

## 形状记忆高分子材料性能评价的分子模拟研究

张慧军,岳红,刘倩,陈冲

(西北工业大学理学院应用化学系,西安710129)

**摘要** 分子模拟在新材料研究领域有着广泛的应用。介绍了形状记忆高分子材料的分类,阐述了用分子模拟形状记忆材料性能的理论,分析了统计弹性力学原理,提出了构建模型和模拟的方法,概述了近年来分子模拟的研究现状及存在的问题,并展望了形状记忆高分子材料的发展。

**关键词** 形状记忆高分子 性能 评价 分子模拟

**中图分类号**:TB34

**文献标识码**:A

## Performance Evaluation of Shape Memory Polymer by Molecular Simulation

ZHANG Huijun, YUE Hong, LIU Qian, CHEN Chong

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129)

**Abstract** Molecular simulation is widely used in the study field of new materials. The categories of shape memory polymer are introduced. Based on rubber elasticity theory, the construction and simulation methods are also elaborated. The current status in molecular simulation is also presented and problems of shape memory polymer are proposed. It makes prospects for the development of shape memory polymer materials.

**Key words** shape memory polymer, performance, evaluation, molecular simulation

### 0 引言

近年来,随着计算机技术的飞速发展,利用计算机进行分子模拟已成为现代科学研究中一种很重要的方法,从分子水平上进行产品开发过程设计已成为一种潮流<sup>[1-6]</sup>。分子模拟法可以模拟现代物理实验方法无法考察的物理现象和物理过程,从而发展新的理论;研究化学反应的路径、过渡态、反应机理等十分关键的问题,代替以往的化学合成、结构分析、物理检测等实验<sup>[7]</sup>。最近分子模拟技术在形状记忆高分子材料中也得到了广泛应用。

形状记忆高分子材料(SMP)是指具有初始形状的聚合物制品经变形固定后,通过加热等外部刺激手段的处理又可使其恢复初始形状的聚合物。形状记忆聚合物是一种新型的功能材料,自1981年发现热致形状记忆高分子交联聚乙烯以来,形状记忆功能高分子材料得到了很大发展,其作为功能材料的一个分支受到广泛关注。形状记忆高分子材料品种繁多,不同的划分标准可得到不同的分类。根据形状回复原理,形状记忆高分子材料可分为4类:(1)热致形状记忆高分子材料<sup>[8]</sup>,是在室温以上变形,即能在室温固定形变且可长期存放,当再升温至某一特定响应温度时,制件能很快回复初始形状的聚合物。(2)电致形状记忆高分子材料<sup>[9]</sup>,是热致型形状记忆功能高分子材料与具有导电性能物质如导电炭黑、金属粉末及导电高分子等的复合材料。该复合材料通过电流产生的热量使体系温度升高,致使形状回复。所以既具有导电性能,又具有良好的形状记忆功能。(3)光致

形状记忆高分子材料<sup>[10]</sup>,是将某些特定的光致变色基团(PCG)引入高分子主链和侧链中,当受到紫外光照射时,PCG发生异构化反应使分子链的状态发生显著变化的材料。(4)化学感应型形状记忆高分子材料<sup>[11-14]</sup>,是利用材料周围介质性质的变化来激发材料的变形和形状回复。常见的化学反应方式有平衡离子置换、pH值变化、螯合反应、氧化还原反应和相转变反应等,这类物质包括部分皂化的聚丙烯酰胺、聚乙烯醇和聚丙烯酸混合物薄膜等。

