

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.04.014

PS/PE-g-MAH 及 PS/PE 相容性评价的分子动力学模拟^{*}

李彦周^{1,2}, 张鹏^{1,2}, 吴飞^{1,2}, 杨帆^{1,2}, 陈占春^{1,2}

(1. 太原理工大学机械工程学院, 太原 030024; 2. 太原理工大学煤矿综采装备山西省重点实验室, 太原 030024)

摘要:采用分子动力学(MD)模拟方法对比研究了聚乙烯(PE)与聚苯乙烯(PS)共混体系和力化学反应法马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH)与PS共混体系的相容性。通过对MD模拟得到的溶解度参数、玻璃化转变温度、径向分布函数和均方末端距的分析,对两种共混物的相容情况进行评价。研究表明,PS/PE体系的共混相容情况不好,而PS/PE-g-MAH体系相对于PS/PE体系,相容性得到明显改善。模拟结论与实验结果相一致。

关键词:分子动力学;共混物;相容性

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)04-0069-05

Molecular Dynamics Simulation of Miscibility Evaluation of PS/PE-g-MAH and PS/PE

Li Yanzhou^{1,2}, Zhang Peng^{1,2}, Wu Fei^{1,2}, Yang Fan^{1,2}, Chen Zhanchun^{1,2}

(1. School of Machinery Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Shanxi Key Laboratory of Fully Mechanized Coal Mining Equipment, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract : The miscibility of binary polystyrene (PS)/polyethylene (PE) blends and PS/polyethylene grafted maleic anhydride (PE-g-MAH) by force chemical reaction blends were investigated with molecular dynamics simulation (MD). The solubility parameters, glass transition temperature, radial distribution function (RDF) and the mean square end distance (MSD) in the blends were analyzed. The results suggested that the miscibility of PS/PE-g-MAH blends were more miscible. The simulation results are in agreement with the experimental results.

Keywords : molecular dynamics ; blends ; miscibility

聚苯乙烯(PS)与聚乙烯(PE)在通用塑料中均有重要的地位。PS的优点包括透明度高、容易成型、染色效果佳、吸水效果差以及价格便宜,并具有良好的电绝缘效果。因此PS普遍应用在汽车、包装、日用品、电子、建筑和家电等行业。但PS的缺点也较多,比如在较低的温度下容易发生变形,抵抗冲击的能力较弱以及抗溶剂性和抗环境应力开裂的能力比较差等,这些劣势都约束了PS的使用。而PE韧性好、抗溶剂性好,并且具有低刚性,但染色效果差。为了使产品具有良好的综合性能,笔者对这两种材料做改性方面的研究,渴望制得具备PS和PE两者优点的复合材料。但是PS/PE共混物不相容,两者界面之间的张力大,单纯进行物理型机械混合很难分散各组分。所以性能俱佳的PS/PE合金产品制备的关键之处在于PS和PE组分界面之间的粘合性以及它们的相容性问题的解决。近四十年来,科研工作者在该共混体系增容方面一直在探求创造性的增容措施。

当前该领域的研究工作的主要方法是加入氧

化剂(例如DCP),使用溶液法或者机械熔融的方法在非极性的PE链上接枝极性基团^[1],从而改善它与极性聚合物的相容性^[2-3]。另一途径是制备功能化的接枝聚合物作为增容剂,加入到不相容体系中起增容作用,以提高两者的相容性^[4-5]。笔者基于太原理工大学李峰等^[6]发明设计的强剪切力化学反应器装置,将PE和马来酸酐(MAH)进行共混熔融接枝,通过力化学反应法将PE主链剪断,在非极性的PE主链上接枝MAH极性基团,增强它与PS之间的相容性。现以PS/PE和PS/PE-g-MAH二元共混物为研究对象分别进行分子动力学(MD)模拟,并对PS/PE和PS/PE-g-MAH二元共混物之间的相容效果进行评价。从而先于实验预测和了解材料的性能,减少新产品的研制时间,最大程度上降低实验的成本和危险性。

^{*} 国家青年科学基金项目(51303123),太原理工大学青年基金项目(2012L065)

