

知识介绍

分子模拟在聚合物膜研究中的应用

王 俊 朱 宇 陆小华
(南京工业大学化工学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 简要回顾了近 15 年来分子模拟在各种聚合物膜研究中的应用, 分析了它为宏观实验现象提供的新解释以及给聚合物膜的改性和设计研究工作带来的新思路, 同时也对当前计算条件下模拟中存在的问题进行了探讨。

关键词: 聚合物膜; 分子模拟; 分子动力学

中图分类号: O604

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)10-0059-04

Application of molecular simulation in polymeric membrane science

WANG Jun, ZHU Yu, LU Xiao-hua

(College of Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: A brief review of the application of molecular simulation in the study of polymeric membranes over last 15 years was given. The new explanation of macroscopic experimental phenomena and the new idea of functionalizing and designing polymeric membrane were analyzed, and some problems existing in the current study of molecular simulation under present computational facilities were discussed.

Key words: polymeric membrane; molecular simulation; molecular dynamics

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。聚合物膜的应用范围越来越广泛, 如从空气中分离氧气、从天然气中去除气体杂质、从乙醇和水的混合物中获取纯的乙醇、从海水中脱除盐分、在燃料电池中充当质子传递的介质等。

传统的膜研究方法大体可以分为经验论的、现象论的和流体动力学的, 黑箱理论假设限制了它们的预测能力。迄今, 新的膜聚合物设计依然主要依赖于不断的尝试性实验以及一部分有用但不完备的理论(如自由体积模型和溶解-扩散模型), 在这种情形下大量的时间被浪费在最终结果不理想的材料合成和表征上。虽然结构学的观点逐渐引起膜研究者的重视, 但由于小分子物质的膜分离机理是由原子水平上的静态结构和分离体系皮秒至纳秒级的动态行为所决定的, 而且目前又很难直接获得分离过程中的以上空间和时间尺度上的实验数据, 这使得通过结构预测功能的特点没有得到充分的发挥。

随着分子模拟方法和高性能计算的高速发展, 分子模拟已应用于很多重要的问题研究中^[1-3]。其优势在于: 在进行昂贵的实验合成、表征、加工、组装和测试之前, 先利用计算机进行材料的设计、表征和优化。理论和模拟可以预测出目前实验条件所无法测出的结果, 并可以对整个新材料的合成、设计进行高效周全的思考。因而采用分子模拟手段进行膜的研究可以很好地弥补实验设备、条件、资金的不足。

1 有关聚合物膜的分子模拟

在过去的 15 年中, 基于经典力学的原子级的分子建模技术已经成为研究聚合物膜材料的分子结构和渗透分子在其中的吸附和扩散机理的广泛使用的工具。这些研究一方面对渗透分子的传递机理和主要影响因素进行了很好的理论分析, 另一方面带来了实用性较强的基于聚合物单体组成的膜分离效果的定性和定量的预测方法。聚合物膜的分子模拟根据膜的用途主要可以分为以下五大类。

收稿日期: 2003-07-06

基金项目: 国家杰出青年科学基金(29925616)和国家自然科学基金重点基金(20236010)资助

作者简介: 王俊(1978-), 男, 博士生; 陆小华(1959-), 男, 博士, 教授, 博导, 主要从事电解质溶液、热力学、分子模拟等方面的研究, 通讯联系人, 025-3588063, xhlu@njuct.edu.cn。

1.1 气体分离膜的模拟

这方面的模拟工作是最早进行的,也是进行得最充分的。这是因为从模拟的角度讲,研究非极性小分子在聚合物中的行为是进行其他复杂分子在聚合物膜中扩散研究的基础。一个性能优异的气体分离膜必须具备高渗透率和高选择性,而渗透率是扩散系数和溶解度的乘积,因此对扩散系数、溶解度和选择性的研究一直就是膜分离技术研究的重点。

