

# 分子模拟研究小分子在聚硅氧烷中扩散行为

黄 宇, 刘庆林\*

(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:** 采用分子动力学(MD)法,在 298 K 的温度下,对 H<sub>2</sub>, He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O 以及 ethanol 在聚二甲基硅氧烷(PDMS), 聚丙基甲基硅氧烷(PPMS), 聚辛基甲基硅氧烷(POMS) 以及聚苯基甲基硅氧烷(PPhMS) 4 种聚硅氧烷体系中的扩散进行模拟. 选用对凝聚态的结构和性质描述更为准确的 COMPASS 分子力场模型. 体系进行能量优化后得到的密度和玻璃化温度的计算值和实验值的对比表明模拟体系接近于真实体系. 随后进行分子动力学模拟得到小分子的运动轨迹, 对小分子扩散的两种方式进行了讨论, 探讨了侧链对扩散过程的影响.

**关键词:** 分子动力学; 聚硅氧烷; 扩散系数; COMPASS 力场

中图分类号: O 631.1

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2006)05-0664-06

从环保和经济的角度出发, 基于低能耗的聚合物膜分离技术已经越来越受到重视<sup>[1]</sup>. 如今聚合物膜的应用范围越来越广泛, 如食品的包装, 气体分离, 从海水中脱除盐分, 在燃料电池中充当质子传递的介质等. 对于膜分离来说, 渗透性和选择性一直是一个矛盾, 如果能够了解机理, 通过分子设计, 就能得到渗透性和选择性都较高的分离膜. 分子模拟就是利用计算机在分子层面上模拟分子的结构和行为, 进而模拟聚合物体系的各种物化性质<sup>[2]</sup>.

在过去的十几年里, 分子模拟技术发展很快. 基于分子尺度的分子模拟被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<sup>[1-8]</sup>. 用于聚合物模拟的力场由开始的 Dreiding 力场<sup>[6]</sup>、cvff 以及 pcf<sup>[1,2]</sup> 力场到最新的 COMPASS 力场<sup>[5,7]</sup>. 其中, 相对于同样能够描述聚合物的 pcf 和 cvff 力场, COMPASS 力场能够对凝聚态的结构和性质进行更为准确的描述<sup>[5]</sup>. 对于 COMPASS 力场模型, 还没有类似小分子在不同侧链的聚硅氧烷体系中扩散的分子动力学模拟的研究. 本文基于 COMPASS 力场, 采用分子动力学法对 8 种小分子分别在 4 种聚硅氧烷体系中的扩散行为进行模拟.

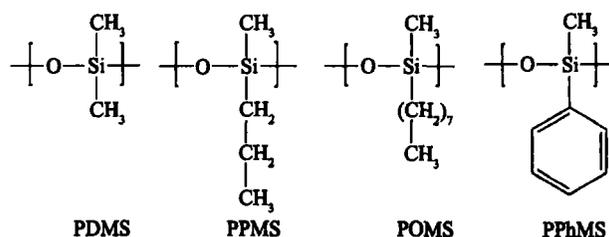


图 1 聚合物单体

Fig. 1 Repeat units

## 1 模拟方法和步骤

本文的计算主要采用 Accelrys 公司的材料计算软件 Material Studio. 力场模型选用第一个出自量子力学从头计算的 COMPASS 分子力场<sup>[8]</sup>. 模型的构建采用了全原子模型, 相比联合原子模型, 全原子模型在预测小分子在聚合物的扩散系数方面精度较高<sup>[2]</sup>. 首先构建聚硅氧烷的结构单体(图 1), 之后利用 Discover 模块对单体进行能量优化. 在优化的过程中, 当体系能量降到  $4.18 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 由共轭梯度法(CGM)替代默认的最速下降法(SDM), 而当能量降到  $4.18 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 采用牛顿-拉斐孙法(NRM). 最终能量收敛至  $4.18 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 停止优化. 随后, 建立一定聚合度的高分子链, 重复上述能量优化步骤. 建立周期边界, 为了减少链端作用<sup>[4]</sup>, 每个周期边界只放置一条高分子链. 同时, 作为研究对象的小分子也加入模拟单元中. 对每种聚合物体系同时建立 10 个不同的周期边界, 然后选择结构最优的 1 个作为模拟单元.

