

聚乙烯单链松弛过程的分子模拟*

廖 琦 金熹高**

(中国科学院化学研究所 分子科学中心 高分子物理实验室 北京 100080)

摘 要 利用分子模拟方法研究了不同链长聚乙烯单链折叠过程和相关的松弛和坍塌机理. 发现在链长短于 1000CH_2 单元时, 聚乙烯的链段主要通过整体塌缩机理进行折叠和取向; 而链长超过 1000CH_2 单元时, 可以明显地观察到局部取向团簇的形成, 聚乙烯单链通过局部塌缩机理进行折叠和取向. 通过对各阶段团簇数目, 体系取向链段长度的表征, 说明体系在模拟时间范围内表现了很强的松弛特性.

关键词 分子动态模拟, 聚乙烯链, 团簇, 局部坍塌

高分子的聚集态结构是高分子物理研究的重要问题之一, 而由于高分子的长链特征和弛豫现象, 其聚集态通常以非平衡态存在, 与聚集过程直接有关, 表现了十分丰富和复杂的行为. 近年来, 理论、实验和计算机模拟等方面从分子水平上研究高分子的聚集过程以及相应的聚集态结构引起了人们的兴趣. 这一方面是由于实验技术的进展, 如中子散射、原子力显微镜、同步 X-射线等技术, 使纳米尺度的实验研究取得了非常丰硕的成果; 另一方面, 由于非平衡态热力学的逐渐成熟, 将其应用到高分子体系趋于可能; 而计算机模拟是目前沟通实验结果与理论分析的主要手段.

利用分子力学模拟(Molecular Dynamics Simulation, MD)研究长链烷烃和聚乙烯的折叠过程, 可以帮助我们在分子水平上理解高分子聚集过程中的许多动力学阶段以及相应的聚集态结构, 这些阶段又往往同蛋白质、DNA 等生物大分子的许多折叠过程类似, 所以近年来吸引了许多研究者的注意^[1~5]. Fujiwara 通过 MD 方法, 研究了含有 500CH_2 单元的聚乙烯单链模型的折叠定向过程和区域的取向参数, 认为低温(100K)时, 其结构中间是取向十分规整的六方对称的 16 个链段, 每个链段含有 14 或 15 个 CH_2 , 外层的链段发生倾斜, 两端的折叠表面内旁式构象居多. Kavassalis 等人对聚乙烯单链的折叠过程的研究, 认为折叠过程存在着不同的动力学阶段, 片晶厚度与实验观测到的结果之间的差别是由于分子力场的旋转位垒过小所致, 为了得到可与实验比较的结果, 他们认为应当增大旋转位垒, 但是为了在较短链长的分子模拟中观察到折叠过程中的不同的动力学阶段, 他们又去除了旋转位垒, 显得不尽合理. Yamamoto 为了克服 MD 方法的计算复杂性, 采用简单的二维模型链, 对其折叠过程进行了更长时间的研究^[6], 认为单链最终会折叠成一个单一的片晶, 这对于较短链长或足够长的退火时间时是正确的, 但考虑到存在过慢的松弛过程会使单链也会存在局部取向, 单一的片晶实际上不可能从模拟得到.

* 1998-04-10 收稿, 1999-04-01 修稿; 攀登计划“高分子凝聚态基本物理问题研究”资助项目(基金号 9511);

** 通讯联系人

另一方面, Grosberg 从理论上对高分子的塌缩转变(Gollaps Transion)进行了长期而广泛的研究,认为高分子从溶液中相分离过程包含了多级塌缩转变^[7]; Dawson 及其同事们对高分子塌缩行为的动力学进行了理论分析和计算机模拟^[8~10],提出了溶液中高分子相分离时各个聚集阶段的动力学特征. 本文通过对不同链长聚乙烯链的分子模拟,对聚乙烯链折叠过程中动力学阶段进行了表征和分析,发现了聚乙烯单链塌缩转变机理的链长依赖性.