关于扩散系数的研究很早就受到广大膜研究者的关注。计算扩散系数的分子动力学(MD)方法一般有 2 种:一种是通过 MD 模拟中的均方位移(MSD)随时间变化的 Einstein 关系求得;另一种是通过速度自相关函数随时间变化的 Green Kubo 关系计算。大量的 MD 模拟表明,气体小分子在聚合物膜中的扩散具有如下性质:

①跳跃式的扩散机理。小分子在绝大多数时间内都被限制在聚合物的空穴之中作局部微小的振动,而在个别极短的时间片断内会发生跳跃式的扩散运动^[4]。

②大部分小分子的扩散系数随温度的变化符合阿累尼乌斯关系^[5]。在玻璃态聚合物中的扩散系数几乎不随温度而变化,在橡胶态聚合物中的扩散系数则随温度发生显著的变化^[6]。

③聚合物的自由体积越大、链的柔性越强,小分子的表观扩散活化能就越低,扩散系数就越大^[6]。聚合物空穴尺寸分布的平均值越大,小分子的扩散系数就越大^[7]。

④小分子在橡胶态聚合物中的扩散系数要高于其在玻璃态聚合物中的值^[6], Hofmann D 等^[8]指出这是由不同的扩散机理造成的。

⑤聚合物的密度(大分子链的堆叠程度)越高,小分子的扩散系数越低^[9]。

⑥采用 united atom 模型描述大分子链比采用 all atom 模型会带来更大的扩散系数^[10]。

⑦小分子的尺寸越大,扩散系数越低。扩散系数的对数和小分子的半径成线性关系^[11]。

⑧受模拟体系和机时的限制,模拟得到的 MSD 随时间的变化往往并不符合 Einstein 关系^[10],而是在不同的阶段符合不同的关系。这也使得求取惟一的准确的扩散系数比较困难,一般只能得到扩散系数的范围^[12]。解决的方法主要有 3 种:①扩大模拟体系的规模并延长模拟时间^[13],虽然此法是最可靠的方案,但在目前的计算能力下却不实际;②将扩散系数对时间的导数与时间作图,利用最终的导数值可

以求取表观扩散系数^[14],但此扩散系数的物理意义不足,仅能作为参考;③提高模拟温度,温度的提高使得扩散系数显著增大,从而在有限的模拟时间内就能让 MSD 随时间的变化符合 Einstein 关系,这样就可以计算出比较合理的扩散系数,然后再利用扩散系数随温度变化的阿累尼乌斯关系将高温下的扩散系数外推至低温下的扩散系数^[15]。

溶解度是影响渗透率的另一个重要因素。计算方法一般有 2 种:①粒子插入法,即先计算渗透小分子随机插入到聚合物中的过量化学势,再由 Henry 定理求取^[16];②吸附等温线法,即在一定温度下和一定压力范围内,进行一系列的巨正则系综蒙特卡罗(GCMC)模拟,得到渗透分子的浓度随压力变化的曲线,再求取压力为零时的极限斜率即为溶解度^[17]。

Laguna M F 等^[6]发现,小分子在橡胶态聚合物中的溶解度要高于其在玻璃态聚合物中的值。小分子在玻璃态聚合物中的渗透主要受扩散步骤控制,在橡胶态聚合物中则主要受溶解度控制。

选择性则是气体分离膜分离气体的根本原因。

Choi K 等^[18]利用 MD 模拟讨论了大分子链的柔性对气体分离膜的选择性的影响。结果发现小分子尺寸越大、链的刚性越强,扩散系数就越小;链的柔性越小,大尺寸分子和小尺寸分子的扩散系数的差异也就越大,这也就提高了选择性。C. Nagel 等^[7]通过模拟和实验的比较对玻璃态聚合物膜内的自由体积的分布进行了研究,结果发现,自由体积的分布决定了小分子扩散的选择性。因此在气体分离膜的设计中必须考虑自由体积的大小和链的柔性。

综合以上关于扩散系数、溶解度和选择性的研究不难看出:小分子在橡胶态聚合物中的扩散系数要高于其在玻璃态聚合物中的值,而相应的选择性则要低于其在玻璃态聚合物中的值,如何才能同时实现高渗透率和高选择性呢? Laguna M F 等^[6]指出,引入对称性较高的单体可以降低聚合物的堆叠效率和链的运动能力,从而大幅提高小分子在玻璃态聚合物中的扩散系数而仅仅损失较小的选择性。

