

技术专论

氧气在 PVDF 片材中扩散的分子动力学模拟

戚东涛¹, 夏荣厚², 李厚补¹, 任鹏刚²

(1. 中国石油集团石油管工程技术研究院, 西安 710077; 2. 西安理工大学, 西安 710048)

摘要: **目的** 研究气体在 PVDF 片材中的扩散。**方法** 采用分子动力学模拟方法研究了氧气在其片材中的扩散行为, 得到氧气在 PVDF 片材中的扩散系数, 并讨论了时间、聚合度、温度及残余压力对扩散系数的影响。**结果** 模拟时间太短对模拟结果不利, 应以大于 1000 fs 为宜。当聚合度由 400 增加到 800 时, 扩散系数由 $4.77 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 下降到 $1.78 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$; 当温度从 298 K 提高到 303 K 时, 扩散系数由 $1.06 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 增加到 $1.42 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$; 当残余压力由 60 kPa 增大到 100 kPa 时, 扩散系数由 $7.07 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 下降到 $3.06 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。**结论** 氧气在 PVDF 片层中的扩散系数随聚合度和残余压力的增大而变小, 随温度的提高而变大。

关键词: PVDF 片材; 扩散; 分子动力学模拟**中图分类号:** TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2014)03-0028-05

Molecular Dynamic Simulation for Diffuse Characterization of Oxygen in PVDF Sheet

QI Dong-tao¹, XIA Rong-hou², LI Hou-bu¹, REN Peng-gang²

(1. CNPC Tubular Goods Research Institute, Xi'an 710077, China; 2. Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the diffusion behavior of gas in poly(vinylidene fluoride) (PVDF) sheet material. **Methods** The diffusion behavior of oxygen in this sheet material was studied by molecular dynamics simulation method and the diffusion coefficient of oxygen in PVDF sheets was obtained, meanwhile, the effects of time, polymerization degree, temperature and residual pressure on the diffusion coefficient were also discussed. **Results** Short period of simulation time was unfavorable for the simulation results, and it should be more than 1000 fs. When the degree of polymerization increased from 400 to 800, the diffusion coefficient of oxygen in PVDF declined correspondingly from $4.77 \times 10^{-6} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ to $1.78 \times 10^{-6} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$; when the temperature was elevated from 198 K to 303 K, the diffusion coefficient increased from $1.06 \times 10^{-6} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ to $1.42 \times 10^{-6} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ and when the residual pressure varied from 60 kPa to 100 kPa, the diffusion coefficient declined from $7.07 \times 10^{-6} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ to $3.06 \times 10^{-6} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$. **Conclusion** The diffusion coefficient of oxygen in PVDF declined with the increase of polymerization degree and residual pressure, while increased with the increase of temperature.

KEY WORDS: poly vinylidene fluoride sheet; diffuse; molecular dynamic simulation

聚偏二氯乙烯(PVDC)是一种阻隔性高、韧性强、化学稳定性优良、低温热封及热收缩性良好的理想包装材料,特别是其具有良好的阻湿、防潮、耐酸碱、耐油浸和耐多种化学溶剂等性能^[1-3],在食品、药品、军

品等的包装方面得到了很好的应用。与 PVDC 相比,聚偏二氟乙烯(PVDF)的性能更具优势,由于其具有良好的耐化学腐蚀性、耐高温性以及优良的阻隔性,因而在一些对气体或水汽有严格要求的柔性包装中

收稿日期: 2013-09-29

基金项目: 国家自然科学基金(51304236)

作者简介: 戚东涛(1973—),男,山东聊城人,博士,高级工程师,主要从事油气田用非金属材料及其复合材料管材研究。

有广阔的应用前景^[4-6],成为目前含氟塑料中产量仅次于聚四氟乙烯(PTFE)的产品。在石油化工设备中,含硫化氢(H₂S)天然气会使钢质集输管道易出现腐蚀、穿孔及泄露等现象,严重影响油气的开采效益,并存在巨大的安全隐患。为了解决天然气运输中存在的问题,比较理想的办法就是采用具有高阻隔属性的 PVDF 非金属管材替代金属管材作为油气的输送材料。由于 PVDF 具有超高的阻隔性,加之其管材(或片材)的厚度较厚,实际中很难选择适当的测试方法测量出 PVDF 管材对气体的渗透参数,这对工程设计造成了很大的影响。

