

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.12.027

Monte Carlo 方法在聚合物共混体系界面性质 计算机模拟中的应用

杨浩¹, 杨陟卓²

(1. 榆林职业技术学院, 陕西榆林 719000; 2. 山西大学计算机信息技术学院, 太原 030006)

摘要: 主要综述了 Monte Carlo 方法在均聚物共混界面性质、嵌段共聚物与其它聚合物共混界面性质、接枝共聚物与其它聚合物共混界面性质计算机模拟中的应用研究进展。增容剂与共混组分之间的相互作用在很大程度上影响着共混材料的相容性, 合适的界面性质有助于共混材料应用性能, 利用 Monte Carlo 方法对共混体系中的界面性质进行研究, 可以大大简化研究过程, 探寻最佳共混条件。

关键词: 聚合物共混; 界面性质; 二元共混; 三元共混; Monte Carlo 方法

中图分类号: TP3-05 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)12-0141-04

Application of Monte Carlo Method on Simulation of Interfacial Properties of Polymer Blends

Yang Hao¹, Yang Zhizhuo²

(1. Yulin Vocational and Technical College, Yulin 719000, China;

2. School of Computer & Information Technology, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: The application of Monte Carlo method on investigation of the interfacial properties of homopolymer blends, blends of block copolymers or graft copolymer and other polymers were introduced. The interaction between the blend components and compatibilizer affects the compatibility of the blend materials greatly, the suitable interfacial properties are promoted to improve the blending materials performance. Monte Carlo method has been employed to study the interface properties of these blends, the research processes were simplified, and did great favor in exploring the best blending conditions.

Keywords: polymer blend; interfacial property; binary blend; trinary blend; Monte Carlo method

聚合物材料在日常生产和生活中应用广泛,但是往往单一组分的聚合物难以满足特殊领域的多功能化需求。制备多功能化聚合物的方法主要有化学方法和物理方法,其中化学方法主要包括共聚单体功能化、中间体功能化和后功能化,所制备的聚合物材料均一性良好,但操作工艺复杂^[1-6];物理法主要是指共混法,其操作简单,但是制约共混材料性能的一个重要性质便是共混组分的相容性^[7-10]。

一直以来,对共混物各组分的相容性以及共混材料的界面性质研究都是研究学者关注的重点,通过对界面性质的研究可以进一步指导共混材料的制备,从而筛选出较为合适的共混组分、各组分质量分数、共混方法、共混条件以及添加剂和增容剂的类型、用量等^[11-14]。

单纯依靠物理方法对共混的界面性质进行研究是一项工作量繁重且复杂的研究过程,若采用计算机模拟则可以简单直接地对多种材料的共混过程和共混界面性质进行系统的研究,从而大大减小科研工作者的工作量。Monte Carlo 方法是一种较为常见的计算机模拟方法,通常用于聚合过程、聚合物制备、聚合物性能以及共混体系的研究^[15-20]。笔

者主要综述了 Monte Carlo 方法在不同共混体系中的共混界面性质应用的研究进展。

1 均聚物共混的界面性质模拟

共混物的性质通常与单一组分的聚合物具有明显不同的性能,但是两种聚合物共混后其界面性质则对其性能具有较大的影响。虽然当今可以利用显微技术和热分析技术等对其界面性质进行研究,但是利用计算机模拟则可以大大简化研究过程,并且对实际研究起到指导作用。

两种物质的相容性是决定共混物性能的一个重要因素, S. Y. Oh 等^[21]分别建立了聚苯乙烯/聚(5-乙酰基-2,6-二甲基-1,4-二苯醚)、聚苯乙烯/聚乙烯基甲酯、聚丙烯醇/聚乙烯二醇单甲酯的共混体系,采用 Monte Carlo 方法模拟结果表明,共混物中两种组分的链段长度对其相容性影响不大,并且共混物中存在较宽的两相区域,且模拟结果与实际实验结果较为符合。A. K. Dasmahapatra^[22]建立了两种结晶