联系人:陈占春,讲师,主要从事高聚物加工及形态结构的研究
收稿日期:2017-01-19

1 模型建立与模拟方法

1.1 纯 PS, PE 和 PE-g-MAH 分子建模过程

构建的 PS 和 PE 分子结构如图 1 所示。PE 力化学法熔融接枝 MAH 的体系如图 2 所示。

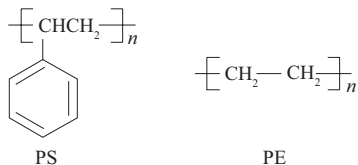


图 1 PS 和 PE 的结构式

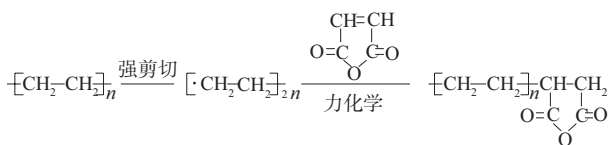


图 2 PE 力化学法熔融接枝 MAH

先使用仿真软件 Materials Studio(MS)7.0 按照图 1、图 2 创建不同单体数量的分子链模型,通过 Smart Minimizer 方法对它们的结构实施优化,选择的力场为 Compass 力场。然后应用 Amorphous cell 模块建造单体数和分子链数量均不相等的纯聚合物无定形分子模型。建造的模型中大概都只含有 1000 个原子,以便降低尺寸效应,从而也使运算量不至于很大。每一个模型都设定 15 种构象,并执行能量的最小化处理,选择最低能量态模型在 NPT 系综(物质的量 N 、压强 P 以及温度 T 保持恒定,能量和体积发生变化的体系)下进行 10 个循环,从 300 K 升温到 800 K 再降低到 300 K,温度梯度为 50 K 的退火处理,每个退火过程的时间为 200 ps。此后,在 NVT 系综(物质的量 N 、体积 V 和温度 T 保持恒定的封闭系统),298 K(常温)条件下,把退火后的模型实施 300 ps 的动力学平衡,每 2 ps 储存一次运动轨迹,并储存最后 200 ps 的轨迹数据用做后续研究,研究聚合物单体的数量和溶解度参数之间的关系,进而明确可以表示实际聚合物链长的最短链长。整个 MD 模拟过程中,库仑力选择 Ewald 方法,范德华力选择 atom based 方法,截断半径选 0.95 nm,能带宽度选 0.1 nm,时间步长取 1 fs,温度和压强分别运用 Andenson 和 Berendsen 方法进行控制^[7]。

1.2 共混物分子模型创建过程及 MD 模拟细节

根据溶解度参数的模拟结果,运用三个构建的分子结构创建 PS/PE 和 PS/PE-g-MAH 共混物(PS 的质量分数为 70%)无定形的分子模型和纯 PS, PE 以及纯 PE-g-MAH 模型,混合物的密度依照

体积加合取得。每个模型中的单体数、密度、原子个数和分子链条数等参数见表 1 和表 2。

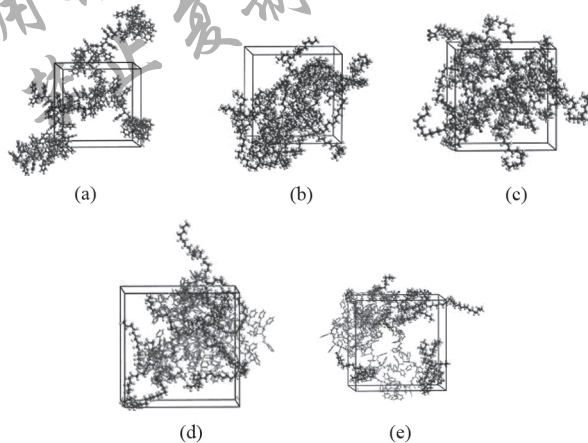
表 1 PS/PE 共混 MD 模拟建模参数

PS/PE 共混比	PS 单体数	PE 单体数	PS, PE 分子链数	密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	模型边长 / nm
100 / 0	60	40	2PS	0.944	3.26
70 / 30	60	40	2PS / 5PE	0.942	3.69
0 / 100	60	40	9PE	0.819	3.04

表 2 PS/PE-g-MAH 共混 MD 模拟建模参数

PS/PE-g-MAH 共混比	PS 单体数	PE/MAH 单体数	PS, PE-g-MAH 分子链数	密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	模型边长 / nm
100 / 0	60	20 / 1	2PS	0.944	3.26
70 / 30	60	20 / 1	2PS / 8PE-g-MAH	0.918	3.67
0 / 100	60	20 / 1	15PE-g-MAH	0.879	3.03

