

文章编号: 1671-6833(2021)05-0106-05

D5 中聚酯结构变化的分子模拟研究

郑瑾^{1,2,3}, 张琦^{1,2,3}, 宋梦⁴, 王冬爽^{1,2,3}, 杨凯⁵, 焦明立^{3,4}

(1. 中原工学院 纺织学院, 河南 郑州 450007; 2. 纺织服装产业河南省协同创新中心, 河南 郑州 450007; 3. 河南省功能性纺织材料重点实验室, 河南 郑州 450007; 4. 中原工学院 材料与化工学院, 河南 郑州 450007; 5. 中原工学院 服装学院, 河南 郑州 450007)

摘要: 为了研究以 D5(十甲基环五硅氧烷)为介质的聚酯染色机理以制定合理的染色工艺, 探讨了聚酯(PET)在 D5 中微观结构的变化。通过构建不同比例聚酯、D5、1-甲基萘共存的分子模型, 采用分子动力学模拟溶剂、促进剂、温度对聚酯微观特性参数的影响。结果表明: 分子模拟构建的纯 PET 体系的玻璃化转变温度(T_g)与实验测得的 PET 的 T_g 相吻合; 加入 D5 后, PET 的 T_g 明显下降; 继续加入 1-甲基萘, T_g 进一步降低。单纯 D5 的加入并没有显著改善 PET 分子链的运动性能, 而 1-甲基萘与 D5 共存时, PET 分子链运动性能显著提高。D5 与 1-甲基萘的存在增加了 PET 的总自由体积。分子模拟聚酯微观结构发现, D5、1-甲基萘有利于提升聚酯上染速率, 降低染色温度, 改善染色效果。

关键词: 聚酯; 非水溶剂染色; 促进剂; 自由体积

中图分类号: TS193.1

文献标志码: A

doi: 10.13705/j.issn.1671-6833.2021.04.003

0 引言

聚酯非水染色的介质包括超临界二氧化碳^[1-2]、液体石蜡^[3]和有机溶剂^[4-5]等。近年来, 有机硅溶剂特别是 D5 备受关注^[6-8]。吴浩等^[9]认为 D5 对 PET (polyethylene terephthalate) 有一定的溶胀作用, 但在 D5 中 PET 纤维并不能充分膨化, 纤维大分子链运动不充分, 难以达到水浴染色的效果^[10]。Wang 等^[11]在 D5 非水溶剂染色体系中添加促进剂, 发现促进剂提高了分散染料在 PET 上的上染率, 利用共焦激光扫描显微镜测量纤维直径后发现, 促进剂改善了有机硅溶剂中 PET 的溶胀性。PET 的微观结构变化与非水溶剂染色密切相关, 对 PET 的微观结构展开研究, 特别是对溶胀和上染过程中 PET 自由体积变化的研究, 将有利于加深对非水溶剂染色机理的认识。

分子动力学模拟有助于了解聚合物微观结构^[12], Takeuchi 等^[13]用分子动力学模拟的方法, 研究了玻璃化转变温度以上小分子在非晶聚合物

中的扩散过程, 发现自由体积是扩散的主导因素, 而分子链的柔性又影响自由体积的分布, 链的柔性越高, 扩散系数越大, 扩散表观活化能越低。Zhang 等^[14]采用分子动力学模拟研究了聚乙烯醇(PVA)在水/乙醇溶液中的溶胀性能, 发现在 PVA 链间形成的容纳水和乙醇的孔穴, 随着溶胀程度的增加, 孔穴的数量和尺寸均增加, 水和乙醇在溶胀 PVA 中的扩散系数随溶胀度线性增加。Shanks 等^[15]、Pavel 等^[16]采用分子动力学模拟方法分别研究了甲烷及其他气体和小分子渗透剂在芳香聚酯、非晶态 PET 及异构聚酯中的扩散, 发现扩散系数与自由体积及其分布相关。