采用 Discover 模块对模拟单元进行能量优化.

收稿日期: 2006-02-27

基金项目: 国家自然科学基金(50573063)和教育部博士点专项基金(20050384013)资助

作者简介: 黄宇(1980-), 男, 硕士研究生.

\* 通讯作者: qhliu@xmu.edu.cn

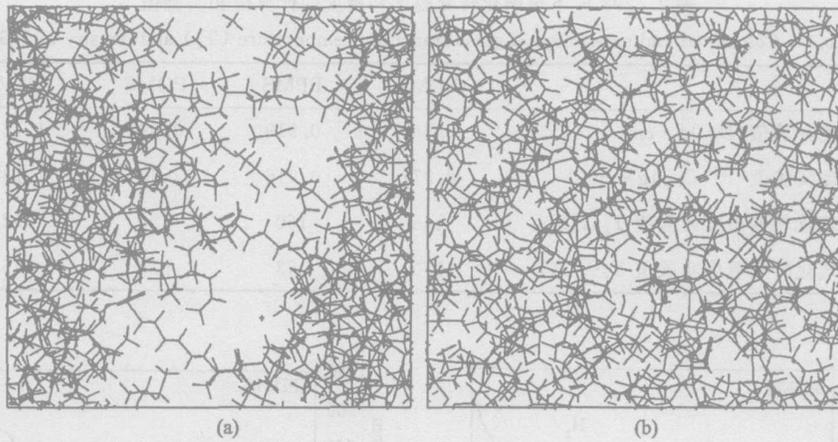


图 2 (a) POMS 的初始模型, (b) 优化后的 POMS 模型

Fig. 2 (a) Initial POMS packing model, (b) POMS model after refinement

首先采用 Discovery 模块的 minimize 对结构单元进行能量优化, 接着进行模拟退火处理. 体系从 200 K 开始, 步长为 50 K, 在  $1.0 \times 10^5$  Pa 压力下对每个温度进行 50 ps 恒定分子数, 恒定压力以及温度 (NPT) 的动力学模拟, 直到温度达到 600 K, 然后再以 50 K 为一个步长, 将温度降到 200 K, 进行 2 次循环. 体系在经历了高温下的多次松弛, 空间结构逐渐优化. 随后, 对整个体系在 298 K 下进行 150 ps 的 NPT 动力学计算, 使得密度逐渐稳定. 然后进行恒定分子数、恒定体积和温度 (NVT) 的动力学计算, 分析内聚能密度, 当内聚能密度稳定在一定范围内时, 进行 1 200 ps 的 NVT 动力学模拟, 前 200 ps 用于平衡体系, 后 1 000 ps 进行动力学分析. 整个模拟过程中, 温度和压力控制分别采用 Andersen 和 Berendsen 算法, 非键作用力的计算采用 group based 算法, 选取截断距离为 1.3 nm, 模拟步长为 1 fs.

## 2 结果和讨论

### 2.1 密度和玻璃化转变温度

表 1 给出 4 种聚硅氧烷体系在能量和结构优化前后的一些参数. 由于 PPhMS 侧链上含有苯环, 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

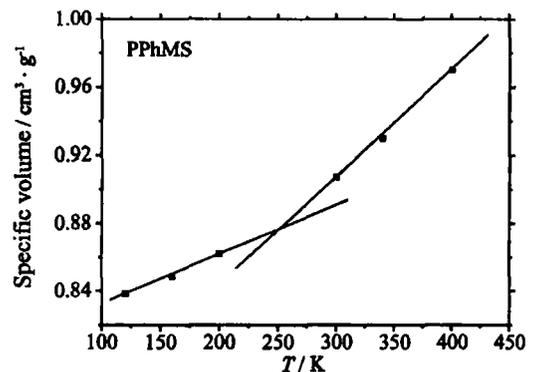


图 3 PPhMS 比体积和温度的关系

Fig. 3 Specific volume of PPhMS as a function of temperature

耦合等作用<sup>[1,2]</sup>, 在构建 PPhMS 周期边界时, 初始密度设为  $0.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . 而其他 3 个体系在构建时的初始密度则可以选择在体系密度的实验值附近. 在经过 NPT 优化后, 体系的密度稳定在一定的范围内. 表 2 给出了 298 K 下 4 种体系密度计算值和实验值, 可以发现计算值和实验值吻合较好, 误差小于 2%.

