

# 聚酰胺酰亚胺的分子模拟

陈瑜 吴建洋 刘庆林

(醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

**摘要** 用 COMPASS 分子力场对一种具有特殊结构的聚酰胺酰亚胺 (PAI) 分子体系进行了分子模拟。先运用密度泛函理论 (DFT) 方法 (PW91) 研究了 PA 单体的几何结构和电子结构, 模拟结果表明, 单体结构非平面。然后建立了非晶型的 PAI 周期性结构, 运用分子动力学和分子力学法对其热性能、溶解性能和机械性能进行了研究。

**关键词** 聚酰胺酰亚胺 分子动力学 分子模拟

## Molecular Simulation of Polyamide - imide

Chen Yu Wu Jianyang Liu Qinglin

(National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters  
The College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Fujian Xiamen 361005)

**Abstract** One polyamide - imide with typical structure was simulated using the COMPASS force field in this work. The geometry and electronic structure of the repeating unit of the polyamide - imide were first studied in terms of DFT theory. The results show that the polyamide - imide being studied is not in a plane. The amorphous model of polyamide - imide was then generated under periodic boundary conditions, its thermodynamic properties, solubility parameters and mechanic properties were thus studied.

**Keywords** polyamide - imide molecular dynamics molecular simulation

### 1 模拟过程

模拟软件使用的是由美国 Accelrys 公司开发的 Material Studio, 硬件为 SG 工作站。所用分子力学的力场是 COMPASS 力场<sup>[2]</sup>。这种力场是第一个由聚集态性质以及孤立分子的各种从头算和经验数据经参数化后得到的经过广泛验证的从头算力场, 适用于常用的有机和无机分子、聚合物、金属氧化物及金属等体系。

用 VAMP 模块的半经验 AM1 方法, 对初始单体构型进行模拟。以 AM1 方法模拟构型为基础, 再用 Dmol3 模块中的密度泛函理论 (DFT) 方法进行模拟, 函数采用基于广义梯度近似 (GGA) 的 PW91 方法, 基组为双数值原子轨道基组 (DND)。对于聚酰胺酰亚胺两端未饱和的键用 H 饱和。

之后应用周期性边界条件, 将聚合物链堆砌入立方元胞中, 先用 Minimizer 模块的智能最小化算法优化, 然后在 600 K 高温下进行 1 000 ps 的分子动力学模拟, 再在 300 ~ 700 K 下每隔 50 K 交替运用动态模拟和能量优化, 使结构松弛。分子中范德华相互作用采用 atom based 方法, 静电力采用 Ewald 加和法, 温度和压力控制分别采用 Andersen 和 Bendersen 法。

聚酰胺酰亚胺的重复单元:

### 2 结果与讨论

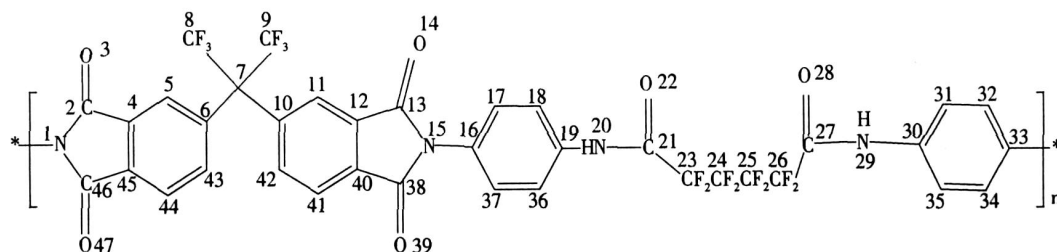
#### 2.1 稳定的单体几何结构和电子结构

单体的几何构型是对聚合物一切静态和动态性质进行理论研究的出发点。单体键长研究表明: 苯环上的键长平均化, 显示为共轭体系; 酰亚胺环上的 C(1)—N(2) 键长为 0.137 3 nm, 介于 C—N (0.127 3 nm)

收稿日期: 2009 - 02 - 25

基金项目: 国家自然科学基金 (50573063) 和高等学校博士点专项基金 (20050384013)

作者简介: 陈瑜 (1983 ~), 女, 硕士, 主要从事分子模拟; 通讯联系人, 刘庆林 (1965 ~), 男, 教授, 从事膜与膜技术研究, E-mail: qlliu@xmu.edu.cn

