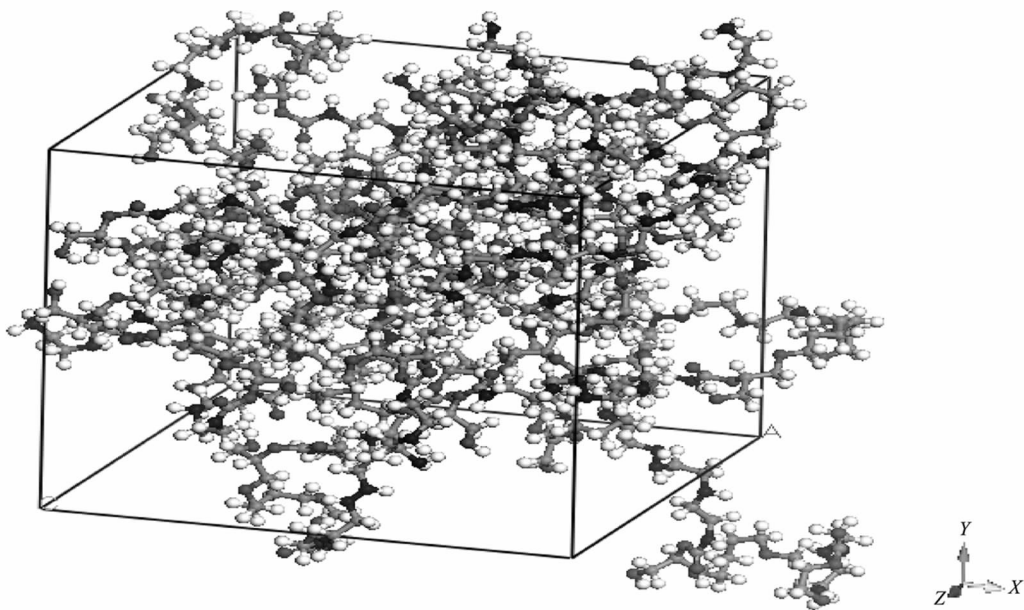


图 6 模型示意图

Fig. 6 Schematic model

1.2 玻璃化温度的分子动力学模拟

初始模型建立以后,对系统能量优化直至收敛到稳定值.然后进行 NVT 系综模拟,以 1 fs ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) 为时间步长,温度 600 K,模拟 3 000 个时间步,不使用截断距离,然后再经过 NPT 系综模拟,同样是 1 fs 的时间步长,执行 5 000 个时间步.重复以上的模拟步骤,温度设置为 550 K,交叉进行 NVT, NPT 模拟,在 450 K 时,温差缩短为每 25 K 进行一次实验模拟,以此类推直到温度降为 200 K.图 1 分子与图 4 分子,图 2 分子与图 3 分子,图 2 分子与图 4 分子进行同样的模拟处理.记录模拟系统的体积,通过多个温度

点,得出温度-体积曲线,由曲线的拟合处理得到玻璃化温度.整个动力学模拟过程使用 DREIDING 力场,体系总势能分为成键作用和非键作用.成键作用包括键的伸缩能、弯曲能、扭转能、振动能等等;非键作用包括 van der Waals 相互作用和 Coulomb 静电作用.其他参数设置为默认值.

