

聚丙烯表面的计算机模拟*

周 涛 李 锋 张爱民**

(高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所 成都 610065)

摘 要 用计算机模拟的方法详细研究了聚丙烯薄膜表面分子级别的结构.采用无定形本体聚丙烯产生初始的随机父链,将一条随机父链在二维边界条件下进行塌陷,研究薄膜在真空中的构型.用 100 个重复单元的父链生成厚度为 3.5 nm 的薄膜.发现薄膜内部密度等于聚丙烯的本体密度,而离自由表面 0.8 nm 处薄膜的密度开始跌落.主链键在内部随机取向,在自由表面附近则明显沿薄膜表面平面取向,键开始有序取向的程度大致与质量密度相对于本体密度的减小一致.与聚丙烯本体相比,薄膜表面中 CH_2-CH 的反式结构和旁式结构是增加的,这是因为分子链能更好的沿薄膜平面舒展.同时通过聚丙烯无定形本体(3D 周期性)和薄膜(2D 周期性)中的链的能量的差异计算了薄膜内部能量对表面能量的贡献.

关键词 聚丙烯, 计算机模拟, 表面, 表面能

计算机模拟是预测聚合物性质的十分有效的工具.利用分子模拟能够非常详细地研究聚合物的表面结构、能量及其粘合性能.聚合物表面涉及到很多性质,如接触角和润湿性,表面反应和表面相互作用,表面力学和摩擦学,吸附作用和黏结作用,表面改性,生物粘附和聚合物-金属界面.因此从分子级别深入研究聚合物表面具有十分广阔的应用前景.

Mandfield 和 Theodoro^[1]通过在一个正交盒子(1.704 × 1.722 × 6.117 nm)里的生成链来形成暴露在空气中的无规聚丙烯薄膜,并用一个垂直于最长边的急剧升降的势能来限制盒子里的分子链.他们观察到,除了在距自由表面附近 1 nm 厚的区域,其他部分薄膜和本体的性质一样.薄膜自由表面附近,主链键趋向于平行于表面平面,表面附近旋转异构形态的分布也偏离本体值.薄膜内部密度和本体值一样,并在距自由表面 0.5 nm 以内明显降低.内能对表面自由能的贡献用表面积膨胀的方式(固定的体积内)可以检测到,它与实验值的误差在 7% 以内.在这之后, Zhan 和 Mattice^[2]使用分子动力学方法对聚(1,4-反-丁二烯)薄膜(约 5 nm 厚)的构型进行了研究.他们采用了 2D 周期性边界条件(相对于本体材料的 3D 来说)将一条链塌陷形成薄膜.研究了薄膜的详细结构,如薄膜的质量密度、旋转异构形态的分布和

键的取向.其主要的结论是^[2,3]薄膜内部的密度和聚(1,4-反-丁二烯)本体一样,而在薄膜边缘附近有明显的下降;分子链可以在薄膜的自由表面旋转松弛,导致了薄膜表面的键旋转异构形态的分布和本体不同;贯穿于整个薄膜的充分塌陷,使得在薄膜内部键沿薄膜平面取向的几率很小. Misra^[4]使用了另一种生成薄膜的方式研究了聚(1,4-顺-丁二烯),模拟过程中采用了分子力学和分子动力学方法.对于聚(1,4-顺-丁二烯)来说,他们发现离薄膜自由表面约 0.5 nm 以内的地方,自由能存在,键明显沿表面取向;在薄膜内部,与本体没有任何区别,密度等于本体密度,键随机取向.同时他们预测了聚(1,4-顺-丁二烯)内能对其薄膜表面能量的贡献.