小分子在聚合物或其它多孔介质内的扩散机理及渗透过程是当前理论研究的热点之一^[7-8]。在油气管道中,氧气、二氧化碳、硫化氢、甲烷等单一或者混合气体在非金属管中的渗透行为对于非金属管的使用安全及寿命有直接影响,因此,只有探明气体在非金属片材中的渗透模式和渗透行为,才能保证非金属管材材料的安全运行。近年来,随着计算机技术的飞速发展,计算机分子模拟已成为现代科学研究中一种很重要的方法,从分子水平上进行产品和过程的开发已成为一种潮流^[9-14]。小分子在聚合物中扩散的模拟研究方面,黄宇等人^[14]对聚二甲基硅氧烷(PDMS)和苯基聚三甲基硅氧烷(PSI)体系进行了模拟,发现 COMPASS 力场对于计算 O₂, N₂ 在 PDMS 中的扩散更接近实验——O₂ 运动范围大于 N₂,小分子的运动轨迹基本与聚合物的自由体积分布相对应。Hofmann 等人^[15-16]先后采用 PCFF, COMPASS 等力场对小分子气体在 PDMS、聚酰亚胺(PI)等聚合物中的扩散进行了模拟,并讨论了聚合物结构对扩散的影响,他们发现,由于玻璃态聚合物链段结合紧密而难以形成分子扩散的通道,小分子气体在其内部的扩散系数要小于其在橡胶态聚合物中的扩散系数。为了研究气体分子在 PVDF 管材中的渗透行为,文中采用 Materials Studio 5.0 (MS 5.0) 分子动力学模拟软件包,模拟了氧气在 PVDF 片材中扩散行为,研究了氧气在 PVDF 内扩散的微观机理,并讨论了时间、聚合度、温度及残余压力对扩散系数的影响。该研究不但对输汽管道的安全运行提供实验依据,还可以对超高阻隔要求的食品及药品包装提供理论指导。

1 模拟方法及步骤

在模拟过程中需要向晶胞中加入氧气分子,为寻

求聚合物材料内氧分子数量的合理值,首先在 MS 5.0 软件包的 Sorption 模块中,采用巨正则系综 Monte Carlo 方法模拟氧气在 PVDF 内的平衡吸附量,在此基础上再在 MS 5.0 软件包中的 Discover 模块进行分子动力学模拟,来研究氧气在 PVDF 内的扩散性质。

1.1 初始结构的建立

将 3 mm 厚的 PVDF 管材沿管材中央切开,近似认为类似于 PVDF 薄膜(片材),其中偏氟乙烯单体模拟见图 1,聚合度为 10 的聚偏二氟乙烯模型见图 2。

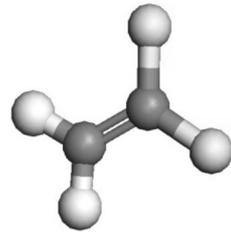


图 1 偏氟乙烯(VDF)单体模型

Fig. 1 Model of Vinylidene fluoride monomer

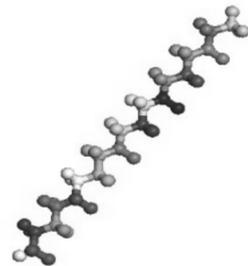


图 2 聚合度为 10 的聚偏二氟乙烯(PVDF)模型

Fig. 2 Poly-vinylidene fluoride model with a polymerization degree of 10

1.2 力场的选择

模拟过程中,力场选择的合适与否将直接影响模拟结果的可靠性。力场计算中主要是非键参数的确定,包括库仑相互作用和范德华力。非键参数的计算方法虽然较多,但对范德华力默认的方法是原子级模拟,而对库仑相互作用则是 Ewald 模拟。分析发现采用 COMPASS 力场得到的计算结果与实验值吻合较好,所以在本次模拟中采用了 COMPASS 力场。另外根据前期的模拟经验发现,某些聚合物可以用一组原子而不是单个原子来逼近非键参数,这种方法称为 Charge groups^[17]。文中就是采用 Charge groups 方法进行模拟的,该方法的优点是在不损害精度的情况下可以加速计算。

