

УНИВЕРСАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ГАЗОВ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ

М. В. Губко¹, О. А. Милосердов¹, Ю. П. Ямпольский², А. Ю. Алентьев², В. Е. Рыжих²

¹*Институт проблем управления им. В. А. Трапезникова РАН, Профсоюзная ул. д. 65,
117997, Москва, Россия*

²*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
Ленинский проспект, 29, 119991, Москва, Россия*

Растворимость газов в полимерах определяет градиент концентрации в мембранах, являющийся движущей силой процесса разделения. Известны и часто обсуждаются в литературе корреляции коэффициентов растворимости со свойствами газов (например, с критической температурой или параметром Леннарда-Джонса), т.е. корреляции типа «один полимер – разные газы». Рассматриваются и корреляции термодинамических параметров сорбции некоторого газа со свойствами полимеров (например, с температурой стеклования или свободным объемом). В данной же работе представлена универсальная корреляция коэффициентов растворимости широкого набора газов в стеклообразных полимерах разных классов. В отличие от методов молекулярной динамики (МД), обычно используемых для решения подобных задач, наш подход требует гораздо меньших вычислительных мощностей и позволяет провести расчет большого числа полимеров.

Исходной точкой для разработки новой модели послужила работа [1], где были представлены зависимости коэффициентов растворимости от ван-дер-ваальсовой поверхности или доступной поверхности различных молекул газов. В настоящей работе этот подход был дополнен расчетом доступной поверхности (ASA) взаимодействующих с газами модельных полимерных цепей, причем ASA различаются в зависимости от размера молекул газообразных сорбатов. Наряду с ASA использовались аналогичные дескрипторы полимерных цепей (площадь положительно/отрицательно заряженной поверхности ASA^+/ASA^- , площадь положительно/отрицательно заряженной поверхности с учетом силы

поляризации $PPSA_3/PNSA_3$, площадь слабозаряженной поверхности ASA_H и другие [3]).

Для каждого стеклообразного полимера (их было рассмотрено около 60) была построена цепочка достаточной длины (200-300 атомов) оптимизированной конформации в эмпирическом силовом поле Dreiding [2]. Для каждой цепи были построены 10 конформаций путем оптимизации до локального минимума энергии. Такого количества оказалось достаточно для получения стабильных усредненных значений дескрипторов. Пример полученной конформации показан на Рис.1.

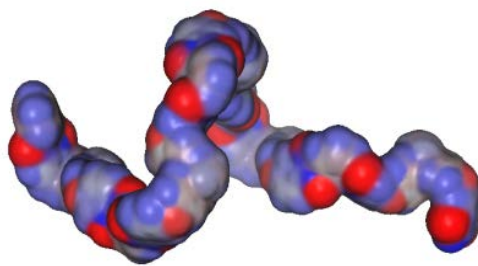


Рис.1. Участок цепи полиимида Ultem (синим отмечены положительно заряженные участки цепи, красным – отрицательно заряженные).

Разработанный алгоритм позволил рассчитать необходимые дескрипторы, характеризующие площади молекул полимеров и газообразных сорбатов (в частности, поверхность максимальной проекции молекулы сорбата). Для каждой комбинации «газ-полимер» доступная поверхность аппроксимировалась прямой

$$ASA = c_{ASA} + d_{ASA}R,$$

где c_{ASA} и d_{ASA} – параметры, характеризующие полимер, а R – эффективный радиус молекулы газообразного сорбата. Полученные дескрипторы c_{ASA} и d_{ASA} (а также аналогичные для ASA^+ и других величин, описывающих взаимодействие полимер-сорбат) характеризуют уже только сам полимер, но не сорбат.

С использованием этих дескрипторов для 18 газов и полимеров различных классов (полиимиды, полистиролы, полиакрилаты и др.) получена

многопараметрическая билинейная регрессия, позволяющая предсказывать коэффициенты растворимости любых газов в аморфных стеклообразных полимерах с относительной погрешностью до 50% и коэффициентами корреляции около 0.95(см. диаграмму рассеяния на рис. 2). Подобная точность предсказаний не уступает точности, достигаемой в методах МД или Монте-Карло, но достигается при большой экономии времени вычислений(расчет одного полимера занимает около минуты на персональном компьютере).Значимыми дескрипторами оказалась максимальная площадь проекции молекулы газа, а также следующие дескрипторы полимеров: C_{ASA}^n , C_{PPSA}^z , C_{ASA}^+ . Приложения полученной регрессии включают предсказание растворимости новых пар газ-полимер, анализ селективности и др.

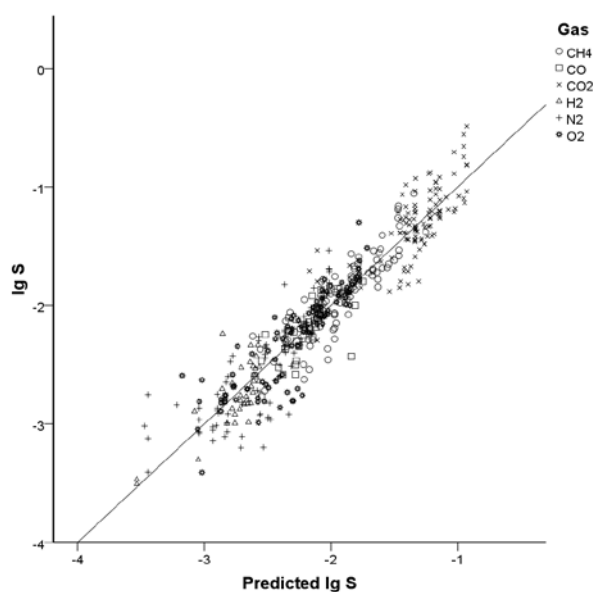


Рис.2. Корреляция предсказанных и экспериментальных коэффициентов растворимости (диаграмма рассеяния регрессии)

1. Yu.Yampolskii, D.Wiley, C.Maher, J. Appl. Polym. Sci., 76, 552 (2000)
2. Conformer Plugin [Electronic resource]/ChemAxon website.
3. R. Todeschini, V. Consonni. Molecular descriptors for chemoinformatics, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.