本文将对聚丙烯(PP)薄膜的分子模型进行详细的讨论.研究的重点将集中在聚丙烯薄膜在真空中的结构和能量状态.这里使用的生成薄膜的方法与 Mandfield 和 Theodorou^[1]使用的 Monte Carlo 方法和 Zhan 和 Mattice^[2]的完全伸展链塌陷方法均不同.这种方法首先由 Misra^[4]在模拟聚(1,4-顺-丁二烯)时使用.首先由一条周期边界条件下的单链产生无定形单元,这些无定形单元接着再生成薄膜.薄膜的产生是周期性边界条件的 z 坐标被延长到一个相对很大的长度(10 nm),使得在这个方向上父链和它的影象(Image)没有任

* 2003-09-03 收稿, 2003-12-15 修稿; 973 国家重点基础研究发展规划项目(项目号 G1999064809); 国家自然科学基金资助项目(基金号 29904004); 国家自然科学基金重点资助项目(基金号 50233010); ** 通讯联系人

何相互作用,最后再进行松弛,这样薄膜就得到了 2D 周期性.薄膜的影象只在 x - y 平面发生相互作用,就好像是处于二维条件之下.文章中采用了传统的分子力学(MM)和分子动力学方法(MD),模拟中一共建立了十个 PP 薄膜模型.在预测 PP 内能对其薄膜表面能量贡献的过程中,出现了薄膜表面能量比 PP 本体能量更低的例子.而 Misra 的研究中只建立了五个聚(1,4-顺-丁二烯)薄膜模型,在能量方面均得到了理想的结果.因此我们同时结合了 RMMC 方法对 PP 薄膜产生这一不稳定结果的现象进行了分析,并找出了原因.整个文章将如下组织,先讨论薄膜的形成,接着总结和讨论计算的结果并将当前模拟的结果和先前实验结果做一些比较,然后对结果进行进一步分析,最后得出结论.

1 模拟细节

1.1 建立无定形单元(Amorphous cells)

使用 Accelry 的 Cerius² 4.0 软件包进行模拟.模拟过程中使用了分子力学方法(MM)、分子动力学方法(MD).模拟的起点是建立 PP 无定形单元.具有 100 个重复单元的 PP 父链被打包进一个密度为 $0.83 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的带三维周期性边界条件的立方体单元中.对应的单元边长是 2.0346 nm .在三维周期性边界条件下除了中心立方单元以外,还有 26 个镜像单元,打包入每个单元中的 PP 分子链的空间状态和化学结构与中心立方单元是完全相同的.每个立方单元中的原子通过计算它与周围镜像立方单元中原子的非键相互作用,以使它们处在本体的互相作用环境之中(图 1(b)).

一共建立 10 个独立的无定形单元.模拟中的涉及的势能包括键伸缩(Bond stretching),键弯曲(Bond bending),扭转(Torsion),翻转(Inversion,双键不正常的扭转)、范德华(VDW)和部分电荷库仑力(Electrostatic)作用.范德华相互作用的所有计算都基于 Lennard-Jones 方法^[5-8].模拟中使用 pccf_300_1.01 力场^[9],VDW Scale 取 0.35.所有计算均在 sgi O2 工作站上进行.每一个无定形单元按下面的方法平衡:(1) 能量优化.使用共扼梯度法优化直到原子上的均方根力(RMS)小于 $0.42 \text{ kJ/mol} \cdot \text{nm}$;(2) 动力学松弛.在 1000 K 下使用 NVT 系综^[10-12]松弛无定形单元 10 ps,步长 0.001 ps.记录动力学松弛过程后一半的轨迹;(3) 能量优化.对轨迹中具有最低总能量的一帧进行进一步的能

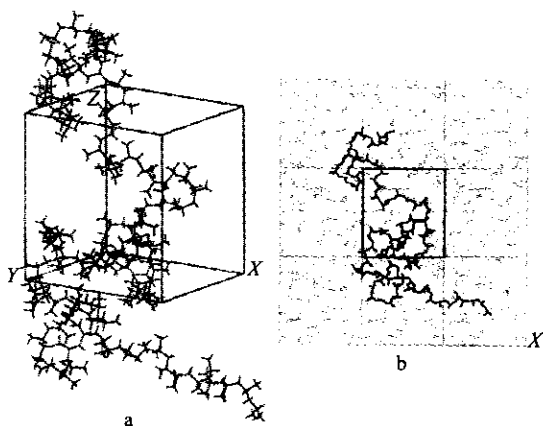


Fig. 1 a) A relaxed amorphous cell of polypropylene, showing the parent chain in a cubic box. The chain which contains 100 repetitive units is packed at a density of $0.83 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ and the cell edge is about 2.0346 nm . b) x - z Projection of eight adjacent images of a relaxed amorphous cell of polypropylene. The single parent chain of central cell is highlighted, hydrogen atoms are omitted for clarity.