1 模型和算法

1.1 模型和算法

采用文献[5]的分子力学模拟算法, DREIDING/M 力场^[11], 将一个 CH_2 单元处理为一个组合原子, 组合原子间通过键间相互作用和非键相互作用. 键间相互作用包括二原子间的键伸缩振动能 E_s , 三原子间的键角弯曲振动能 E_b , 以及四原子间的键扭转能 E_t , 非键相互作用 E_{vdw} 采用 12-6 Lennard-Jones 相互作用. 为了简化计算, 键伸缩振动能采用简谐振动形式, 键角弯曲振动能采用角度谐振形式, 各种计算参数可以参阅文献[5]和文献[11].

初始构象为完全伸直的全反式构象, 初始总动量和初始角动量设定为零, 以避免分子整体的平动和转动. 积分步长为 0.002ps, 每步都对速度进行标度, 使温度为 300K, 温度波动不超过 $\pm 2\text{K}$. Lennard-Jones 相互作用的有效距离为 1.05nm. 我们对含有 600, 800, 1000, 1200, 1600, 2000, 3000 CH_2 模型聚乙烯链计算至 640ps, 对含有 4000 CH_2 单元的模型聚乙烯链计算至 2000ps.

1.2 团簇的定义和计算

在真空或溶液中高分子在聚集的初始阶段可以形成相对稳定的团簇(Cluster). Kuznetsov 定义团簇为至少包含 $n_{\min}$ 个链节, 且不相邻链节相互之间的最大距离不超过 $l_{\max}$. 为了便于 MD 计算和更准确描述其本质, 我们定义团簇为至少包含 $n_{\min}$ 个链节, 且不相邻链节相互之间的非键相互作用能 E_{vdw} 大于 $E_{\min}$ 的结构. 我们在实际计算中选取 $n_{\min} = 150\text{CH}_2$, $E_{\min} = 41.68 \text{ J/mol}$.

1.3 链段特征比的定义与有序折叠长度的计算

对于较短的模型聚乙烯链, 整个链可以形成一个较完整的取向结构, 并可以确定一个单一的取向轴. Fujiwara 认为对含有 500 CH_2 的模型聚乙烯链, 沿取向轴的取向参数大于 0.9 的区域为有序区域, 从而得到了有序折叠长度约含有 14 至 15 个 CH_2 单元的结论. 但是, 较长链长的聚乙烯在模拟时间内不能形成单一的片状取向结构, 而具有多个取向区域, 所以不能用单一的取向轴和取向参数描述其有序尺寸. 为了描述有多个取向区域存在时的有

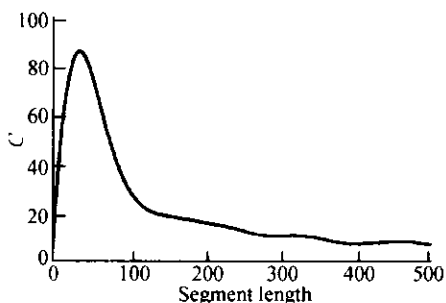


Fig. 1 The characteristic ratio of various segment length of polyethylene at 688ps, 4000 CH_2 units

序尺寸,我们定义链段特征比为:

$$C(n) = \frac{\sum_{i=0}^{N-n} (r_{i+n} - r_i)^2}{nl^2} \quad (1)$$

其中 i 为从聚乙烯链一端开始 CH_2 单元的序号, r_i 为第 i 个 CH_2 单元的位置向量, N 为 CH_2 单元总数, n 为间隔 CH_2 单元数, l 为碳碳单键平衡键长. 该参数表示主链上间隔 n 个 CH_2 的真实链段的伸展程度. 图 1 为含 4000 CH_2 单元的聚乙烯链的链段特征比在 688 ps 时随间隔链段长度 n 变化的情况. 从直观上可以认为, 如果聚乙烯链在多个取向区域发生折叠, 那么间隔链段特征比最大时的链节个数 n 可以定义为其取向链段长度 n_{folding} , 即:

$$n_{\text{folding}} = n \left| \frac{\partial C(n)}{\partial n} \right| = 0 \quad (2)$$

对应的团簇取向长度 L_{folding} 定义为:

$$L_{\text{folding}} = \sqrt{\sum_{i=0}^{N-n} (r_{i+n} - r_i)^2} \left| \frac{\partial C(n)}{\partial n} \right| = 0 \quad (3)$$

对于含 500 CH_2 单元的聚乙烯链, 每个取向链段约含有 16 至 17 个 CH_2 单元, 与 Fujiwara 等利用取向参数得到的结果(14 至 15 个 CH_2 单元)近似.

