

基于 Materials Studio 平台的聚酰胺 反渗透膜建模工具开发

李娜, 吴芷莹, 张轩*

(广东工业大学 生态环境与海洋学院, 湾区生态安全与绿色发展基础研究卓越中心,
大湾区城市环境安全与绿色发展教育部重点实验室, 广州 510006)

摘要: Materials Studio (MS) 平台依托其图形化建模界面、高精度分子模拟引擎及可扩展脚本架构, 为聚合物分子动力学研究提供了全流程集成化解决方案。为弥补该平台在聚酰胺反渗透 (RO) 膜高效自动化建模方向的工具缺失, 本研究开发了智能化交联脚本 xlink。该工具通过启发式算法自动识别酰氯基 ($-COCl$) 与氨基 ($-NH_2$) 并进行定向交联, 集成 COMPASS II 力场支持交联度精准控制, 显著降低多种体系的建模复杂度, 例如间苯二胺-均苯三甲酰氯 (MPD-TMC)、哌嗪-均苯三甲酰氯 (PIP-TMC) 等体系。通过 MPD-TMC 体系进行验证, 所建模型的干膜和水合膜密度与商业膜 (FT30) 实验值高度吻合, 水扩散行为及溶剂化结构特性符合膜分离机制特征, 孔道拓扑分析进一步揭示了自由体积分布规律。本研究为 RO 膜结构-性能的定量关联研究建立了高精度分子模拟框架, 突破了传统试错法研发模式的技术瓶颈。

关键词: 聚酰胺; 分子动力学; 交联脚本; 启发式算法; 建模

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)01-0129-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.01.013

为应对全球水资源短缺危机, 海水淡化及苦咸水处理技术取得显著进展^[1]。其中, 反渗透 (RO) 技术凭借其高效脱盐性能和水处理能力, 已成为膜分离领域的研究热点^[2]。RO 膜作为该技术的核心组件, 具有典型的三层复合结构: 聚酯无纺布支撑层 (约 100~150 μm)、聚砜中间层 (约 40~50 μm) 以及聚酰胺 (PA) 活性分离层 (100~200 nm)^[3]。PA 活性层普遍采用间苯二胺 (MPD) 与均苯三甲酰氯 (TMC) 作为单体, 通过界面聚合 (IP) 技术制备, 其化学结构直接影响膜的分离选择性和渗透性。值得注意的是, 尽管长期研究致力于优化其性能, 传统

PA 分离层的基础化学结构体系自发现以来尚未发生根本性变革。为突破性能瓶颈, 亟需从分子层面深入解析 PA 膜的交联网络特性及其微观结构对宏观传输行为的影响机制。然而, 受限于 PA 活性层极薄的纳米级厚度 (<200 nm), 现有实验手段难以直接观测其动态结构演变过程。因此, 基于分子模拟构建 PA 膜模型成为研究其构效关系的有效途径。

分子动力学 (MD) 模拟技术可在原子尺度解析体系的动态演化过程 (时间尺度覆盖 10^{-9} ~ 10^{-6} s 量级)^[4-13], 但在构建交联网络方面仍面临关键挑

收稿日期: 2025-10-18; 修改稿收到日期: 2025-11-18

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (52570030)

第一作者简介: 李娜 (1995-), 女, 博士后, 山东济南人, 研究方向为聚酰胺膜的分子动力学模拟研究。* 通讯作者, E-mail: xuanzhang@gdut.edu.cn

引用本文: 李娜, 吴芷莹, 张轩. 基于 Materials Studio 平台的聚酰胺反渗透膜建模工具开发[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(1): 129-139.

Citation: Li N, Wu Z Y, Zhang X. Development of a polyamide reverse osmosis membrane modeling tool based on materials studio platform[J]. Membrane Science and Technology (Chinese), 2026, 46(1): 129-139.