量优化,用共扼梯度优化收敛于 $0.42 \text{ kJ/mol} \cdot \text{nm}$.这样就产生了 10 个独立的松弛后的无定形单元,它们将进一步用于结构和能量的计算;并作为下一步形成薄膜的起始结构.图 1(a) 是一个优化完成的无定形立方单元的三维结构图.对于单元分子链的动力学松弛过程,MM 计算只是考虑了单根分子链内的相互作用(键伸缩、键弯曲、键扭转、键翻转、分子内范德华作用和部分电荷库仑力).而对于多链的动力学松弛过程,MM 计算不仅要考虑单要分子链内的相互作用,更重要的是还要考虑到多链体系中每根分子链间的相互作用(范德华和部分电荷库仑力),从而更准确的模拟多链状态下的动力学过程.由于在模拟过程中,从模型的建立到 MD、MM 计算都使用了周期性边界条件,因此整个计算实际上是对 PP 多链体系的计算,只不过此种 PP 体系的单体分子量分布为 1,因此本文的模拟结果是完全适合于真实多链体系的.

1.2 生成薄膜(Thin films)

通过增加立方体单元的一条边(z 方向,垂直薄膜平面)的长度到 10 nm ,经 MM 和 MD 优化后的无定形单元被加上 2D 边界条件,薄膜中的链接下面的过程进行进一步塌陷:(1) 共扼梯度法优化上述 2D 单元,直到原子上的均方根力(RMS)小于 $0.42 \text{ kJ/mol} \cdot \text{nm}$;(2) 接着在 300 K 进行对该单元进行 50 ps 的 NVT 松弛,步长 0.001 ps.记录动力

学松弛过程的后一半轨迹,图2是一个薄膜在进行分子动力学松弛时总能量随模拟时间的变化图;(3)对轨迹中具有最低总能量的一帧进行进一步的能量优化,用共轭梯度优化收敛于 $0.42 \text{ kJ/mol}\cdot\text{nm}$.

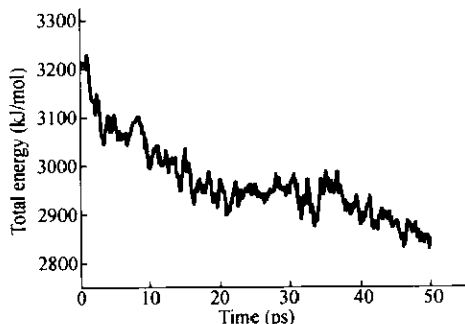


Fig. 2 The variation of total energy of thin film of PP during a 50 ps molecular dynamics simulation

松弛的薄膜单元将被用来计算体系的结构和能量.图3是二维周期性条件下的一个薄膜结构图.

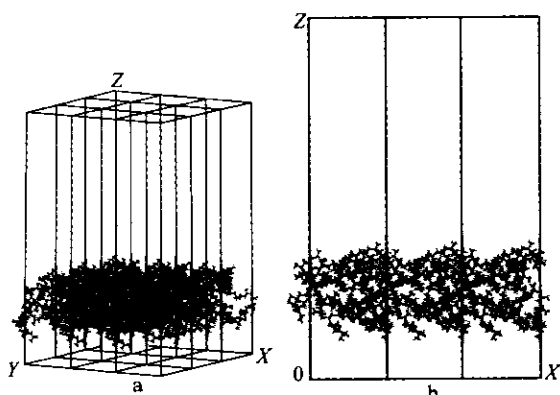


Fig. 3 a) A periodic surface cells of polypropylene after 50 ps of NVT dynamics and subsequent energy minimization. The z dimension of the box is 10 nm. b) x-z Projection of the same periodic surface cells.

1.3 RMMC 模拟 (RIS Metropolis Monte Carlo)

采用 Cerius² 4.0 中自带的 Monto Carlo 计算模块进行 RMMC^[13-21] 模拟.对所选择的模型先进行 RMMC 模拟,再进行分子动力学松弛.除 RMMC 模拟外,其它的步骤与 1.1 和 1.2 中叙述的完全相同,即 PP 无定形本体和薄膜均按 MM→RMMC→MD→MM 顺序松弛和优化.由于 RMMC 模拟依赖于按 1.1 和 1.2 步骤所得十个薄膜的数据结果,因此对此部分的分析将在本文的 2.5 小节中作详细讨论.