2 结果与讨论

2.1 凝聚过程中的动力学阶段

对于从真空中完全伸直链开始的聚乙烯单链, 在 CH_2 单元少于 1000 时, 很难观察到明显的局部塌缩过程, 而通常表现为一个整体塌缩过程, 这一点为许多作者所报道. 当然, 局部的链折叠结构总是存在的, 只是不能形成稳定的局部团簇结构. 我们的模拟结果表明, 对于 CH_2 单元多于 2000 的聚乙烯单链, 在其折叠过程中都会首先形成几个相对稳定的团簇结构, 然后以这些团簇结构为中心, 其他链节单元向团簇聚集, 使得团簇逐渐增大,

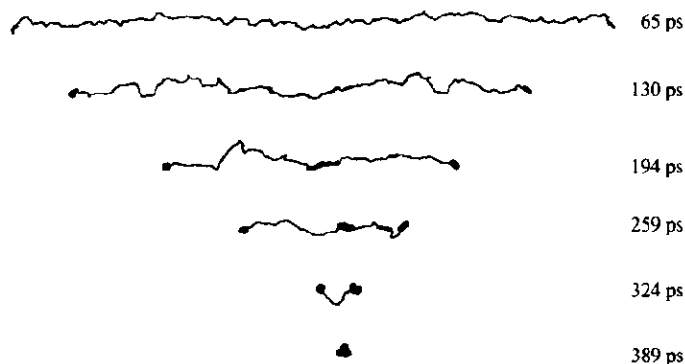


Fig. 2 Time evolution of chain conformation of a polyethylene chain with 3000 CH_2 at 300K

并且团簇之间相互靠近. 这些团簇接近到一定程度, 就开始融合成一个整体. 这一过程可以从图 2 直观地反映出来.

从我们的模拟结果来看, 只有大于一定的聚合度 $DP_{\min}$, 才会形成一定的局部团簇结构. 当聚合度小于 $DP_{\min}$ 时, 局部的链折叠和整体的聚集在链段尺度上重合, 只能观察到一个整体的结构. 这里我们特别强调局部的链折叠结构和团簇结构的区别, 因为局部的链折叠是一种动态结构, 不会成为链节聚集的中心; 而团簇是一种相对稳定的结构, 只有相互作用大于一定的限度, 链节才能进一步向团簇聚集, 使团簇增大. Kavassalis 等通过去除扭转位垒和简化模型, 在链长较短时也认为观察到了局部塌缩过程, 但没有仔细区分局部的链折叠过程还是团簇结构. 显然, $DP_{\min}$ 主要与链相对柔性有关. 因此可以推断, 在较高温度下, 有可能较容易观察到局部塌缩过程和相关的团簇结构.

高分子从稀溶液中发生相分离, 这个过程首先包括单链的塌缩和缠结过程, 然后才是多链的聚集和缠绕. 我们的模型与上述过程在单链阶段有一定的相似性, 所以与 Dawson 等人用 Monte Carlo 方法描述的高分子从稀溶液中塌缩过程在运动图象上极其相似.

2.2 团簇数目随时间的变化

前面我们指出, 团簇是一种相对稳定的结构. 图 3 是不同聚合度的模型聚乙烯链形成的团簇个数与时间的关系, 每个链只进行了一次 MD 模拟. 从图中可以看出以下几点, 首先, 形成的团簇个数与聚合度和时间有很大关系, 一般来说聚合度越大, 形成的团簇个数越多; 其次, 当链包含的 CH_2 单元超过 1000 时, 团簇的数目在一定时间内相对稳定, 而当链包含时 CH_2 单元少于 1000 时, 团簇的数目不会出现相对稳定的时间区域.