2 结果与讨论

对模拟体系的体积与温度作图观察拐点的出现.因为玻璃化温度的附近会出现广度性质和强度性质的变化,通过对拐点两边的点进行分段线性拟合.结果如图 7~10 所示。

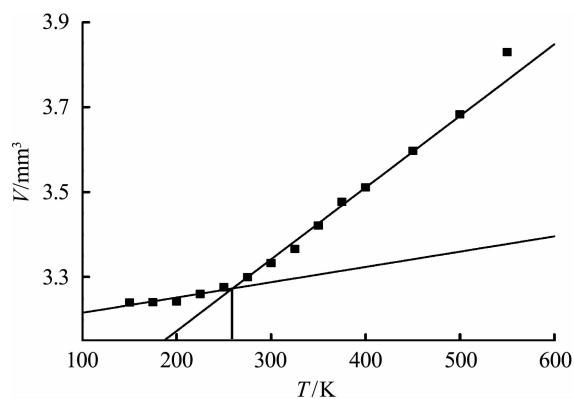


图7 HDA+C45CC 模拟体系的 V-T 图

Fig. 7 HDA+C45CC simulation system V-T diagram

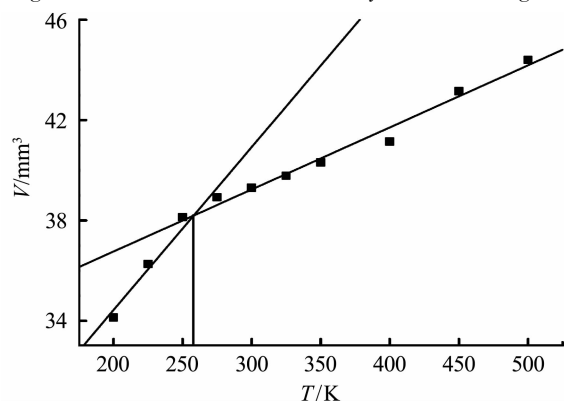


图8 HDA+BisA5CC 模拟体系的 V-T 图

Fig. 8 HDA+BisA5CC simulation system V-T diagram

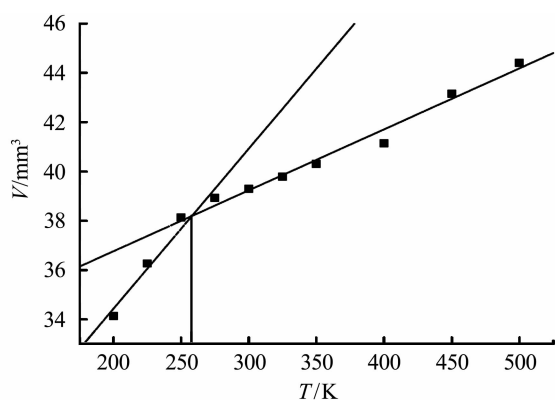


图9 DETA+C45CC 模拟体系 V-T 图

Fig. 9 DETA+C45CC simulation system V-T diagram

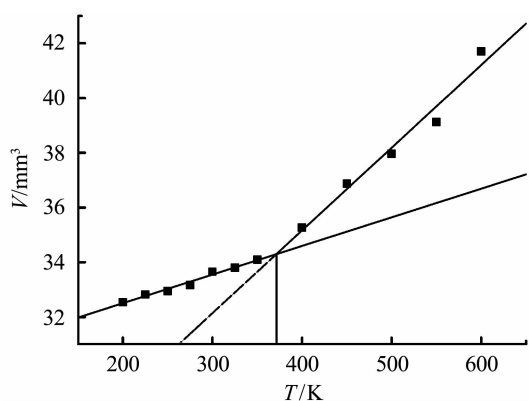


图10 DETA+BisA45CC 模拟体系的 V-T 图

Fig. 10 DETA+BisA45CC simulation system V-T diagram

表1 不同体系玻璃化温度的实验值和模拟值对比

Table 1 Experimental values of different systems and glass transition temperature constant analog values

模拟体系	模拟值/K	实验值/K
HDA+C45CC	251	247
HDA+BisA5CC	340	320
DETA+C45CC	255	246
DETA+BisA5CC	370	322

结果与实验值^[7]比较,对于含有线型柔性链结构的非异氰酸酯聚氨酯,模拟结果能较好预测玻璃化温度如图6和图8的结果,对于含有刚性苯环结构的生成的非异氰酸酯聚氨酯,模拟值对实验值存在较大偏差如图7与图9.产生偏差的原因可能是本实验的MD分子动力学模拟考虑的是典型分子构象的运动,实验测得的玻璃化温度是通过DSC、DMA仪器测得,它们依据的是T_g附近产生的性质的突变效应,反映到热效应上,通过传感器测出变化.是一种宏观热效应的表现,而模拟是基于分子层次的表现,包含了更原始的信息.分子模拟考察了分子内和分子间的详细的相互作用.对于柔性分子的预测具有一定的指导作用.具有体型结构的非异氰酸酯聚氨酯的玻璃化温度的预测还需要提出更接近实际情况的分子模型^[8-9].