### 1 模拟理论

借用橡胶的弹性理论,可以对聚合物材料的形状记忆特性及影响材料形状记忆特性的因素进行分析。因为聚合物材料的弹性模量可以理解为材料的弹性系数,所以形状记忆材料的热收缩性可以用材料的弹性模量来特性化。

$$\text{记忆特性} \propto \text{模量 } E = 3Vka^2gT$$

式中: $T$ 为绝对温度( $T_m$ 以上); $g$ 为纠缠因子; $k$ 为玻兹曼常数; $a$ 为线性扭曲因子=定向时的平均链长/非定向时的平均链长; $V$ 为单位体积的链数目; $V = \rho N / [M_c(1 - 2M_c/M_n)]$ ( $\rho$ 为密度; $N$ 为阿佛加德罗常数; $M_n$ 为链的数均分子量; $M_c$ 为交联链之间的分子量)。由此可以看出,交联度越大,缠结点越多, $M_c$ 变小, $V$ 越大,则 $E$ 越大,形状记忆性越好。从上面的公式还可以看到分子量 $M_n$ 以及密度 $\rho$ 的影响, $\rho$ 、 $M_n$ 越大, $E$ 越大,形状记忆性能越好。 $a$ 也可理解为定向度形成交联后,定向度增加, $a$ 可大于1, $E$ 也就越大,形变回复力也越大<sup>[15]</sup>。

## 2 力学分析原理

统计弹性力学的基本原理表明<sup>[16,17]</sup>, 广义虎克定律表示为:

$$\sigma_i = C_{ij}\epsilon_j$$

其中  $C_{ij}$  为弹性系数矩阵:

$$[C_{ij}] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix}$$

由于应变能的存在,  $[C_{ij}]$  是对称的, 因此描述任意材料的应力-应变行为最多只需要 21 个系数。各向同性材料的应力-应变行为可以用两个独立的参数描述, 对应的弹性系数矩阵可以表示为:

$$[C_{ij}] = \begin{bmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix}$$

其中  $\lambda$  和  $\mu$  称为拉梅系数。各向同性材料的模量可以用拉梅系数表示如下:

$$\text{拉伸模量: } E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}$$

$$\text{泊松比: } \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}$$

$$\text{体模量: } K = \lambda + \frac{2}{3}\mu$$

$$\text{剪切模量: } G = \mu$$

弹性系数  $C_{ij}$  反映材料在各处的不同弹性效应。拉伸模量、体模量和剪切模量均可以用来衡量材料的刚性强弱, 即在外力作用下抵抗变形的能力。体模量还可以体现材料的断裂强度, 其数值越大表明材料断裂时所需的能量越大, 即断裂强度越大。体模量与剪切模量的比值 ( $K/G$ ), 可用来衡量体系的韧性, 是指材料在冲击荷重或振动荷载下能承受较大变形而不致被破坏的性能。这是材料由于塑性变形而吸收能量的性质, 其值越高则体系的韧性越好。泊松比是材料力学和弹性力学中的名词, 定义为材料受拉伸或压缩力时, 材料会发生变形, 而其横向变形量与纵向变形量的比值, 是一无量纲的物理量, 塑料的泊松比是 0.2~0.4。柯西压 ( $C_{11} - C_{44}$ ) 通常用来衡量体系的延展性, 即材料发生形变而不产生裂缝的能力。一般来讲, 一个具有较好延展性的物质, 其 ( $C_{11} - C_{44}$ ) 为正值, 反之则为负值<sup>[18]</sup>。通过上述力学分析可以用拉伸模量  $E$  来评价形状记忆高分子材料的优劣。

## 3 模型构建与模拟方法

### 3.1 模型构建

利用 Materials Studio 4.0 软件中 Materials Visualizer

模块构建含适当链节数的高聚物或共混聚合物模型, 用 Amorphous Cell 模块构造封装模型, 结合 Compass 力场对其进行能量优化、几何优化、分子动力学优化, 由 NPT 分子动力学模拟所得到的共混体系的平均偏摩尔体积对温度作图, 可获得玻璃化转变温度  $T_g$ , 与实验中 DSC 测得的  $T_g$  比较, 来评价该模型的合理性。大量的研究表明, 分子动力学模拟能获得无定形聚合物的玻璃化转变温度<sup>[19-23]</sup>。