本文采用分子动力学模拟的方法研究在不同温度下纯 PET、PET 与 D5 共存、PET 与 D5 及 1-甲基萘共存 3 个体系中 PET 的微观结构的变化。从微观角度研究聚酯的溶胀机理, 为 PET 的非水溶剂染色的进一步研究提供技术支撑。

1 模拟方法

在 Materials Studio 软件上采用 COMPASS 力场^[17]进行模拟。首先建立 PET 的重复单元, 在

收稿日期: 2021-01-20; 修订日期: 2021-04-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51603236, 51973246); 河南省高校科技创新人才支持计划项目(19HASTIT024); 河南省高等学校青年骨干教师培养计划项目(2019GGJS145)

通信作者: 宋梦(1987—), 女, 河南博爱人, 中原工学院副教授, 博士, 主要从事聚合物分子动力学模拟研究, E-mail: chengsimengyin@126.com。

Forcite 模块中进行几何优化,以其为基础建立含有 50 个重复单元的 PET 分子链模型,用 Smart 算法进行几何优化。

用 Amorphous Cell 工具建立含有 PET 链、D5 分子、1-甲基萘的 3 个体系的无定形周期单胞模型,其参数列于表 1。同样,用 Smart 算法对所建单胞模型进行几何优化。选择 NPT 系综进行退

火,退火处理 20 个循环,共运行 300 ps。

退火后,体系平衡完成。首先进行 200 ps 的 NPT 系综模拟,PET 体系最终密度为 $1.263 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$,与实验测量的无定形态 PET 聚合物的密度 $1.330 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ [18] 接近。随后进行 500 ps 的 NVT 系综模拟。体系 2、体系 3 均经历了相同的模拟过程。

表 1 PET 及其与 D5 溶剂共存体系的分子动力学模拟基本参数

Table 1 Basic parameters for molecular dynamics simulation of PET and its coexistent system with D5 solvent

体系	周期性单元格组分	各组分质量分数/%			优化后单元格参数	
		PET	D5	1-甲基萘	密度 / $10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	体积 / 10^{-30} m^3
1	4 条 PET 链	100.0	0	0	1.263	50 839.980
2	4 条 PET 链,4 个 D5	96.3	3.7	0	1.245	53 565.048
3	4 条 PET 链,4 个 D5,54 个 1-甲基萘	80.9	3.1	16	1.182	67 220.559

2 结果与讨论

2.1 体系平衡的判定

图 1 和图 2 分别为 PET 在 360 K 和 150 ps 的 NPT 系综状态下温度与能量的平衡图,经过计算得到温度的标准偏差值为 3.93 K,总能量、势能、非键能和动能的标准偏差分别为 313.72、238.82、110.96、217.53 kJ/mol,体系已经达到平衡。

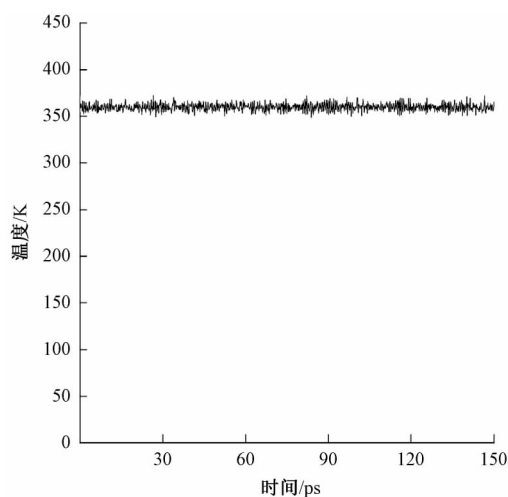


图 1 360 K 时 PET 体系的温度曲线

Figure 1 Temperature curve of PET system at 360 K

2.2 PET 玻璃化转变温度受 D5 及促进剂的影响

本文模拟测定了体系 1~3 的玻璃化转变温度 T_g ,其方法是在 200~500 K 利用分子动力学模拟测定定压条件下比体积随温度的变化曲线。

初始阶段温度设为 500 K,每个阶段实验完成后温度将依次降低 20 K,并且前一阶段(较高温度)的动力学最终平衡构象作为后一阶段(较低温度)分子动力学模拟的初始构象。每个温度