1.3 晶胞的建立及能量最小化

首先利用 MS 5.0 分子动力学模拟软件包中 Amorphous Cell 模块,将包含 4 个氧气分子和 10 个聚合度为 10 的 PVDF 结构复制到晶胞中,并根据实验结果,设定最终构型的目标密度为 1.7 g/cm^3 ,初始温度为 298 K,便可建立无定形晶胞的构象结构。当一个无规晶胞生成时,分子可能不是等价地分布在晶胞中,这样就形成了真空区。为修正需进行能量最小化来优化晶胞的构象结构。所谓的能量最小化也就是寻找势能最低的过程,势能越低,构象愈稳定,在系统中出现的机率愈大,反之,势能愈高,构象愈不稳定,在系统中出现的机率愈小。笔者在模拟过程中选择 Discover 模块下的 Smart Minimizer 方法,对上面建立的无定形晶胞结构进行了能量最小化。Smart Minimizer 方法继承了常用的几种能量最小化方法(最速下降法、共轭梯度法和牛顿拉普森法)的优点,可以快速提高构型优化的速度和精度。能量最小化的晶胞结构见图 3。

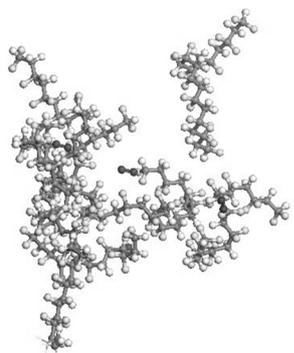


图 3 能量最小化后的晶胞结构

Fig. 3 Crystal structure after energy minimization

1.4 晶胞的弛豫

能量最小化后,要进行分子动力学模拟来平衡晶胞,也就是说要对结构进行弛豫。模拟中采用 MS 5.0 中的 Modules 模块来进行分子动力学弛豫。首先选择正则系综(确定的粒子数 N 、体积 V 和温度 T ,简称 NVT 系综),温度设置为 298 K,模拟时间步长选择 5000 步,每个步长的时间为 1 fs,也就是进行了 5 ps NVT 系综的弛豫。NVT 系综弛豫后的晶胞结构见图 4,采用 NVT 系综时,模拟过程中能量随时间的变化曲线见图 5。之后又进行了 5 ps 的微正则系综(确定的粒子数 N 、体积 V 和能量 E ,简称 NVE 系综)弛豫, NVE 系综弛豫后的晶胞结构见图 6,采用 NVE 系综