2.3 凝聚过程中能量变化

图 4 是含有 3000CH_2 单元的模型聚乙烯链各种能量, 包括动能 E_k , 非键相互作用能

E_{vdw} 和体系总能量 E_T 随时间的变化关系. 一般而言, 发生链折叠和坍塌过程的驱动力包含两个因素, 即高分子链节间的相互作用能和高分子构象熵. 我们知道, 即使对于不存在非键相互作用的高分子模型, 由于构象熵的作用, 高分子也会从伸直状态变为卷曲. 从图 4 可以看出, 模型聚乙烯单链从全反式的伸直构象转变为相对稳定的构象, 非键相互作用能 E_{vdw} 的变化决定了总能量的变化, 高分子链节间的相互作用足以克服在转变过程中出现的扭转位垒. 由于团簇的归并, 在链节间的相互作用能量 E_{vdw} 的驱动下, 团簇向使 E_{vdw} 更低的方向排列, 团簇间的链节构象发生很大的变化, 其中由反式向旁式构象的转变增多, 同时链堆积得更加紧密, 导致了上述能量变化.

图 5 是对于分别含有 600CH_2 , 2000CH_2 , 4000CH_2 模型聚乙烯链, 每个键平均扭转能的变化情况. 从图 5 中可以看出, 对于较短链长, 由于体系较小, 键平均扭转能总的来说相对较高, 同时, 局部的链折叠和整体塌缩引起的扭转位垒难以区分; 相反, 对于较长链长,

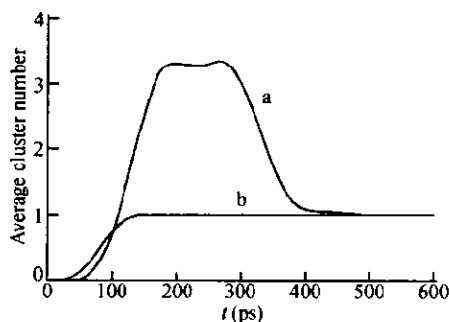


Fig. 3 The average number of clusters per polyethylene chain versus time

a) Polyethylene chain with 3000CH_2 , b) polyethylene chain with 1000CH_2

由于体系较大, 键平均扭转能总的来说相对较低, 同时, 局部的链折叠和整体塌缩引起的扭转位垒发生明显分离, 成为两个峰值。

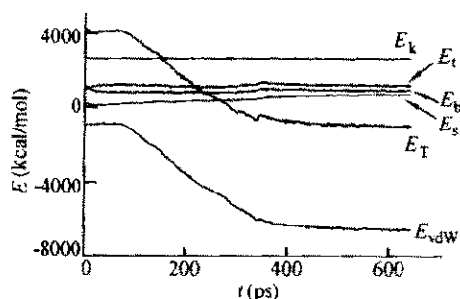


Fig. 4 Time evolution of the kinetics energy, van der Waals energy, bond stretching energy, bond bending energy, bond torsion energy and total energy as a function of time at 300K with 3000CH₂

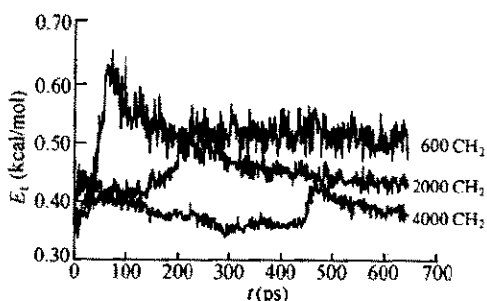


Fig. 5 Time evolution of the torsion energy of various chain lengths at 300K

2.4 取向区域的平均取向长度

前面我们提到, 利用取向参数确定片层厚度只是在分子链能折叠成单一的取向结构时比较有效. 但是如果链折叠过程中形成了多个取向区域, 那么这种方法就存在着一定困难. 为了确定多个取向区域的取向长度, 我们前面定义了一个参数链段特征比, 并且认为对于我们研究的单链模型, 链段特征比最大时对应的链段长度为取向区域的平均取向长度。

