

学术交流讲习班

Workshop

# 高分子材料科学计算机模拟

## Computer Simulations in Polymer Material Science

**主办单位**

中国化学会高分子委员会

中国自然科学基金委员会

中国科学院化学研究所

四川联合大学

**Organized by**

Polymer Division, Chinese Chemical Society

The National Natural Science Foundation of China

Institute of Chemistry, Academia Sinica'

Sichuan Union University

**赞助单位**

美国 MSI 分子模拟软件公司

**Sponsored by**

Molecular Simulation Incorporation, USA

1997 年 5 月

四川成都

学术交流讲习班预印集

# 高分子材料科学计算机模拟

1997年5月10日-12日

四川成都

# “高分子材料科学计算机模拟”讲习班

## 大会

主 席 杨小震  
副主席 吴大诚 杨玉良 李 勇

## 学术委员会

主 席 S.L.Hsu  
副主席 赵得禄 黄 昀 田安民  
委 员 白露娜 古大治 何天白 S.L.Hsu 胡汉杰 黄 昀  
金熹高 李 勇 孙 淮 孙泽民 施友东 田安民  
王俊景 吴大诚 吴立衡 徐 懋 颜德岳 阎东航  
杨小震 杨玉良 赵建军 赵得禄 周子南 周宗华  
(以上按姓氏字母为序)

## 组织委员会

主 席 吴大诚  
副主席 杨小震 黄 昀 孙 淮  
委 员 黄 昀 李 勇 李瑞霞 孙 淮 吴大诚 杨小震  
赵建军 朱谱新  
秘书处 李瑞霞 梁阳华 赵仕余 高国蓉

## 预印集编辑部

主 编 吴大诚  
副主编 李瑞霞  
编 辑 廖 琦 康 健 顾 群

# 目 录

1	开幕词.....	金熹高(1)
2	研究高分子材料分子模拟技术的最新进展.....	S. L. HSU(2)
3	分子力场与分子力学.....	孙淮(35)
4	高分子链的旋转异构态模型.....	颜德岳(36)
5	MONTE CARLO 方法在 高分子物理中的应用.....	杨玉良(37)
6	分子运动的描述方法.....	杨小震(41)
7	聚合物溶液的模拟计算和理论研究.....	赵得禄(45)
8	高分子反应膜压成型加工的计算机建模.....	何天白(47)
9	分形·逾透·高分子物理.....	黄昀(51)
10	末端甲基化聚乙烯亚胺树状分子结构和局部构象运动的分子动力学研究.....	田安民(54)
11	高分子物理学中的计算机实验.....	吴大诚(58)
12	复杂流体统计力学和计算机模拟.....	赵得禄, 李险峰, 袁学锋(63)
13	微机上的分子模拟软件 MP.....	赵亚东, 杨小震(67)
14	计算机模拟评价分离手性分子的固定相.....	莫华, 杨小震(71)
15	分子动力学模拟研究单链高分子的玻璃化转变.....	杨勇, 李险峰, 杨小震(73)
16	嵌段高分子单链热力学量的 MONTE CARLO 模拟.....	焦雪松, 赵得禄, 杨小震(75)
17	分子动力学方法模拟单链聚乙烯的结晶过程.....	陈彦, 杨小震, 徐懋(77)
18	十二个小分子的 PCFF2 力场参数的确定.....	杨捷, 任译, 吴德印, 李泽荣, 田安民, H. SUN (80)
19	液氮的非键相互作用参数的重新确定.....	任译, 杨捷, 田安民, H. SUN, S. J. MUMBY (82)
20	饱和氟化链烃的电荷分布及力场静电作用参数的确定.....	吴德印, 李泽荣, 薛英, 田安民, 孙淮(84)
21	单取代氯代烷烃 PCFF 力场参数的确定.....	李泽荣, 杨捷, 吴德印, 田安民, 孙淮(86)
22	LaNi <sub>4</sub> Al 的结构参数、单点能计算研究.....	彭述明, 赵鹏骥, 黄泽宁, 杨茂年, 姚书久, 罗顺忠(88)
23	分子模拟技术在油田化学中的作用.....	冯玉军(90)
24	聚氨酯酰亚胺的结构和性能的分子模拟.....	程时远, 朱申敏, 路国红(94)
25	高分子材料非等温结晶的计算机模拟.....	姜红, 颜德岳(97)
26	格子上随机行走尾形链和环形链的精确解.....	廖琦, 吴大诚(100)
27	高分子环链自缠结的计算机模拟.....	廖琦, 傅婕, 吴大诚(102)

