

# Berechnung von Löslichkeitskoeffizienten in Polymer-Materialien

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“ (Dr. rer. nat.)

eingereicht am Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dipl. Chem. Martin R. Siegert  
aus Berlin

Februar 2006

1. Gutachter: Prof. Dr. E.-W. Knapp

2. Gutachter: PD Dr. D. Hofmann

Tag der Disputation: 07. Juni 2006

---

Die vorliegende Arbeit wurde am GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Institut für Polymerforschung, Standort Teltow, in der Zeit von Oktober 2000 bis Januar 2006 angefertigt.

# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis . . . . .	iii
Abbildungsverzeichnis . . . . .	vii
Tabellenverzeichnis . . . . .	ix
Zusammenfassung . . . . .	xi
Summary . . . . .	xiii
Danksagungen . . . . .	xv
Lebenslauf . . . . .	xvii
<b>1 Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen der Simulation von Löslichkeitskoeffizienten in Polymermembranen</b>	<b>3</b>
2.1 Funktion und Anwendungsfelder von Membranen . . . . .	3
2.2 Dichte, amorphe Polymere . . . . .	5
2.2.1 Materialeigenschaften . . . . .	5
2.2.2 Stofftransport . . . . .	6
2.3 Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Löslichkeit . . . . .	8
2.4 Grundlagen der atomistischen Simulation . . . . .	10
2.4.1 Kraftfeld-basierte Simulationen . . . . .	10
2.4.2 Periodische Randbedingungen . . . . .	12
2.4.3 Maximale Wechselwirkungsreichweite: <i>Cutoff</i> . . . . .	14
2.4.4 Temperatur-Regelung . . . . .	15
2.4.5 Druck-Regelung . . . . .	16
2.4.6 Molecular Modelling mit ACCELRYs Software Tools . . . . .	17
2.5 Erzeugung von „realistischen“ Packungsmodellen für Polymere . . . . .	18
2.6 Berechnungsmethoden für Löslichkeitskoeffizienten . . . . .	20
2.6.1 Methodenübersicht und Grenzen . . . . .	20
2.6.2 Partikel Einfügung (Widom Methode) . . . . .	26
2.6.3 Partikel Entfernung ( <i>inverse</i> Widom Methode) . . . . .	27
2.6.4 Schrittweise Partikel Entfernung (SPD Methode) . . . . .	28
2.6.5 Direkte Partikel Entfernung (DPD Methode) . . . . .	32
2.6.6 Vergleich von SPD und DPD Methode . . . . .	34

<b>3</b>	<b>Löslichkeitsberechnung auf Basis einer verallgemeinerten DPD Methode</b>	<b>35</b>
3.1	Generalisierung der DPD Methode . . . . .	35
3.1.1	Ziele der Generalisierung . . . . .	35
3.1.2	Polymere als Matrix . . . . .	36
3.1.3	Moleküle als Penetrant mit Eigenstruktur . . . . .	37
3.1.4	Detailliert-atomistische Modelle . . . . .	38
3.1.5	Bedeutung des Hartkugel-Durchmessers . . . . .	39
3.1.6	Ermittlung von repräsentativen Hartkugelradien für einzelne Atome . . . . .	41
3.1.7	Anbindung der DPD Berechnungsmethode an <i>Discover</i> . . . . .	42
3.2	Diskussion der statistischen Genauigkeit der Methode . . . . .	43
3.2.1	Standardabweichung . . . . .	43
3.2.2	Standardabweichung bei Löslichkeitskoeffizienten . . . . .	44
3.2.3	Standardabweichung des chemischen Exzesspotenzials . . . . .	46
3.2.4	(Minimaler) Standardfehler . . . . .	49
3.2.5	Ausreißer . . . . .	50
3.3	Analytische Berechnung des Volumens in atomistischen Polymer–Penetrant Packungsmodellen . . . . .	50
3.3.1	Atomistische Volumen-Nomenklatur . . . . .	50
3.3.2	Zusätzliches Volumen bei mehratomigen Penetranten . . . . .	52
3.3.3	Praktische Volumenberechnung großer Kalottenmodelle . . . . .	53
3.3.4	Umgang mit Problemen bei der Volumenberechnung . . . . .	57
3.3.5	Berechnung unabhängiger Teilvolumina: <i>Slices</i> . . . . .	59
3.3.6	Erkennen eingeschlossener Slice-Würfel: <i>Void-check</i> . . . . .	61
3.4	Praktischer Ablauf der Löslichkeits-Berechnung . . . . .	64
3.4.1	Drei Phasen der Berechnung . . . . .	64
3.4.2	Notwendige Kenngrößen der Trajektorie . . . . .	66
3.4.3	Aufgaben des Überführungs-Scripts . . . . .	68
3.4.4	Aufgaben des Hauptprogramms „S-Tool“ . . . . .	69
3.4.5	Details der Berechnung . . . . .	71