2 结果与讨论

2.1 质量密度分布图

薄膜质量密度的分布可以表明薄膜是否有足够的厚度.如果薄膜有足够的厚度,薄膜内部和无定形本体是不可区分的,即薄膜内部和本体的密度是一致的,一般从薄膜的质量中心到表面一段距离后的薄膜密度才开始下降^[1-4];如果密度分布图从薄膜质量中心就开始下降,则表明薄膜的厚度不够.同时,还可根据密度分布判断薄膜表面的厚度.

图4是从质量中心平面开始距离改变时质量密度的分布图,其中切片的厚度为 0.2 nm .与 Misra, Mansfield, Theodorou 及 Zhan 和 Mattice 的研究结果一样,我们发现质量密度分布图是一条反曲线.薄膜内部区域的密度在距离薄膜表面平面大约 0.8 nm 的地方达到 $0.83 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,和本体密度值相同,在离薄膜表面平面约 0.8 nm 以内的区域,密度开始下降.从质量密度分布图来看,密度从 0 上升到 $0.83 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的本体密度的距离,也就是表面区域的厚度大约是 0.8 nm .这比先前报道的聚(1,4-顺-丁二烯)^[4] 和聚(1,4-反-丁二烯)^[2] 的表面区域要厚一些,这两种聚合物的薄膜表面区域的厚度大约是 0.5 nm .聚(1,4-顺-丁二烯)和聚(1,4-反-丁二烯)的整个薄膜的厚度约为 2.5 nm ,而我们模拟的结果,聚丙烯整个薄膜的厚度超过 3 nm .出现这种结果的原因可归结于聚丙烯的刚性.聚(1,4-丁二烯)的高柔性使之能在相对

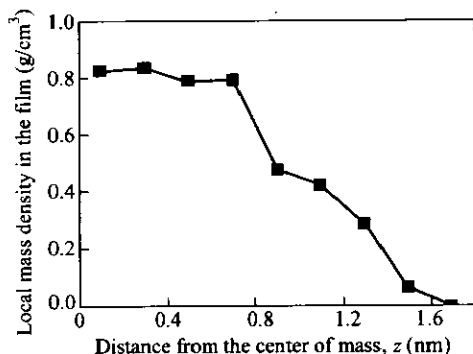


Fig. 4 Density profiles in the ten thin films as a function of the distance from the center of mass plane of the film. The solid curve correspond to a continue curve drawn through the average density profile. The density in the film interior is typical of the bulk, except for regions of a 0.8 nm thickness near the file surface where the density drops off.

要薄的区域内打包并充分舒展;而聚丙烯的刚性链则需要更厚的薄膜区域才能在中心区域达到本体条件.

2.2 键取向参数

取向参数是指结构单元相对于参考方向的取向,在决定聚合物的性质时扮演着非常重要的角色.取向的结构单元可以是小分子、聚合物片段、键向量或其他的结构元素.参考方向可以是应变延展方向、外部电磁场方向或由一个向量定义的任何方向.取向参数是结构单元相对于参考方向取向的量度.在这里我们用键取向参数来表示键的取向,考察形成薄膜后对聚合物键的取向的影响.键取向参数的定义如下^[1]:

$$S_b = \frac{3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad (1)$$

其中 θ 表示键向量和 z 轴(垂直薄膜平面)的夹角; $\langle \dots \rangle$ 表示平均值.有 3 种典型的取向类型(表 1).当键向量平行于薄膜表面时, θ 等于 90° , $S_b = -0.5$;当键向量垂直于薄膜表面(平行于参考方向)时, $S_b = 1$;当键向量完全随机分布时, $S_b = 0$.