玻璃化转变温度指的是聚合物由玻璃态转变到高弹态的温度, 它和体系内高分子链的柔顺性以及分子链间的相互作用力的大小有关, 是聚合物重要性质之一. 玻璃化转变温度通常是通过测定聚合物比体积和

表 1 298 K 下的模型参数

Tab. 1 Details of model at 298 K

聚合物	聚合度	聚合物原子数	渗透小分子数	初始密度/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	优化后密度/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	初始模型边长/ ( $10^{-1} \text{ nm}$ )	优化后模型 边长/( $10^{-1} \text{ nm}$ )
PDMS	100	1567	8	0.90	0.969	27.84	27.14
PPMS	90	1667	8	0.90	0.919	27.10	26.94
POMS	80	2547	8	0.90	0.892	27.20	27.10
PPhMS	80	1767	8	0.70	1.121	32.29	27.46

表 2 298 K 下玻璃化转变温度和密度的计算值和实验值

Tab.2 Calculated and experimental glass transition temperature ( $T_g$ ) and density at 298 K

	PDMS	PPMS	POMS	PPhMS
密度计算值 ( $D_{cal}$ ) $g \cdot cm^{-3}$	0.969	0.919	0.892	1.121
密度实验值 <sup>[1,2]</sup> ( $D_{exp}$ ) $g \cdot cm^{-3}$	0.971	0.916	0.91	1.138
玻璃化转变温度计算值 $T_g(K)$	148	160	236	252
玻璃化转变温度实验值 $T_g^{[2]}(K)$	150	153	n/a	245

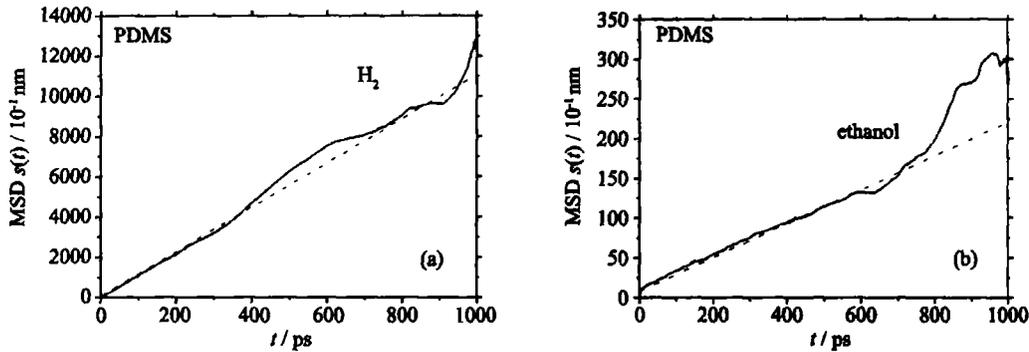


图 4 (a)  $H_2$  在 PDMS 中扩散的 MSD 和时间的关系, (b) ethanol 在 PDMS 中扩散的 MSD 和时间的关系

Fig.4 (a) MSD of  $H_2$  in a PDMS matrix as a function of time, (b) MSD of ethanol in a PDMS matrix as a function of time

温度的关系曲线求得<sup>[7]</sup>. 将优化后的体系 (298 K) 进行 NPT 动力学模拟, 将温度升至高于体系玻璃化温度实验值 150 K 度左右, 然后逐步(温度间隔 50 K)冷却至低于实验值 150 K 左右, 每个温度动力学计算的时间为 100 ps, 然后可以得到该体系的比体积和温度的关系, 作图求解出玻璃化转变温度(图 3). 从表 2 可以看到, 玻璃化转变温度计算值和实验值基本一致. 密度和玻璃化转变温度和实验值的吻合表明模拟体系和真实体系相符.