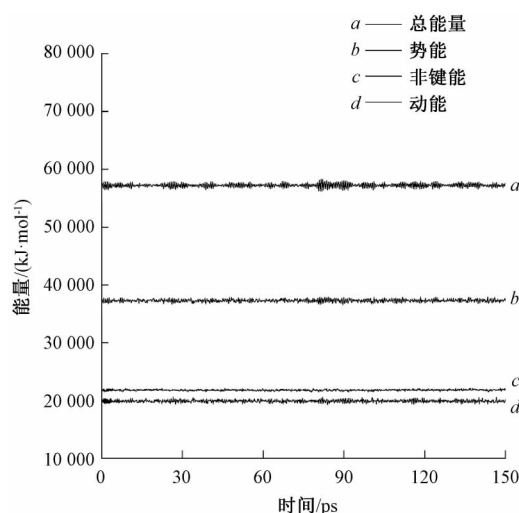


图 2 360 K 时 PET 体系的能量曲线

Figure 2 Energy curves of PET system at 360 K

点均进行 50 ps 的 NVT 系综模拟,再进行 150 ps 的 NPT 系综模拟,待系统达到平衡后,进行数据采集与分析。

模拟得到 PET 的比体积如图 3 所示。拟合得到 2 条直线的交点即为体系的玻璃化转变温度。图 3 中曲线 a 与实验测定的 PET 玻璃化转变温度 342~350 K [19] 较为接近,表明本研究建立的 PET 模型能够反映聚合物的特性,进一步验证了模型的合理性。图 3 中曲线 b 为加入 D5 溶剂后 PET 的 T_g ,相对于纯 PET 体系,温度有所降低,说明 D5 的加入对于降低 T_g 具有一定作用。图 3 中曲线 c 说明,PET 与 D5 和 1-甲基萘共存体系的 T_g 为 347 K。模拟结果表明,加入 D5 后 PET 的 T_g 显著下降,继续加入 1-甲基萘,体系的 T_g 进一步降低。 T_g 的降低有利于降低聚酯染色温度,加快聚酯上染。在此基础上,确定了 413 K 作为分析染色过程中聚酯微观结构的动力学模拟温度。

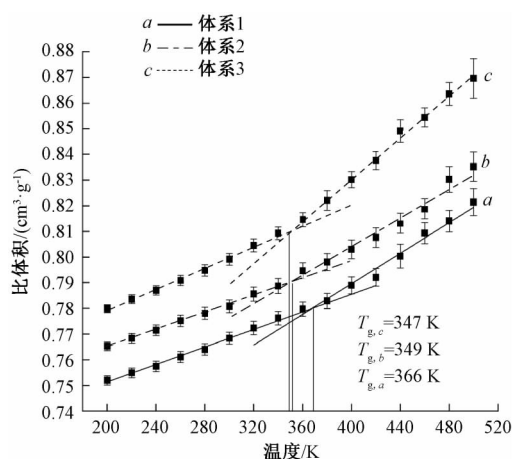


图3 比体积-温度分子动力学曲线

Figure 3 Specific volume temperature molecular dynamics

2.3 PET 分子链的运动能力受 D5 及促进剂的影响

均方位移 MSD 指体系中粒子的迁移率,其表达式为

$$MSD = \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle. \quad (1)$$

式中: $r_i(0)$ 、 $r_i(t)$ 分别为粒子 i 在初始时刻及时刻 t 时的位置;符号 $\langle \cdot \rangle$ 表示对所有粒子取平均值。

粒子的扩散系数 D 可以利用 Einstein 关系式,从 MSD 的斜率中计算得出:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle}{6t}. \quad (2)$$

图4显示了3个体系 PET 主链碳原子在 413 K 的均方位移,从图4中可以看出,在 D5 中, PET 分子链的运动变化较小,加入 1-甲基萘后 PET 分子链运动加剧。3 个体系中 PET 分子链的扩散系数 D 分别为 1.22×10^{-15} 、 1.03×10^{-15} 、 $2.93 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$,表明 D5 的加入并没有改善 PET 分子链的运动性能,而在此基础上加入 1-甲基萘, PET 分子链的运动性能得到显著提高,有利于提高聚酯染色的上染速率。