## 祝贺召开

### “高分子材料科学计算机模拟的学术交流讲习班”

计算机模拟在分子领域的应用从六十年代至今已发展到了一个崭新的阶段。这个新阶段的特点是，计算机模拟不仅能提供定性的描述，而且能模拟出高分子材料的一些结构与性能的定量的结果；计算机模拟不再仅仅是理论物理学家手中的武器，它也已经逐步成为实验化学家与实验物理学家必不可少的工具。近年来，高分子的计算机模拟在材料科学领域的飞速发展，计算机辅助的分子设计、分子的结构与行为的“计算机试验”在工业界的广泛的使用，要求学术界在该领域深入模拟方法的发展，而广大的材料科学领域的实验科学家需要深入地了解计算机分子模拟技术的功能特征、应用范围以及使用细节等。九十年代以来，国内学术界也逐渐在这个领域形成了一支队伍，并使人感到，目前的形势要求举办一个该领域的学术交流、经验传授、技术讲座的学术活动。中国科学院化学所高分子物理开放实验室与四川联合大学在中国自然科学基金委员会、中国化学会高分子科学委员会与美国MSI分子模拟软件公司的支持下，举办的这个“高分子材料科学计算机模拟的学术交流讲习班”，其宗旨就是要推动国内高分子材料领域的计算机模拟水平的提高与发展。

我们第一次举办了这样一个学术活动，希望得到各个方面的支持，不断地办下去，越办越好！希望通过这样的活动使我国的高分子的计算机模拟的水平跻身于国际先进行列，促进我国高分子物理的学术水平与高分子材料的研制水平大幅度地提高。

金熹高

中国科学院化学研究所  
高分子物理开放实验室



University of Massachusetts at Amherst

*Recent Development of Molecular Simulation Techniques to Study  
Polymeric Materials*

*Shaw Ling Hsu*

Polymer Science and Engineering Department  
and  
National Science Foundation Materials Research Science and  
Engineering Center

University of Massachusetts  
Amherst, Massachusetts 01003

Introduction



### Areas of Research Interest

Applications of Molecular Simulation Techniques to Characterize Crystalline Structures and Associated Properties.

*example*

Application of the Molecular Simulation Technique for Clarification of the  $\alpha \leftrightarrow \beta$  Phase Transformation in Poly(butylene terephthalate)

Analysis of Polymorphic Structures of Highly Stereoregular Syndiotactic Polystyrene

Application of the Molecular Simulation Technique to Calculate Structure and Define Deformation Mechanisms of High Performance Polymers

*Kevlar*

Application of Molecular Simulation Techniques to Characterize Phase Separated Molecular and Polymeric Systems

*blends*

Crystallization Behavior in Restricted Geometries

poster-h

分子シミュレーション技術の発展



### Types of Polymer Systems Studied

- Ordered
- Disordered
- Multi-Component
  - ✦ Blends
  - ✦ Polymer/Solution
  - ✦ Interphase/Interface
  - ✦ Block/Random copolymers