这里的 MD 运算步骤与溶解度参数的运算步骤一样,运算结果用来研究各分子之间相互作用的数据随共混物成分的改变情况。建立的分子模型如图 3 所示,在共混物无定形分子模型中,PS 分子链用线状模型表示,PE 及 PE-g-MAH 分子链用球棍模型表示。



a—PS ; b—PE ; c—PE-g-MAH ; d—PS / PE ; e—PS / PE-g-MAH

图 3 无定形分子模型

2 结果与讨论

2.1 溶解度参数与聚合物重复单元数之间的关系

高分子材料的真实分子量都很大,由于技术限制,模拟中无法建立真实链长的高分子,实现 MD 模拟的关键是找出使计算量不太大又能代表真实高分子链性质的临界高分子链长。有研究显示^[8-10],当高分子重复单元数达到某一临界值后,其溶解度参数(δ)^[11]将趋于稳定而不再出现较大变化,因而采用计算 δ 与聚合度之间的关系来决定恰当的聚合物链长。在混合任务模拟之前,建立了不同聚合度的分子链并执行 MD 模拟,研究 δ 与聚合度之间的关系,模拟结果如图 4 所示。PS 的 δ 在聚合度为

60 时开始达到稳定, PE 的 δ 则在聚合度为 40 时达到定值。因此在本模拟中,设定 PS 的聚合度为 60, PE 的聚合度为 40。对于 PE-g-MAH, 根据中点断链理论^[12], PE 经过强剪切设备挤出后,假设 PE 链在中点处发生断链,进而通过力化学法接枝 MAH。所以在模拟中,设定 PE-g-MAH 的聚合度为 20,在 PE 链的端部接枝 MAH,其相应的分子结构如图 2 所示。

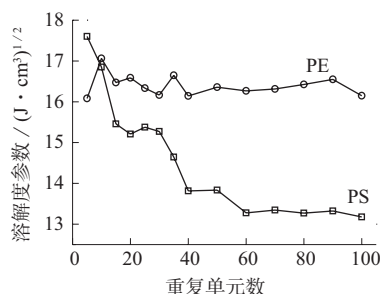


图 4 溶解度参数与 PS 和 PE 重复单元个数之间的关系

2.2 PS/PE 和 PS/PE-g-MAH 相容性预测

有研究认为^[13], 聚合物两元共混时, 如果各分子之间无氢键或强极性基团的影响, 两种聚合物溶解度参数差 ($\Delta\delta$) 的绝对值 $|\Delta\delta| > 1.3 \sim 2.1(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 时, 那么共混体系不相容, 相反就部分相容或者完全相容。表 3 中列出了纯 PS, PE 以及纯 PE-g-MAH 的 δ 值, 通过运算可知, PS 与 PE-g-MAH 符合上述相容的条件, 即 $|\Delta\delta|_{\text{PS-PE-g-MAH}} = 1.16(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 。但是 PS 与 PE 的 $\Delta\delta$ 大于上述相容的条件, 为不相容体系。

表 3 采用 MD 模拟所得溶解度参数 ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$

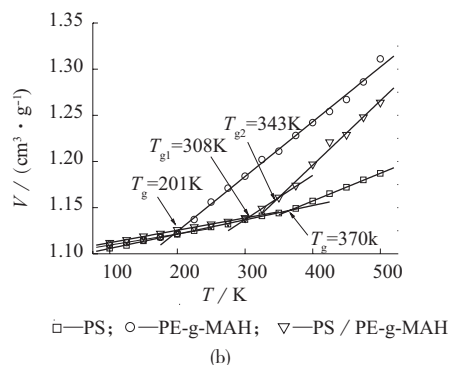
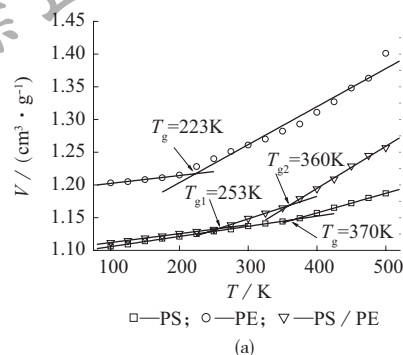
项目	PS	PE	PE-g-MAH
δ	13.753	16.147	14.913

2.3 PS/PE 和 PS/PE-g-MAH 的相容性 T_g 评价

根据相关研究, 高分子二元共混物的玻璃化转变温度 (T_g) 与这两类高分子的分子层次的混合效果有直接联系。由二元共混物的 T_g 来判定两类聚合物的相容性, 如果体系完全不相容, 发生完全相分离, 则每个相都会出现一个 T_g , 其值会接近各自纯组分的 T_g 。若体系部分相容, 发生部分相分离, 体系也会出现两个 T_g , 此时的 T_g 不再对应于各自纯组分的 T_g , 而是会相互靠拢, 如果混合物相容性非常好, 混合体系的两个 T_g 也就会越接近。要是混合物全部相容, 那么两元共混体系就会呈现单个 T_g 。通过在 NPT 系综下进行 MD 模拟, 在一定温度范围内获得不同温度对应的比容积, 然后对获得的数据点

