

研究论文

含硅聚合物中小分子扩散行为的分子模拟

黄 宇, 刘庆林, 张新波

(厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

摘要: 选择 PCFF 和 COMPASS 分子力场对橡胶态聚合物 PDMS 和玻璃态聚合物 PS1 体系进行模拟。COMPASS 力场模拟得到的体系密度, O₂ 和 N₂ 在 PDMS 与 PS1 中扩散系数更接近实验值。在模型大小一定时, Group-based 求和法中截断距离越长, 耗用时越长, 但对计算结果改进不大; 截断距离为 1.3 nm 时计算结果最好。Ewald 方法耗时多而对计算结果却无明显改进。体系大小对扩散系数的计算值影响甚微。体积越小的分子, 在聚合物中运动的范围越大, 扩散系数越大。氧气和氮气分子在 PDMS 与 PS1 中运动轨迹不同, 在 PS1 中氧气运动范围远大于氮气, 而在 PDMS 中氧气运动范围稍大于氮气。小分子运动轨迹基本与聚合物自由体积分布对应, 自由体积分数大, 扩散系数也大。

关键词: 分子模拟; 扩散系数; 分子力场

中图分类号: TQ 028.3

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 06-1359-07

Molecular simulation of transport behavior of penetrant through silicon-containing polymers

HUANG Yu, LIU Qinglin, ZHANG Xinbo

(Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: PCFF and COMPASS force fields were used to describe PDMS and PS1 polymeric systems and to estimate the diffusion coefficient of N₂ and O₂ through the PDMS and PS1 matrices at 298 K by molecular dynamics simulation. It was found that the COMPASS force field was better in describing the transport behavior of the penetrants. The calculated densities after refinement were in good agreement with the experimental results. The group-based and Ewald summation skills were used to estimate the non-bonded interaction between atoms. Calculation using the Ewald summation method took much longer time without bringing in obvious improvement in density estimation. Various cut-offs in using the group-based summation method did not produce densities with much difference, and the cut-off of 1.3 nm was the best. Two types of diffusions of the small molecules in the polymers were discussed. The diffusion of O₂ and N₂ in PDMS could be transformed from anomalous to normal motion in 30 ps; while their diffusion in PS1 would take 300 ps transforming from anomalous to normal state. The trajectories of diffusion of N₂ and O₂ in PDMS or PS1 were different. The motion area of O₂ in the PS1 was much larger than N₂; however, the former in the PDMS matrix was only slightly larger than the latter. The diffusions of O₂ and N₂ in the PDMS and PS1 were consistent with the free volumes of polymers.

Key words: molecular simulation; diffusion coefficient; force field

2006-07-11 收到初稿, 2007-03-01 收到修改稿。

联系人: 刘庆林。第一作者: 黄宇 (1980—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50573063); 高等学校博士点专项基金项目 (20050384013)。

Received date: 2006-07-11.

Corresponding author: Prof. LIU Qinglin. E-mail: ql Liu@xmu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (50573063).

引 言

渗透性和选择性通常是膜分离过程的一对矛盾。若能了解机理,通过分子设计就能得到渗透性和选择性都较高的分离膜。分子模拟就是在分子层面上模拟分子的结构和运动行为,进而模拟聚合物体系的各种物化性质^[1]。分子模拟广泛用于研究小分子在聚二甲基硅氧烷(PDMS),聚异丁烯(PIB),聚乙烯(PE),聚丙烯(PP)等橡胶态聚合物和聚酰亚胺(PI),聚酰胺亚胺(PAI)等玻璃态聚合物中的扩散^[1-6]。

分子力场、非键作用力的求和方法及体系的总原子数是影响聚合物动力学模拟的几个重要参数。目前用于聚合物的分子力场主要有 PCFF^[7] 和 COMPASS^[8] 力场。COMPASS 是第一个由凝聚态性质以及孤立分子的各种从头算和经验数据等参数化并验证的从头算力场,尤其使用了分子动力学方法,用液态分子或晶体分子的热物理性质来精修非键参数。该力场可以在很大的温度、压力范围内准确地预测出孤立体系或凝聚态体系中各种分子的结构、构象、振动以及热物理性质^[9]。PCFF 是 CFF^[10] 系列力场中适用于聚合物的力场,它可以用来预测有机高分子、沸石分子体系。