2.4 PET 的自由体积受 D5 及促进剂影响的分析

使用 Materials Studio 软件中的 Atom Volumes & Surfaces 工具,通过 Connolly 表面方法得到探针可及体积,即自由体积(FV)。依次计算探针半径为 r 及 $r+\Delta r$ 时的自由体积分数,二者之差即为半径在 $r \sim (r+\Delta r)$ 的空穴的自由体积分数:

$$FFV_{\Delta r} = FFV_r - FFV_{r+\Delta r}. \quad (3)$$

式中: FFV_r 、 $FFV_{r+\Delta r}$ 分别为探针半径为 r 、 $r+\Delta r$ 时的自由体积分数; $FFV_{\Delta r}$ 为聚酯中半径在 $r \sim (r+\Delta r)$ 的空穴的体积分数。3 个体系中的 PET 在不同温度下的自由体积分数见表2。

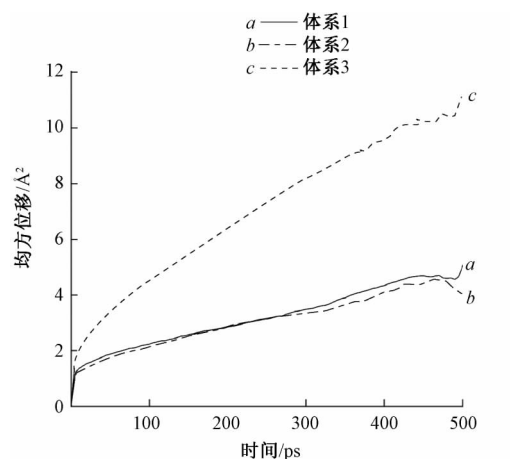


图4 413 K 时 PET 和溶胀 PET 中主链碳原子的均方位移曲线

Figure 4 Mean square shift curves of carbon atoms in the main chains of PET and swelling PET at 413 K

表2 3个体系中的 PET 在不同温度下的自由体积分数
Table 2 Free volume fraction of PET in three systems at different temperature

温度/K	自由体积分数/%		
	体系 1	体系 2	体系 3
320	34.50	35.04	34.85
360	35.45	36.31	35.87
400	35.73	37.44	37.31
413	36.30	39.41	38.05

从图5可以看出,随温度升高, PET 的自由体积分数有所增加,在 400 ~ 413 K,加入 D5 后, PET 的自由体积分数均有所上升,说明 D5 的加入对 PET 有一定的溶胀作用,而在此基础上继续加入 1-甲基萘, PET 的自由体积分数有所下降,这可能是因为 1-甲基萘占据了部分空穴。由图5可知,随温度升高,每个体系的自由体积分数都有所升高;在同一温度,含 D5 的体系其自由体积分数均比纯 PET 的高,加入 1-甲基萘后,部分空穴被占据,自由体积分数有所下降。

为深入探究 D5 及 1-甲基萘对 PET 中自由体积变化的影响,分析了 PET 内空穴的分布情况。图6为 413 K 时 3 个体系中聚酯自由体积分数的分布情况。3 个体系自由体积分数发生较大变化主要来自于直径为 $2.0 \times 10^{-10} \sim 5.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ 的空穴,其自由体积分数 FFV (直径为 $2.0 \times 10^{-10} \sim 5.0 \times 10^{-10} \text{ m}$) 分别为 15.244%、16.084% 和 17.663%,表明溶剂 D5 以及 1-甲基萘的存在对 $2.0 \times 10^{-10} \sim 5.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ 空穴的影响最大。分子动力学模拟得出的结果与 Wang 等^[11]在 D5 非水溶剂染色 PET 的研究结论是吻合的,促进剂提高

