

溶剂性质对星形聚电解质构象的影响*

左春桄** 贺红伟 曹倩倩

(吉林大学机械科学与工程学院 长春 130025)

摘要 采用分子动力学方法模拟仿真溶剂对星形聚电解质构象的影响. 选择的溶剂是从良溶剂到不良溶剂. 研究了溶剂性质对单体的密度曲线、均方末端距、均方旋转半径、均方位移和系统渗透压的影响, 结果表明星形聚电解质的构象随着溶剂参数 β 的增加而逐渐收缩, 另外随着溶剂参数 β 的不断变大, 系统中反离子的扩散能力不断下降, 反离子凝聚能力增强, 系统的渗透压不断变小. 讨论了静电强度对星形聚电解质构象的影响, 发现随着 Bjerrum 长度的增加星形聚电解质收缩到更加致密的状态. 最后研究了系统中盐离子浓度对星形聚电解质构象的影响, 结果表明盐离子浓度的增加导致星形聚电解质的不断收缩.

关键词 分子动力学, 星形聚电解质, 溶剂性质, 反离子

星型聚电解质是指3条或3条以上的线型聚合物链, 以化学键连接于同一点所形成的支化聚电解质, 且各条链之间无主链、支链区分. 由于星形聚电解质的独特结构, 使其在药物输送、催化以及制造纳米导线等领域有广泛的应用. 随着各种活性可控聚合反应技术的发展, 例如原子转移自由基聚合 ATRP 技术, 国内外研究人员已合成了多种多样的星形聚电解质^[1-4]. 聚合物和溶剂之间的相互作用, 对聚合物在溶液中的构象起着至关重要的作用. 国外研究人员采用分子动力学方法^[5-10]通过改变聚合物单体和溶剂之间的相互作用势能对各种形状的中性和带电聚合物进行模拟仿真, 研究表明溶剂性质影响聚合物的构象, 从良溶剂到不良溶剂, 聚合物构象从伸展状态相变坍塌成收缩状态. 研究人员采用布朗动力学^[11]和蒙特卡洛^[12]等方法也证明溶剂性质对聚合物构

象的影响. 国内研究人员也采用实验方法研究1~3级三臂星形聚电解质^[13]. 但是到目前为止, 溶剂性质对星形聚电解质构象的研究还很少. 本文运用分子动力学方法模拟了溶剂性质对星形聚电解质构象的影响.

1 模型建立

选取星形聚电解质作为研究对象. 星形聚电解质记为 $f \times N$, 其中 f 表示支链数量; N 表示每条支链的单体个数; 本文选取 $f \times N$ 为 10×54 . 星形聚电解质支链上的单体都带负电荷, 大小为 $-e$, 为了保持系统呈电中性, 向系统添加反离子, 反离子电荷量为 e , 数量为 540.

系统中粒子之间的相互作用势能包括非键势能 U_{LJ} 、键连接势能 U_{Fene} 和库仑静电势能 U .

$$U_{\text{LJ}}(r) = \begin{cases} 4\varepsilon_{\text{LJ}} \left[\left(\frac{\sigma_{\text{LJ}}}{r} \right)^{12} - \beta \left(\frac{\sigma_{\text{LJ}}}{r} \right)^6 \right] - \left(\frac{\sigma_{\text{LJ}}}{r_{\text{cut}}} \right)^{12} + \beta \left(\frac{\sigma_{\text{LJ}}}{r_{\text{cut}}} \right)^6 & r \leq r_{\text{cut}} \\ 0 & r > r_{\text{cut}} \end{cases} \quad (1)$$

公式(1)表示粒子对之间的非键(LJ)势能^[11]. 其中 ε_{LJ} 、 σ_{LJ} 分别选取 0.3ε 和 0.81σ , ε 、 σ 分别是能量和距离的约化单位; β 是调节溶剂性质的参数; r 是粒子之间的相互距离; r_{cut} 表示截断半径, 取 $2.5\sigma_{\text{LJ}}$. 溶剂性质主要影响系统中粒子之间的非键势能^[5, 6, 7, 8, 9, 11], 当前溶剂参数 β 的取值范围是 $0.5 \sim 3.5$, 对应于溶剂从良溶剂到不良溶剂.

$$U_{\text{Fene}}(r) = \begin{cases} -\frac{1}{2}k \left(\frac{R}{\sigma} \right)^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] & r \leq R \\ \infty & r > R \end{cases} \quad (2)$$

公式(2)为相邻单体之间的键连接(Fene)势能^[14]. 其中 k 是弹簧系数, 取 30.0ε ; R 是键长的最大值, 取 1.5σ ; r 是相邻单体之间的键长.