<b>4</b>	<b>Anwendung und Ergebnisse</b>	<b>75</b>
4.1	Übersicht der simulierten Modell-Systeme . . . . .	75
4.2	Graphische Darstellung der DPD Berechnungen . . . . .	76
4.2.1	Frame-Plot . . . . .	77
4.2.2	Radien-Plot . . . . .	81
4.2.3	Zur Streuung der berechneten Löslichkeitswerte . . . . .	83
4.3	Beurteilung der DPD Resultate . . . . .	85
4.3.1	Streuung zwischen unabhängigen Modellen . . . . .	85
4.3.2	Anteil an Hit-Frames . . . . .	87
4.3.3	Behandlung von Geometriefehlern . . . . .	87
4.4	Validierung der entwickelten Programme . . . . .	88
4.4.1	Volumen sich überlappender Kugeln . . . . .	88
4.4.2	$\mu^{\text{ex}}$ für Lennard-Jones Flüssigkeit . . . . .	91
4.4.3	$\mu^{\text{ex}}$ für flüssiges Benzol . . . . .	94
4.5	Berechnung von Löslichkeitskoeffizienten in Polymeren . . . . .	97
4.5.1	O <sub>2</sub> und N <sub>2</sub> in PDMS . . . . .	97
4.5.2	CH <sub>4</sub> und CO <sub>2</sub> in PDMS . . . . .	98
4.5.3	Benzol in PDMS . . . . .	102
4.5.4	CO <sub>2</sub> in PSU und PES . . . . .	104
4.5.5	Fünf weitere Aromaten und Aliphaten in PDMS . . . . .	106
4.6	Vergleichende Diskussion der Resultate . . . . .	107
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>115</b>
	<b>Anhang</b>	<b>117</b>
A.1	Fach-Vokabular und Abkürzungen . . . . .	117
A.2	Verzeichnis der Variablen . . . . .	119
A.3	Das COMPASS Kraftfeld . . . . .	122
A.4	Details der simulierten Stoffe . . . . .	125
A.4.1	Penetrant Moleküle . . . . .	125
A.4.2	Polymere . . . . .	128

A.4.3	Bau und Validierung der verwendeten Packungsmodelle . . . . .	129
A.4.4	Erzeugung der Packungsmodelle von PDMS . . . . .	133
A.5	Beispiel-Scripte . . . . .	138
A.5.1	Erzeugung der <code>.struct</code> -Datei mit Struktur-Daten und Steuer- Anweisungen . . . . .	138
A.5.2	Ermittlung der Solute-Energie (mit BTCL) . . . . .	143
A.5.3	Erzeugung von Polymer-Packungen . . . . .	145
A.6	Format der <code>.struct</code> -Dateien . . . . .	148