战:传统 MD 模拟局限于物理过程,无法表征化学键断裂与重构等化学反应行为。尽管反应力场(ReaxFF)的引入突破了这一限制^[14-18],但其计算效率难以满足大分子体系的模拟需求,且针对高分子交联体系的力场参数仍有待系统优化。因此,当前 PA 膜 MD 研究仍广泛依赖针对合成高分子优化的非反应力场(如 COMPASS II、PCFF+等),该类力场尽管无法表征化学键断裂与重构行为,但在处理大分子体系结构弛豫、相变及非键相互作用上具有显著优势。目前,PA 膜的全原子建模主要采用以下两种策略:1) 预交联链随机组装法:基于线性 PA 预聚体通过概率性交联构建网络结构^[19-22];2) 单体原位聚合法:通过反应距离判据预设交联键动态生成网络。对比研究表明,后者在拓扑结构上更接近实际的 IP 反应产物^[23-27],尤其适用于表征非均质 PA 层中的传质梯度与反应界面演变。

近年来,多种开源交联建模工具相继开发并应用于聚合物体系研究,主要包括:LAMMPS 平台及其衍生工具 polymatic^[28-30];基于 GROMACS 的交联脚本工具 MembrFactory(基于 Python 3.4)^[31]与 PXlink(基于 Python 3.9)^[32]。然而,上述工具均缺乏与商业分子模拟平台的原生兼容性,且生成的交联结构无法直接可视化分析,需依赖第三方软件(如 VMD/Ovito)进行后处理。为弥补此缺陷,本研究开发了一款基于 Perl 语言的交联建模脚本,可与 Materials Studio(MS)模拟软件实现无缝对接,用于构建聚合物交联网络结构。研究选取 MPD/TMC 作为反应前驱体,通过编写自定义脚本修改模拟拓扑文件,在邻近酰氯基团与氨基基团之间建立化学键;基于 MS 软件中的 Forcite 模块对体系结构进行几何弛豫;并通过加热退火循环协议实现体系的平衡态优化。为验证所建模型的可靠性,本研究首先对溶剂化 PA 膜开展了基准测试研究,结果证实该建模方法能准确复现实验表征的膜结构参数。进一步针对溶胀态 PA 膜的典型分析表明,溶剂化过程会引发膜内自由体积的微观结构动态演变。通过结合 Zeo++ 孔结构分析软件与 VisIt 可视化平台,系统量化了溶胀过程中膜的孔径分布(PSD)特征与孔隙连通性的演化规律。

1 交联模拟过程

1.1 脚本设置

本研究采用的交联建模脚本(xlink)基于 Perl

语言开发,支持 MS 全原子 MD 模拟平台的兼容性适配。基于 COMPASS II 力场对反应前驱体(MPD/TMC)进行原子电荷分配,通过调整反应位点截断半径(cut-off distance)识别可成键原子对,结合能量最小化与正则系综(NVT)分子动力学弛豫消除局部应力,迭代更新键接网络直至体系能量收敛。该方法摆脱了传统交联模型对 MS 版本的依赖性,且通过动态电荷分配机制有效规避了因电荷转移引起的力场误差累积问题。交联网络动态构建算法如图 1 所示。

采用迭代反应分子动力学方法构建交联网络,该脚本具有普适性,可适用于包含低聚物与交联剂的多组分体系。核心步骤如下:

1) 输入文件

① 初始结构文件:包含低聚物与交联剂混合体系的周期性全原子模型(.xsd 格式);

② 原子标记规范:反应活性原子需要按类型标记为 R1(如 MPD 中的氨基 N 原子)与 R2(如 TMC 中的羰基 C 原子)。

2) 输出文件

① xlink_final.xsd:最终交联网络结构文件;

② xlink_statistics.std:交联密度、反应转化率及热力参数表;

③ xlink_structures.std:交联中间态结构数据集;

④ XlinkBonds.xcd:交联键长分布统计分析文件;

⑤ Progress.txt:运行过程中不断更新的日志文件;