系统中带电粒子之间还存在库仑静电相互作用

* 2010-02-03 收稿, 2010-04-28 修稿; 国家自然科学基金(基金号 30770501)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zuoc@jlu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10028

用^[4],公式如下:

$$U(r) = k_b T q_i q_j \frac{Lb}{r} \quad (3)$$

其中 k_b 表示玻尔兹曼常数; T 是系统的温度; q_i 、 q_j 分别为第 i 和 j 个带电粒子的电荷量; Lb 表示 Bjerrum 长度; r 是带电粒子之间的位移. 长程静电作用求和采用 PPPM 算法, 即把模型分割成三维网格, 然后采用快速傅立叶变换 (FFT) 计算网格上的波松方程.

选取立方体元胞作为研究区域, 元胞的边长为 $L = 90\sigma$. X 、 Y 、 Z 3 个方向均采用周期性边界条件; 系统的温度设置为 $T = 1.2\varepsilon/k_b$; 时间步长为 $\Delta t = 0.006\tau$, 其中 $\tau = \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon}$, m 为粒子的质量, 反离子和单体的质量相同. 采用 Langevin 热浴来控制系统的温度. 平衡时间选取 200000 步, 采集数据时间选取 600000 步.

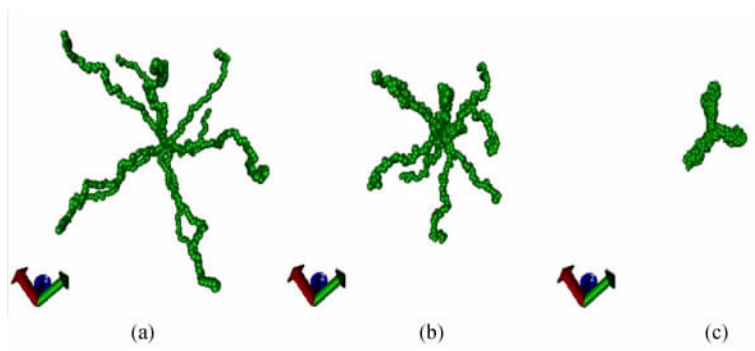


Fig. 1 The conformation of star polyelectrolytes in different β values of solvent

a) $\beta = 1.0$; b) $\beta = 2.5$; c) $\beta = 3.5$

收缩状态. 这是因为随着溶剂参数 β 的变大, 非键势能公式中的吸引项变大, 粒子之间的吸引能力增强, 导致聚电解质支链不断坍塌.

图 2 为单体密度曲线, 表示距离中心单体 r 位移处单位体积内的单体个数. 从图 2 可以观察到在开始区域内密度有很大的波动, 随着离中心单体的距离越来越远, 密度不断减小, 最后慢慢趋近于零. 在距离中心单体相同的区域内, 随着溶剂参数 β 值的变大, 密度值也变大, 表示星形聚电解质随着 β 值的变大而不断收缩. 系统中总单体的数量相同, 所以在距离中心单体较远的区域内, 溶剂参数 β 值的越大, 单体密度值越小.

均方末端距是线型链首末单体之间的平均距离, 星形聚电解质不是线型链, 所以无法按照传统的方法计算. 我们把星形聚电解质每条支链看作一条线型链, 计算每条支链的均方末端距, 然后把

2 结果与讨论

2.1 星形聚电解质的构象

星形聚电解质构象的主要表现形式就是支链的伸展和收缩, 因此我们首先给出不同溶剂性质对应着的星形聚电解质的构象, 其次用单体的密度曲线、均方末端距和均方旋转半径来描述支链的伸展和收缩.