<b>Literatur</b>		<b>156</b>
------------------	--	------------

# Abbildungsverzeichnis

1	Schematischer Aufbau eines Membran-Permeations-Moduls . . . . .	4
2	Periodische Randbedingungen . . . . .	13
3	PAN-Oligomer als Beispiel für periodische Randbedingungen . . . . .	14
4	Vergleich einer Start-Packung mit einer equilibrierten Packung . . . . .	19
5	Schematische Darstellung der Widom Methode und deren inverser Implementierungen. . . . .	29
6	Histogramm der Einzelbeiträge zu $\bar{B}$ . . . . .	47
7	Histogramm der Logarithmen der Einzelbeiträge zu $\bar{B}'$ . . . . .	47
8	Übersicht zur Volumen-Nomenklatur . . . . .	51
9	Blockiertes Volumen bei mehratomigen Penetranten . . . . .	52
10	Relative Lage zweier Kugeln zueinander . . . . .	55
11	Verbleibendes Fragment einer mehrfach beschnittenen Kugel . . . . .	56
12	Zerlegung der Simulationszelle in 8 Slice-Würfel ( $s = 2$ ) . . . . .	60
13	Verringerung des Rechenaufwandes durch mehr Slices. . . . .	62
14	Einfluss der Größe der Slice-Würfel . . . . .	63
15	Ablauf des Überführungs-Scriptes . . . . .	65
16	Ablauf des S-Tool Hauptprogrammes . . . . .	70
17	Verlauf der negativen hyperbolischen Tangensfunktion . . . . .	73
18	Wolken-Plot Beispiel (flüssiges Benzol) . . . . .	78
19	Frame-Plot von Sauerstoff in PDMS . . . . .	79
20	Frame-Plot von Stickstoff in PDMS . . . . .	80
21	Frame-Plot von skaliertem Sauerstoff in PDMS . . . . .	81
22	Radien-Plot von Sauerstoff in PDMS . . . . .	82
23	Drei untypische Frame-Plots . . . . .	86
24	Lineare Anordnung von drei Kugeln in einer Zelle . . . . .	88
25	Volumen und Oberfläche von drei Kugeln in einer Zelle . . . . .	89
26	Radien-Plot für flüssiges Argon (mit E- und V-Term) . . . . .	92
27	Radien-Plot für flüssiges Argon (mit Fehlerwerten) . . . . .	93
28	Frame-Plot Beispiel für Benzol . . . . .	95

29	Radien-Plot für Benzol . . . . .	96
30	Radien-Plot für Stickstoff in PDMS . . . . .	98
31	Radien-Plot für Methan in PDMS . . . . .	99
32	Radien-Plot für Kohlendioxid in PDMS . . . . .	100
33	Radien-Plot für Benzol in PDMS (komplett) . . . . .	103
34	Radien-Plot für Benzol in PDMS (Details) . . . . .	103
35	Darstellung aller PDMS-Löslichkeitskoeffizienten über $T_c$ . . . . .	113
36	Beiträge zur potenziellen Energie . . . . .	123
37	Erstes Equilibrieren von PDMS (Modell 1, alle Zyklen) . . . . .	134
38	Erstes Equilibrieren von PDMS (alle Modelle, Zyklus 7) . . . . .	135
39	Beispiel für eine <i>mean square displacement</i> (MSD) Kurve . . . . .	136

## Tabellenverzeichnis

1	Übersicht der simulierten Modelle . . . . .	75
2	Einzelergebnisse der Löslichkeitskoeffizienten O <sub>2</sub> /PDMS . . . . .	84
3	Löslichkeitskoeffizienten von CO <sub>2</sub> in PSU und PES . . . . .	105
4	Zusammenfassung der modellierten Löslichkeiten in PDMS . . . . .	107
7	COMPASS-Atomtypen gemäß <i>Spectrochim. Acta</i> 53A(8):1301, <b>1997</b> sowie die aus COMPASS abgeleitete Hartkugel-Radien . . . . .	125
8	Ablauf des Equilibrierens durch Kraftfeld-Skalierung . . . . .	131
9	Ablauf des Equilibrierens durch Temperung . . . . .	132
10	Prüfung der equilibrierten PDMS-Packungen . . . . .	135
11	Prüfung der getemperten PDMS-Packungen . . . . .	136