非键作用力的求和方法影响着模型的计算精度和计算时间,合适的非键作用力求和方法耗时较少却能得到合理的模型。在目前动力学计算大体系高聚物能力仍有限的条件下,选择合适大小的计算体系,可以节省大量的机时而对计算精度不会产生较大影响。虽然有模拟小分子在聚合物体系中扩散行为的研究报道,但很少有人系统讨论过分子力场、非键作用力求和方法以及体系大小对模拟结果的影响。本文考察上述几个参数对计算结果和机时的影响,以便指导今后进一步的模拟计算。

1 模型的构建和结构优化

选择橡胶态聚合物 PDMS 和玻璃态聚合物 poly(4-trimethylsilylmethyl) styrene (PS1) 作为研究对象。采用 Material Studio 软件包中 Material Visualizer 和 Amorphous Cell 模块构建模型,分子力学及动力学计算采用 Discover 模块。联合原子模型预测小分子在聚合物中扩散得到的结果比实验值要高很多^[11]。考虑到计算精度,本文采用计算量较大的全原子模型。利用基于修正 Theod-

orous 和 Suter 旋转异构态 (RIS) 方法^[12] 的 Build Polymer 命令建立一定聚合度 (DP) 的聚合物链。为了减少链端效应,每个周期边界只放置一条聚合物链^[3]。为了避免在构建周期边界时,含有苯环等芳香族官能团出现耦合等作用^[13],构建 PS1 周期边界的初始密度设为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。具体细节参见文献 [14]。

2 结果和讨论

2.1 分子力场的影响

优化后的聚合物的密度如表 1^[2,13,15] 所示,不同力场得到的密度计算值和实验值接近,PCFF 力场得到的聚合物体系密度偏高,误差在 4%~5%,COMPASS 力场计算结果较好,误差则在 1%~2% 以内。

表 1 体系密度和气体分子扩散系数的计算值和实验值比较

Table 1 Calculated density and diffusion coefficient vs experimental values

Item	PDMS		PS1	
	COMPASS	PCFF	COMPASS	PCFF
density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$				
calculated	0.969	1.011	0.929	0.984
experimental	0.971		0.938	
$D_{\text{O}_2} \times 10^6 / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$				
calculated	34	57	1.16	1.19
experimental	41		1.11	
$D_{\text{N}_2} \times 10^6 / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$				
calculated	36	51	0.524	0.387
experimental	39		0.482	

为了更好地理解聚合物结构和渗透性能的关系,本文采用分子动力学法求解扩散系数。对优化后的 PDMS 和 PS1 模型分别进行 1200 ps 和 2500 ps 的 NVT 动力学计算,每隔 1 ps 记录一个轨迹。小分子运动的均方位移 (MSD) 随时间变化的轨迹如图 1 和图 2 所示,曲线的前面位移大部分与时间成线性关系,之后由于统计误差导致了曲线在末端不规则^[5]。分子动力学模拟求解扩散系数可通过爱因斯坦关系式求得

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle}{6t} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\text{MSD}}{6t} \quad (1)$$