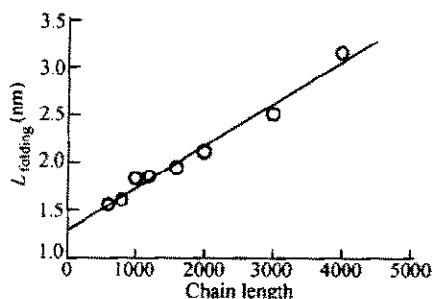


Fig. 6 The length of the local order segments versus chain length at 640ps

图6是团簇取向长度与模拟链长的变化情况. 从图中可以看出, 团簇取向长度与模拟链长及模拟时间尚处于线性变化区域, 说明在我们的模拟时间尺度内, 模型聚乙烯还远离平衡态. 这也就是模拟的聚乙烯片晶厚度与实验结果相差甚远的真正原因. 从我们的目前结果估计, 要得到与实验值相比拟的结果, 模拟体系大约包含 15000CH₂ 单元, 而模拟时间大约在 100ns 以上。

典型的商品高密度聚乙烯的分子量为 10000~50000, 大约含 700~3500CH₂ 单元, 因为目前对片晶厚度的数据来自于多链体系, 可靠的单链聚乙烯单晶数据尚未见报道, 所以对于单链聚乙烯模拟与实验结果的对照, 必须仔细考虑实验条件的可比性。

REFERENCES

- 1 Kavassalis T A, Sundararajan P R. *Macromolecules*, 1993, 26: 4144~4150
- 2 Sundararajan P R, Kavassalis T A. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1995, 91(16): 2541~2549

- 3 Tanaka G, Mattice W L. *Macromolecules*, 1995, 28:1049~1059
- 4 Yang X, Qian R. *Macromol Theory Simul*, 1996, 5:75~80
- 5 Fujiwara S, Sato T. *J Chem Phys*, 1997, 107:613~622
- 6 Yamamoto T. *J Chem Phys*, 1997, 107:2653~2663
- 7 Grosberg A Y, Kuznetsov D V. *Macromolecules*, 1993, 26:4249~4251
- 8 Timoshenko E G, Kuznetsov Y A, Dawson K A. *J Chem Phys*, 1995, 102:1816~1823
- 9 Byrne A, Kiernan P, Green D, Dawson K A. *J Chem Phys*, 1995, 102:573~577
- 10 Kuznetsov Y A, Timoshenko E G, Dawson K A. *J Chem Phys*, 1995, 103:4807~4818
- 11 Mayo S L, Olafson B D, Goddard III W A. *J Phys Chem*, 1990, 94:8897~8909

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF POLYETHYLENE CHAIN RELAXATION PROCESS

LIAO Qi, JIN Xigao

(Polymer Physics Laboratory, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Molecular dynamics simulations of model polyethylene chains were performed. The time evolutions of chain conformation for a range of molecular weights are studied. The process of chain relaxation and collapse includes many stages. Local clusters formed and were relatively stable for a long time, in addition, the local order structure still exists in the last compact coil. The results verified that the modification of force field for demonstration of stages in the folding process is not necessary. When the number of chain units is less than 1000 CH₂ units, the local collapse stage is difficult to be observed, just as the results reported by Kavassalis *et al.*. Nevertheless, as the chain became longer, the stage of collapse is clearly characterized by the average number of clusters. The following feature are found: first, the transition between different stages of chain folding became sharper as the chain became longer; second, the clusters included the local order structure became more stable as the chain became longer. Based on our analysis, local collapse stages can be characterized by the number of clusters. The cluster structure was the essential feature of the local collapse, and such structure will be maintained in the following collapse structure. There is an interesting increase of the torsion energy for system during the coalescence of local clusters in the relatively long chains. The increase of the torsion energy may lead to the expansion of the radius of gyration.

Key words Molecular dynamics simulation, Polyethylene, Clusters, Local collapse