Table 1 The orientation functions for three typical situations

	$\langle \cos^2 \theta \rangle$	θ	S_b
Perfect alignment	1	0	1
Random orientation	1/3	54.73	0
In perpendicular plane	0	90	-0.50

$0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$

薄膜的内部区域是各向同性的.在我们的模拟中,在自由表面附近一边是真空,一边是薄膜.把薄膜内部键的取向作为从质量中心开始随距离改变的函数来考察.我们把每个薄膜分成 0.1 nm 厚的切片,测定位于每个切片中所有的给定键的取向情况.图 5 是每个切片内 C—C 主链的平均取向度的分布图.从图中可以看到,在误差允许的范围,在薄膜的内部,取向函数等于 0,键完全随机取向,和无定形本体没有任何差别,直到接近表面的地方才有改变.这个结果和密度分布图吻合得很好,也和之前 Mansfield 和 Theodorou^[1] 的研究结果一致.在自由表面,可以观察到键的明显取向.但是键的取向不如 Mansfield 和 Theodorou 的结果明显,这可能是由于聚丙烯拥有较大侧基的结果. Mansfield 和 Theodorou 研究的都是没有支链的直链聚合物,氢原子对主链的影响很小;另外,聚(1,4-顺-丁二烯)和聚(1,4-反-丁二烯)的主链含

有双键,双键上的 C 原子 sp^2 杂化平面结构也导致更容易使键沿平面取向.这里研究的聚丙烯带有一个侧甲基($-CH_3$),甲基对主链的影响相对于氢(H)原子要大得多;并且 PP 主链上的 C 原子全部是 sp^3 杂化,这种四面体结构也会对主链的取向造成影响.

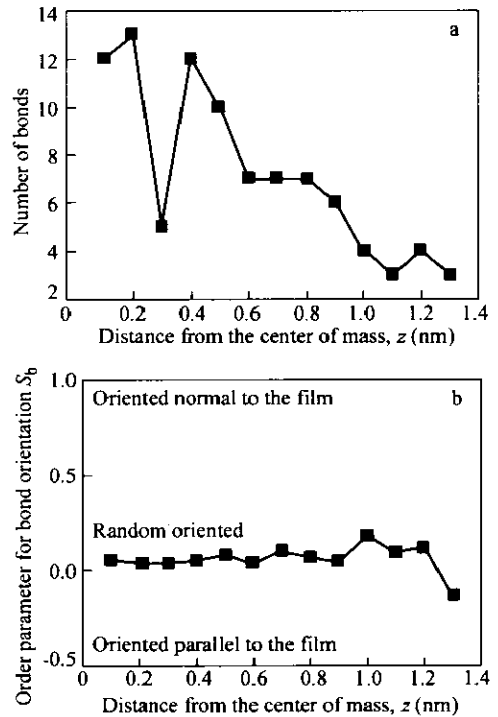


Fig. 5 a) The number of backbone C—C bonds of PP film from interior to surface; b) Orientated order parameter for all backbone C—C bonds

All bond randomly oriented in the interior of the film. They are oriented sharply along the plane of the film.

2.3 键旋转形态分布

薄膜中键的扭转角分布和本体的键扭转角分布将一并研究.本体和薄膜中 CH_2-CH 键的扭

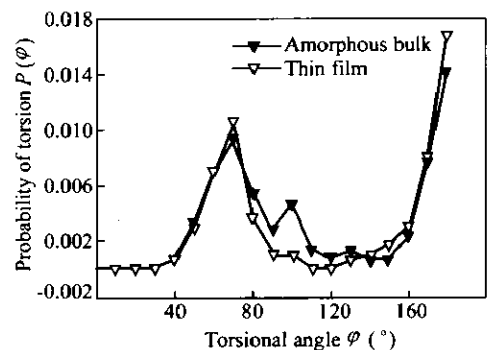


Fig. 6 Distribution of torsion angles of the CH_2-CH bond

转角分布见图 6. 与无定形本体相比, 薄膜中 $\text{CH}_2\text{—CH}$ 的反式结构 (180° 和 60°) 增加, 这种增加与薄膜自由表面附近链平行于薄膜平面的结果相吻合. 另外, 也和 Zhan 和 Mattice^[2] 研究的聚(1,4-反-丁二烯), Misra^[4] 研究的聚(1,4-顺-丁二烯) 的结果相一致. 相对于本体来说, 反式低能量扭转状态的增加可能是由于自由表面提供了更多的自由度, 这一点从 Zhan 和 Mattice 的数据中得到了证实. 一般认为反式结构的比例随维数减小而增加(3D \rightarrow 2D).