时,模拟过程中能量随时间的变化曲线见图 7。

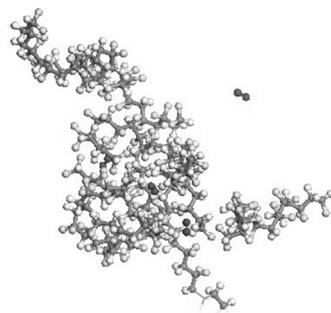


图 4 NVT 弛豫后的晶胞结构

Fig. 4 Crystal structure after NVT ensemble relaxation

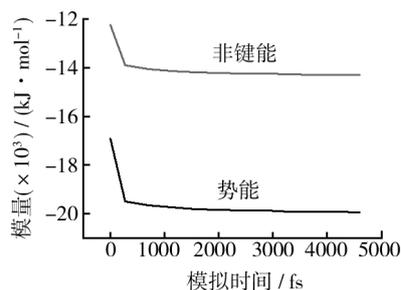


图 5 NVT 系综模拟过程能量随时间的变化

Fig. 5 Energy change vs time in the simulation process of NVT ensemble

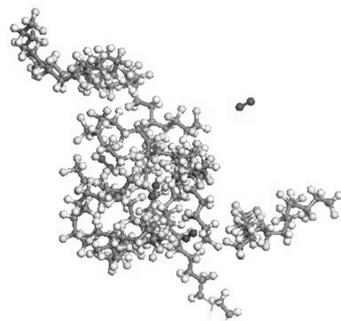


图 6 NVE 系综弛豫后的晶胞结构

Fig. 6 Crystal structure after NVE ensemble relaxation

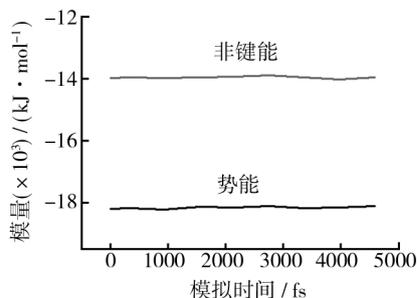


图 7 NVE 系综模拟过程能量随时间的变化

Fig. 7 Energy change vs time in the simulation process of NVE ensemble

2 模拟结果与讨论

根据菲克第一定律:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

式中: D 为扩散系数 (cm^2/s); C 为扩散物质的体积浓度 (cm^3/cm^3)。

并依据爱因斯坦关系式:

$$D = \frac{1}{6N_\alpha} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{j=1}^{N_\alpha} \langle |r_j(t) - r_0(t)|^2 \rangle \quad (2)$$

式中: N_α 为扩散原子数目; t 为扩散时间 (s); r 为 t 时刻的位移 (cm)。

均方根位移 $\sqrt{r^2}$ 和时间的关系式为:

$$\sqrt{r^2} = s(t) = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (3)$$

得到结构的均方根位移, 求其对时间 t 的微分即曲线的斜率 a , 便可得其扩散系数, 该式可以简化为:

$$D = \frac{a}{6} \quad (4)$$

在实际模拟过程中, 为了计算氧分子的均方位移, 需要把它们同聚合物分子区分开来, 定义氧分子组及标定氧分子的示意图见图 8。

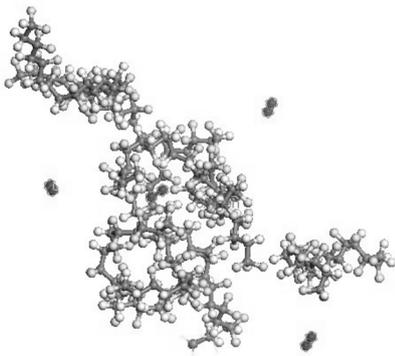


图 8 氧分子组的定义及标定

Fig. 8 Definition and calibration of oxygen molecular group

选择 Discover 中的 Analysis 模块, 进行均方根位移的模拟, 所得均方根位移和时间的关系曲线见图 9, 利用 $D = \frac{a}{6}$ 便可得到氧气在 PVDF 片材中的扩散系数。

由图 9 可以得到, 在常温、相对湿度为 50% 条件下, 氧气在 10 个聚合度为 10 的 PVDF (即聚合度为 100 的 PVDF) 片材结构中的扩散系数为 $3.31 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。模拟中还讨论了时间、聚合度、温度及残余压

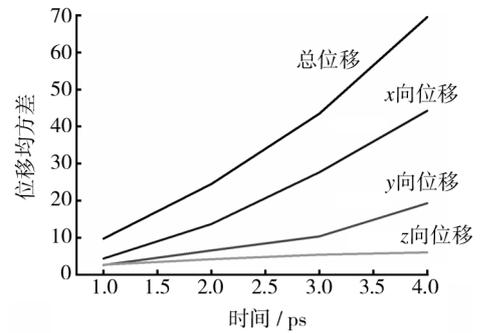


图 9 氧气分子在 PVDF 中扩散的均方根位移与时间关系曲线

Fig. 9 Curve of Mean Squared Displacement vs time for oxygen molecules in PVDF pipe