## Zusammenfassung

Die Methode der „Direkten Teilchen Entfernung“ (*direct particle deletion*, DPD) von G. Boulougouris et al. (*Mol. Phys.* 96(6):905, **1999**), zur Berechnung des chemischen Exzesspotenzials  $\mu_i^{\text{ex},\infty}$  einer Komponente  $i$  in einer Mischung, wurde bislang nur für spezielle, sehr einfache Phasengleichgewichte verwendet. Die DPD Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit generalisiert, so dass  $\mu_i^{\text{ex},\infty}$  (und damit auch der Löslichkeitskoeffizient  $S$ ) nun für ein breites Spektrum gelöster Komponenten (Ein-Zentren Lennard-Jones-Fluid (wie Edelgase) bis 12-Zentren Benzol) in unterschiedlichen Lösungsmitteln (hier zumeist Polymere) berechnet werden kann, solange nur passende Kraftfeld-Parameter für eine molekular-dynamische Simulation des untersuchten Systems zur Verfügung stehen.

Im Theorieteil wird das ursprüngliche DPD Konzept verallgemeinert, so dass nun auch Polymere (als hochviskose Matrix) verwendet werden können. Matrix und Penetrant werden detailliert-atomistisch behandelt, so dass die Beschränkung auf annähernd kugelförmige Penetranten entfällt. Anstelle der Wahl *eines* Hartkugel-Radius für die DPD Methode wird halb-automatisch eine Radien-Schaar gewählt, die durch einen einzelnen Skalierungsparameter kontrolliert wird; grundsätzlich kann dieser Parameter frei gewählt werden, ohne das Ergebnis qualitativ zu beeinflussen. Die Genauigkeit der Resultate wird als Standardabweichung bestimmt.

Zur Berechnung des Volumens sehr großer Kalottenmodelle (mit vielen 1000 Kugeln) im Rahmen der DPD Auswertung wurden Techniken entwickelt, die den Algorithmus stark beschleunigen und Fehlersituationen automatisch erkennen und beheben.

Im Anwendungsteil wurde die verallgemeinerte DPD Methode zunächst validiert, indem u. a. das ch. Potenzial von reinen Flüssigkeiten (Argon und Benzol) korrekt berechnet wurde. Zur Anwendung auf Polymere als Matrix wurde das ch. Potenzial von Gasmolekülen ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ) in Silikon-Gummi (PDMS) mit einer Standardabweichung von etwa  $1 RT$  bestimmt. Die aus  $\mu_i^{\text{ex},\infty}$  berechneten Löslichkeitskoeffizienten  $S$  der Gase in einer entsprechenden Polymermembran stimmten gut mit experimentell ermittelten Gaslöslichkeiten in PDMS überein.

Aus der Analyse kurzer MD-Simulationen typischer Organika (Aceton, Benzol, Cyclohexan, Dioxan, Heptan, Toluol) in PDMS ergab sich deren ch. Potenzial mit etwa  $\pm 2.3 RT$ . Dies entspricht einer Standardabweichung von einer Größenordnung für  $S$  und zeigt eine Leistungsschwelle der DPD Methode für größere Moleküle auf: Penetranten aus etwa 10 Atomen liefern noch gute Ergebnisse, jedoch wird ab etwa der Größe von Benzol der Bereich der verwertbar berechneten Löslichkeiten nur noch mit längeren Simulationen und Bestimmung des entsprechenden Standard-Fehlers erreicht.

Die Anwendbarkeit der DPD Methode auch auf glasige Polymere wurde erfolgreich am Beispiel von  $\text{CO}_2$  in PES und PSU demonstriert: Die hierbei berechneten Löslichkeitskoeffizienten lagen im Fehlerbereich der experimentellen Messungen, und waren um eine Größenordnung genauer, als mittels der etablierten Widom Methode (Teilchen-Einfügung) berechnet.



## Summary

The generalisation of the direct particle deletion (DPD) scheme is presented. Validation and first application examples of this generalised version are also provided. The DPD method of G. Boulougouris et al. (*Mol. Phys.* 96(6):905, **1999**) represents a successful inverse Widom approach for the calculation of the excess chemical potential  $\mu_i^{\text{ex},\infty}$  (and the related solubility coefficient  $S$ ) of one constituent (solute)  $i$  in a mixture, based on a simulated atomistic packing model of the investigated system. As the soluted particle is deleted from (not inserted into) the matrix, the calculation of  $\mu_i^{\text{ex},\infty}$  is possible even for such dense systems that suffer from a vanishing low insertion probability for larger solutes (up to the size of e. g. benzene) in the traditional Widom scheme.