互斥性  
用兴性

- We use calculations on *Ordered* Systems to:
  - Validate simulation algorithms
  - Compare with extensive experimental data available
  - Calculate ultimate mechanical properties
- We use calculations on *Amorphous* Systems to:
  - Simulate miscibility behavior of blends
  - Predict thermal expansion coefficient
  - Predict solubility behavior of polymers
  - Predict structural dynamics

poster-h

以有序态 验证 simulation algorithms, 无序  
 时可能进入 disordered 状态





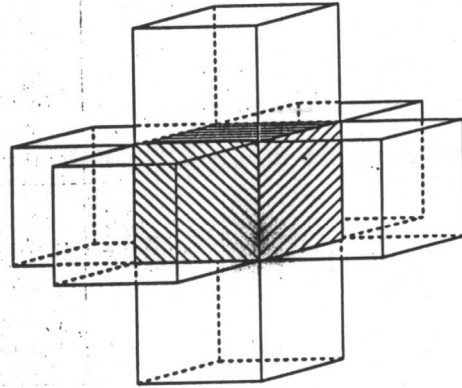
### Periodic Boundary Condition used in Simulating Crystalline or "Amorphous" Polymers



訂交和共價率之處

↑ 確之抄取子

27 cells are considered in the simulation procedure.



poster-h



### Unit cells calculated for poly(p-phenylene terephthalamide) and other model polymers

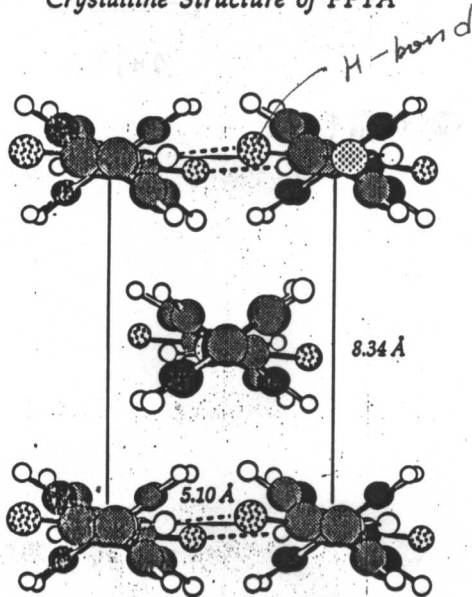
↑ 表 12

↑ 表 10

	PPTA			PBA			PE		
	calc.	obs.	error	calc.	obs.	error	calc.	obs.	error
a	8.34	7.8	6.92%	8.06	7.71	4.54%	7.21	7.42	2.83%
b	5.1	5.19	3.47%	5.13	5.14	0.19%	5.15	4.95	4.04%
c	12.98	12.9	0.60%	12.96	12.8	1.25%	2.58	2.55	1.10%
p	1.46	1.49	2.01%	1.48	1.48	0%	0.97	0.98	1.02%

↑ 表 11

### Crystalline Structure of PPTA



延重通而

分对果并的管至结果可子也地



Calculated and observed structural parameters for PPTA

10本

力 field

— 欧州

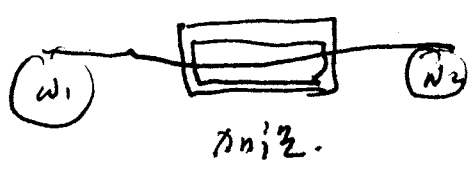
分子链的  
并行的 - 5 倍

	Simulated Structure I	Simulated Structure II	Experimental Data	Experimental Data
a(Å)	8.3	8.34	7.8	7.87
b(Å)	5	5.1	5.19	5.18
c(Å)	13.1	12.98	12.9	12.9
$\alpha$	90	90	90	90
$\beta$	90	90	90	90
$\gamma$	92	90	90	90
chain location	[0,0]; [1/2,1/2]	[0,0]; [1/2,1/2]	[0,0]; [1/2,1/2]	[0,0]; [1/2,1/2]
diacid ring rotation	-26	-33	-30	-30
dianide ring rotation	43	37	-30	38
density(gm/cm <sup>3</sup> )	1.45	1.46	1.49	1.48
H-bond length(Å)	2.3	1.97		2.1
angle of N-H...O	160°	173°		160°
distance of N...O(Å)		2.93		3.04

Process involved to produce high strength fibers from the liquid crystalline state

- process dope into highly orientes state by elongational or shear flow
- coagulation process
- neutralization
- pick up the fiber
- post processing

the fiber is stretched by using different rotational speed



旋转的纤维

Keula 纤维的. 双向的.