李红霞等<sup>[24]</sup>用分子动力学模拟了丁羟胶玻璃化温度, 研究表明, 比体积与温度的关系曲线斜率在  $T_g$  处会发生转折; 模拟计算得到的  $T_g$  为 208.00K, 采用差示扫描量热 (DSC) 法实测得到的  $T_g$  为 194.86K, 两种结果在误差允许范围内基本一致, 表明 MD 法可以用来预测丁羟胶的  $T_g$ 。

### 3.2 模拟方法

采用 COMPASS 力场, 在 NPT 系综下进行 MD 模拟, 选取合适的温度和压强, 分别选用 Andersen 控温方法及 Parrinello 控压方法, 体系所带电荷调整为默认值, 选取合适的步长和总模拟步长, 其余参数采用 MS4.0 软件包的默认值。力学性能通过 Discover 模块中的静力模型分析获得, 从而获得体系的力学性质参数。根据这些力学参数来评价形状记忆高分子材料的性能。

朱伟等<sup>[25]</sup>选择钝感炸药 TATB (1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯) 为基, 以氟橡胶 ( $F_{2311}$ ) 为粘结剂, 构成复合双组分 PBX。用分子动力学和先进的 COMPASS<sup>[26-28]</sup> 力场模拟了 PBX 的力学性能 (弹性系数、模量和泊松比), 发现在 TATB 中添加少量氟橡胶即能有改善炸药的力学性能。

本课题组将进行形状记忆高分子材料性能的研究, 拟采用 MS4.0 软件, 利用 Amorphous Cell 模块构建模型, 采用分子动力学方法评价形状记忆高分子材料的性能, 进而解释和说明本课题组通过大量实验所得到的具有良好形状记忆功能材料的结果<sup>[30]</sup>, 并探索为形状记忆高分子材料的研究提供理论依据突破的可能性。

## 4 研究现状

### 4.1 实验和理论研究现状

形状记忆聚合物主要是通过控制温度来实现其形状记忆和回复特性的, 因此, 其热力学性质是决定材料功能实现和性能优劣的关键因素, 在实验中根据形状记忆聚合物及其复合材料使用中的受力变形特点, 目前一般采取单向拉伸、压缩和弯曲加载, 包括准静态和疲劳加载, 主要性能评价依据是其形状回复率。合理的理论模型可以在一定范围内预测形状记忆聚合物在不同条件下应力和应变响应特性, 也是对不同热力学条件下材料的储能和回复性质优化的基础。

王诗任<sup>[31]</sup>认为高分子的形状记忆行为实质上就是橡胶熵弹性的恢复过程, 并根据高分子物理的理论对形状记忆行为进一步建立了更优化的数学模型。Bhattacharyya A. 等<sup>[32]</sup>分别在形变固定、应力固定、应力变化速率恒定、形变变化速率恒定以及形变周期性变化等 5 种情况时, 以一个四元流变模型对 TSMP 的等温力学响应作了理论的探讨, 特别把摩擦力因素考虑在内, 研究了材料的形状记忆变形与材料性质的

温度依赖性对聚氨酯形状记忆力学响应的影响。最近 Tobushi H. 等<sup>[33]</sup>又在原先 SMP 的线性热机械本构模型基础上作了改进,提出了一个非线性模型。Call 等<sup>[34]</sup>利用悬臂梁和三点弯曲等方法研究了纳米 SiC 的加入对具有形状记忆功能的环氧强度、模量、形状恢复率等的影响。Poilane 等<sup>[35]</sup>采用纳米压痕、鼓膜等技术对形状记忆薄膜材料的杨氏模量、硬度和粘弹特性进行了对比研究。Rao 等<sup>[36]</sup>在对形状记忆聚合物结晶过程的研究中曾提出一四单元模型,此模型的提出能更好地评价形状记忆材料的形状记忆性能。Hayashi S. 等<sup>[37]</sup>对不同成本的各种原材料进行配方设计,研究了形状记忆聚合物的相关性能,如湿气渗透性、热膨胀性能、光学性能等。