采用最小二乘法数据拟合, 获得拟合直线, 两条直线相交之处所对应的温度等于 T_g , 结果见图 5。

如图 5a 所示, 经过 MD 模拟得到 PS 的 T_g 为 370 K, PE 的 T_g 为 223 K, 而刘国栋等^[14]通过 DSC 测得 PS 的 T_g 范围为 377.5 ~ 390 K, 张霞等^[15]通过 DSC 测得 PE 的 T_g 为 -68.2°C (204.8 K), 其模拟值和实验值相差不大。模拟得到 PS/PE 共混物存在两个 T_g , $T_{g1}=253\text{ K}$, $T_{g2}=360\text{ K}$ 。虽然这两个 T_g 彼此有稍微的靠拢, 但是和纯 PS、纯 PE 的 T_g 相差不大, 因此可以得出 PS/PE 共混物的相容效果不好。在图 5b 中, MD 模拟得到 PE-g-MAH 的 T_g 为 201 K, PS/PE-g-MAH 共混物也存在两个 T_g , $T_{g1}=308\text{ K}$, $T_{g2}=343\text{ K}$ 。可是 PS/PE-g-MAH 混合物的两个 T_g 与纯 PS 和纯 PE-g-MAH 的 T_g 相差很大, 且混合体系的两个 T_g 与图 5a 混合体系的两个 T_g 相比也更接近, 表明混合体系 PS/PE-g-MAH 比 PS/PE 的相容性好。利用 T_g 对相容性作出的判断与利用溶解度参数的差值 $\Delta\delta$ 得到的结论完全符合。



a—PS, PE, PS/PE ; b—PS, PE-g-MAH, PS/PE-g-MAH

图 5 PS, PE, PE-g-MAH 及共混物的 T_g 模拟结果

2.4 PS/PE 和 PS/PE-g-MAH 相容性 RDF 评价

径向分布函数 $g(r)$ 可以体现物质微观方面的物理构造, 它体现的是在单个分子附近距离是 r 处呈现另外一个分子的概率密度与随机分布概率密度

之比。它的表达式如式(1)所示:

$$g(r) = \frac{1}{\rho_{AB} 4\pi r^2} \times \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{N_{AB}} \Delta N_{AB}(r \rightarrow r + \delta_r)}{N_{AB} K} \quad (1)$$

式中: N_{AB} 为体系内 A 原子和 B 原子的总和; K 表示时间的步数; δ_r 表示的是各原子之间距离的间隔; ΔN_{AB} 表示将 A 原子 (或 B 原子) 作为中心, r 到 $r + \delta_r$ 作为半径的范围里 B 原子 (或 A 原子) 的数量; ρ_{AB} 为体系的密度。需要注意的是 A 和 B 可以为同一类原子。

图 6 是 PS/PE 和 PS/PE-g-MAH 共混物分子模型中分子间径向分布函数。W. L. Mattice 等^[16-17] 经过研究得出假如共混物内各个组分分子间的径向分布函数值比两组分混合物分子间的径向分布函数值小,那么各个组分就会产生相容,相反,要是 一种或者两种相同组分的分子间径向分布函数值比两组分混合物分子间的径向分布函数值要大,那么就会产生相分离。