post processing 2.10 纤维

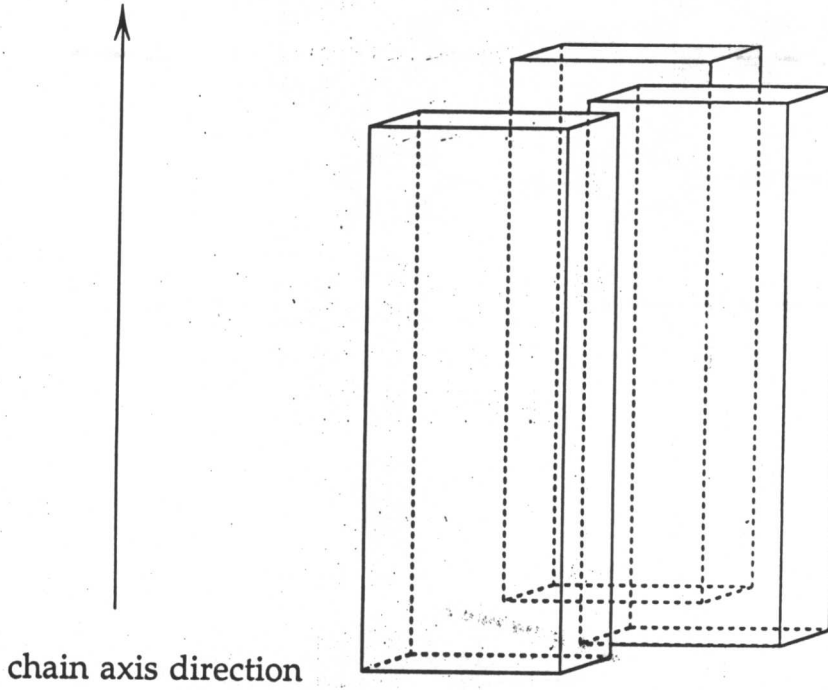
2.10.



The relative position of two rigid rod chains in the solid state

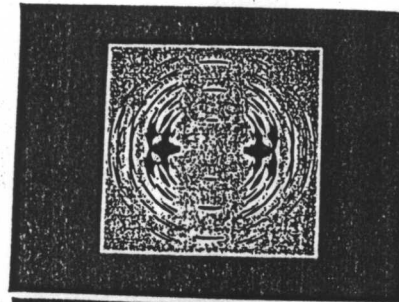
位移 - 相对于链间  
排列.

位移 - 相对于链内  
和链作用

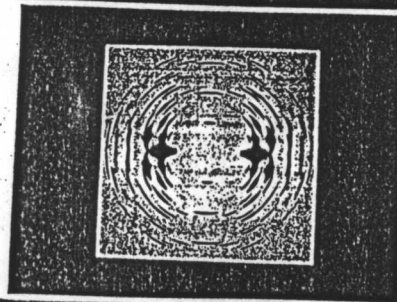


Calculated diffraction patterns for poly(p-phenyl terephthalate) fibers,  $\Delta\theta = 5^\circ$