图 1 聚酰胺酰亚胺的分子结构示意图和原子片段编号 ( $n=30$ )Fig. 1 the molecular structure of PAI and its fragment D ( $n=30$ )

双键和 C—N (0.147 1 nm) 单键之间, 表明具有一定的双键性质。另外, 苯环上的 C—C 角约为  $120^\circ$ ; 酰亚胺环上的 C(11)—C(10)—C(16) 角约为  $108^\circ$ ; C(11)—C(13)—C(14) 约为  $112^\circ$ , 偏离  $120^\circ$  较多, 适应了减少环张力的要求。扭转角数据表明, 模拟的聚酰胺酰亚胺分子为非平面结构, 二酐部分, 酰亚胺环上的原子基本处于同一平面内, 酰亚胺环上的五元环两面角为  $0 \sim 1^\circ$  左右, 原子共面, 苯环上两面角也近于  $0^\circ$  或  $180^\circ$ , 基本位于同一平面内, 苯环和五元环间的两面角约为  $179^\circ$  近  $180^\circ$ , 位于同一平面内。二

酐内大体积的  $C(CF_3)_2$  及二酐和二胺的连接处发生了扭转。这种非平面结构有利于减少主链间的相互作用。

表 1 给出 PAI 单体分子的部分 Mulliken 原子电荷分布, 由于 N 和 O 的吸电子能力较强, 故负电荷主要集中在 N 和 O 上, 而正电荷主要集中在 C=O 键、三氟甲基和四氟乙烯的碳原子上。图 2 为 PAI 单体的前线分子轨道分布, 可以看出最高占有轨道 HOMO 主要集中在二胺部分的苯环上, 最低空轨道 LUMO 的电子云主要来自酰亚胺环的贡献。

表 1 聚酰胺酰亚胺部分原子所带电荷

Table 1 The partial atomic charge of PAI

Number of atom	1	2	3	4	8	9	13	14	15
Charge/eV	-0.545	0.538	-0.466	0.062	0.930	0.935	0.502	-0.451	-0.423
Number of atom	16	19	20	21	22	24	27	28	29
Charge/eV	0.294	0.327	-0.524	0.534	-0.460	0.60	0.527	0.545	-0.463

## 2.2 非晶型结构的验证

平衡的 PAI 三维非晶结构如图 3 所示, 可见结构为各向同性。最优平均密度为  $(1.4925 \pm 0.0075) (10^3 \text{ kg/m}^3)$ , 与类似结构的聚酰亚胺的密度 ( $= 1.4 \sim 1.5 (10^3 \text{ kg/m}^3)$ )<sup>[3~4]</sup> 相近, 回转半径为  $2.026 \pm 0.0004 \text{ nm}$ 。从径向分布函数 (图 4) 可见聚合物近程有序远程无序, 表明了模拟的可靠性。

## 2.3 X射线

图 5 为模拟的 X-射线, 结果显示 PAI 为非晶高分子结构, 与径向分布函数结果一致。根据 Bragg 方程:  $n = 2d \sin$ , 可知计算所模拟的 PAI 的分子链间距  $d$  为  $0.573 \text{ nm}$ 。在  $2 = 4$  的位置, 捕捉到一个小的聚合物峰, 证明了模拟体系的真实性<sup>[5]</sup>。