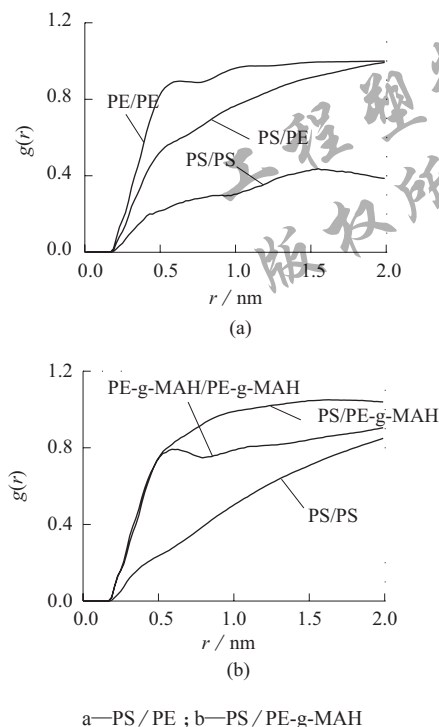


图 6 PS/PE 和 PS/PE-g-MAH 共混物分子间径向分布函数

在图 6a 中, PS/PE 共混物的分子模型结构内, PE-PE 的分子间径向分布函数值要大于 PS-PE 的分子间的径向分布函数值,表明两者不相容。但是在图 6b 中, PS/PE-g-MAH 共混物分子模型结构内, PS-PS 和 PS-PE-g-MAH 的分子间径向分布函数值都小于 PS-PE-g-MAH 的分子间的径向分布函数值,表明两者具有一定的相容性。

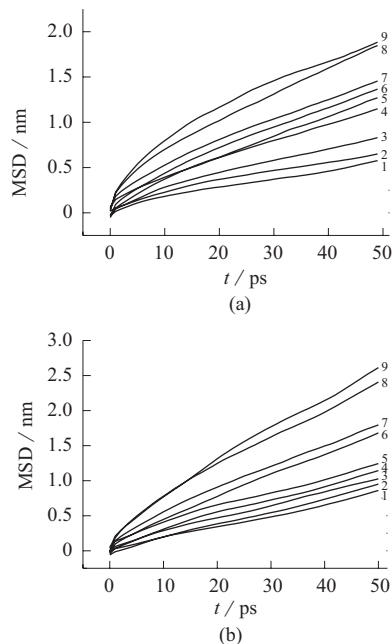
2.5 PS/PE 和 PS/PE-g-MAH 相容性 MSD 评价

高聚物链条的运动能力和高聚物的状态有很大联系,处在玻璃态的高聚物链条的运动能力将大大小于处在高弹态下高聚物链条的运动能力,所以可以经过分析高聚物链条的运动能力改变推测高聚物所在的状态,从而判定 T_g 的确切值。在 MD 模拟中,可以凭借均方位移来考察高聚物链条的运动能力。均方位移 (MSD) 的计算方法见式 (2)。

$$MSD = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (2)$$

式中: $r(t)$ 和 $r(0)$ 分别表示分子链质心在 t 时刻和 0 时刻的位置。尖括号表示取平均值,在上述计算公式中位置均是按照质心处选取。

PS/PE 和 PS/PE-g-MAH 共混物各个温度条件下的均方末端距见图 7。如图 7a 所示,随着温度的升高,链条运动能力越强,随着温度的降低,链条运动能力则逐渐下降,因此,可以推断 200 ~ 250 K 和 275 ~ 350 K 对应的是玻璃态混合物的均方位移,在 250 ~ 275 K, 350 ~ 375 K 之间有两次跃变,可以认为该混体系存在两个 T_g ,因此证明该体系不相容。图 7b 中,在 300 ~ 325 K, 350 ~ 375 K 之间虽然也有两次跃变,但在该共混体系中,两次跃变的温度范围更加靠近。所以可以认为 PS/PE-g-MAH 体系与 PS/PE 体系相比,相容性提高。该结论与利用 T_g 对相容性做出的判断完全相符。



1—200 K; 2—225 K; 3—250 K; 4—275 K; 5—300 K;
6—325 K; 7—350 K; 8—375 K; 9—400 K
a—PS/PE; b—PS/PE-g-MAH

图 7 PS/PE 和 PS/PE-g-MAH 共混物不同温度下的均方末端距

3 结论

(1) 应用 MD 模拟获取 PS, PE 与 PE-g-MAH 的 δ , 经过对它们之间差值的研究, 可知 PS/PE 是不相容体系, 但是 PS/PE-g-MAH 体系能够构成部分相容的共混物。

(2) 通过对比各个纯组分和共混体系的 T_g , 能够看出 PS/PE 共混物有两个 T_g , 尽管这两个 T_g 彼此有少许靠拢, 但是与纯 PS 和纯 PE 的 T_g 相差不大, 因此可以得出 PS/PE 共混物的相容效果不好。虽然 PS/PE-g-MAH 共混物也存在两个 T_g , 但两个 T_g 更接近。因此可以得出, PS/PE-g-MAH 比 PS/PE 的相容性好。

(3) 通过研究 PS/PE 与 PS/PE-g-MAH 共混体系各个组分分子间的径向分布函数, 能够看出 PS 与 PE-g-MAH 可以构成部分相容的混合物。