其中, $r(t)$ 代表 t 时刻分子的坐标,而 $r(0)$ 是初始坐标。式 (1) 也体现了 MSD 和时间的关系。

Müller-Plather 等^[19] 认为利用爱因斯坦关系式求解扩散系数,必须考虑小分子的扩散行为。判断

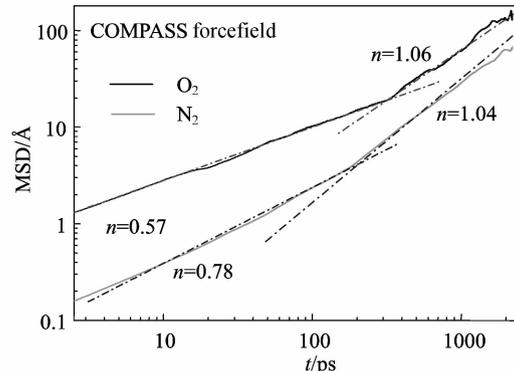
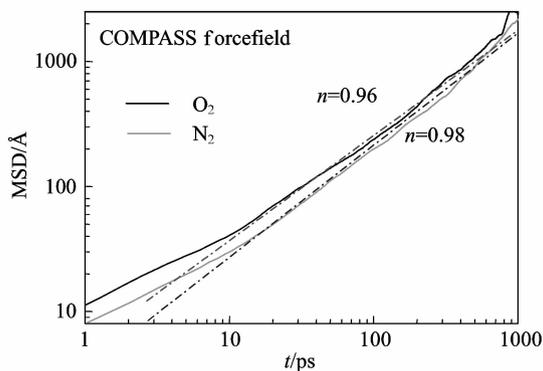
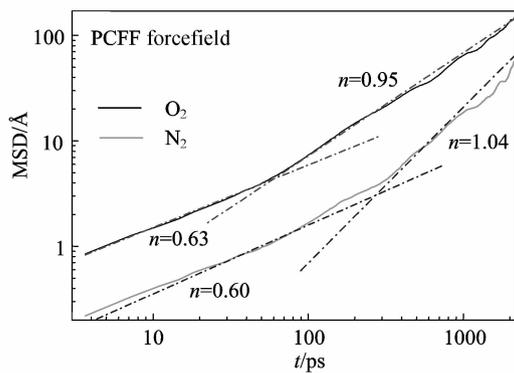
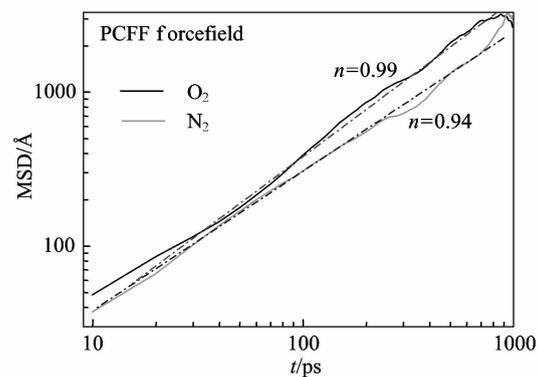


图 1 N_2 和 O_2 在 PDMS 中均方位移随时间的变化 ($1\text{\AA}=0.1\text{ nm}$)

Fig. 1 MSD of N_2 and O_2 in PDMS matrix as function of time ($1\text{\AA}=0.1\text{ nm}$)

图 2 N_2 和 O_2 在 PS1 中均方位移随时间的变化 ($1\text{\AA}=0.1\text{ nm}$)

Fig. 2 MSD of N_2 and O_2 in PS1 matrix as function of time ($1\text{\AA}=0.1\text{ nm}$)

小分子的扩散类型只需求出 $\lg\text{MSD}$ 对 $\lg t$ 关系图的斜率 n 。若 $n < 1$ 则扩散属于非正常扩散 (孔穴内的运动), 而 n 接近 1 时, 则表明扩散属于正常扩散 (孔穴间跳跃式的跃迁)。在相同的时间段内, MSD 曲线的斜率越大, 则扩散系数越大。由图 1 和图 2 可知, 无论采用哪个力场, PDMS 中氧气和氮气分子在 30 ps 以内即实现了从非正常扩散向正常扩散转变, 而 PS1 内气体分子在 300 ps 以内也实现了从非正常扩散向正常扩散转变。不同力场计算得到气体小分子的扩散系数见表 1。基于 COMPASS 力场得到的氧气和氮气的扩散系数误差在 20% 以内。而以 PCFF 力场求解的扩散系数虽然在误差范围内^[6,13], 但和 COMPASS 力场的计算值相比, 除了氧气在 PS1 中的扩散系数和实验值较为接近, 其余几个计算值和实验值的误差均大于 30%。