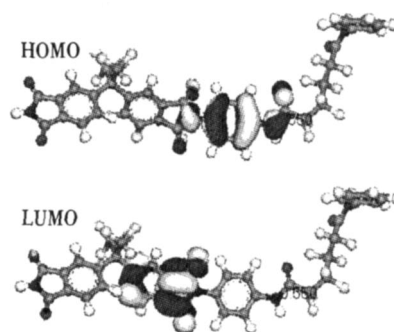


图 2 PAI 单体前线分子轨道分布

Fig. 2 Frontier molecular orbitals of the repeat unit of PAI

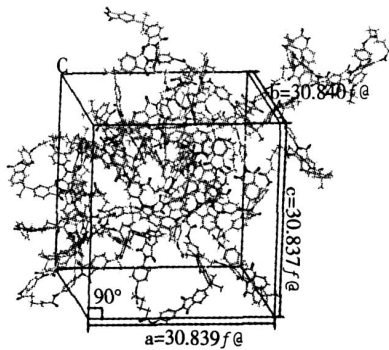


图3 PAI的非晶型结构

Fig.3 The amorphous structure of PAI

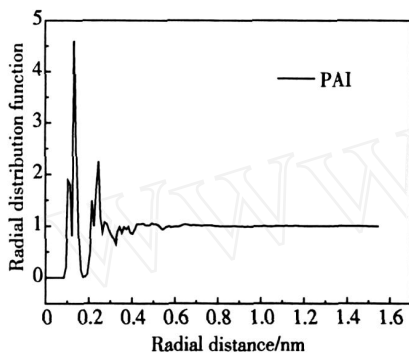


图4 全原子的径向分布函数

Fig.4 The all atom radial distribution function

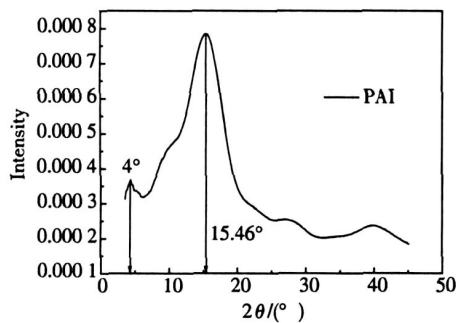


图5 模拟的聚酰胺酰亚胺的X射线图

Fig.5 The simulated X-ray of PAI

#### 2.4 热性能和机械性能

高聚物的玻璃化转变温度是表征高分子材料的重要特征温度。对平衡的三维非晶结构在 700 ~ 400 K下每隔 50 K运用 250 ps的分子动力学模拟,绘制比体积温度图得玻璃化转变温度  $T_g$ 为 564 K,与实验所得的  $T_g$  558 K相接近<sup>[6]</sup>,进一步验证了模型的可靠性。该聚酰胺酰亚胺具有较高的  $T_g$ 主要是由于分子链中含有大量的芳环,高分子链段被激发而

克服链段内旋转位能所需要的能量较大的缘故。另外,单体结构中大体积的  $C(CF_3)_2$ 基团,造成非共平面结构,进一步增大了玻璃化温度。较高的玻璃化温度可以保证材料在较高的温度环境下使用,是在高温领域应用的基础。运用静态分析得到 PAI的弹性模量为 4.062 GPa,体积模量为 3.592 GPa,表明所模拟的聚合物有良好的机械性能。分析得到的溶度参数  $\{1.65 \times 10^4 (J \cdot m^{-3})^{0.5}\}$ 小于一般的聚酰亚胺的值  $\{2.04 \times 10^4 (J \cdot m^{-3})^{0.5}\}$ ,说明聚酰胺的引入改变了链的结构,切断了链的规整性,将具备相对优良的加工性。

### 3 结论

本文运用分子模拟对聚酰胺酰亚胺的性能进行了初步计算。量子力学计算结果表明,聚酰胺酰亚胺分子为非平面结构,用 Mulliken布局分析了原子所带电荷,正电荷集中在酰亚胺五元环上的碳原子,负电荷集中在氮原子和氧原子。分子动力学和分子力学模拟表明,模拟的聚酰胺酰亚胺有良好的可加工性,并保持了优良的热性能和机械性能。

致谢:真诚地感谢厦门大学化学系吕鑫教授对本文提出的宝贵意见和指导。

#### 参考文献

- [1] H Sun COMPASS: an ab initio force - field optimized for condensed - phase application - overview with details on alkane and benzene compounds[J], J. Phys Chem. B. 1998, 102: 7338 ~ 7364
- [2] Mi Y, Stem SA, Trohalaki S Dependence of the gas permeability of some polyimide isomers on their intrasegmental mobility[J]. J. Membr Sci 1993, 77: 41 ~ 48
- [3] Matsumoto Kenji, Xu Ping, Nishikimi Tadashi Gas permeation of aromatic polyimides I Relationship between gas permeabilities and dielectric constants[J]. J. Membr Sci 1993, 81: 15 ~ 22
- [4] Patel R R, Mohanraj R, Pitman C U. Properties of polystyrene and polymethylmethacrylate copolymers of polyhedral oligomeric silsesquioxanes: a molecular dynamics study [J]. J. Polym Sci Part B: Polymer Physics 2006, 44, 234 ~ 248
- [5] Z K Xu, M Böhning, J Springer Gas transport properties of highly fluorinated polyamideimides [J]. Polymer 38 (1997) 581 ~ 588