3 结 语

采用Monte Carlo法选取代表性构象,通过分子动力学模拟预测了两种线型模型的玻璃化温度.柔性结构的聚氨酯模拟值与实验值接近,可用于预测柔性结构的非异氰酸酯聚氨酯的玻璃化温度;刚性结构聚氨酯的模拟值与实验值偏差较大,说明对于刚性结构的模型还需要进一步研究.

致 谢

感谢武汉工程大学化工与制药学院分子模拟研究室的帮助.

参考文献:

- [1] HAN J, GEE R H, BOYD R H. Glass transition temperatures of polymers from molecular dynamics simulations[J]. Macromolecular, 1994, 27: 7781-7784.
- [2] YANG H, LI Z, QIAN H J, et al. Molecular dynamics simulation studies of binary blend miscibility of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ethylene oxide) [J]. Polymer, 2004, 45: 453-457.
- [3] POZUELO J, BASELGA J. Glass transition temperature of low molecular weight poly(3-aminopropyl methyl siloxane). A molecular dynamics study[J].

- Polymer, 2004, 45: 453-457.
- [4] LIAN T, YANG X, ZHANG X. Prediction of polyimide materials with high glass transition temperatures [J]. J Polym Sci Part B: Port B: Polym Phys, 2001, 39: 2243-2251.
- [5] BARTON J M, DEAZLE A S. The application of molecular simulation to the rational design of new materials; 2. Prediction of the physico-mechanical properties of linear epoxy systems [J]. Polymer, 1997, 38(17): 4305-4310.
- [6] BARTON J M, DEAZLE A S. The application of molecular simulation to the rational design of new materials; 1. Structure and modeling studies of linear epoxy systems [J]. Polymer, 1994, 35(20): 4326-4333.
- [7] BUNGO O. Synthesis and crossing reaction of poly(hydroxyurethane) bearing a secondary amine structure in the main chain [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2005, 23: 5899-5905.
- [8] LEACH A R. Molecular modeling principles and application [M]. Harlow: Pearson Education Limited, 2001.
- [9] FRENKEL D, SMIT B. Understanding molecular simulation from algorithms to applications [M]. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 2002.

Molecular simulation of glass transition temperature of non-isocyanate polyurethane

FAN Qing-chun^{1,2}, HU Ya^{1,2}, HE Min^{1,2}, WANG Yu-min^{1,2}

1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Key Laboratory of Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430074, China

Abstract: A method was put forward to predict the glass transition temperature of non-isocyanate polyurethane. Firstly, non-isocyanate polyurethane molecular structure model was constructed with Materials Studio 4.2 software based on DREIDING molecular field and typical conformation structures were set up by Monte Carlo method. Then the molecular volumes at different temperatures were determined through molecular dynamics simulation and the glass transition temperatures were calculated as turning point of the volume - temperature figures. The results show that simulation values of the glass transition temperatures fit in well with the experimental values for non-isocyanate polyurethane composed of flexible chain structure; while there is deviation between simulation values of the glass transition temperatures and the experimental values for non-isocyanate polyurethane composed of rigid chain structure; the calculated glass transition temperatures coincide with the experimental results, which indicates that the molecular simulation method can be used to study the structures and properties of polymers.

Key words: non-isocyanate polyurethane; epoxy resin; molecular simulation; glass transition temperature; rotational isomeric state

本文编辑:张 瑞