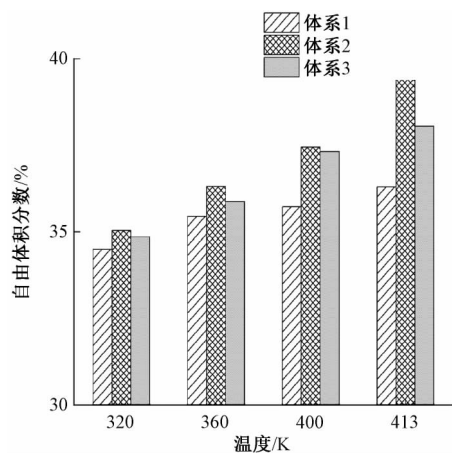


图5 3个体系中的 PET 在不同温度下的自由体积分数
Figure 5 Free volume fraction of PET in three systems at different temperatures

了分散染料在 PET 上的上染率。

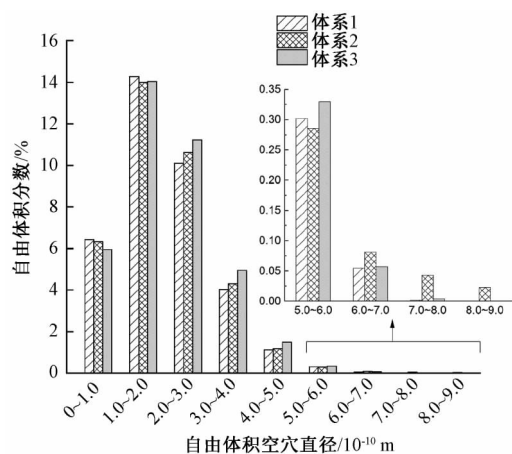


图6 3个体系中 PET 的自由体积分数分布
Figure 6 Free volume fraction distribution of PET in three systems

3 结论

本文利用分子动力学模拟方法,对 D5 中 PET 微观结构的变化进行了研究。研究发现:单纯加入 D5,PET 分子链的运动并没有发生较大的变化,D5 本身并未改善 PET 分子链的运动性能,反而使得 PET 分子链的扩散系数有所下降,PET 链的扩散性能减弱,而 1-甲基萘的加入可以显著增强 PET 链的扩散性能,D5 的加入可以增加 PET 中直径为 $2.0 \times 10^{-10} \sim 5.0 \times 10^{-10}$ m 的空穴数量,而在此基础上加入质量分数 16% 的 1-甲基萘,可以显著地增加 PET 的自由体积。PET 的微观结构与非水溶剂染色有着内在联系,对 PET 的微观结构特性展开研究有利于加深非水溶剂染色过程中机理的认识,与非水溶剂染色的实验研究互相印证,并进而为解决传统聚酯染色的污水排

放问题提供技术途径。

参考文献:

- [1] 胡金花,闫俊,彭健钧,等.涤锦复合纤维织物超临界二氧化碳染色研究[J].上海纺织科技,2019,47(3):58-60.
- [2] CARDOZO-FILHO L, MAZZER H R, SANTOS J C, et al. Dyeing of polyethylene terephthalate fibers with a disperse dye in supercritical carbon dioxide[J]. Textile research journal, 2014, 84(12): 1279-1287.
- [3] XU S X, CHEN J G, WANG B J, et al. An environmentally responsible polyester dyeing technology using liquid paraffin[J]. Journal of cleaner production, 2016, 112: 987-994.
- [4] ALKAYA E, DEMIRER G N. Sustainable textile production: a case study from a woven fabric manufacturing mill in Turkey[J]. Journal of cleaner production, 2014, 65: 595-603.
- [5] LOVE R B. The use of non-aqueous solvents in dyeing I-dyeing polyester fibre by the dacsol process[J]. Journal of the society of dyers and colourists, 1978, 94(10): 440-447.
- [6] 孙超,葛风燕,蔡再生.分散染料在 D5 中的染色[J].产业用纺织品,2018,36(8):21-30,36.
- [7] 李深正,刘今强,李永强,等.以 D5 为介质的涤纶分散染色性能[J].印染,2012,38(2):1-4.
- [8] 翟世雄,蔡再生,吴军玲.涤锦织物以 D5 为介质无水生态染色[J].国际纺织导报,2018,46(12):34-37,40.
- [9] 吴浩,刘今强.涤纶以 D5 为介质的分散染料常压高温无水染色工艺研究[J].浙江理工大学学报,2015,33(9):584-590.
- [10] 高媛媛.分散染料在硅基非水介质中的染色性能研究[D].杭州:浙江理工大学,2019.
- [11] WANG J P, CHENG W Q, GAO Y Y, et al. Mechanism of accelerant on disperse dyeing for PET fiber in the silicone solvent dyeing system[J]. Polymers, 2019, 11(3): 520.
- [12] 孙斌,郭伟,顾建兵,等.氧化石墨烯/丁苯橡胶复合材料力学性能的分子动力学模拟[J].郑州大学学报(工学版),2019,40(1):87-91.
- [13] TAKEUCHI H, OKAZAKI K. Molecular dynamics simulation of diffusion of simple gas molecules in a short chain polymer[J]. The journal of chemical physics, 1990, 92(9): 5643-5652.
- [14] ZHANG Q G, LIU Q L, CHEN Y, et al. Microstructure dependent diffusion of water-ethanol in swollen poly