联系人: 杨浩, 讲师, 硕士, 主要从事智能教学、云计算以及计算应用等

收稿日期: 2016-09-19

聚合物 A 和 B 的共混模型,并研究了共混物的相分离及各组分的结晶行为,模拟共混过程为 A 和 B 在高温熔融下混合均匀,然后冷却结晶制备共混材料。模拟结果表明,具有较高熔点组分的结晶度更高,混合均一的熔体在冷却过程中的相分离发生在结晶之前,并且在相分离过程中聚合物 A 和聚合物 B 分别形成各自为主要成分的相。随着分离强度的增大, A 和 B 之间相互干扰程度逐渐增加,导致各自独立的相区尺寸相应减小,共混界面刚性程度增大。另外,相分离后发生的结晶行为使得共混体系中产生较小的晶粒。上述对二元共混体系的模拟研究大都基于 A/B 配比为 50/50 体系。R. Malik 等^[23-24]利用 Monte Carlo 法对 A/B=80/20 的共混体系进行了研究,并模拟了质量分数 5% 的类蛋白共聚物 C-plt-D 对该共混体系相分离的影响。其中类蛋白共聚物中 C 组分与聚合物 A 之间存在相互作用, D 组分与聚合物 B 之间存在相互作用。模拟结果表明,通过对类蛋白共聚物在共混物相中的扩散程度、链段延伸比、共混界面的链段结构、初始结构因子、时间集成结构因子以及动态尺寸指数的模拟发现,类蛋白共聚物的组分可以有效降低共混物中聚合物 A 和聚合物 B 的相分离现象。当 C 组分的物质的量分数为 0.3~0.5 之间时,类蛋白质对该共混体系的增容效果最明显。类蛋白共聚物的链段长度对该共混体系的相分离过程也产生一定的影响,具有较长链段的类蛋白共聚物与共混物存在较强的相互作用,相反则存在较小的相互作用。而相分离与类蛋白质和共混组分之间相互作用能垒、类蛋白共聚物链长都密切相关,且相分离过程具有一定的时间依赖性。

通常情况下,科研工作者会选定一类聚合物共混物的模型进行模拟研究,但是也有少数科研工作者对特定的聚合物共混物进行模拟研究,这样的模拟数据则更具有专一性和特定性,在相应的共混物界面性质研究中具有更为专业的指导作用。例如, A. Mahjub 等^[25]利用共混组分的玻璃化转变温度的倒数进行建模,利用 Monte Carlo 方法对聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)/聚萘二甲酸乙二酯 (PEN) 共混模型进行了模拟研究。实验建立了不同共混条件下的模型,对 PET 和 PEN 共混界面之间的酯交换反应进行了研究。模拟结果表明,随着共混温度增大,酯交换反应更为明显,从而会导致 PET 和 PEN 的链段长度降低并在共混界面形成二者的嵌段共聚物,这一反应可以有效提高共混体系的相容性。另外,聚己内酯 (PCL) 和聚乳酸 (PLA) 也是较为常见的聚酯,而且二者热动力学不相容,所以这两者共混物的界面性质则对共混材料的性质至关重要, Wu Defeng 等^[26]则利用 Monte Carlo 方法对 PCL/PLA 共混物的界面黏弹性进行了较为系

统的模拟研究。实验结果表明,共混体系的界面性质在很大程度上受到界面处共聚物的影响,共聚物的存在可以降低共混界面张力、乳化相分离界面、稳定界面并降低界面的形貌松弛和弹性界面松弛现象。在两组分聚酯共混物的界面会通过酯交换反应形成共混组分的嵌段共聚物,这种嵌段共聚物的存在有利于改善共混材料界面性质和力学强度,并且三嵌段共聚物的效果要比两嵌段共聚物更为明显。

2 嵌段共聚物与其它聚合物共混的界面性质模拟

嵌段共聚物通常是由两种和两种以上的单一重复单元连续插入序列所组成的聚合物,而嵌段聚合物本身容易发生相分离现象。若将嵌段聚合物与其它含有相同结构单元的聚合物进行共混,则界面性质会更加复杂。在高分子物理的研究中,对这一问题的研究比较复杂,而利用计算机手段进行模拟则大大简化了研究过程,而 Monte Carlo 方法则是一种简单直接的模拟手段。