形状记忆聚合物作为一类新型功能材料,近年来受到高度重视。但目前对其热力学研究还存在许多不足,主要表现为相关热力学实验和理论研究的缺乏。通过分子模拟,并结合实验研究就有可能找到解决此类问题的途径。

#### 4.2 分子模拟现状

有关用分子模拟来研究形状记忆高分子材料性能的文献报道还很少,还处于研究的初级阶段,然而随着模拟软件的不开发,分子模拟还有更广阔的研究领域。Vashishta 等<sup>[38]</sup>对 Al 纳米粒子表面氧化层厚度的生长进行了分子动力学模拟。结果表明,由于 OAl<sub>3</sub> 团簇的聚集形成了一个中性的渗透四面体网络,该网络阻止了氧原子向内扩散以及铝原子向外扩散,从而在 Al 纳米粒子表面稳定地形成了 4nm 厚的非晶氧化物。Huang 等<sup>[39]</sup>模拟了金属 Al 在不同温度下的成膜过程,说明原子不同能量、不同扩散力对成膜几何形状有非常大的影响。Julie Diani 等<sup>[40]</sup>用分子动力学方法研究了聚异戊二烯的形状记忆循环,结果表明应力的存储和释放是通过熵变化来实现的。史良伟等<sup>[41]</sup>研究了端羟基聚丁二烯与 2,6-甲苯二异氰酸酯固化网络弹性力学性质,采用分子动力学动态模拟与静态拉伸方法对 HTPB ( $n_c=9$ )-TDI 固化网络进行弹性力学性质的模拟计算。比较了半混和全混模式对拉伸模量计算的影响,表明半混模式得到的固化网络能得到合理的模拟结果,初步表明最大熵模型在研究 HTPB 固化问题上静态或动态模拟结果都具有唯象可行性。Hakima Abou-Rachid 等<sup>[42]</sup>应用分子动力学研究了塑化剂与聚合物的相容性,研究表明 HTPB-DOA 相容性很好,而 HTPB-DEGDN 的相容性就很差,与实验得到的结果相符。Sewell 等<sup>[43]</sup>模拟计算了 HMX 的弹性系数和模量,Sasaki 等<sup>[44]</sup>使用 Morse 势函数分别对双晶态和纳米晶态铝的拉伸变形和剪切变形进行了模拟,并且分析了温度和晶界距离对其断裂过程的影响。

综上所述,现有的分子动力学计算机模拟研究多集中于金属纳米、含能材料力学性质、聚合物的相容性等,以及模拟过程中势函数的选取对于模拟结果的影响。对于模拟形状记忆高分子材料的力学性质来评价其性能,还没有比较深入系统的研究。本课题组从形状记忆材料的力学性质着手,通过分子动力学模拟得到高分子材料的弹性模量,并结合实验<sup>[30]</sup>结果,进而得到性能更优异的形状记忆材料。

## 5 结语

形状记忆聚合物由于具备很多优点,近年来备受关注。目前,形状记忆聚合物主要应用于电线电缆的接线与保护,石油化工管道的防腐、医疗器材和包装材料领域。但是在计算机模拟中也出现许多问题,要解决这些问题必须从以下方面做深入研究:模拟算法的选定、模拟结果的处理和分析以及模拟软件的应用。本课题组使用的 MS4.0 是较为成熟的软件,针对实际体系的复杂性,需做出必要的简化,建立对应的模型,利用好现有的计算机模拟软件资源,运用各门科学已有的成果去解决实际问题。计算机模拟技术在材料科学研究领域的应用越来越广泛,已经成为材料研究人员的一个强有力的工具。可以相信,随着更多材料科学家自觉利用计算机提高其研究工作水平,计算机模拟这样一种功能强大而又经济易得的新工具将能更大范围地拓展我们对形状记忆材料的认知领域。