综上所述, 从密度和扩散系数来看, 无论是 PDMS 体系还是 PS1 体系, 基于 COMPASS 所描述的聚合物模型均较 PCFF 力场好。因此下面的模

拟均采用 COMPASS 力场。

2.2 非键作用力求和方法的影响

对周期边界体系, 非键作用力求和方法主要有 Atom based, Group based, Cell multipole, Cell based 和 Ewald 加和法。聚合物体系主要采用 Group based 和 Ewald 计算非键作用力, 因此本文比较 Group based 和 Ewald 加和法。Ewald 加和法和不同截断的 Group based 加和法计算得到体系的参数见表 2。表中每 100 ps 计算耗时是英特尔至强 2.8G 单个 CPU 所耗时。各种非键作用力的计算方法得出的 PDMS 的密度和实验值的误差在 1%~2% 内, 而 PS1 在 1%~3% 之间。计算机时随着 Group based 加和法截断距离的增加而增加, Ewald 加和法耗时是 Group based 法的 2~8 倍。PDMS 在截断为 1.3 nm 的 Group based 法计算得到的密度和实验值最为吻合。而 PS1 则是采用 Ewald 加和法得到的密度和实验值最为接近, 但是采用截断为 1.3 nm 的 Group based 法计算得到的密度值同样和实验值较为接近, 而 Group based 法

表 2 不同非键作用力计算方法的参数设置

Table 2 Model details for different non-bonded interaction summation method

Item	PDMS			PS1		
	Density /g · cm ⁻³	Lateral dimensions/nm	Time(100ps) /h	Density /g · cm ⁻³	Lateral dimensions/nm	Time(100ps) /h
0.95 nm cutoff	0.978	2.708	6.62	0.961	2.702	7.55
1.1 nm cutoff	0.964	2.720	9.97	0.951	2.711	10.27
1.2 nm cutoff	0.959	2.725	11.73	0.925	2.736	12.48
1.3 nm cutoff	0.969	2.714	14.85	0.927	2.734	15.25
1.35 nm cutoff	0.968	2.715	25.69	0.921	2.740	27.28
Ewald	0.968	27.15	4.909	0.929	2.730	45.87

所耗时仅为 Ewald 加和法的 1/3。因此后续非键作用力计算均采用 Group based 加和法，截断距离取 1.3 nm。

2.3 体系大小对模型计算的影响

由于受计算机计算能力的限制，尽管分子力学法突破了量子力学处理少量原子的限制，分子力学法可以描述几万个原子的分子体系。但它还不过是 < 1 nm³ 的尺寸，与真实体系样品的尺寸相差甚远^[17]。因此需对构建的体系采用周期边界假设来模拟整个聚合物体系。基于文献和计算机硬件考虑，本文选取聚合度在 35~150 之间，使得体系原子总数控制在 1500~2000 之间。现构造 DP 为 300 和前面 DP 为 150 的 PDMS 体系进行比较，来考察一定范围内体系的大小对体系物理参数和计算结果的影响。DP 为 300 的 PDMS 体系密度计算值为 0.980 g · cm⁻³，O₂ 和 N₂ 在体系中扩散系数计算值分别为 45 × 10⁻⁶ 和 36 × 10⁻⁶ cm² · s⁻¹。

体系大小对模拟的影响直接体现在机时上，原子数增加一倍，计算机时 (32.60 h) 也为原来 (15.25 h) 的 2 倍。不同大小的体系的密度计算值和实验值的误差在 1% 以内，说明在本文的模拟条件下，相对于真实体系数目庞大的原子数，仅仅增加一倍模拟原子数对计算精度的影响很小。图 3 是氮气和氧气在聚合度为 300 和 150 的 PDMS 中扩散的 lgMSD 和 lgt 的关系图。气体小分子在 DP 为 150 和 300 的 PDMS 中都能够 在 10 ps 左右达到规则扩散。从扩散系数数据来看，体系大小对扩散系数的计算值影响甚微，与渗透分子的特性有关，对 N₂ 基本无影响，但对 O₂ 有微小影响。

2.4 扩散行为

104~109 ps 时氧气分子 (深灰色分子) 在厚度为 0.42 nm 的 PS1 模型中的扩散行为见图 4。在 t 为 104~107 ps 的时间范围内，氧气分子在聚合