- (vinyl alcohol): a molecular dynamics simulation study [J]. Chemical engineering science, 2009, 64(2): 334–340.
- [15] SHANKS R, PAVEL D. Simulation of diffusion of O₂ and CO₂ in amorphous poly(ethylene terephthalate) and related alkylene and isomeric polyesters [J]. Molecular simulation, 2002, 28(10/11): 939–969.
- [16] PAVEL D, SHANKS R. Molecular dynamics simulation of diffusion of O₂ and CO₂ in blends of amorphous poly(ethylene terephthalate) and related polyesters [J]. Polymer, 2005, 46(16): 6135–6147.
- [17] 闵志宇, 张春杰, 曹伟, 等. 聚合物溶液微观力场的分子动力学模拟 [J]. 郑州大学学报(工学版), 2008, 29(2): 1–4.
- [18] 王玉花, 李平, 孙巧, 等. 聚对苯二甲酸乙二醇酯的玻璃化转变行为的分子动力学模拟 [J]. 曲阜师范大学学报(自然科学版), 2014, 40(1): 74–77, 112.
- [19] SCOTT G. Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions [J]. Endeavour, 1992, 16(2): 97–98.

Molecular Simulation Study on Structural Change of Polyesters in D5

ZHENG Jin^{1,2,3}, ZHANG Qi^{1,2,3}, SONG Meng⁴, WANG Dongshuang^{1,2,3}, YANG Kai⁵, JIAO Mingli^{3,4}

(1.School of Textiles, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China; 2.Collaborative Innovation Center of Textile and Garment Industry, Zhengzhou 450007, China; 3.Key Laboratory of Functional Textile Materials, Zhengzhou 450007, China; 4.School of Materials and Chemical Engineering, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China; 5.School of Clothing, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: To study the changes of the microstructure of PET in D5 is helpful to understand the dyeing mechanism of PET with D5 as the medium and make a reasonable dyeing process. In this study, molecular models with different proportions of polyester, D5 and 1-methylnaphthalene coexisted, and the effects of solvents, accelerators and temperatures on the microscopic characteristic parameters of polyester were simulated by molecular dynamics. The glass transition temperature (T_g) of pure PET system constructed by molecular simulation was in good agreement with the T_g of PET measured by experiment. After adding D5, the T_g of PET decreased significantly. With the addition of 1-methylnaphthalene, T_g decreased further. The addition of D5 alone did not significantly improve the kinematic properties of PET chains, but when 1-methylnaphthalene coexisted with D5, the kinematic properties of PET chains were significantly improved. The presence of D5 and 1-methylnaphthalene increases the total free volume of PET. Molecular simulation of polyester microstructure showed that D5 and 1-methylnaphthalene were beneficial to increase dyeing rate, reduce dyeing temperature and improve dyeing effect.

Key words: polyester; non-aqueous solvent dyeing; accelerant; free volume