#### 参考文献

- Zhou Jian, Lu Xiaohua, Wang Yan, et al. Molecular dynamics simulation of ionic hydration[J]. J Chem Industry Eng (China), 2000, 51(2): 143
- Wang Jun, Zhu Yu, Lu Xiaohua. Application of molecular simulation in polymeric membrane science[J]. Mod Chem Ind, 2003, 23(10): 59
- Zhou Jian, Zhu Yu, Wang Wenchuan, et al. Molecular dynamics study of supercritical aqueous sodium chloride solutions[J]. J Acta Phys Him Sin, 2002, 18(3): 207
- Zhou Jian, Wang Wenchuan. Adsorption and diffusion of supercritical carbon dioxide in slit pores[J]. Langmuir, 2000, 16(21): 8063
- Liu Jixiang, Dong Mei, Qin Zhangfeng, et al. Molecular simulation of dichlorobenzene sorption in AIPO4-5 molecular sieves[J]. J Acta Phys Chim Sin, 2004, 20(7): 696
- Huang Yu, Liu Qinglin, Zhang Xinbo. Molecular simulation of transport behavior of penetrant through silicon-containing polymers[J]. J Chem Ind Eng (China), 2007, 58(6): 1359
- 朱伟平. 分子模拟技术在高分子领域的应用[J]. 塑料科技, 2002, 10(5): 23
- Masahiro Irie. Developments and applications of shape memory polymers[M]. Tokyo: CMC Co Ltd, 1989: 1023
- 加藤顺. 功能性高分子材料[M]. 北京: 中国石化出版社, 1987: 130
- 张福强. 形状记忆高分子材料[J]. 高分子通报, 1995(1): 34
- Ishihara K. Photoinduced swelling control of amphiphilic azoaromatic polymer membrane [J]. J Polym Sci Chem Ed, 1984, 22(1): 121
- Irie M. Reversible photostimulated dilation of polyacrylamide gels having triphenylmethane leuco derivatives[J]. Macromolecules, 1986, 19(10): 2476
- Irie M. Reversible solution viscosity change of poly-(methyl