刘冬梅等^[27]利用格子 Monte Carlo 方法进行了 AB 型两嵌段共聚物与 A、B 两种均聚物的三元共混体系的模拟,研究发现,将两嵌段共聚物的浓度确定为 0.05 时,在两嵌段共聚物的链段长度由 10 增加至 20 的过程中,共混界面的厚度出现大幅降低;而当其链段长度继续增加至 60 时,共混界面的厚度又出现了轻微的增长;另外,通过模拟发现,两嵌段共聚物的分子链的链段长度越长,其取向参数 q 越高,也就是说两嵌段共聚物的分子链段在垂直于共混界面方向上的拉伸程度越高;若将两嵌段共聚物的链段长度控制在 10 时,将两嵌段共聚物的浓度由 0.01 增大至 0.05,则共混界面的厚度相应增大,且垂直于共混界面方向上共聚物链段的拉伸程度降低。另外,均聚物的链段长度对该三元共混体系的界面性质也存在一定程度上的影响^[28]。当将两嵌段共聚物的链段长度控制在 20 时,随着均聚物的链段长度由 10 增加至 60,共混界面的厚度逐渐增大,最大增幅出现在均聚物链段长度为 20~30 之间,而两嵌段共聚物的分子链段在垂直于共混界面方向上的拉伸程度则出现先降低后升高的现象,在均聚物链段长度为 40 时 q 值最低;若增大两嵌段共聚物的链段长度为 60 时,共混界面厚度则随着均聚物的链段长度增大而降低,最大降幅出现在链段长度为 10~30 和 40~60 之间,两嵌段共聚物的分子链段在垂直于共混界面方向上的拉伸程度则在均聚物的链段长度大于 20 以后开始逐渐下降。另外,通过模拟发现,在此三元共混体系的不相容界面中存在有序分布,均聚物 A 在两嵌段共聚物的 A 嵌段处发生聚集,而均聚物 B 在两嵌段共聚物的 B 嵌段处发生聚集。D. Q. Pike 等^[29]也利用 Monte Carlo 方法对 AB 两嵌段共聚物/聚合物 A/聚合物 B 三元共混体系的界面性质进行了

研究,模拟结果表明,在共混物中加入均聚物可以有效增大层状结构之间的距离,并且构筑更为完美的链段结构;增大均聚物的链段长度可以提高均聚物在共混物中的体积分数,但是具有较长链段的均聚物不易排入层状结构之间,相反具有较短链段长度的均聚物在层状结构之间的分布更为均一。与之前的研究不同的是, D. Q. Pike 等对聚合固定参数进行了准确调控,这一参数与聚合物相对分子质量、强度以及相行为密切相关;另外,他们也对插入能垒、化学式和共混能垒进行了精确测量,使得共混物相行为模拟工作更为简单和直接。刘冬梅^[30]也对 AB 多嵌段共聚物/均聚物 A/均聚物 B 三元共混体系进行了模拟,其中多嵌段共聚物链段长度的增加同样会导致共混界面的厚度相应增大,垂直于共混界面方向上共聚物链段的拉伸程度降低。甚至取向参数 q 出现负值,即在垂直于共混界面的方向上不发生拉伸;而多嵌段共聚物的浓度增大则会导致共混界面厚度增大,而多嵌段共聚物链段的取向参数 q 也出现了负值。在包含多嵌段共聚物的三元共混体系中,在共混界面的共聚物链段则呈无序分布,与含两嵌段共聚物的三元共混体系完全不同。除此之外, Song Jianhui 等^[31]利用格子 Monte Carlo 方法模拟了 ABA 型三嵌段共聚物和 AB 型两嵌段共聚物的共混物的形貌、有序-无序转换以及聚合物链段的构造。模拟结果表明,热动力学稳态下,在共混物薄膜中,其微观形貌呈层状分布,并且这种层状分布状态是由单体 A 组分的体积分数决定的。此外,研究发现,当增大 AB 两嵌段共聚物浓度时,共混物内桥联链段的密度呈线性降低,层状结构之间的距离逐渐变大,并且有序-无序相转变温度也随之升高。笔者认为造成这种现象的原因主要是两嵌段共聚物具有与三嵌段共聚物完全不同的结构;在有序状态下,两嵌段共聚物和三嵌段共聚物的链段均延伸至聚合物表面,且链段构造与共混组分和不相容参数密切相关。通过对以上模拟结果的分析可以得知,通过调整共混组分可以调控材料的退火温度,进而设计出力学性能良好的共混材料。在嵌段共聚物的共混物的模拟中, Monte Carlo 方法还可以应用在光电等性能模拟方面,如 Meng Lingyi 等^[32]利用该方法对噻吩类嵌段共聚物和茚酮亚胺-三联噻吩交替共聚物的共混物的微观结构和光电性能进行了研究,结果表明,通过改变共混薄膜形貌,可以将光电转化效率提高至 5.5%。另外, Monte Carlo 方法还可以对含有交替共聚物的共混体系进行研究,模拟结果与含有嵌段共聚物的共混体系类似^[32-33]。