## 2.2 扩散系数

分子动力学模拟求解扩散系数主要是通过爱因斯坦关系式来求得的:

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

其中  $r(t)$  代表  $t$  时刻分子的坐标, 而  $r(0)$  指的是初始坐标. 均方位移(MSD) 和时间的关系<sup>[1]</sup>:

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

由方程(1) 和方程(2) 可得扩散系数实际上可以由以下关系式求解:

$$D = s(t)/6t = m/6 \quad (3)$$

其中,  $m$  指的是曲线  $s(t)$  对时间  $t$  的斜率.

为了更好的描述分子的运动, 可以用分子位移和时间的关系来表述分子的跃迁<sup>[7]</sup>:

$$|R(t)| = \sqrt{|r(t) - r(0)|^2} \quad (4)$$

其中,  $|R(t)|$  代表  $t$  时刻分子相对于初始坐标的位移.

Hofmann 等<sup>[1,5]</sup> 利用过渡态 Gusev-Suter Monte Carlo (GSMC)<sup>[9]</sup> 法得到 MSD 和时间的关系, 同样利用方程(3) 来得到扩散系数. 这种模拟方法由于忽略了分子的运动细节, 节省了大量的计算时间, 但无法描述分子的运动细节, 对于了解聚合物的结构和性质的关系, 了解小分子在聚合物中的扩散机理有明显的不足<sup>[1]</sup>.

分子动力学法能够得到分子运动的细节, 能够在分子的层次上了解扩散机理, 但是计算量大. 图 4 是  $H_2$  和 ethanol 在 PDMS 中扩散的 MSD 和时间的关系图. 从图中可以看到在小分子的 MSD 曲线随时间变化的轨迹中, 曲线的前面大部分是与时间成线性关系的, 之后由于统计误差导致了曲线在末端的不规则<sup>[1]</sup>. 求解小分子的扩散系数只需对曲线进行拟合, 求出拟合的直线斜率, 代入方程(3) 即可求出扩散系数.

Müller-Plather 等<sup>[10]</sup> 认为利用爱因斯坦关系式求解扩散系数, 必须要考虑到小分子的扩散行为. 小分子在聚合物中的扩散一般分为两种, 一种是在聚合物的孔穴间跳跃式的跃迁, 这种行为适用于爱因斯坦关系式, 属于正常扩散; 另一种则是在一个孔穴内的运动, 这种行为不适用于爱因斯坦关系式, 属于非正常扩散. 判断小分子的扩散类型只需求出  $\log[s(t)]$  对  $\log(t)$  关系曲线图的斜率  $m$ . 若  $m < 1$  扩散属于非正常扩散.

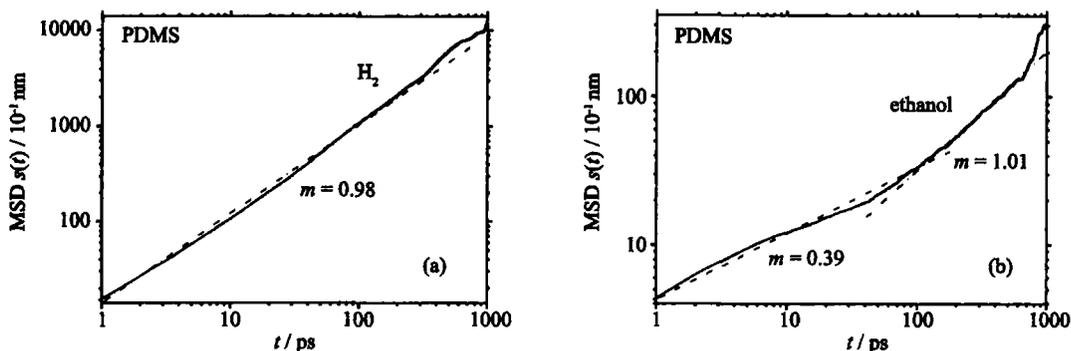


图 5 (a) H<sub>2</sub> 在 PDMS 中扩散的 MSD 和时间的对数关系, (b) ethanol 在 PDMS 中扩散的 MSD 和时间的对数关系

Fig. 5 (a) Log(MSD) as a function of time for the diffusion of a H<sub>2</sub> in the PDMS, (b) Log(MSD) as a function of time for the diffusion of an ethanol in the PDMS