Up to now DPD was applied to rather simple phase equilibria, i. e. about spherical solutes in a mobile fluid as matrix. The presented generalisation work first enhances the applicability to detailed-atomistic representations of matrix and solute, which permits calculation of  $\mu_i^{\text{ex},\infty}$  for a broad range of soluted particles (from a one-site Lennard-Jones sphere, like noble gases, up to e. g. 12-site benzene) and solvent molecules for which reasonable forcefield parameters exist. Furthermore it was postulated and proven that the matrix may also consist of amorphous polymers (which is understood as a highly viscous fluid).

The hard-sphere-diameter  $d$  in the original DPD scheme was replaced by a radii-scaling-factor  $\gamma_r$ , which now mainly controls the precision of the predicted results without altering the calculated expectation value significantly. For the calculation of the fractional accessible volume (for DPD), techniques were developed to speedup the volume analysis (of many 1000 intersecting spheres), and to detect and automatically account for some rare, possibly false results of the applied geometry algorithm.

The method and its software implementation were successfully validated on pure fluids (argon and benzene). The applicability to polymeric matrices was proven with oxygen and nitrogen in silicone rubber (PDMS).

Using larger gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) and typical organic vapours (acetone, benzene, cyclohexane, dioxane, heptane, toluene) the limits of the DPD method were investigated. The achieved precision (as rmsd) from rather short simulations was  $\pm 1 RT$  for the gases and  $\pm 2.3 RT$  for vapours, which gives a good coincidence with measured gas solubilities in PDMS. For some organic vapours the investigated simulations were too short, resulting in a deviation of one order of magnitude for the solubility. This could be overcome by using longer simulations for solutes being more flexible or larger than benzene or acetone. For the latter two (consisting of about 10 atoms) already the 280 ps simulations gave a good estimate for their excess chemical potential in silicone rubber.

The generalised DPD method gave good results for glassy polymers too: Predicted solubilities of  $\text{CO}_2$  in PES and PSU covered the experimentally measured values, while the established Widom scheme (particle insertion) computed results that were one order of magnitude too big, even for these gas molecules.



## Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich all diejenigen ansprechen, die das Gelingen meiner Arbeit durch fachliche und menschliche Unterstützung erst ermöglicht haben:

Ich bedanke mich zuallererst bei meinem Betreuer und Förderer: Privat-Dozent Dr. DIETER HOFMANN, für die Bereitstellung des Themas und die immer bereitwillige, inhaltliche Unterstützung bei der Durchführung meiner Arbeit, sowie bei Prof. Dr. ERNST-WALTER KNAPP für die hilfreiche und freundliche Betreuung von universitärer Seite aus.

Ich danke dem GKSS-Forschungszentrum, in Person meines ehemaligen Institutsleiters Prof. Dr. DIETER PAUL sowie des gegenwärtigen Institutsleiters Prof. Dr. ANDREAS LENDLEIN für die Bereitstellung von Arbeitsplatz, Materialien und inspirierendem Umfeld. Ohne die Nutzung der GKSS-Hochleistungs-Rechnersysteme wären die zur Anfertigung dieser Arbeit notwendigen Computersimulationen schlicht nicht möglich gewesen. Für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit danke ich der Europäische Kommission\*, der Deutsche Forschungsgemeinschaft\*\* und nicht zuletzt dem GKSS-Forschungszentrum selbst.



Für die Unterstützung beim Verständnis und der Verallgemeinerung der DPD Methode danke ich Prof. DOROS N. THEODOROU und Dr. GEORGIOUS BOULOUGOURIS vom Demokritos Forschungszentrum in Griechenland. Vielen Dank auch für den Quellcode zur Volumen-Berechnung.