2.4 表面能量(表面张力)

松弛的薄膜形成后, 就能够计算内能对薄膜表面自由能的贡献. 因此, 当考察表面能的时候, 就必须考虑因为链势能变化而引起的薄膜表面能升高的部分. 势能对表面能的贡献能通过下面的

方法计算, 无定形单元(3D)和表面(2D)的父链势能的差异能够作为自由能升高的部分. E_{3D} 表示本体无定形链的能量, E_{2D} 则表示的是聚合物薄膜中父链的能量. A 是每个 2D 单元的面积. 表面能的势能部分能被表示为:

$$\gamma_E = \frac{\langle E_{2D} - E_{3D} \rangle}{A} \quad (2)$$

其中 $\langle \dots \rangle$ 表示一个无定形单元与相应的表面单元(surface cell)之间能量差的平均值. 在我们的模拟中, 产生了 10 个独立的薄膜. 面积为 $A = 2 \times (2.0346 \times 2.0346) \text{ nm}^2$, 也就是说, 每个单元的面积是 $8.28 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$. 无定形单元和表面单元的详细信息分类分别列于表 2 和表 3. 可以得到 $\gamma_E = 1.8 \times 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Table 2 The components of the internal energy of the ten amorphous cells (3D periodic) and total internal energies

Bond stretching	Bond bending	Torsion	Inversion	VDW	Electrostatic	Total
147.34	921.48	-2924.04	268.25	-129.74	-1629.60	-3882.48
145.32	860.16	-2926.56	-254.02	-122.30	-1548.12	-3845.94
145.66	819.84	-2887.50	-222.94	-248.14	-1532.16	-3924.90
145.91	866.04	-2919.42	-271.40	-175.06	-1477.98	-3832.08
136.12	841.68	-2890.86	-260.23	-171.61	-1547.70	-3892.56
139.27	820.68	-2870.28	-235.24	-223.02	-1511.16	-3879.54
147.80	848.82	-2929.50	-246.67	-103.19	-1509.90	-3792.60
142.25	885.36	-2915.64	-266.95	-171.74	-1555.68	-3882.06
151.62	870.66	-2901.36	-250.99	-180.35	-1535.94	-3846.36
145.36	847.98	-2931.18	-241.50	-169.93	-1507.38	-3856.44
144.65	858.48	-2909.76	-251.83	-169.51	-1535.52	-3863.58
± 3.28	± 22.68	± 17.64	± 12.18	± 30.66	± 27.72	± 28.98

The bold figures are averages and inaccuracy, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Table 3 Components of the internal energy of the ten surface cells (2D periodic) and the total internal energies

Bond stretching	Bond bending	Torsion	Inversion	VDW	Electrostatic	Total
144.94	900.90	-2927.01	-259.01	108.57	-1535.94	-3564.54
124.70	757.68	-3074.82	-247.51	54.22	-1530.90	-3916.92
132.93	826.98	-3080.70	-274.85	56.91	-1533.84	-3872.82
128.14	755.58	-3045.00	-248.51	22.82	-1552.74	-3939.60
128.90	819.84	-3065.16	-274.81	19.86	-1535.94	-3898.44
119.45	755.58	-3034.08	-237.89	47.46	-1535.10	-3884.16
132.43	845.46	-3058.44	-272.29	4.22	-1572.06	-3922.80
133.64	786.66	-3037.86	-243.39	99.54	-1535.94	-3797.22
141.20	875.28	-2966.46	-262.46	246.92	-1464.12	-3430.14
136.25	800.52	-3057.18	-246.08	122.89	-1519.14	-3762.36
132.26	799.68	-3034.92	-252.46	78.33	-1531.74	-3798.90
± 5.46	± 41.16	± 35.28	± 12.18	± 50.40	± 15.96	± 130.20

The bold figures are averages and inaccuracy, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