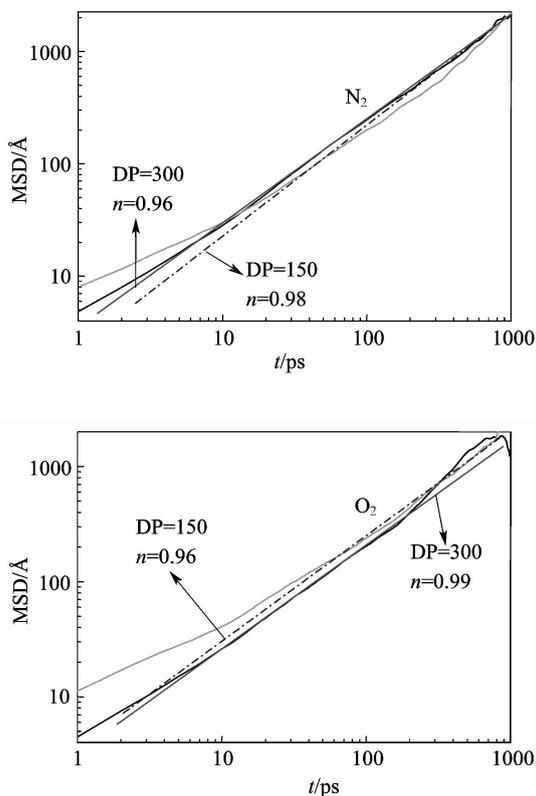


图 3 PDMS 的聚合度对 N₂ 和 O₂ 在 PDMS 中均方位移随时间的变化的影响 (1 Å = 0.1 nm)
Fig. 3 Effect of DP on MSD of N₂ and O₂ in PDMS matrix as function of time (1 Å = 0.1 nm)

物中的一个孔穴内运动。t 为 108 ps 时，由于 PS1 分子链的热运动，氧气分子所在的孔穴出现一个通道，氧气分子得以通过这个通道跳到相邻的另一个孔穴，这种“跳跃”行为就是符合爱因斯坦关系式的正常扩散 (规则扩散)。因此，规则扩散和聚合物链段的运动有关系，刚性越大的聚合物链段的活性越差，形成孔穴通道所需的时间越长，因而达到规则扩散所需的时间越长。同样，当孔穴的通道形成后，由于聚合物链活动性的影响，玻璃化温度

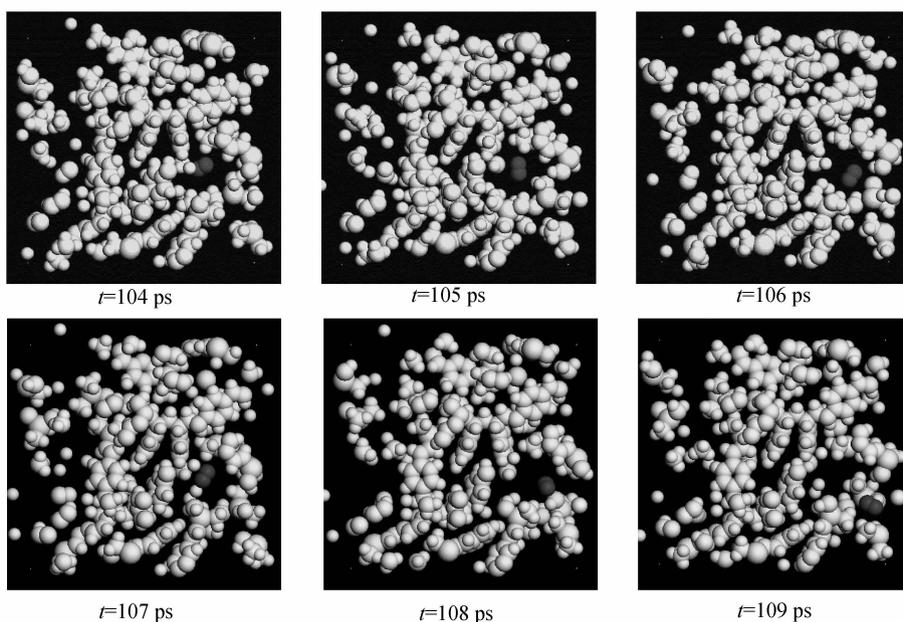


图 4 104~109ps 时氧气分子在厚度为 0.42 nm 的 PS1 模型中的扩散行为

Fig. 4 Transport behavior of O_2 through PS1 matrix of thickness of 0.42 nm between 104ps to 109ps