⑥ Timings.txt:CPU 运行的时间日志文件。

3) 动态交联算法流程

① 初始平衡:对体系进行 NVT(50 ps)与等温等压系综(NPT,55 ps)动力学平衡,消除初始结构应力。

② 迭代优化

a. 截断半径调节:初始半径 3.0 Å(1 Å=10⁻¹⁰ m),步长 1.0 Å,最大半径 13.0 Å;

b. 交联触发机制:当 R1-R2 间距≤截断半径时生成交联键;

c. 结构弛豫:几何优化(步长 1 fs)结合 NVT-MD(50 ps)松弛新键;

d. 副产物清除:按缩聚反应机理移除 C-Cl/N-H 键断裂产生的 Cl/H 原子;

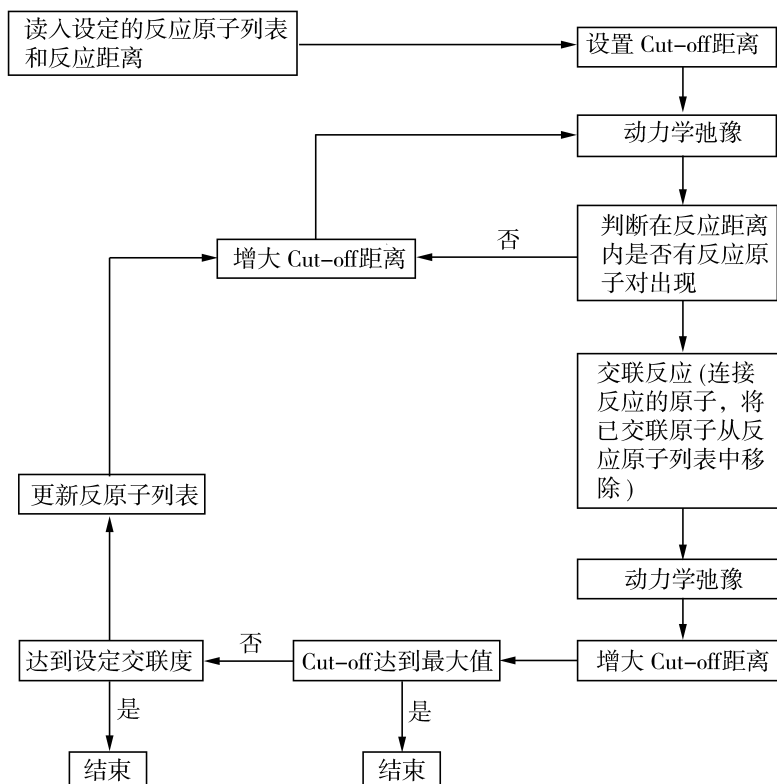


图1 交联脚本(xlink)的流程示意图

Fig. 1 Flow diagram of the cross-linking script (xlink)

e. 电荷校正:基于 Ewald 方法重新分配电荷;

f. 退火处理:实施温度梯度退火(298 K→598 K, 20 K/步, 20 ps/步);

③ 终止条件:达到 100% 目标转化率或截断半径 $\geq 13.0 \text{ \AA}$ 时终止循环;

④ 后处理:通过键能分析[一致价力场(CVFF)参数基准]筛选并删除冗余交联键。

4) 模拟参数体系

① 基础物理场设置

a. 力场选择:COMPASS II 力场(适用有机/聚合物体系的全原子模拟);

b. 电荷计算:Ewald 求和法(周期性边界条件精度优化);

c. 控温方法:Nose-Hoover-Langevin 热浴(控温稳定性参数 $\tau=0.1 \text{ ps}$);

d. 动力学步长:1 fs(平衡精度与效率)。

② 交联过程控制参数

a. 温度循环协议:i. 范围:298 K(弛豫平衡阶段)→598 K(交联活化阶段);ii. 升温速率:20 K/步,共 15 步;iii. 单步时长:20 ps(确保构象充分采