1.2 食品包装膜的模拟

研究水分子和氧气在聚合物中的扩散对食品包装过程中的保鲜、保味、保色具有重要的意义。目前,聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)等聚合物膜已广泛应用于饮料的包装中。然而水分子和气体分子在聚合物中的扩散具有明显不同的特点:吸附在憎水性的聚合物膜中的过量水分子容易形成分子簇^[19],然而气体分子则一般以自由分子的形式存在。

Fukuda M 等^[12]首先对水分子在聚乙烯中的扩散进行了 MD 研究。10 ns 的模拟结果表明,水分子的确形成了各种尺寸的水分子簇,而且水分子簇的扩散系数要比独立水分子的扩散系数低了 1 个数量级。Müller-Plathe F^[20]研究了水分子在不同浓度的聚乙烯醇(PVA)中的扩散,结果表明,扩散系数和聚合物浓度的关系很好地符合 Mackie-Mearns 方程:

$$\frac{D}{D_0} = \left(\frac{1-\phi}{1+\phi} \right)^2 \quad (1)$$

其中 D_0 是纯水的扩散系数, ϕ 是聚合物的体积分数。这样在宏观上描述膜分离过程中所需的扩散系数随浓度变化的关系可以很方便地用此方程估计。Kotelyanskii M J 等^[21]采用 MD 模拟了水分子在水化的无定型聚酰胺中的扩散机理。模拟结果表明聚合物链动力学、交联和氢键作用对水分子的平均跳跃长度无太大影响,而对跳跃的频率则有较大的影响。小分子在聚合物中的扩散系数还可以根据 Bueche 提出的随机运动模型来求解:

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau} \quad (2)$$

其中 δ 是平均跳跃长度, τ 是 2 次跳跃的平均时间。

1.3 渗透蒸发膜的模拟

渗透蒸发是利用聚合物膜来分离液体混合物的一种节约能耗的分离工艺。整个过程可以用吸附-扩散模型来描述。目前渗透蒸发主要用于分离具有相似沸点的混合物,主要包括两大体系:水/有机物体系和有机物/有机物体系^[22]。

聚二甲基硅氧烷(PDMS)是最常见的渗透蒸发膜材料,因而对它的研究也最多。Tamai Y 等^[23]在对水和乙醇在 PDMS 和 PE 中扩散的 MD 模拟研究中发现:PDMS 较大的自由体积和较宽的粒子插入几率分布导致了小分子在其中的扩散系数比在 PE 中的高 3 倍。水和乙醇在 PDMS 中均形成了簇,并且簇的形成使扩散系数下降了 1 个数量级。他^[24]还计算了水和乙醇在 PDMS 中的过量化学势,从而计算出溶解度。由溶解度和扩散系数导出的渗透系数和实验值比较吻合。结果表明,尽管乙醇在 PDMS 中的扩散系数要小于水的,但由于水分子在 PDMS 中的溶解度要远远低于乙醇的,因此宏观上乙醇的渗透率要高于水的,从而揭示了 PDMS 膜选择性分离乙醇的原因。Fritz F 等^[25]对水和乙醇混合物在 PDMS 膜的界面处进行了 MD 模拟,结果发现乙醇优先吸附到膜表面上,而且其憎水性的一端紧靠憎水性的 PDMS,亲水性的一端紧靠水分子。PDMS 可以优先吸附宽广范围的许多有机大分子,

因此渗透蒸发的机理并不是由渗透分子本身的尺寸和形状所控制的,而主要受渗透分子和膜在界面处的相互作用所决定。

Hofmann D 等^[8]提到如何利用分子模拟来帮助实验合成新的用于分离苯和正庚烷的聚合物膜。模拟结果发现,尽管通过化学改性的方法降低聚苯基丙烯酸甲酯的密度可以带来更大的正庚烷/苯体系的渗透蒸发速率,但改性后的材料聚 2,4,6-三丁基苯丙烯酸甲酯(PtBMA)却不能解决如何从进料液中优先除去苯的问题,因此没有必要通过复杂的实验来合成 PtBMA 膜。