低的聚合物，链的柔顺性好，形成的孔穴通道在较短的时间能闭合，使得气体小分子以另一个孔穴作为下一个“跳跃”的目标。而对于玻璃化温度高的聚合物，聚合物链刚性较强，链段活动性差，孔穴通道在较长的一段时间内不会闭合，这样气体小分子在很长的一段时间内会在前后两个孔穴内来回“跳跃”。而这种跳跃属于不规则扩散，对扩散不做贡献，要形成规则扩散小分子必须“跳跃”到第三个孔穴。玻璃态聚合物形成一个规则扩散所需的时间较橡胶态聚合物长^[13]。

聚合物自由体积分布见图 5，由表 1 可知气体分子扩散系数的大小趋势和聚合物自由体积的大小趋势是一致的。图 6 为气体小分子在 PDMS 模型中的运动轨迹（1000 ps）。气体小分子从一个孔穴运动到另一个孔穴前会在原孔穴附近做孔穴内的运动，与前面扩散行为一致。氧气分子的运动范围稍大、氮气次之。气体分子活动范围的趋势和扩散系数大小的趋势一致。同样，图 6 中小分子的运动轨迹从另一个角度说明了自由体积分布情况。自由体积（孔穴）是小分子实现“跳跃”因素之一，自由体积越大，则小分子实现一次规则扩散的概率越大，扩散系数越高。图 7 为气体分子在 3000 ps 的时间内在 PS1 中的运动轨迹，氧气在 PS1 中的运动范围和位移远大于氮气，从该图可以直观地看出 O_2 在该聚合物中的扩散能力较 N_2 强。

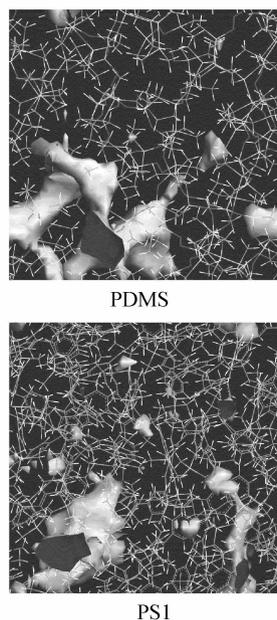


图 5 聚合物自由体积分布

Fig. 5 Free volume presentation

3 结 论

基于不同力场，不同非键作用力的计算方法以及不同原子数聚合物体系进行动力学模拟，结果表明 COMPASS 较 PCFF 力场对 PDMS 和 PS1 体系模型的表述更为准确。对 Ewald 和 Group based 法和法进行比较，发现采用 Ewald 法计算得到的密