图 1 为溶剂参数 β 对应的星形聚电解质的构象. 图 1 (a) 为 $\beta = 1.0$ 时星形聚电解质的构象, 从图中观察到支链处于伸展状态; 图 1 (b) 为 $\beta = 2.5$ 时星形聚电解质的构象, 支链还是处于伸展状态, 不过支链的伸展能力下降, 开始坍塌; 图 1 (c) 为 $\beta = 3.5$ 时星形聚电解质的构象, 星形聚电解质支链收缩到一起. 所以随着溶剂性质的不断变劣, 星形聚电解质构象从伸展状态相变坍塌成

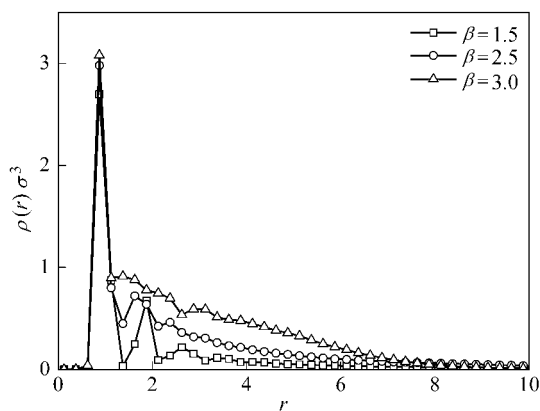


Fig. 2 The density profile of monomer

f 条支链的均方末端距进行平均. 星形聚电解质均方末端距的计算公式为:

$$R(r) = \left[\left\langle \frac{1}{f} \sum_{i=1}^f (r_i - r_c)^2 \right\rangle \right]^{1/2} \quad (4)$$

其中 r_i 是星形聚电解质第 i 条支链末端单体的位移; r_c 是星形聚电解质中心单体的位移.

除了均方末端距,还可以用均方旋转半径描述星形聚电解质的构象,公式如下:

$$R_g^2 = \frac{1}{2(Nf)^2} \left\langle \sum_{i=1}^{Nf} \sum_{j=1}^{Nf} (r_i - r_j)^2 \right\rangle \quad (5)$$

图 3 表示星形聚电解质相邻单体间的平均距离,即支链的均方末端距与支链的理论距离之间的比值 $\langle R \rangle / (N \times \sigma)$. 从图 3 可以观察到随着溶剂参数 β 的不断变大,均方末端距不断变小. 溶剂参数 β 在 0.5 ~ 2.0 之间,均方末端距变小的趋势很慢,这是因为此时溶剂为良性溶剂; β 在 2.0 ~ 2.7 之间时,均方末端距开始迅速变小,因为此时溶剂是不良溶剂,溶剂和聚电解质之间的作用力增强; β 在 2.7 ~ 3.5 之间时,均方末端距又开始慢慢变小,这是因为此时星形聚电解质达到收缩极限. 这跟图 1 的构象图相一致.

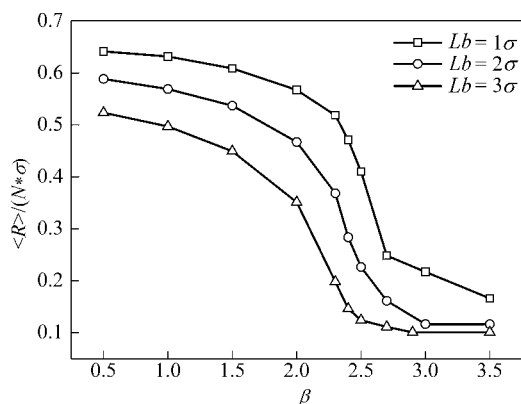


Fig. 3 Mean square end-to-end distance versus β value

为了描述两个元电荷之间的相互作用静电势能相对于热力学势能 $k_B T$ 的强度,引入描述静电强度的参数 Bjerrum 长度 (L_b)^[4]:

$$L_b = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad (6)$$

从图 3 可以观察到不同 L_b 对应的曲线的基本趋势是相同的,但是 3 条曲线的大小数值不同,即相同的溶剂参数 β 对应着不同 L_b 的均方末端距大小. 这表明 L_b 大小影响星形聚电解质的构象,这是因为系统的库仑静电势能改变,导致系统中带电粒子之间的相互作用力变化,单体和反离子之间的相互作用力变化,聚电解质支链的坍塌能力也随着改变.