Bei der Diskussion von den ersten bis zu den letzten Ergebnissen meiner Arbeit waren mir immer wieder Dr. MATTHIAS HEUCHEL, Dr. MARTIN BÖHNING und OLE HÖLCK eine große Hilfe. Herrn Hölck und Dr. JÖRG FRAHN danke ich für die Bereitstellung ihrer Messergebnisse.

Ein Highlight meiner PhD-Zeit verdanke ich dem „Network Young Membranes“, das 1999 an der RWTH Aachen gegründet wurde. Nach meiner Teilnahme an den Treffen 2001 in Delft und 2003 in Barcelona, war es ein besondere Freude – nach einem Jahr Vorbereitung – über 80 jungen Wissenschaftler aus ganz Europa im Herbst 2004 zur 6sten Konferenz in Hamburg begrüßen zu können. Vielen Dank den NYM-Gründern, allen Teilnehmern und den Organisations-Helfern!



Ein ganz besonderer Dank gilt meiner lieben Ehefrau CORNELIA, die mehr als jeder andere für die Durchführung dieser Arbeit geopfert und gelitten hat, die meine Motivation hinreichend oft wiederhergestellt hat, mir aber auch ab und zu den notwendigen verbalen Tritt in den Allerwertesten verabreicht hat, wenn es notwendig war. Ebenfalls Hinten anstehen mussten meine Tochter SVENJA, meine Großmutter ANNE-MARIE BIERMANN und meine Eltern. Vielen Dank für eure Geduld und euer Verständnis.

---

\*) EU-Projekt „PERMOD“: *Molecular modelling for the competitive molecular design of polymer materials with controlled permeability properties*, Contract No. # G5RT-CT-2000-00200, im 5ten Rahmenprogramm „Growth“.

\*\*\*) DFG-Projekt *Quellung glasiger Polymere*, Vertrag He2108/2-1.



# Lebenslauf

## Dipl.-Chem. Martin Rolf Erich Siegert

Geboren 13. September 1969  
in Berlin-Dahlem  
Nationalität deutsch  
Familienstand verheiratet, 1 Kind

## Ausbildung, beruflicher Werdegang

- 1976–1982 Ruppin-Grundschule, Berlin-Schöneberg
- 1982–1989 Rheingau-Gymnasium, Berlin-Schöneberg  
Abschluß: Abitur
- 1989–2000 Freie Universität, Berlin-Dahlem: Chemiestudium  
Abschluß: Diplom-Chemiker
- 2000 Diplomarbeit bei Prof. J. Simon (FB Chemie, IAAC):  
*Anwendung der Chromatomembran-Zelle bei der Automatisierung der Probenvorbereitung für die Schwermetall-Analytik in unpolaren Flüssigkeiten am Beispiel von Blei*
- 2000–2006 Freie Universität, Berlin-Dahlem: Promotions-Studium  
*Makromoleculare Modelling* bei Prof. Dr. E. W. Knapp
- 2000–2006 Wissenschaftlicher Mitarbeiter beim GKSS Forschungszentrum  
Geesthacht GmbH, Institut für Polymerforschung  
'00–'03: EU-Projekt *PERMOD* (Dr. D. Hofmann)  
'04–'05: DFG-Projekt *Quellung glasiger Polymere* (Dr. M. Heuchel)  
'05–'06: GKSS-Projekt *SoMaT* (als Projekt-Koordinator)

## Studiumbegleitende Tätigkeiten

- 1995–1999 Selbst. Vertragshändler für Umweltprodukte der Firma NSA
- 1997–1999 Applikationsadministrator für Interleaf bei der Schering AG
- 1999 Ausbildung zum Ersthelfer
- 2002 Arbeitsaufenthalt in den USA bei der Firma Accelrys
- 2004 Organisation von *NYM6*:  
*Network Young MemBrains, 6<sup>th</sup> Meeting*  
(Internationales Doktorandentreffen mit 85 Teilnehmern aus ganz Europa;  
Hamburg, 24.–26. September 2004; <http://www.gkss.de/nym6> )