3 接枝共聚物与其它聚合物共混的界面性质模拟

接枝共聚物与嵌段共聚物不同,通常其主链和侧链可以具有相同的结构单元,也可以具有完全不同的结构单元,

并且主链和侧链具有完全独立的相行为,但又存在一定程度的相互影响。例如,长链支化的聚烯烃,主链和侧链的结构单元相同,却分别存在独立的结晶行为,但是主链和侧链的结晶又会彼此影响。将接枝共聚物与均聚物共混后,所制备共混材料的界面性质则更为复杂,如通过常见方法进行研究则较为困难,因此利用 Monte Carlo 方法对其进行模拟则是一种简单高效的研究手段。

刘冬梅^[30]利用格子 Monte Carlo 方法对含有接枝聚合物(聚合物 A 为主链,聚合物 B 为支链)的三元共混体系的界面性质进行了模拟,模拟结果与嵌段聚合物的共混物相比,具有明显的不同。当接枝聚合物的链段长度为 20 时,聚合物的截面厚度最大,而当其链段长度大于 20 后,接枝共聚物在共混体系中呈有序分布,聚合物 A 在主链部分发生聚集,聚合物 B 在支链部分发生聚集,并且接枝共聚物主链在垂直于共混界面方向上不发生拉伸,而支链部分在垂直于共混界面的方向上发生拉伸;而当接枝共聚物的链段长度不变,增大接枝共聚物浓度时,共混界面的厚度逐渐增大,主链部分在垂直于共混界面的拉伸程度不变,而支链部分的拉伸程度发生轻微的削弱。Li Wei 等^[34]利用 Monte Carlo 方法对接枝共聚物在共混物中的增容效应进行了模拟,他们以主链为 A、侧链为 B 的接枝共聚物为研究对象,建立了与均聚物 A 和均聚物 B 的三元共混模型。通过模拟发现,接枝共聚物的浓度和接枝点的位置对其增容效率影响较大。当接枝点接近主链链端或接枝聚合物浓度达到 0.175 时,增容效率较高,并且在动态模拟过程中,尺寸结构因子是最主要的决定因素。Zhu Yutian 等^[35]也利用 Monte Carlo 方法对接枝共聚物的增容效果进行了研究。模拟结果表明,无论在均聚物 A 和均聚物 B 的共混物中引入 A-g-B 型接枝共聚物,还是引入 B-g-A 型共聚物,都可以具有较为明显的增容效果。如果在共混物中均聚物 A 形成了分散相,则 A-g-B 型接枝共聚物的增容效果更为明显。若在共混物中引入 A-g-B 型共聚物,当接枝共聚物支链较长时,接枝共聚物倾向分布在共混界面和不互容的部分,而支链较短时则倾向分布于均聚物 A 中。若在共混物中引入 B-g-A 型共聚物,支链较短时则分散于均聚物 B 中,支链较长时则在共混界面形成层状结构。

4 结论

在聚合物共混体系中,共混组分之间的相容性往往决定了共混体系的界面性质,而界面性质则在很大程度上影响共混材料的应用性能。常见的两组分共混体系中主要加入少量增容剂,从而提高共混材料的均一性,常见的增容剂有嵌段共聚物、接枝共聚物、类蛋白共聚物等。通过 Monte

Carlo 方法对这些共混体系界面性质的研究发现,增容剂的链段长度、各组分含量、结晶性等参数均会在很大程度上影响共混体系的界面性质。与常规方法相比, Monte Carlo 方法对共混界面性质的研究过程大大简化,并且降低了研究成本和研究周期,并且在类似的复杂物理过程的研究中应用前景较为广泛。