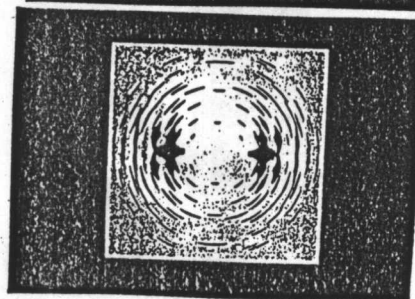
two parallel chains



two chains shifted by 0.45 Å

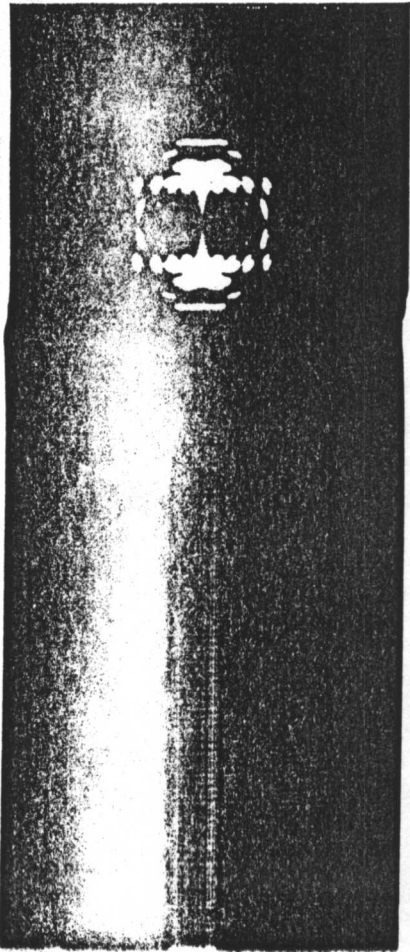
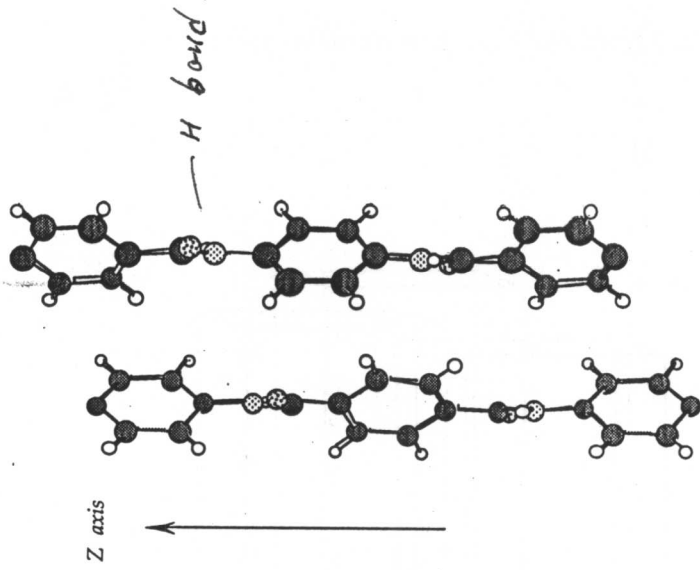


two chains shifted by 1.80 Å



链间距变化

Relative Placement of PPTA Chains in the Unit Cell



↑ 大



↑ 分子链



### Prediction of Polymer Mechanical Properties

- Analyze stress-strain relationships
- ★ • Identify molecular deformation mechanisms
- Identify molecular relaxation mechanisms
- Understand the molecular parameters influencing chain microstructure (conformation, packing, etc.)
- Determine the ultimately achievable mechanical properties (for a perfect crystalline system)
- Study solid-solid phase transitions
- Study hysteresis cycles
- Study the orientational distribution function of chain segments as a function of strain
- Study temperature-induced structural fluctuations
- Predict thermal expansion coefficients

← 3 年 生 常 数

### Relationship between the Macroscopic Properties of Polymers and Microscopic Mechanisms

← deformation

#### Macroscopic Properties

#### Microscopic Mechanisms

modulus

intra molecular interaction



bond stretching, angle bending, rotational freedom

thermal expansion coefficient

chain dynamics

linear-nonlinear limit

intermolecular interactions  
relaxation mechanisms

hysteresis, yield, creep



chain conformation  
chain dynamics  
unit cell geometry

cohesive strength

surface / interfacial

composite performance

local chain conformation

friction

orientation of chain or functional groups

## Calculation of Stress/Strain Relationship

Stress-strain Curve for Syndiotactic Polystyrene  
Modulus = 115 GPa

For every step we impose on the polymer system,  $\Delta l$ , calculate the change in the overall stress,  $\sigma$

Separate the various contributions to the energy changes: (1)- Intramolecular - bond stretching, angle bending, torsional; (2)- Intermolecular - hydrogen bonding, dispersion forces, dipolar orientation, electrostatic