样)。

b. 约束键参数:i. 目标键长:1.47 \AA (参考 CVFF 力场 C-N 键参数);ii. 力常数:356.598 8 kcal/(mol · \AA^2)(1 kcal = 4.184 kJ);iii. 约束键合阶段:3 阶段(平稳增加约束键,保证生成稳定的酰胺键);iv. 弛豫时间:每阶段附加 1 ps 结构优化。

c. 压力控制:各向同性压力 0.001 MPa(模拟接近常压条件)。

③ 异常机制处理

a. 键能监控:实时检测键拉伸/压缩能(阈值 $\pm 50 \text{ kcal/mol}$);

b. 拓扑更新:交联后自动修正键/角/二面角参数;

c. 多反应抑制:默认禁止同一活性位点参与多次交联反应。

5) 算法优势分析

① 动态适应性:通过截断半径迭代扩展与温度梯度退火的协同机制,显著提升交联网络的空间均匀性;

② 结合 COMPASS II 力场与 Ewald 电荷分配,

有效规避电荷累积误差；

③ 采用分阶段约束策略(力常数递增)降低体系能量突变风险,提升模拟收敛速度。

1.2 交联步骤

采用 xlink 交联脚本模拟 MPD/TMC 体系交联过程,核心步骤包括:首先基于 Materials Studio Visualizer 模块构建水相单体 MPD 与油相单体 TMC 的全原子模型;随后使用 COMPASS II 力场对单体进行能量最小化(共轭梯度算法 2 000 步)与几何优化(收敛阈值 $<1 \times 10^{-4}$ kcal/mol),获取稳定

构型(原子力场类型与电荷分布见图 2)。继而通过 Amorphous Cell 模块执行单体混合运算:按官能度匹配原则设置 MPD 与 TMC 的单体物质的量比为 150 : 100,初始密度 0.8 g/cm^3 (建议范围 $0.7 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$,以避免结构过密或能量异常),构建含周期性边界条件的各向同性模拟盒[尺寸 $44.60 \text{ \AA} \times 44.60 \text{ \AA} \times 44.60 \text{ \AA}$,初始状态见图 3(a)]。随后调用 xlink 脚本启动交联循环,设置目标交联度 100% 使其充分交联,通过截断半径动态调整策略(未达反应目标时以 1.0 \AA 步长扩展并重启循环)确保反应

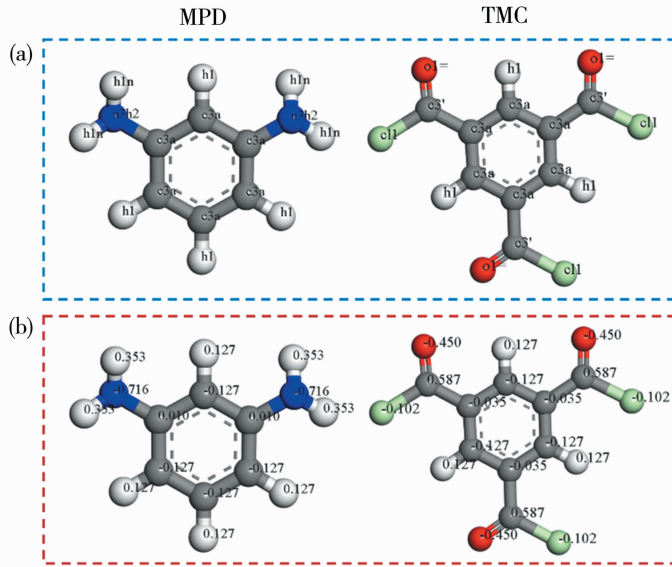


图 2 MPD 和 TMC 中各原子的力场类型(a)和电荷参数(b)

Fig. 2 Force field type (a) and charge parameter (b) for each atom in MPD and TMC