内能中不同成份对表面能的贡献列于表 4. 注意到对表面能的主要贡献来自范德华作用, 这是因为薄膜表面的原子没有被其它原子屏蔽, 因

而有比薄膜内部和本体高的范德华作用能. 对表面能的这种贡献也能通过简单的“切”开无定形本体单元而获得, 我们采用此种方法后发现其结果

与链塌陷导致的范德华作用能升高完全一致.另一方面,自由能的存在使表面的键更自由,导致了比本体更低的键伸缩能、键弯曲能和键扭转能,这些贡献导致了较低的表面能.300 K 时 PP 表面能的实验值大约是 $2.9 \times 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$. 表面能的计算值是 $(15 \pm 10) \times 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 在误差允许的条件下,和实验值符合得比较好.另外,我们发现不同的样本的薄膜和本体的能量的差值有很大差别,原因是 $E_{2D} - E_{3D}$ 计算是其绝对差值.而最大的差值相对于本体或薄膜的能量也不会超过 10%,最小的仅 0.2%. 这个问题随薄膜厚度的增加而加剧,这是因为薄膜表面变成了整个系统中一个更小的部分,因此表面能所占比例更小了^[22].当然,如果薄膜太薄,将得到错误的结果,因为薄膜厚度不够,将不能包含表面层的整个部分.

Table 4 The component of the contribution of the internal energy to the surface energy of PP

Component	Value(kJ·mol ⁻¹)
Bond stretching	-13.99
Bond bending	-66.36
Torsion	-141.54
Inversion	-0.71
VDW	280.56
Electrostatic	4.28

通过比较表 3 和表 4 中的能量,可以发现有几个薄膜的能量比相应的无定形本体单元的能量还要低.这和我们预期的结果恰好相反,出现这种情况的原因将在下一部分结合 RMMC 模拟的结果作详细的讨论.

2.5 RMMC(RIS Metropolis Monte Carlo)

在分子动力学和分子力学形成的结构中,能量出现了薄膜结构能量比本体结构能量更低的异例.出现这种结果的可能原因有如下几点:(1)能垒问题.分子动力学主要是通过优化原子上的力移动的位置,改变原子间相互作用,使能量最低而得到优化.分子动力学的数值算法是基于经典牛顿力学的.当从一种构象转变到另一种构象时所需的能量大于作用于体系的力的能量时,就产生了能垒问题.如不能达到结构最优的构象,就可能产生上述情况;(2)模拟时间问题.从理论上讲,模拟时间越长,所得结果越接近真实值.如果模拟时间不够,体系结构就不能充分松弛,结构和能量都

没有达到最佳状态.当拉伸形成薄膜后,分子量会沿塌陷的方向继续松弛优化,从而导致能量降低.当由此产生的体系能量的变化大于表面能时,薄膜和本体的能量差就出现了负值;(3)误差的影响.对于这一点,由于使用的力场准确度的原因,是无法避免的,在此不作专门的讨论.

为了弄清楚这种结果是否是由能垒造成的.我们选取了四个独立结构又进行了 RMMC(RIS Metropolis Monte Carlo)模拟. Monte Carlo 方法是一种统计方法,用它进行模拟就不存在能垒问题,这样就排除了能垒的影响.选取的四个结构包括 $E_{2D} - E_{3D}$ 为最大正值和最大负值的两个模型以及其它两个模型.这四个模型的起始结构是之前建立的无定形模型(没有经过任何的松弛和优化).这些结构先经过 RMMC 模拟,筛选出经过优化的结构,再进行分子动力学和分子力学模拟,得到本体的能量;塌陷本体得到薄膜,接着同样是 RMMC → MD → MM.表 5 是使用 RMMC 后本体和薄膜的能量比较.从表中可以看出,经过 RMMC 模拟剔除能垒影响后仍然出现了薄膜比本体能量高的情况,说明能垒并不是造成这种结果的原因(至少不是主要原因).至此,已能判断造成薄膜比本体能量低的主要原因是模拟时间不够.在表 5 中本体和薄膜能量差异的分布比表 3 和表 4 中要好得多,也间接说明了这一点.在模拟中加入 RMMC,相当于增加了一部分模拟时间(只不过 RMMC 与分子动力学判断下一构象的原理不同,但效果是

Table 5 System energy of thin film and amorphous after using RMMC method

The number of model	System energy (kJ·mol ⁻¹)	
	Bulk	Film
1	-3769.92	-3819.48
2	-3847.62	-3843.84
3	-3938.76	-3834.18
4	-3898.86	-3901.38

相同的),所以结果分布要好一些.关于对于此种体系的合适模拟时间(既要得出合理的实验结果,又要考虑计算机的运算能力和运算时间)的研究,目前正在进行,而且我们认为至少还要延长一倍(NVT 100 ~ 150 ps).