1.4 反渗透膜的模拟

尽管反渗透是一种广泛使用的膜分离技术,但水和盐通过聚合物膜的分子传递机理却不十分清楚。计算机实验却能够单独考察许多影响膜性能的关键因素,而且可以快速、系统地考察聚合物的性质对水的渗透率和盐的截留率的影响。这些结果将有助于膜研究者建立膜的结构和它的分离性能之间的定性和定量的关系。

Kotelyanskii M J 等^[14]采用 MD 模拟研究了水分子和盐在 FT-30 反渗透膜中的传递。结果发现水分子的扩散也是跳跃式的运动。在水化了的聚合物膜中,氯离子的移动能力要低于钠离子的,这主要是由于更多的聚合物极性基团参与到阴离子的溶剂化中,因此归根到底是阴离子限制了盐在 FT-30 膜中的传递。盐的出现导致了水分子在膜内传递能力的降低。FT-30 膜的高盐截留率主要是由于水和盐在其中的移动能力的巨大差异造成的,而不是由不同的分配系数造成的。

1.5 聚合物电解质膜的模拟

聚电解质广泛应用于新型电池中电子的传导,其主要是通过离子和质子在膜内的传递实现的。这样的聚合物膜主要有聚氧化乙烯膜、聚氧化丙烯膜、Nafion 膜等。

Müller-Plathe F 等^[26]对碘化锂聚氧化乙烯电解质膜进行了 MD 模拟,结果表明聚合物是以配位的形式溶解离子的。锂离子倾向于只和 1 条聚合物链配位,这与实验理论认为的离子和好几条聚合物链的有效瞬间交联是不一样的。盐的出现降低了链的移动能力,增加了体系的宏观刚性。阳离子和固定链之间很强的结合降低了离子的传递性,在不同的条件下(温度、浓度)会发生不同的传递机理。阴离子的传递机理与气体分子在聚合物中的跳跃式的机理类似。

有关质子在水中传递的研究很早就引起了重视,已有的研究^[27]表明,质子在水中主要以 3 种形式存在:一种是水合质子 H_3O^+ ;一种是 Zundel 阳离子配合物,质子夹杂在 2 个水分子之间;另一种就是 Eigen 形式的簇,由中心的水合氢离子和 3 个紧密相连的水分子形成。Zundel 和 Eigen 簇出现的几率较大,这些簇的生命周期都很短,正是由于它们的不断形成和断裂而导致了质子的快速传递。A. A. Kornyshev 等^[28]基于计算机模拟分析了质子在 Nafion 膜内可能的 3 种传递机理:①经典的水合离子的整体流体力学运动;②质子从一个水合质子传递给邻近的水分子;③结构扩散,自发的 Zundel 簇和 Eigen 簇之间的转变。E. Spohr 等^[29]首次采用 MD 模拟研究了提高质子在 Nafion 膜内移动能力的影响因素。MD 模拟利用了经验共价键模型,该模型能够描述多质子环境中质子传递过程中的结构扩散(自发的 Zundel 簇和 Eigen 簇之间的转变)。结果表明存在 3 个影响质子传递的因素:磺酸基团内电荷的离域化、链端基团和侧链的涨落运动、含水量。

2 结语

综上所述,分子模拟作为一种全新的研究手段已经广泛地应用于聚合物膜的研究中。利用分子模拟获得的分子运动的微观图像可以对宏观的实验现象做出合理的解释,如前文提到的 FT-30 反渗透膜的高盐截留率、分离乙醇和水的渗透蒸发膜的选择性机理解释等。此外,计算出的扩散系数和溶解度可以启发膜设计者获得新的实验设想,减少不必要的实验工作,如前文提到的分离苯和正庚烷的聚合物膜材料的设计。当然分子模拟不可能完全代替实验工作,没有实验研究的基础就不可能建立聚合物膜的合理模型。可靠的实验数据是检验模拟模型正确性的唯一依据。此外,尽管目前已经有不少通用的商用版或学术版分子模拟软件,但要真正获得有意义的模拟结果,其关键问题是从复杂的宏观现象中抽象出合理的模型,这方面的知识绝非一朝一夕可以获得的,而是要充分了解所研究对象的背景知识。模拟和实验是相辅相成、缺一不可的一对研究手段。