力等对扩散系数的影响。

2.1 时间

原则上, 模拟时间越长结果越精确, 但通过对模拟结果进行分析发现, 模拟时间大于 1000 fs 时, 结构便趋于平衡, 所以在模拟过程中应选择模拟时间大于 1000 fs 为宜。

2.2 聚合度

氧气在聚合度分别为 400, 600 及 800 的 PVDF 结构中的扩散系数见表 1。从表 1 可知, 随着聚合度增大, 氧气分子在晶胞中的扩散系数减小。其原因主要是随着分子链聚合度的增大, 自身碰撞的频率增加, 可提供给氧气分子跃迁的自由体积减小。同时, 随着链段长度的增加, 可利用空间有限链运动减小, 不利于氧气分子的扩散, 从而导致扩散系数的减小。

表 1 氧气在不同聚合度下的扩散系数

Tab. 1 Diffusion coefficient of oxygen at different polymerization degree

聚合度	扩散系数 $D/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
400	4.77×10^{-6}
600	3.56×10^{-6}
800	1.78×10^{-6}

2.3 温度

温度对氧气在 PVDF 片材中扩散系数的影响结果见表 2。从表 2 可以看出, 氧气分子在 PVDF 晶胞中的扩散系数随温度的升高而增大。这是由于随着温度的升高氧气分子的热运动加剧, 从一个空穴跳跃到邻近空穴的跳跃振动频率增大, 链端的运动加剧引起晶胞自由体积空穴发生变化, 从而为氧气分子运动

到临界空穴提供了外界条件,也就导致氧气分子扩散系数随之增大。

表2 氧气在不同温度下的扩散系数

Tab.2 Diffusion coefficient of oxygen at different temperature

温度/K	扩散系数 $D/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
298	1.06×10^{-6}
301	1.27×10^{-6}
303	1.42×10^{-6}

2.4 残余压力

PVDF片材中的残余压力对氧气扩散系数的影响结果见表3。从表3可以看出,氧气分子在PVDF晶胞中的扩散系数随残余压力的升高而减小。由于PVDF的柔顺性随残余压力的增大而减小,PVDF链段柔顺性越小,刚性越大,链段的活动受到限制,形成空穴之间通道的时间越长,因此越不利于氧气在空穴之间跳跃,氧气分子越难扩散。

表3 氧气在不同残余压力下的扩散系数

Tab.3 Diffusion coefficient of oxygen under different residual pressure

压力/kPa	扩散系数 $D/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
60	7.07×10^{-6}
80	5.76×10^{-6}
100	3.06×10^{-6}

3 结语

采用分子动力学模拟方法,利用COMPASS力场,研究了氧气在PVDF片材中的扩散行为,得到了氧气在PVDF片材中的扩散系数,并讨论了时间、聚合度、温度及残余压力对扩散系数的影响。结果表明,模拟时间太少对模拟结果不利,应大于1000 fs为宜,随着聚合度的增大,氧气在PVDF内的扩散系数变小,随着温度的升高氧气在PVDF中的扩散系数相应增大,同时残余压力越高,扩散系数越小,随着温度的升高,氧气在PVDF中的扩散系数增大。

参考文献:

[1] BARLOW C Y, MORGAN D C. Polymer Film Packaging for Food: An Environmental Assessment [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2013, 78: 74—80.
 [2] CAI Jin-jun, LYU Xiao-xia, XING Yan-long, et al. Carbon