图 4 为不同溶剂参数 β 和 L_b 对应的星形聚电解质的均方旋转半径,从图中可以观察到均方

旋转半径跟均方末端距的曲线变化趋势很相近,随着溶剂参数 β 的变大,均方旋转半径不断变小,支链不断收缩. 这表明均方旋转半径和均方末端距都是描述星形聚电解质构象的参数,从图 3 和图 4 可以观察到两种构象参数的结果相一致,并且跟图 1 的星形聚电解质构象图完全一致. 这与参考文献 [8, 9] 的研究结果一致,溶剂性质不仅影响高分子聚合物,还影响聚电解质的构象.

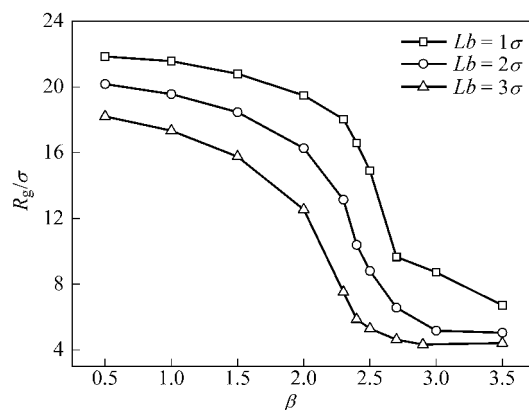


Fig. 4 Mean square radius of gyration versus β value

2.2 均方位移 (MSD)

反离子的扩散强度可以验证离子结合的强度. 引入均方位移 $\langle \Delta r^2 \rangle$ 来讨论系统中反离子的扩散, $\langle \Delta r^2 \rangle = 6D_0 t$, 其中 D_0 是自相关扩散系数.

图 5 描述的是 L_b 为 2σ 时系统中反离子的均方位移. 从图 5 可以观察到随着溶剂参数 β 的增加,系统中反离子的均方位移曲线的斜率不断降低,即系统中反离子扩散能力下降,凝聚能力增强,也表明星形聚电解质经历了从伸展到收缩的构象转变. 因为随着溶剂参数 β 的变大,非键势能公式

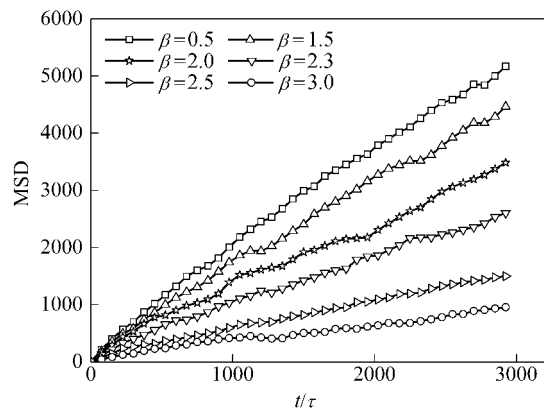


Fig. 5 Mean square displacement (MSD) versus t in different β values of solvent

中的吸引项变大,所以反离子的扩散能力下降.

图 6 为不同 Lb 对应的反离子均方位移,溶剂参数 β 都为 2.0. 从图 6 可以观察到随着 Lb 的变大,系统中反离子的均方位移不断变小. 这是因为随着 Lb 的增加,带电粒子之间的库仑静电势能增加,反离子跟单体之间的相互吸引能力增强,反离子扩散能力降低,凝聚效应增强,导致星形聚电解质收缩能力增强,跟星形聚电解质的均方旋转半径和均方末端距相一致.

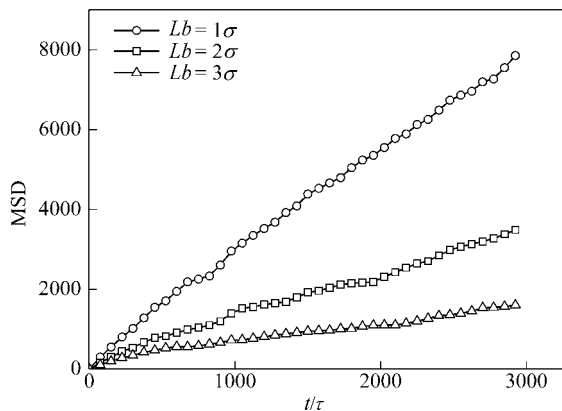


Fig. 6 Mean square displacement (MSD) versus t at different Bjerrum length (Lb)