参考文献

- [1] Hart J M, et al. *Macromolecules*, 2016, 49 (4):1 434–1 443.
- [2] Isarov S A, et al. *Biomacromolecules*, 2016, 17 (2):641–648.
- [3] Zhang Xiaojuan, et al. *Macromolecules Rapid Communication*, 2016, 37(16):1 311–1 317.
- [4] Moatsou D, et al. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2016, 54(9):1 236–1 242.
- [5] Cao E, et al. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(15):2 751–2 758.
- [6] Ma Shenhao, et al. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(21):3 520–3 529.
- [7] Deng Shengwei, et al. *Rsc Advances*, 2016, 6(48):41 734–41 742.
- [8] Sim L N, et al. *Solid State Ionics*, 2016, 291:26–32.
- [9] Naffakh M, et al. *Rsc Advances*, 2016, 6(46):40 033–40 044.
- [10] Gong Tao, et al. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2016, 819:237–241.
- [11] Sangeetha V, et al. *Materials Today Proceedings*, 2016, 3(6):2 169–2 177.
- [12] Parpaite T, et al. *Polymer*, 2016, 90:34–44.
- [13] Lombeck F, et al. *Acs Nano*, 2016, 10(8):8 087–8 096.
- [14] Fortelný I, et al. *Macromolecular Symposia*, 2016, 362(1):152–155.
- [15] Mahjub A. *Rsc Advances*, 2016, 6(54):48 973–48 984.
- [16] Pinto O A, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(21):14 610–14 618.
- [17] Růžicka Š, et al. *European Physical Journal E*, 2015, 38(6):1–12.
- [18] Shao Jing, et al. *Macromolecular Research*, 2015, 23(11):1–9.
- [19] Zhurkin D V, et al. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2015, 89(2):242–249.
- [20] Edyta W, et al. *Macromolecular Theory & Simulations*, 2015, 24(5):477–489.
- [21] Oh S Y, et al. *European Polymer Journal*, 2010, 46(6):1 328–1 333.
- [22] Dasmahapatra A K. *Journal of Polymer Research*, 2016, 23(3):1–13.
- [23] Malik R, et al. *Macromolecules*, 2013, 46(10):4 207–4 214.
- [24] Malik R, et al. *Macromolecules*, 2011, 44(20):8 284–8 293.
- [25] Mahjub A, et al. *Macromolecular Theory & Simulations*, 2013, 22(3):207–216.
- [26] Wu Defeng, et al. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2010, 48(7):756–765.
- [27] 刘冬梅, 等. *高等学校化学学报*, 2015, 36(9):1 752–1 758.
Liu Dongmei, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2015, 36(9):1 752–1 758.
- [28] 刘冬梅, 等. *高等学校化学学报*, 2015, 36(12):2 532–2 539.
Liu Dongmei, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2015, 36(12):2 532–2 539.
- [29] Pike D Q, et al. *Journal of Chemical Physics*, 2011, 135(11):10 382–10 382.
- [30] 刘冬梅. 均聚物/共聚物/均聚物三元聚合物共混体系界面性质的计算机模拟研究[D]. 长春: 吉林大学, 2015.
Liu Dongmei. Computer simulation study on the interfacial properties in homopolymer / copolymer / homopolymer ternary polymer blends[D]. Changchun: Jilin University, 2015.
- [31] Song Jianhui, et al. *Journal of Chemical Physics*, 2007, 127(9):75–77.
- [32] Meng Lingyi, et al. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(1):36–41.
- [33] Chen Q L, et al. *Macromolecules*, 2016, 49:3 975–3 985.
- [34] Li Wei, et al. *e-Polymers*, 2010, 10(1):597–607.
- [35] Zhu Yutian, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 105(3):1 591–1 596.

(上接第 130 页)

- [10] Lodeiro G I, Macphee D E, Palomo A, et al. Effect of alkalis on fresh C–S–H gels. FTIR analysis[J]. *Cement and Concrete Research*, 2009, 39(3):147–153.
- [11] Yang Xiuli, Cui Chong, Cui Xiaoyu, et al. High-temperature phase transition and the activity of tobermorite[J]. *Journal of Wuhan University of Technology Materials Science Edition*, 2014, 9(22):298–301.
- [12] 杨秀丽, 崔晓昱, 崔崇, 等. 托贝莫来石晶体的高温相变规律研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(8):2 227–2 230.
Yang Xiuli, Cui Xiaoyu, Cui Chong, et al. Study on high-temperature phase change of tobermorite[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(8):2 227–2 230.
- [13] Zhang Wensheng, Ye Jiayuan, Wang Yanpin, et al. Pore structure and surface fractal characteristics of calcium silicate hydrates contained organic macromolecule[J]. *Journal of the Chinese ceramic society*, 2006, 12:1 497–1 502.
- [14] Shaw S, Henderson C M B, Komanshek B U. Dehydration / recrystallization mechanisms, energetics, and kinetics of hydrated calcium silicate minerals: an in situ TGA / DSC and synchrotron radiation SAXS / WAXS study[J]. *Chemical Geology*, 2000, 167(12):141–159.
- [15] 杨南如, 岳文海. 无机非金属材料图谱手册[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 2000.
Yang Nanru, Yue Wenhai. Handbook of Inorganic Metalloid Materials Atlas[M]. Wuhan: Wuhan Industrial University Press, 2000.