Dioxide Adsorption on Poly(Vinylidene Chloride)-based Carbons with Ultrahigh Microporosities Prepared by Facile Carbonization [J]. Materials Letters, 2014, 114: 37—39.
 [3] MORITANI T, FUKUTOME S, MOTOISHI Y, et al. Multi-layered Packaging Materials Having High Gas Barrier Property: US, 4999229 [P]. 1991-03-12.
 [4] GREGORIO J R R, UENO E M. Effect of Crystalline Phase, Orientation and Temperature on the Dielectric Properties of Poly(Vinylidene Fluoride) (PVDF) [J]. Journal of Materials Science, 1999, 34: 4489—4500.
 [5] FONTANANOVA E, JANSEN J C, CRISTIANO A, et al. Effect of Additives in the Casting Solution on the Formation of PVDF Membranes [J]. Desalination, 2006, 192 (1/3): 190—197.
 [6] CHA Bong-jun, YANG Jung-mok. Preparation of Poly(Vinylidene Fluoride) Hollow Fiber Membranes for Microfiltration Using Modified TIPS Process [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 291 (1/2): 191—198.
 [7] YANG Hua, LIU Yu, ZHANG Hui, et al. Diffusion of Single Alkane Molecule in Carbon Nanotube Studied by Molecular Dynamics Simulation [J]. Polymer, 2006, 47 (21): 7607—7610.
 [8] LIU Ying-chun, WANG Qi, LU Ling-hong, et al. Structural and Diffusion Properties of Water in Hydrophobic Micropores by Molecular Simulation [J]. Acta Physico Chimica Sinica, 2005, 21 (1): 63—68.
 [9] ZHOU Jian, LU Xiao-hua, WANG Yan-ru, et al. Molecular Dynamics Investigation on the Infinite Dilute Diffusion Coefficients of Organic Compounds in Supercritical Carbon Dioxide [J]. Fluid Phase Equilibria, 2000, 172 (2): 279—291.
 [10] 王俊, 朱宇, 陆小华. 分子模拟在聚合物膜研究中的应用 [J]. 现代化工, 2003, 23 (10): 59—62.
 WANG Jun, ZHU Yu, LU Xiao-hua. Application of Molecular Simulation in Polymeric Membrane Science [J]. Modern Chemical Industry, 2003, 23 (10): 59—62.
 [11] ZHOU Jian, ZHU Yu, WANG Wen-chuan, et al. Molecular Dynamics Study of Supercritical Aqueous Sodium Chloride Solutions [J]. Acta Physico Chimica Sinica, 2002, 18 (3): 207—212.
 [12] ZHOU Jian, WANG Wen-chuan. Adsorption and Diffusion of Supercritical Carbon Dioxide in Slit Pores [J]. Langmuir, 2000, 16 (21): 8063—8070.
 [13] LIU Jie-xiang, DONG Mei, QIN Zhang-feng, et al. Molecular Simulation of Dichlorobenzene Sorption in AlPO₄-5 Molecular Sieves [J]. Acta Physico Chimica Sinica, 2004, 20 (7): 696—700.