2.3 渗透压

为了更详细的描述星形聚电解质的构象,我们引入系统渗透压 Π [5]:

$$\Pi = kTc + W \quad (7)$$

$$W = \frac{1}{3V} \left(\sum_{i=1}^{N_{\text{tot}}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{\text{tot}}} \langle r_{ij} \times F_{ij}^s \rangle + \langle U_{\text{Coul}} \rangle \right) \quad (8)$$

其中, $c = N_{\text{tot}}/V$ 表示系统中粒子的密度; N_{tot} 表示系统中粒子数量; V 表示系统的体积; F_{ij}^s 表示粒子 i, j 之间的 LJ 非键势能和 Fene 键连接势能产生的力; r_{ij} 表示粒子 i, j 之间的距离; U_{Coul} 表示带电粒子之间的库仑静电势能.

图 7 为不同溶剂参数 β 对应的系统渗透压. 从图 7 可以观察到在溶剂参数 β 为 0.5 ~ 2.0 之间, 系统的渗透压基本保持不变, 接近于零值. 在溶剂参数 $\beta > 2.0$ 之后, 系统的渗透压开始快速下降, 还观察到在溶剂参数 $\beta = 2.9$ 左右, 不同 Lb 对应的渗透压曲线相交于一点. 在 3 条曲线相交之前, $Lb = 1\sigma$ 对应的系统渗透压最大, $Lb = 2\sigma$ 其次, $Lb = 3\sigma$ 最小. 在渗透压曲线相交之后, $Lb = 3\sigma$ 对应的系统渗透压最大, 而 $Lb = 1\sigma$ 对应的系统渗透压最小, 跟相交之前的渗透压正好相反. 这是因为非键势能中的吸引项变大, 导致反离子的凝

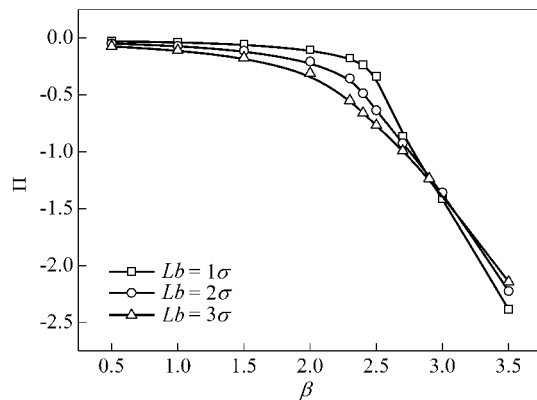


Fig. 7 Osmotic press versus β value

聚效应所致.

2.4 盐离子浓度

最后讨论系统加盐对星形聚电解质构象的影响. 我们引入盐离子相对浓度参数 $c = N_{\text{ion}}/N_{\text{tot}}$, 其中 N_{ion} 为系统中离子总个数, N_{tot} 为系统中粒子总个数.

图 8 是 $Lb = 1\sigma, \beta = 2.3$ 情况下加盐离子浓度对星形聚电解质构象的影响. 从图 8 可观察到随着盐离子浓度的增加, 星形聚电解质的均方末端距不断减小, 星形聚电解质不断相变坍塌, 这与参考文献 [7, 15] 研究结果一致. 这是因为盐离子的浓度增加, 反离子和聚电解质支链单体相互吸引能力增强, 系统渗透压不断减小, 反离子凝聚程度增强所致.

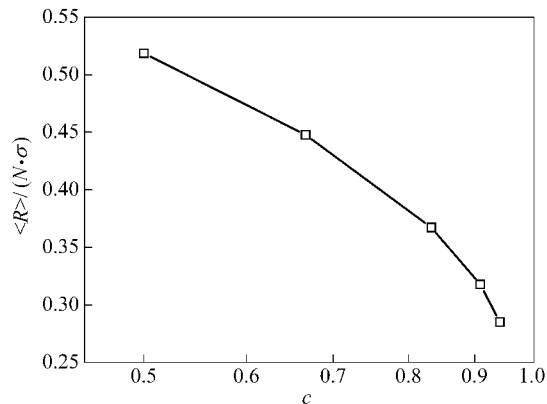


Fig. 8 Mean square end-to-end distance versus c

3 结论

采用分子动力学方法从溶剂性质来研究星形聚电解质的构象. 调节溶剂参数 β 值, 使溶剂从良溶剂到不良溶剂, 通过模拟仿真得到以下结论, 即随着溶剂参数 β 的不断变大, 星形聚电解质的均

方末端距和均方旋转半径都不断变小,表明星形聚电解质支链从伸展状态相变坍塌成收缩状态. 系统中反离子的均方位移也不断变小,即反离子的扩散能力下降,跟星形聚电解质的构象相一致. 文中还讨论了 Bjerrum 长度对星形聚电解质构象

的影响,提高 L_b ,星形聚电解质构象的伸展能力下降,反离子的扩散能力下降,凝聚能力增强. 最后还讨论了盐离子浓度对星形聚电解质构象的影响,发现提高盐离子溶度能够导致星形聚电解质支链的收缩.