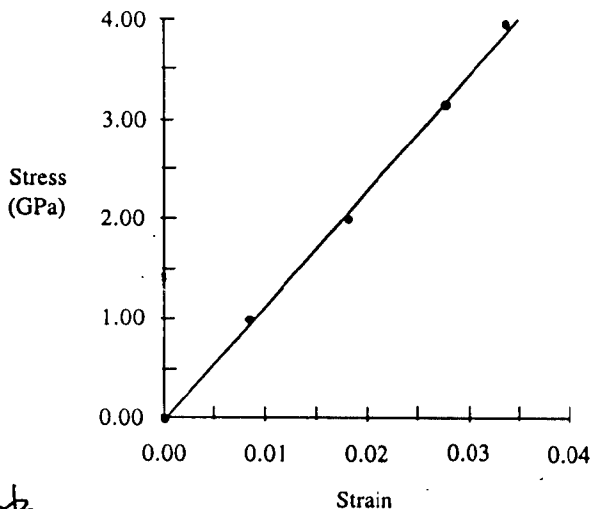
Calculate the energy barriers and differences to model irreversible behaviors.

Identify the separate molecular strains in terms of  $\Delta r$ 's,  $\Delta \phi$ 's,  $\Delta \tau$ 's:

$$\Delta l = \sum_i \frac{\partial l}{\partial r_i} \Delta r_i + \sum_j \frac{\partial l}{\partial \phi_j} \Delta \phi_j + \sum_k \frac{\partial l}{\partial \tau_k} \Delta \tau_k$$

/
↓
↓  
 bond      angle      rotation

*Handwritten notes:* 变形 (S 轴) 旋转 可 2 种 形式 旋转 2 种



### Ultimate Moduli Predicted for Different Forms of Polystyrene (GPa, along the chain)

*Handwritten note:* deformation & rotation 2 种

	Syndiotactic tt Conf	Syndiotactic ttgg Conf	Isotactic 3/1 Helix
Bulk	115.44	12.86	32.65
Single chain	99		
Sound wave	69		

*Handwritten note:* rotation 2 种

Syndiotactic tt conformation should make the strongest polymer

The modulus perpendicular to the chain for syndiotactic polystyrene tt conformation is much lower ~7 GPa



Elastic constants (GPa) calculated for 3 model polymers

Vander Waals

特殊 H-bond

	PPTA	PBA	PE
Ex	14.9	12.8	10.7
Ey	80.1	6.8	8.4
Ez	335.7	322.3	297.5
Gyz	15.4	14	3.7
Gxz	0.7	0.9	1.5
Gxy	5.2	8.9	8.3
$\mu_{zy}$	0.199	0.259	0.215
$\mu_{zx}$	0.496	0.331	0.025
$\mu_{yx}$	0.717	0.872	0.472

→ Vanderwaals force  
← bond

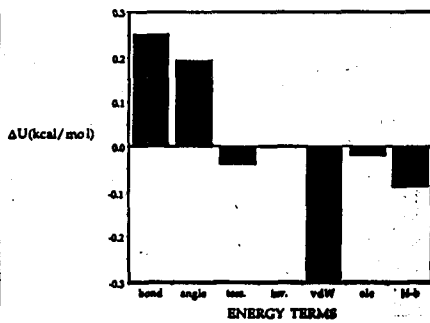
PPTA PE  
之Ez 和差 不大

poster-h

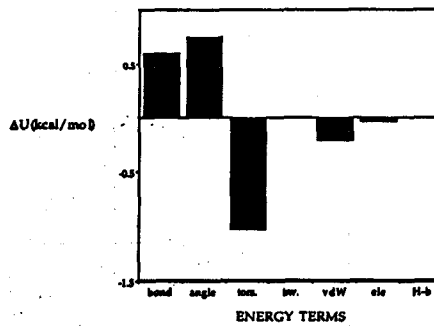


Effects of having intermolecular interactions on the distribution of energetics terms to various coordinates