- 及热封性能研究[J]. 包装工程, 2011, 32(5): 1—3.
- SHAO Cai, YANG Chuan-min, WANG Xin-yu. Research on Mechanical Properties and Heat Seal Performance of Soybean Protein-celery Composite Paper[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(5): 1—3.
- [7] 曹建明, 朱辉, 郭广祥, 等. 空气助力改善液滴雾化质量的研究[J]. 实验流体力学, 2013(1): 56—60.
- CAO Jian-ming, ZHU Hui, GUO Guang-xiang, et al. Study on Air Assistant to Improve Quality of Droplet Atomization [J]. Journal of Experiments in Fluid Mechanic, 2013(1): 56—60.
- [8] 蒋斌, 王子云, 付祥钊, 等. 内混式扇形空气雾化喷嘴参数研究[J]. 化工进展, 2011(2): 269—274.
- JIANG Bin, WANG Zi-yun, FU Xiang-zhao, et al. Numerical Study on Fan-shaped Air-blast Atomizer Parameters [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011(2): 269—274.
- [9] 汪铁林, 周玉新, 伍沅. 旋涡压力喷嘴的雾化特性[J]. 化学工程与装备, 2008(2): 6—10.
- WANG Tie-lin, ZHOU Yu-xin, WU Yuan. Atomization Characteristics of the Eddy Pressure Nozzle [J]. Chemical Engineering and Pharmacy, 2008(2): 6—10.
- [10] 付磊. 工业喷嘴喷雾特性测试系统研究与设计[D]. 天津: 天津大学, 2007.
- FU Lei. Research and Design on the System for Measuring Spray Characteristic of Industrial Nozzles [D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [11] 杨传民, 王心宇, 寇金宝. 蔬菜复合纸多喷枪喷涂复合系统: 中国, 202247529U[P]. 2012-05-30.
- YANG Chuan-min, WANG Xin-yu, KOU Jin-bao. Spraying Guns Composite System of the Vegetables Composite Paper: China, 202247529U[P]. 2012-05-30.
- [12] 侯红红, 杨传民, 汪浩, 等. 茴香及芹菜基可食性包装纸热封性能的研究[J]. 包装工程, 2013, 34(15): 23—27.
- HOU Hong-hong, YANG Chuan-min, WANG Hao, et al. Research on the Heat Sealing Performance of Fennel Based and Celery Based Edible Wrapping Paper [J]. Packaging Engineering, 2013, 34(15): 23—27.
- [13] 王彬. 雾化角对压力式液体雾化效果影响的理论及实验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.
- WANG Bin. The Theoretical and Experimental Research of the Effect of Atomizing Angle on Pressure Type Liquid Atomization [D]. Chongqing: Chongqing University, 2007.
- [14] 邓巍, 丁为民, 柳平增, 等. 基于 MATLAB 的雾化图像处理及雾化角的测定[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2006(7): 155—159.
- DENG Wei, DING Wei-min, LIU Ping-zeng, et al. A Method of Processing the Atomization Image and Detecting the Spray Angle [J]. Journal of Northwest A & F University (Natural Science Edition), 2006(7): 155—159.
- [15] 谭伟, 姚锡凡, 王斌, 等. 基于 MATLAB 的电控喷油器雾化角测量[C]//第十五届全国图象图形学学术会议, 2010.
- TAN Wei, YAO Xi-fan, WANG Bin, et al. A Measuring for Atomization Angle of Electronic-controlled Injector Based on MATLAB [C]//The 15th National Conference on Image Graphics, 2010.
- [16] 胡传胜, 熊洪亮, 虞先煌. 喷嘴液滴雾化细度和喷雾角测量装置的研究[J]. 能源研究与信息, 2001(4): 225—231.
- HU Chuan-sheng, XIONG Hong-liang, YU Xian-huang. An Apparatus for Determining Simultaneously the Atomized Particle Size and Spray Angle of the Atomizing Nozzle [J]. Energy Research and Information, 2001(4): 225—231.
- [17] FOQUE D, NUYTTENS D. Effect of Air Support and Spray Angle on Coarse Droplet Sprays in IVY POT Plants [J]. Transactions of the Asabe, 2011, 54(2): 409—416.

(上接第 38 页)

- [14] 黄宇, 刘庆林, 张新波. 含硅聚合物中小分子扩散行为的分子模拟[J]. 化工学报, 2007, 58(6): 1359—1365.
- HUANG Yu, LIU Qing-lin, ZHANG Xin-bo. Molecular Simulation of Transport Behavior of Penetrant Through Silicon-containing Polymers [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2007, 58(6): 1359—1365.
- [15] FRITZ L, HOFMANN D. Molecular Dynamics Simulations of the Transport of Water-ethanol Mixtures Through Polydimethylsiloxa [J]. Polymer, 1997, 38(5): 1035—1045.
- [16] HOFMANN D, FRITZ L, ULBRICH J, et al. Molecular Simulation of Small Molecule Diffusion and Solution in Dense Amorphous Polysiloxanes and Polyimides [J]. Computational and Theoretical Polymer Science, 2000, 10(5): 419—436.
- [17] HOFMANN D, FRITZ L, ULBRICH J, et al. Detailed-atomistic Molecular Modeling of Small Molecule Diffusion and Solution Processes in Polymeric Membrane Materials [J]. Macromolecular Theory and Simulations, 2000, 9: 293—327.