REFERENCES

- 1 Mansfield K F, Theodorou D N. *Macromolecules*, 1990, 23: 4430 ~ 4445
- 2 Zhan Y, Mattice W L. *Macromolecules*, 1994, 27: 7056 ~ 7062
- 3 Natarajan U, Tanaka G, Mattice W L. *J Comput Aided Mater Des*, 1997, 4: 193 ~ 205
- 4 Misra S, Fleming P D, Mattice W L. *J Comput Aided Mater Des*, 1995, 2: 101 ~ 112
- 5 Wood W W, Parker F R. *J Chem Phys*, 1957, 27: 720 ~ 733
- 6 Verlet L. *Phys Rev*, 1967, 159: 98 ~ 103
- 7 Nicolas J J, Gubbins K E, Streett W B, Tildesley D J. *Mol Phys*, 1979, 37: 1429 ~ 1454
- 8 Johnson J K, Zollweg J A, Gubbins K E. *Mol Phys*, 1993, 78: 591 ~ 618
- 9 Maple J R, Thacher T S, Dinur U, Hagler A T. *Chemical Design Automation News*, 1990, 5: 5 ~ 10
- 10 Nosé S, Klein M L. *Mol Phys*, 1983, 50: 1055 ~ 1064
- 11 Nosé S, Klein M L. *Phys Rev Lett*, 1983, 50: 1207 ~ 1219
- 12 Nosé S, Klein M L. *J Chem Phys*, 1983, 78: 6928 ~ 6939
- 13 Yang X Z (杨小震). *Molecular Simulation and Polymeric Material (分子模拟与高分子材料)*. Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 2002. 69 ~ 82
- 14 Milchev A, Binder K, Heermann D W. *J Phys*, 1986, 63: 521 ~ 532
- 15 Yoon D Y, Flory P J. *J Chem Phys*, 1974, 61: 5366 ~ 5380
- 16 Mattice W L. *Macromolecules*, 1980, 13: 506 ~ 511
- 17 Mattice W L. *Macromolecules*, 1981, 14: 1491 ~ 1495
- 18 Zhan Y, Mattice W L. *Macromolecules*, 1992, 25: 1554 ~ 1561
- 19 Zhan Y, Mattice W L. *J Chem Phys*, 1992, 96: 3279 ~ 3284
- 20 Vilaseca E. *J Phys Chem*, 1993, 97: 1684 ~ 1693
- 21 Li X, Yang X, Zhao D. *Polymer*, 1996, 37: 3929 ~ 3936
- 22 He D, Reneker D H, Mattice W L. *Comput Theor Polym Sci*, 1997, 7: 19 ~ 24

COMPUTER SIMULATION OF POLYPROPYLENE SURFACES

ZHOU Tao, LI Feng, ZHANG Aimin

(The State Key Laboratory of Polymer Materials and Engineering, Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Computer simulation is employed to study the structure of a thin PP film in vacuum. A initial random parent chain is obtained from the simulation of bulk amorphous polypropylene and collapsed under two-dimension boundary conditions. Films with a thickness of ~ 3.5 nm are obtained for parent chain with 100 repetitive units. In the interior of PP films bulk density is obtained, while density drops off sigmoidally over a distance of ~ 0.8 nm near the free surfaces. The backbone bonds are randomly oriented in the interior and markedly oriented along the film plane near the free surfaces; the onset of order corresponds roughly with the drop in the mass density from its bulk value. Because of the thin film more effectively relaxing along with the plane of the thin film, the trans state and the gauche state of the $\text{CH}_2\text{—CH}$ are also enriched compared to the bulk. The difference in the energy of a chain in the amorphous bulk (3D periodic) and in the film (2D periodic) allows us to calculate the internal energy contribution to the surface energy.

Key words Polypropylene, Computer simulation, Surface, Surface energy