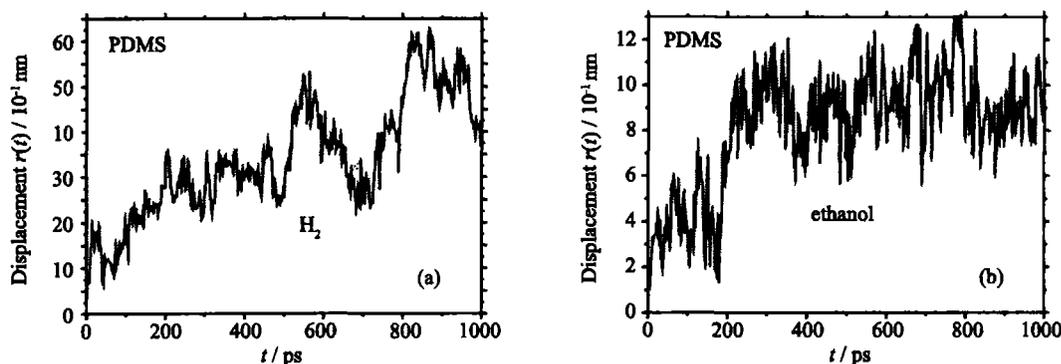


图 6 (a) H<sub>2</sub> 的位移和时间的关系, (b) ethanol 的位移和时间的关系

Fig. 6 (a) Displacement of H<sub>2</sub> in a PDMS matrix as a function of the simulation time, (b) Displacement of ethanol in a PDMS matrix as a function of the simulation time

而  $m = 1$  时, 则表明扩散属于正常扩散<sup>[10]</sup>. 从图 5 可以看出 ethanol 在 100 ps 附近从非正常扩散向正常扩散转变, 而正常扩散则贯穿了 H<sub>2</sub> 在 PDMS 中的扩散过程. 从图 5 分子的扩散行为可以得知体积越小的分子, 在聚合物中规则扩散几率越大. 由公式 (4) 可以得到 H<sub>2</sub> 和 ethanol 分子的位移随时间的变化关系图

(图 6). 从图中也可以看到 ethanol 分子运动位移基本保持在 0.1~ 0.3 nm 内, 属于孔穴内运动, 在 100 ps 之后才有大于 0.4 nm 的“跃迁”的行为, 100~ 200 ps 才能形成一个“跃迁”. 而 H<sub>2</sub> 的跃迁距离基本上大于 0.4 nm, 5~ 10 ps 就有一个属于“跃迁”的正常扩散. 从这点可以看出, 如果需要计算一个体积更大的扩散

表 3 298 K 下扩散系数的计算值和实验值

Tab. 3 Calculated and experimental diffusion coefficients(298 K)

(10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup>)

	PDMS			PPMS			POMS			PPhMS		
	$D_{cal}$	$D_{exp}^{[2, 11]}$	$D_{cal}^{[1, 2]}$	$D_{cal}^{[2]}$	$D_{cal}$	$D_{exp}^{[2]}$	$D_{cal}$	$D_{exp}^{[11]}$	$D_{cal}^{[1]}$	$D_{cal}$	$D_{exp}^{[2]}$	$D_{cal}^{[1, 2]}$
H <sub>2</sub>	193		215	161			101		39.7	39		29
He	110	100	119	90		96	60			24		13
O <sub>2</sub>	34	41	18	33		16	20			5.6		1.1
N <sub>2</sub>	36	39	12	21		15	10			5		1.4
CO <sub>2</sub>	24	26	11	17	11	12	6.6			1.98	2	0.8
CH <sub>4</sub>	12	20	9.4	8.1	8.1	13	2.2	6.5	1.9	1.1	1.2	0.5
H <sub>2</sub> O	10.8	14.5	13	5.3			1.7		3.1	0.8		
ethanol	4.6	4.5	4.4	3.2			0.9		0.7	0.5		