(4) 通过分析共混体系不同温度下的均方末端距, 可以得出, PS/PE-g-MAH 体系与 PS/PE 体系相比, 相容性提高。该结论与利用 T_g 对相容性做出的判断完全相符。

参考文献

- [1] 杨志, 司洪生, 李青山, 等. 聚乙烯接枝马来酸酐型相容剂的合成与研究[J]. 黑龙江纺织, 2000(4):14-16.
Yang Zhi, Si Hongsheng, Li Qingshan, et al. The Synthesis and study of compatibilizer made from maleic anhydride grafted polyethylene[J]. Heilongjiang Textile, 2000(4):14-16.
- [2] Oromiehie A, Ebadi-Dehaghani H, Mirbagheri S. Chemical modification of polypropylene by maleic anhydride: Melt grafting, characterization and mechanism[J]. International Journal of Chemical Engineering and Applications, 2014, 5(2):117.
- [3] Zhu Y, An L, Jiang W. Monte carlo simulation of the grafting of maleic anhydride onto polypropylene at higher temperature[J]. Macromolecules, 2003, 36(10):3 714-3 720.
- [4] Hassan A, Haworth B. Impact properties of acrylate rubber-modified PVC: Influence of temperature[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, 172(3):341-345.
- [5] Chung T C, Rhubright D. Polypropylene-graft-polycaprolactone: Synthesis and application in polymer blend[J]. Macromolecules, 2004, 27:1 313-1 319.
- [6] 陈占春, 李峰, 樊耀耀, 等. 一种强剪切力化学反应器: 中国, 201310530259.2[P]. 2014-02-12.
- [7] Chen Zhanchun, Li Feng, Fan Yaoyao, et al. The force chemical reactor: China, 201310530259.2[P]. 2014-02-12.
- [7] Fu Y, Liao L, Yang L, et al. Molecular dynamics and dissipative particle dynamics simulations for prediction of miscibility in polyethylene terephthalate / polylactide blends[J]. Molecular Simulation, 2013, 39(5):415-422.
- [8] Ahmadi A, Freire J J. Molecular dynamics simulation of miscibility in several polymer blends[J]. Polymer, 2009, 50(20):4 973-4 978.
- [9] Jawatkar S S, Adoor S G, Sairam M, et al. Molecular modeling on the binary blend compatibility of poly(vinyl alcohol) and poly(methyl methacrylate): An atomistic simulation and thermodynamic approach[J]. J Phys Chem B, 2005, 109(32):15 611-15 620.
- [10] Jawalkar S S, Aminabhavi T M. Molecular modeling simulations and thermodynamic approaches to investigate compatibility / incompatibility of poly(L-lactide) and poly(vinyl alcohol) blends[J]. Polymer, 2006, 47(23):8 061-8 071.
- [11] Olabisi O. Polymer-polymer miscibility[M]. Amsterdam: Elsevier, 2012.
- [12] Nguyen T Q. Dynamics of flexible polymer chains in elongational flow[J]. CHIMIA International Journal for Chemistry, 2001, 55(3):147-154.
- [13] Manson J A. Polymer blends and composites[M]. Heidelberg: Springer Science & Business Media, 2012.
- [14] 刘国栋, 张福强, 张丽娇, 等. DSC 法测定 PS 玻璃化温度的再研究[J]. 高分子学报, 2010(9):1 065-1 069.
Liu Guodong, Zhang Fuqiang, Zhang Lijiao, et al. The further study of the glass transition temperature of PS measured by DSC[J]. Acta Polymerica Sinica, 2010(9):1 065-1 069.
- [15] 张霞, 王从科, 郑素萍, 等. 玻璃化转变温度测试方法对测试结果的影响[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(7):68-70.
Zhang Xia, Wang Congke, Zheng Suping, et al. Influence of glass transition temperature test methods on test results[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(7):68-70.
- [16] Clancy T H, Puetz M, Weinhold J D, et al. Mixing of isotactic and syndiotactic polypropylenes in the melt[J]. Macromolecules, 2000, 33:9 452-9 458.
- [17] Akten E D, Mattice W L, Monte C. Simulation of head-to-head, tail-to-tail polypropylene and its mixing with polyethylene in the melt[J]. Macromolecules, 2001, 34:3 389-3 395.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿, 同时收取高额注册费、审稿费、版面费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办, 杂志社所在地为山东省济南市, 本刊唯一合法投稿网址为 www.epa1973.com, 本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址, 辨别来电属地, 不要给个人账号汇款, 防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(工程塑料应用杂志社)