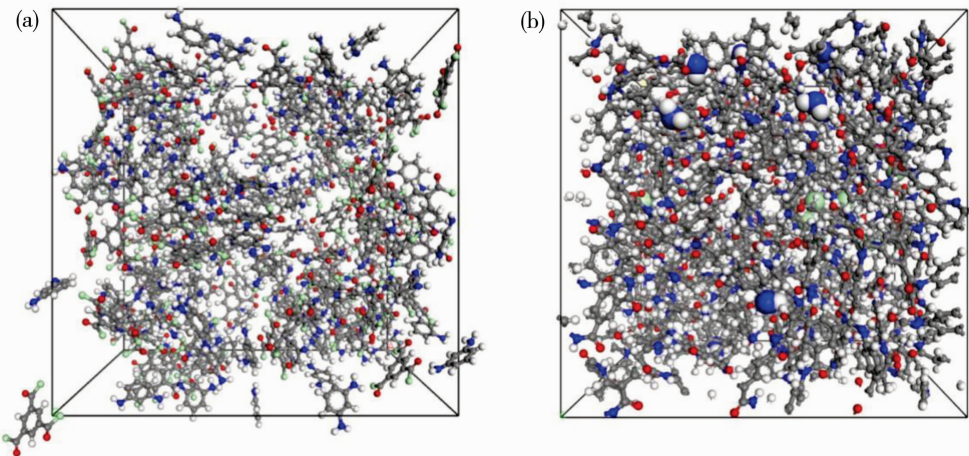


图 3 MPD 与 TMC 界面聚合反应分子动力学模拟快照:单体 MPD/TMC 初始混合状态(物量的量比 150 : 100)(a); 交联反应结束后的 TFC 膜结构(未反应端基放大显示)(b)

Fig. 3 Molecular dynamics simulation snapshots of the MPD-TMC interfacial polymerization reaction: initial mixing configuration of MPD/TMC monomers (150 : 100 ratio) (a); structure of the resulting TFC membrane after crosslinking completion (with unreacted terminal groups highlighted) (b)

效率;反应达标后统计 C—N 键长(关键结构参数)并验证体系能量稳定性(异常判定:能量波动 $>5\sigma$ 时回溯拓扑参数重构模型)。最终获得交联模型[终态见图 3(b)],完成交联构建流程。

1.3 水化膜的构建

基于图 3(a)的初始结构模型与交联脚本(xlink),经计算生成交联后模型[图 3(b)];随后执行后处理操作:1)移除未反应的 MPD/TMC 单体,确保体系仅含交联聚合物;2)将未反应酰氯基团($-\text{COCl}$)水解为羧基($-\text{COOH}$);3)对体系进行 2 000 步几何优化与能量最小化,并采用 COMPASS II 力场参数化羧基基团。继而开展分子动力学模拟:首先在 NVT 系综下平衡 200 ps(298.0 K, 时间步长 1 fs, 衰减常数 0.1 ps),随后在 NPT 系综下平衡 200 ps(298.0 K, 0.001 MPa, 时间步长 1 fs),最后进行 NVT 平衡 200 ps(参数同前)。对优化后的干态膜进行密度、自由体积及孔径分布分析。为构建水化膜,通过构建康诺利(Connolly)表面在聚合物链间隙填充水分子,并将水合膜置于水层中心;随后依次执行:NVT 系综预平衡 500 ps(298.0 K)、NPT 系综平衡 500 ps(298.0 K, 0.001 MPa)、NVT 系综终平衡 2 ns(298.0 K),重复三次溶剂化过程以实现充分溶胀。最终对平衡后的水化体系进行密度分析。

1.4 数据分析

根据 Coronell 等的定义,构建的 PA 体系的交联度(DC)为实际酰胺键数与理论上形成的最大酰胺键数之比,交联度计算公式如下^[33]:

$$\text{DC} = \frac{\text{实际酰胺键数目}}{\text{理论酰胺键数目}} = \frac{N_{\text{N}} - N_{\text{NH}_2}}{N_{\text{N}} + N_{\text{COOH}}} \quad (1)$$

式中: N_{N} 、 N_{NH_2} 和 N_{COOH} 分别为交联后的总氮、氨基和羧基的个数。

根据自由体积的定义,聚合物的总体积(V_t)由聚合物占据的体积(V_0)加上未被聚合物占据的自由体积(V_f ,以“空穴”的形式)组成。PA 膜的自由体积分数(FFV)计算公式如式(2)所示^[34]:

$$\text{FFV} = \frac{V_f}{V_t} = \frac{V_f}{V_0 + V_f} \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 PA 膜的交联与溶剂化