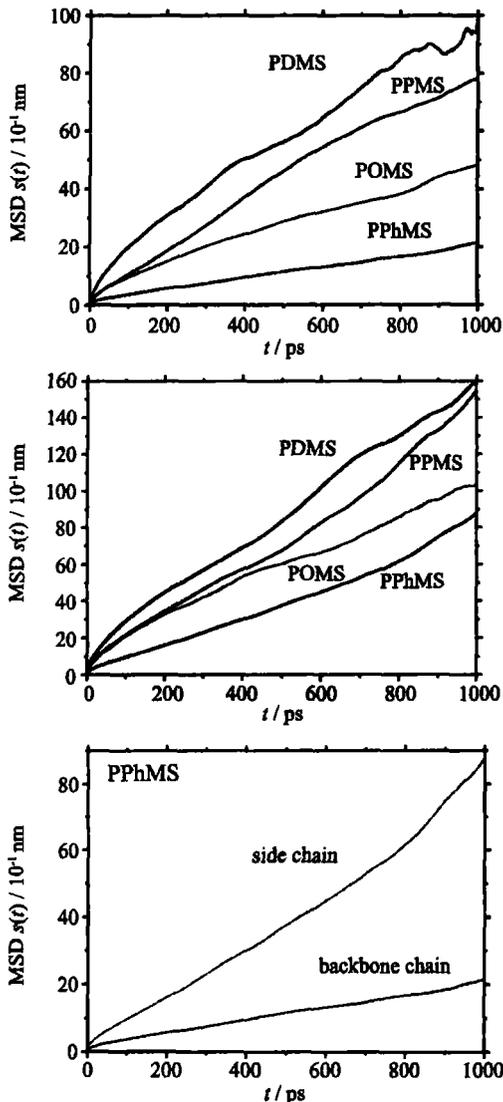


图 7 (a) 聚合物主链的 MSD 和时间关系, (b) 聚合物侧链的 MSD 和时间关系, (c) PPhMS 主链及侧链和时间的关系

Fig. 7 (a) MSD of backbone chains of the four polymer matrix as a function of time, (b) MSD of side chains of the four polymer matrix as a function of time, (c) MSD of backbone chains and side chain of the PPhMS matrix as a function of time

分子, 也许需要几百甚至上千 ps 的时间才能形成一个正常的扩散过程. 对于不同的聚合物体系, 刚性越大, 高分子链的活动性越差, 孔穴越不容易变化, 小分子离开孔穴形成一次“跳跃”行为所需的时间越长.

表 3 列出了小分子在 4 个体系中扩散的计算值和实验值, 可以发现得到的计算值比 Charati 等<sup>[1,2]</sup>采用的 pccf 力场得到的结果要好. 从表中可以看到, 随着扩散分子体积的增大, 扩散系数逐渐降低. 对于同一种扩散分子, 扩散系数的变化趋势为 PDMS > PPMS > POMS > PPhMS, 这个趋势和聚合物玻璃化温度增大

的趋势一致. 图 7 列出了 4 种聚合物体系主链和侧链的 MSD 和时间的关系图. 图 7(a) 是 4 种聚合物主链的 MSD 和时间关系图. 图中可以看到, 尽管 4 种体系的主链组成都是相同的, 但是 POMS 和 PPhMS 的主链的活动性不如 PDMS 和 PPMS, 这是因为 POMS 的侧基是体积较大的辛基而 PPhMS 则带有刚性较强的苯环侧基, 大体积和刚性较强的侧基阻碍了主链的活动, 降低了主链的活动性. 图 7(b) 是 4 种聚合物侧链的 MSD 和时间关系图, 对于 PDMS, PPMS 和 POMS, 侧链的活动性随着体积的增大而减小. 相比之下, 尽管 PPhMS 侧链的体积小于 POMS, 但由于其侧链含有刚性较强的苯环, 柔顺性差, 因而侧链活动性较 POMS 差. 图 7(c) 则说明了在一个体系内, 侧基对体系活动性的影响较主链大得多. 上述讨论表明高分子链的活动性的趋势和玻璃化温度的变化趋势是一致的, 侧基的刚性和体积大小对主链的活动性有一定的影响, 侧基的柔顺性很大程度上影响着体系的宏观性质. 随着侧基的体积减小和刚性降低, 体系柔顺性增强, 玻璃化温度降低, 扩散系数值变大.