Energy Distribution for Longitudinal Deformation of PBA



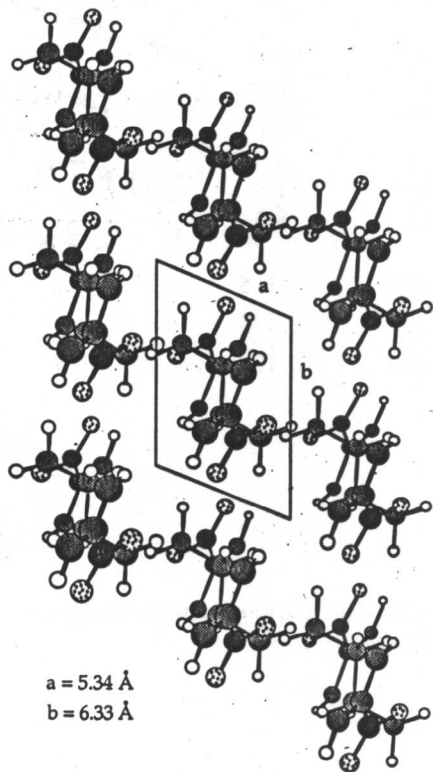
Energy Distribution for Longitudinal Deformation of PBA without Interchain Interaction



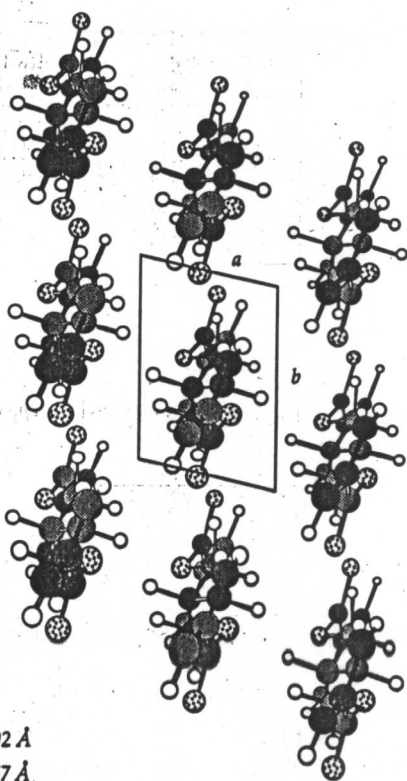
poster-h



Schematic Structure  
of  $\alpha$  Form Poly(butylene terephthalate)



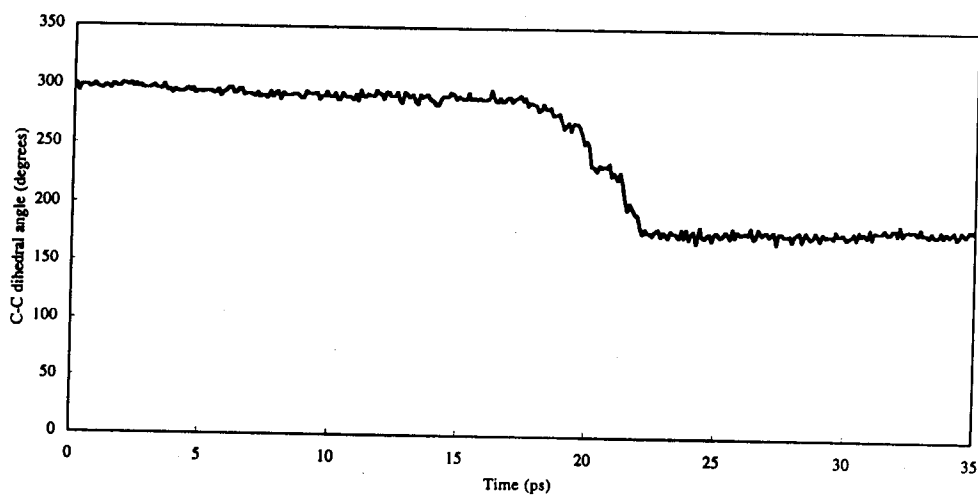
Schematic Structure of  $\beta$  form of  
Poly(butylene terephthalate)







### C-C Dihedral Angle



### Change in crystalline repeat

Transition Coordinate (averaged over structure)