REFERENCES

- 1 Wang Kangcheng(王康成),Huang Wei(黄卫),Zhou Yongfeng(周永丰),Yan Deyue(颜德岳). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2007,(9):862 ~ 867
- 2 Hu Hui(胡晖),Fan Xiaodong(范晓东),Hu Yi(黄怡). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),2004,(6):805 ~ 811
- 3 Liang Lihu(梁立虎),Wu Yixuan(吴一弦),Li Yan(李艳),Xu Riwei(徐日炜),Yang Wantai(杨万泰),Wu Guanying(武冠英). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),2008,(12):1166 ~ 1174
- 4 Strandman S,Zaremba A,Darinskii A A,Loflund B,Butcher S J,Tenhu H. Polymer,2007,48(24):7008 ~ 7016
- 5 Yin F,Bedrov D,Smith G D. Eur Polym J,2008,44:3670 ~ 3675
- 6 Dimitrov D I,Milchev A,Binder K. J Chem Phys,2007,127:084905-1 ~ 9
- 7 Jeon J,Dobrynin A V. J Chem Phys B,2006,110(48):24652 ~ 24665
- 8 Huissmann S,Blaak R,Likos C N. Macromolecules,2009,42(7):2806 ~ 2816
- 9 Zhou Z W,Daivisa P J. J Chem Phys,2009,130:224904-1 ~ 10
- 10 Su J Y,Zhang L X,Liang H J. J Chem Phys,2008,129(4):044905-1 ~ 10
- 11 Lyulin S V,Evers L J,Schoot P,Darinskii A A,Lyulin A V,Michels M A J. Macromolecules,2004,37(8):3049 ~ 3063
- 12 Giupponi G,Buzza D M A. J. Chem Phys,2004,120(21):10290 ~ 10298
- 13 Zhang X J,Yuan F,Wang Y L,Zhang Z J,Wang W. Chinese J Polym Sci,2010,28(3):395 ~ 404
- 14 Cao Q Q,Zuo C C,He H W,Li L J. Macromol Theory Simul,2009,18(7-8):441 ~ 452
- 15 Mei Y,Hoffmann M,Ballauff M,Jusuifi A. Phys Rev E,2008,77(3):031805/1 ~ 10

STAR POLYELECTROLYTES CONFORMATION AS A FUNCTION OF SOLUTION QUALITY

ZUO Chuncheng, HE Hongwei, CAO Qianqian

(College of Mechanical Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130025)

Abstract The conformation of star polyelectrolytes is simulated as a function of solution quality β by adopting the molecular dynamics method. With the development of synthetic technique, various kinds of star polyelectrolytes are synthesized, and a great deal of experiments and simulations are performed. The choice of solvent ranges from good to poor, *i. e.* the β value from form 0.5 to 3.5. The effects that the solvent quality has on the density curve of monomer, mean square end-to-end distance, mean square radius of gyration, mean square displacements and the systematic osmolality are investigated. The results show that the conformation of star polyelectrolytes will shrink gradually along with the increase of the solvent quality β , and at the same time, the counterion diffusion ability in the system will decrease continuously; however its coagulative power will be strengthened; what's more, the systematic osmolality will also continually decrease. The electrostatic intensity's effect on the conformation of star polyelectrolytes is also discussed, and the result shows that the conformation of star polyelectrolytes will shrink to a denser state with the increase of Bjerrum length (L_b). At the end, the effects that the salt ion's concentration has on the conformation of star polyelectrolytes is studied. It is concluded that the increase of the salt ion's concentration will lead to the shrinkage of the conformation of star polyelectrolytes.

Keywords Molecular dynamics, Star polyelectrolyte, Solvent quality, Counterions