### 3 结 论

利用分子动力学法, 采用 COMPASS 力场, 求得小分子在 4 种聚硅氧烷体系中的扩散系数和实验值接近. 通过对小分子扩散行为的分析, 可以发现体积大的分子, 形成一次正常扩散所需要的时间比体积小的分子要长, “跃迁”的距离短. 通过对高分子链活动性的分析可以发现, 侧基对主链的活动性有一定的影响, 其对系统宏观性质的影响程度较大, 侧基的柔顺性越好, 则体系的玻璃化温度越低, 扩散系数越大. 总的来说, 体积越大的扩散分子, 刚性越强的聚合物, 扩散分子要达到正常扩散所需的时间越长, 扩散系数越小.

### 参考文献:

- [1] Hofmann D, Fritz L, Ulbrich J, et al. Molecular simulation of small molecule diffusion and solution in dense amorphous polysiloxanes and polyimides [J]. Computational and Theoretical Polymer Science, 2000, 10: 419- 436.
- [2] Charati S G, Stern S A. Diffusion of gases in silicone polymers: molecular dynamics simulations [J]. Macromolecules, 1998, 31: 5529- 5535.
- [3] Hofmann D, Fritz L, Paul D. Molecular modelling of pervaporation separation of binary mixtures with polymeric membranes [J]. Journal of Membrane Science, 1998, 144: 145- 159.
- [4] Kucukpinar E, Doruker P. Molecular simulations of small gas diffusion and solubility in copolymers of styrene [J].

- Polymer, 2003, 44: 3607– 3620.
- [ 5 ] Heuchel M, Hofmann D. Molecular modeling of polyimide membranes for gas separation [ J ]. Desalination, 2002, 144: 67– 72.
- [ 6 ] Jin W K, Kyoungsei C, Won H J, et al. Structure property relationships of polyimides: a molecular simulation approach [ J ]. Polymer, 1998, 39: 7079– 7087.
- [ 7 ] Fried J R, Ren P. Molecular simulation of the glass transition of polyphosphazenes [ J ]. Computational and Theoretical Polymer Science, 1999, 10: 111– 116.
- [ 8 ] Sun H, Ren P, Fried J R. The COMPASS force field: parameterization and validation for polyphosphazenes [ J ]. Computational and Theoretical Polymer Science, 1998, 8: 229– 246.
- [ 9 ] Gusev A A, Arizzi S, Suter U W. Dynamics of light gases in rigid matrices of dense polymers [ J ]. J. Chem. Phys., 1993, 99: 2221– 2227.
- [ 10 ] Müller-Plathe F, Rogers S C, van Gunsteren W F. Computational evidence for anomalous diffusion of small molecules in amorphous polymers [ J ]. Chem. Phys. Lett., 1992, 199: 237– 243.
- [ 11 ] Stern S A. Polymers for gas separations: the next decade [ J ]. Journal of Membrane Science, 1994, 94: 1– 65.

## Study of Diffusion of Small Molecules in the Silicone Polymers Using Molecular Simulation

HUANG Yu, LIU Qing-lin\*

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

**Abstract:** Molecular dynamics simulation was used to estimate the diffusion coefficients of H<sub>2</sub>, He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O and ethanol at 298 K in poly( dimethylsiloxane ) ( PDMS ), poly( propylmethylsiloxane ) ( PPMS ), poly( octylmethylsiloxane ) ( POMS ) and poly( phenylmethylsiloxane ) ( PPhMS ). Atomic simulation techniques have been proven to be a useful tool for the understanding of structure and dynamics of dense amorphous membrane polymer and of transport processes in these materials. The Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies( COMPASS) force field was used to construct the silicone polymers. It is found that the COMPASS force field is good at describing the property of polymers. Molecular dynamics simulation( NPT ensemble) was used to obtain specific volume as a function of temperature. The calculated glass transition temperature and density after refinement are in good agreement with the experimental results. Diffusion coefficients were obtained from molecular dynamics( NVT ensemble) using up to 1ns simulation times. After molecular dynamic simulation, the trajectories of the small molecules in the polymer matrix were obtained. Then diffusion coefficients were calculated from the Einstein relation revealing a considerable agreement between simulated and calculated data. Accordingly two types of motions of the small molecules diffusion in the polymers are discussed. Finally, the effect of the side chain on the diffusion of the small molecules is also presented.

**Key words:** molecular dynamics; silicone polymers; diffusion coefficients; COMPASS force field