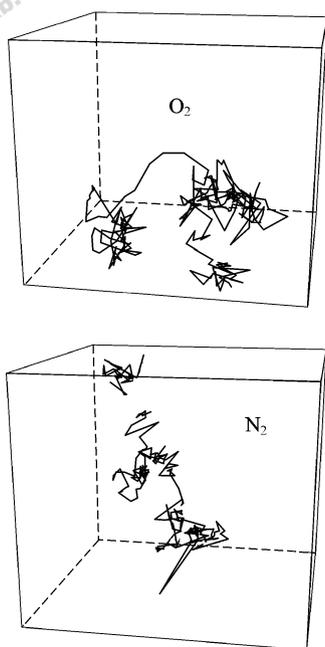


图 6 气体分子 O_2 和 N_2 在 PDMS 中的运动轨迹
Fig. 6 Trajectory of O_2 and N_2 in PDMS matrix

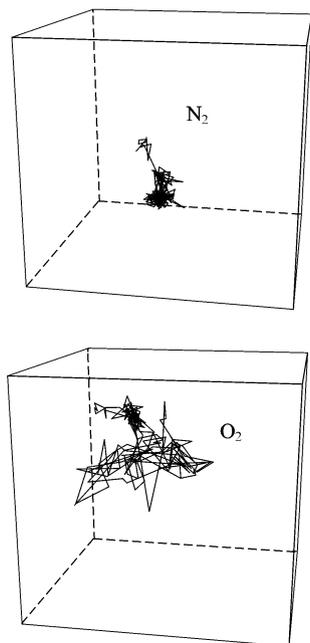


图 7 气体分子 O_2 和 N_2 在 PS1 中的运动轨迹
Fig. 7 Trajectory of N_2 and O_2 in PS1 matrix

度和截断为 1.3 nm 的 Group based 加和法得到的结果和实验值最为接近。Ewald 的计算时间为 Group based 的 3 倍，但计算精度的增加却微不足道。对聚合度增加一倍的 PDMS 进行模拟，得到的密度和扩散系数计算精度并无明显提高，而计算时间则增加了一倍。选择合理的体系大小能够节省

计算时间，控制体系原子数在 1500~2000 左右是合理的。研究了小分子在聚合物中的扩散行为，扩散系数随着气体分子体积的增大而减小；气体分子在自由体积大的聚合物中扩散系数大。

References

- [1] Tocci E, Hofmann D, Paul D. A molecular simulation study on gas diffusion in a dense poly (ether-ether-ketone) membrane. *Polymer*, 2001, **42**: 521-533
- [2] Charati S G, Stern S A. Diffusion of gases in silicone polymers; molecular dynamics simulations. *Macromolecules*, 1998, **31**: 5529-5535
- [3] Kucukpinar E, Doruker P. Molecular simulations of small gas diffusion and solubility in copolymers of styrene. *Polymer*, 2003, **44**: 3607-3620
- [4] Tocci E, Bellacchio E, Russo N. Diffusion of gases in PEEKs membranes; molecular dynamics simulations. *J. Membr. Sci.*, 2002, **206**: 389-398
- [5] Hofmann D, Ulbrich J, Fritsch D, *et al.* Molecular modelling simulation of gas transport in amorphous polyimide and poly (amide imide) membrane materials. *Polymer*, 1996, **37**: 4773-4785
- [6] Fried J R, Sadat-Akhavi M, Mark J E. Molecular simulation of gas permeability: poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide). *J. Membr. Sci.*, 1998, **149**: 115-126
- [7] Sun H, Mumby S J, Maple J R, Haler A T. An ab initio CFF93 all-atom forcefield for polycarbonates. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**: 2978-2987
- [8] Sun H. COMPASS: an ab initio force-field optimized for condensed-phase applications—overview with details on alkane and benzene compounds. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**: 7338-7364
- [9] Ji Qing (吉青), Yang Xiaozhen (杨小震). New trend on molecular force field. *Chemistry Bulletin (化学通报)*, 2005, **2**: 111-116
- [10] Lifson A, Warshel S. A consistent force field for calculation of conformations vibrational spectra and enthalpies of cycloalkane and *n*-alkane molecules. *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**: 5116-5229
- [11] Pant P V K, Boyd R H. Simulation of diffusion of small-molecule penetrants in polymers. *Macromolecules*, 1992, **25**: 494-495
- [12] Theodorou D N, Suter U W. Atomistic modeling of mechanical properties of polymeric glasses. *Macromolecules*, 1986, **19**: 139-154
- [13] Hofmann D, Fritz L, Ulbrich J. Molecular simulation of small molecule diffusion and solution in dense amorphous polysiloxanes and polyimides. *Comput. Theor. Polym.*

- Sci. , 2000, **10**: 419-436
- [14] Liu Q L, Huang Y. Transport behavior of oxygen and nitrogen through organasilicon-containing polystyrenes by molecular simulation. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **100**: 17375-17382
- [15] Nagasaki Y, Hashimoto Y, Kato M, Kimijima T. Gas permeation properties of organasilicon-containing polystyrenes. *J. Membr. Sci.* , 1996, **100**: 91-97
- [16] Müller-Plather F, Rogers S C, van Gunsteren W F. Computational evidence for anomalous diffusion of small molecules in amorphous polymers. *Chem. Phys. Lett.* , 1992, **199**: 237-243
- [17] Andrea T A, Swope W C, Andersen H C. The role of long ranged forces in determining the structure and properties of liquid water. *J. Chem. Phys.* , 1983, **79**: 4576-4584