PA 膜的结构特性与其化学组成及官能团分布密切相关。表 1 展示了基于 COMPASS II 力场模拟

[初始单体投料 $n(\text{MPD}) : n(\text{TMC}) = 150 : 100$]所得 PA 基质的关键结构参数。模拟结果显示,交联度(95.44%)、干 PA 密度(1.29 g/cm^3)及水合 PA 密度(1.34 g/cm^3)与 FT30 商业膜的实验值(交联度 94.1%~96.2%,干密度 $1.17 \sim 1.31 \text{ g/cm}^3$,水合密度 $1.30 \sim 1.39 \text{ g/cm}^3$)呈现良好的一致性。需要注意的是,尽管目标交联度设置为 100%,却未达到理论上 100%的交联度值,这归因于 IP 的自抑制特性,即随着交联密度增加,高分子链的运动性降低,未反应基团被“冻结”在难以接触的位置或者长链高分子相互缠绕,使局部基团无法充分接触等。这里,干 PA 密度代表模型建立后,单位体积内纯高分子链的质量;而水合 PA 密度代表体系达到溶胀平衡后,单位体积内高分子链与水分子的总质量。因此,针对同种聚合物材料,干膜密度越大,则分子链堆叠更紧密、交联度更大、不易溶胀。干 PA 密度与水合 PA 密度具有协同作用,但并非简单线性关联。较高的干 PA 密度有助于提升膜的选择性,但会降低渗透性;而水合 PA 密度则通过调控膜的溶胀度影响内部传输通道的稳定性。因此,优化膜性能需要在干 PA 密度与水合 PA 密度之间寻求平衡点。该平衡区间能够确保膜在维持较高选择性的同时,避免渗透通量的显著下降。总之,本研究构建的交联模型可再现 PA 膜的物理特性,证明了交联脚本的可行性。

PA 膜的水合过程通常通过向基质内部嵌入水分子实现^[27,37],以模拟实验报道的 23%(质量分数)的含水量目标^[38-39]。然而,这种方法可能需要人为地将水分子强行注入无法渗透的空腔中(例如本研究中通过建立 Connolly 表面的方式,探针半径采用 1.4 \AA ,人为地将水分子填充至可及空腔内),然后通过平衡分子动力学(EMD)模拟,利用 PA 与水的物理相互作用自发驱动水合过程。水合的 PA 基质如图 4(a)所示,经一系列构型优化和退火处理[包含 2 000 步几何优化、能量最小化和“NVT(500 ps)+NPT(500 ps)+NVT(2 ns)”的组合弛豫],经系统平衡后获得了最优的体系密度(1.34 g/cm^3)和最低的能量构型(最后 50 ps 系统总能量波动标准差为 0.20%)。随后,在 PA 膜两侧创建周期性水盒子(尺寸匹配膜表面积,水密度为 1.0 g/cm^3),通过创建 Layer 选项,使其形成三明治结构,即“溶液-膜-溶液”体系,动力学弛豫后的结果如图 4(c)所示。可以发现膜内没有明显的大尺寸水簇,表明膜结构为常规均质交联。

表 1 COMPASS II 力场与其他不同力场构筑的 PA 层模型和实际 FT30 反渗透膜结构参数的比较
Table 1 Comparison of polyamide layer models constructed by COMPASS II and other force fields versus structural parameters of actual FT30 reverse osmosis membrane

参数	COMPASS II	AMBER ^[31]	OPLS ^[31]	CHARMM ^[31]	FT30 实验数据 ^[25,33,35-36]
C/%	74.78	—	—	—	71.6~74.2
N/%	12.46	—	—	—	12.4~13.1
O/%	12.75	—	—	—	13.0~14.2
-COOH/%	0.29	—	—	—	0.41~0.71
-NH ₂ /%	0.29	—	—	—	—
O/N	1.02	—	—	—	1.00~1.12
交联度/%	95.44	95.9	94.5	96.3	94.1~96.2
干 PA 密度/(g·cm ⁻³)	1.29	1.21	1.25	1.26	1.17~1.31
水合 PA 密度/(g·cm ⁻³)	1.34	1.32	1.28	1.43	1.30~1.39