参考文献

[1] 吕家桢,陆小华,周健,等.[J].化工学报,1998,44(增刊):64 -

- 70.
- [2] 韩宾兵,李继定,陈翠仙.[J].水处理技术,2000,26(5):259 - 263.
- [3] 陆小华,王俊,朱宇,等.[J].南京工业大学学报,2002,24(1):7 - 11.
- [4] Takeuchi H.[J].J Chem Phys,1990,93(3):2062 - 2067.
- [5] Takeuchi H.[J].J Chem Phys,1990,92(9):5643 - 5652.
- [6] Laguna M F, Guzman J, Riande E, et al.[J].Macromolecules,1998,31(21):7488 - 7494.
- [7] Nagel C, Schmidtke E, Gulnther-Schade K, et al.[J].Macromolecules,2000,33(6):2242 - 2248.
- [8] Hofmann D, Fritz L, Ulbrich J.[J].Macromol Theory Simul,2000,9(6):293 - 327.
- [9] Boyd R H, Pant P V K.[J].Macromolecules,1991,24(23):6325 - 6331.
- [10] Müller-Plathe F, Rogers S C, van Gunsteren W F.[J].Chem Phys Lett,1992,199(3):237 - 243.
- [11] Müller-Plathe F.[J].J Chem Phys,1992,96(4):3200 - 3205.
- [12] Fukuda M, Kuwajima S.[J].J Chem Phys,1997,107(6):2149 - 2159.
- [13] Frieda J R, Sadat-Akhavib M, Mark J E.[J].J Membr Sci,1998,149(1):115 - 126.
- [14] Kotelyanskii M, Wagner N J, Paulaitis M E.[J].J Membr Sci,1998,139(1):1 - 16.
- [15] Bharadwaj R K, Boyd R H.[J].Polymer,1999,40(15):4229 - 4236.
- [16] Bezus A G, Kiselev A V, Lopatkin A A, et al.[J].J Chem Soc Faraday Trans II,1978,74(1):367.
- [17] Metropolis N, Rosenbluth A W, Rosenbluth M N, et al.[J].J Chem Phys,1953,21(6):1087.
- [18] Choi K, Jo W H.[J].1995,28(25):8598 - 8603.
- [19] 刘丽,陈勇,李恕广,等.[J].高分子材料科学与工程,2001,17(6):6 - 9.
- [20] Müller-Plathe F.[J].J Membr Sci,1998,141(2):147 - 154.
- [21] Kotelyanskii M, Wagner N J, Paulaitis M E.[J].Computational and Theoretical Polymer Science,1999,9(3-4):301 - 306.
- [22] 肖剑,韩文爱,李磊,等.[J].现代化工,2001,21(8):16 - 21.
- [23] Tamai Y, Tanaka H, Nakanishi K.[J].Macromolecules,1994,27(16):4498 - 4508.
- [24] Tamai Y, Tanaka H.[J].Macromolecules,1995,28(7):2544 - 2554.
- [25] Fritz L, Hofmann D.[J].Polymer,1997,38(5):1035 - 1045.
- [26] Müller-Plathe F, van Gunsteren W F.[J].J Chem Phys,1995,103(11):4745 - 4756.
- [27] Eikerling M, Kornyshev A A, Kuznetsov A M.[J].J Phys Chem B,2001,105(17):3646 - 3662.
- [28] Kornyshev A A, Kuznetsov A M, Spohr E.[J].J Phys Chem B,2003,107(15):3351 - 3366.
- [29] Spohr E, Commer P, Kornyshev A A.[J].J Phys Chem B,2002,106(41):10560 - 10569. ■