- methacrylate) having spirobenzopyran sidegroups *ibid* [J]. *Photoresponsive Polym*, 1979, 12(6): 1176
- 14 Menju A. Reversible solution viscosity change of poly-(methacrylic acid) having spirobenzopyran pendant groups in methanol [J]. *Macromolecules*, 1981, 14(3): 755
- 15 朱光明, 梁国正. 具有形状记忆功能的高分子材料 [J]. *化工新型材料*, 2002, 30(2): 20
- 16 Weiner J H. *Statistical mechanics of elasticity* [M]. New York: John Wiley, 1983
- 17 吴家龙. *弹性力学* [M]. 上海: 同济大学出版社, 1993
- 18 夏露. 高能材料结构和性能分子动力学模拟 [D]. 苏州: 苏州大学, 2008: 11
- 19 Rigby D, Roe R J. Molecular dynamics simulations of polymer liquid and glass. I. glass transition [J]. *Chem Phys*, 1987, 87: 7285
- 20 Han J, Gee R H, Boyd R H. Glass-transition temperatures of polymers from molecular-dynamics simulations [J]. *Macromolecules*, 1994, 27: 7781
- 21 Yang L, Srolovitz D J, Yee A F. Molecular dynamics study of isobaric and isochoric glass transitions in a model amorphous polymer [J]. *Chem Phys*, 1999, 110: 7058
- 22 Fukuda M, Kikuchi H. Chain dynamics and conformation transition of cis-polyisoprene: Comparison between melt and Subglasses state by molecular dynamics simulation [J]. *Chem Phys*, 2000, 113: 4433
- 23 Diani J, Fayolle B, Gilormini P. Study on the temperature dependence of the bulk modulus of polyisoprene by molecular dynamics simulations [J]. *Mol Simulation*, 2008, 34: 1143
- 24 李红霞, 强洪夫, 武文明. 丁羟胶玻璃化温度的模拟计算 [J]. *中国胶粘剂*, 2009, 18(3): 17
- 25 朱伟, 肖继军, 马秀芳, 等. TATB 和 TATB/F<sub>2311</sub> 力学性能的 MD 模拟 [J]. *淮海工学院学报(自然科学版)*, 2005, 14(4): 38
- 26 Sun H. The parameterization and validation of a condensed-phase optimized ab initio force field [J]. *Chem Phys B*, 1998, 102: 7338
- 27 Sun H. COMPASS: An ab-initio force-field optimized for condensed phase applications-overview with details on alkane and benzene compounds [J]. *Phys Chem*, 1998, 102: 7338
- 28 Yang J, Ren Y, Tian A M, et al. COMPASS for cefield for 14 inorganic molecules, He, Ne, Ar, Kr, Xe, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO, CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, and SO<sub>2</sub>, in liquid phase [J]. *Phys Chem B*, 2000, 104: 4951
- 29 Bunte S W, Sun H. Molecular modeling of energetic materials: The parameterization and validation of nitrate esters in the COMPASS for cefield [J]. *Phys Chem B*, 2000, 104: 2477
- 30 林春玲, 岳红, 陈冲. 形状记忆材料杜仲胶/天然橡胶/低密度聚乙烯的研究 [J]. *中国胶粘剂*, 2009, 18(8): 14
- 31 王诗任, 徐修成, 过梅丽, 等. 热致形状记忆高分子的研究进展 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2000, 16(1): 1
- 32 Bhattacharyya A, Tobushi H. Analysis of the isothermal mechanical response of a shape memory polymer rheological model [J]. *Polym Eng Sci*, 2000, 40(12): 2498
- 33 Tobushi H, Okumura K, Hayashi S, et al. Thermomechanical constitutive model of shape memory polymer [J]. *Mech Mater*, 2001, 33: 545
- 34 Gall K, Dunn M L, Liu Y P, et al. Thermomechanics of the shape memory effect in polymers [J]. *Acta Mater*, 2002, 5: 5115
- 35 Poilane C, Delobelle P. Analysis of the mechanical behaviour of shape memory polymer membranes by nanoindentation, bulging and point membrane deflection tests [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 379: 156
- 36 Rao I J, Rajagopal K R. A thermodynamic framework for the study of crystallization in polymers [J]. *Z Angew Math Phys*, 2002, 53: 365
- 37 Hayashi S, Shirai Y. Developments of polymers elasticity memory materials [J]. *Mitsubishi Techn Bull*, 1988, 184: 213
- 38 Vashishta P, et al. Multimillion atom simulation of materials on parallel computers-nanopixel, interfacial fracture, nanoindentation, and oxidation [J]. *Appl Surf Sci*, 2001, 182: 258
- 39 Huang H, Gilmer G H. Atomistic simulation of texture competition during thin film deposition [J]. *J Computer Aided Mater Design*, 2001(7): 203
- 40 Julie Diani, Ken Gall. Molecular dynamics simulations of the shape-memory behaviour of polyisoprene [J]. *Smart Mater Struct*, 2007, 16: 1575
- 41 史良伟, 武文明, 强洪夫, 等. 端羟基聚丁二烯与 2,6-甲苯二异氰酸酯固化网络弹性力学性质的分子模拟 [J]. *化学学报*, 2008, 66(23): 2579
- 42 Hakima Abou-Rachid, Louis-Simon Lussier, Sophie Ringuette. On the correlation between miscibility and solubility properties of energetic plasticizers/polymer blends: Modeling and simulation studies [J]. *Propellants, Explos Pyrotechn*, 2008, 33(4): 301
- 43 Sewell T D, Menikoff R, Bedrov D, et al. A molecular dynamics simulation study of elastic properties of HMX [J]. *J Chem Phys*, 2003, 119: 7417
- 44 Sasaki Naoyo, Chiba Normasa. Molecular dynamics simulation of shear deformation of bcrystalline aluminum [J]. *JSME*, 1994(1): 819