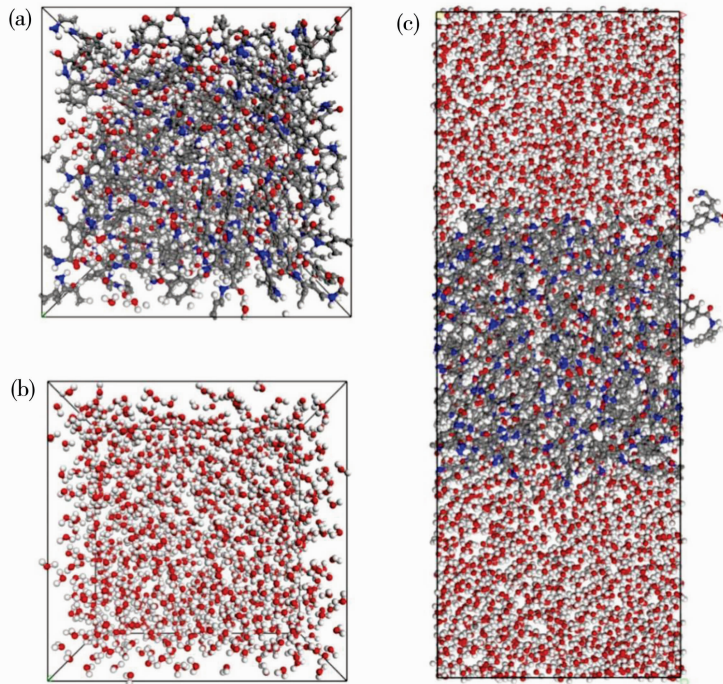


图 4 水合 PA 膜基质的透视图快照(a);密度为 1 g/cm³ 的水盒子的透视图快照(b);“溶液-膜-溶液”体系的快照(c)
Fig. 4 Snapshot of a perspective view of a hydrated PA membrane matrix (a); snapshot of a perspective view of a water box with a density of 1 g/cm³ (b); snapshot of a “solution-membrane-solution” system (c)

2.2 密度分析

PA 膜的结构特性对其水分子的传输行为具有决定性影响,本研究通过密度分布分析揭示膜-水界面的动态传输机制(图 5)。首先研究了干 PA 膜和水合 PA 膜的密度,其中干膜的密度为 1.29 g/cm³。溶剂化后,膜的密度下降至 1.21 g/cm³,膜厚增加 1~2 Å,符合溶胀诱导的自由体积扩张理论。干膜和溶剂化膜的密度与先前文献报道的研究接

近^[33]。溶剂化膜体系含水量为 14%(质量分数)[图 5(b)],在之前报道的 10%~23%(质量分数)范围内^[24]。“溶液-膜-溶液”模型由三部分组成,即本体溶液区域、界面过渡区域和 PA 膜基质区域。本体溶液区域的水密度保持在 1.0 g/cm³ 左右,界面过渡区域的水密度从 1.0 g/cm³ 急剧下降至 0.15 g/cm³,对应于氢键网络重构过程(水分子渗入导致 PA-PA 氢键断裂,转化为 PA-H₂O 氢键)。膜基

质区域的水密度维持在 0.15 g/cm^3 (约为本体水的 15% 左右), 这源于 PA 膜的高交联度特性: 自由体积小且不易溶胀。而界面处的 PA 基质和水密度呈

反向梯度分布, 从而促进了 PA 基质的溶胀。该密度梯度模型为解析 PA 膜的选择性渗透机制提供了理论依据, 并与 MD 模拟及实验结果相互印证。

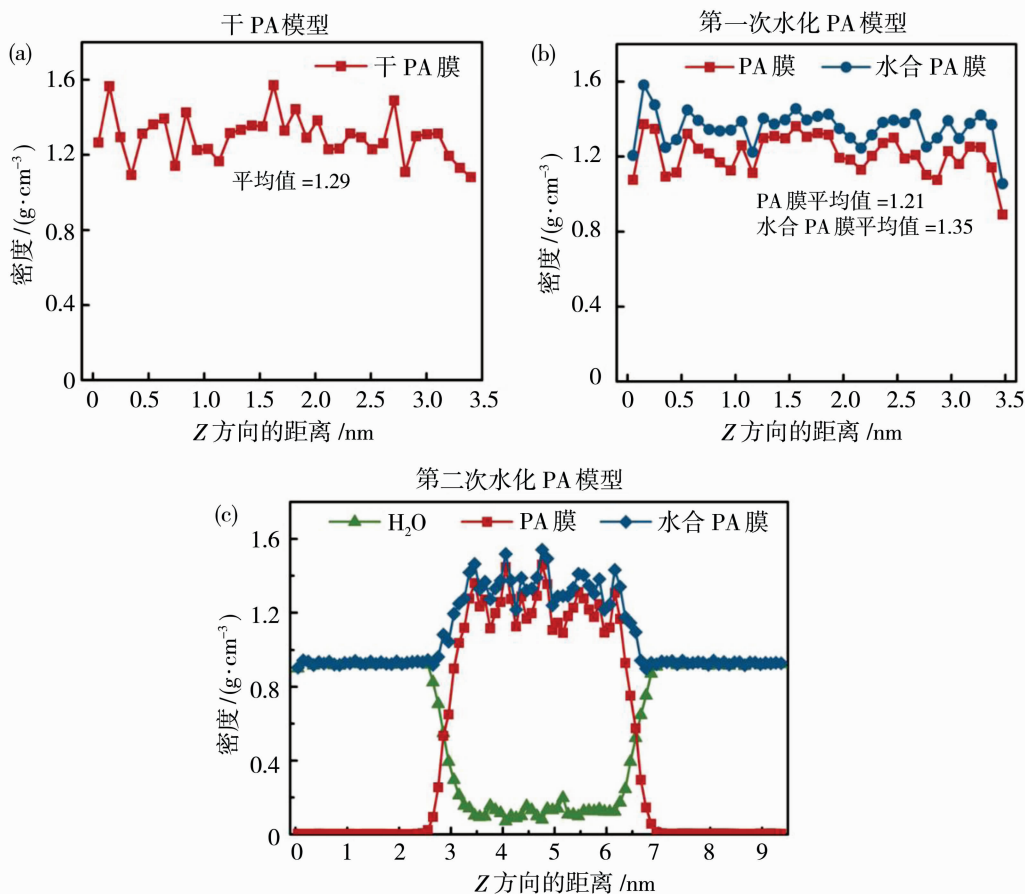


图5 干 PA 模型的 PA 密度曲线(a); 第一次水化 PA 模型(建立康诺利表面后填充水分子)中 PA 膜和水合 PA 膜的密度曲线(b); 第二次水化 PA 模型(“溶液-膜-溶液”模型)中水、PA 膜和水合 PA 膜密度曲线(c)

Fig. 5 PA density profiles for the dry PA model (a); density profiles of PA membranes and hydrated PA membranes in the first hydrated PA model (filled with water molecules after building the Connolly surface) (b); density profiles of water, PA membrane and hydrated PA membrane in the second hydrated PA model (“solution-membrane-solution” model) (c)

2.3 孔径分布与连通性

本研究通过梯度探针法系统分析了 PA 膜的纳米孔道特性, 揭示了探针尺寸对自由体积与孔连通性表征的关键影响(图 6、图 7)。采用 1.0 \AA 和 1.4 \AA (水分子的大小) 探针半径分析干 PA 基质的自由体积, 结果如图 6 所示。探针半径从 1.0 \AA 增至 1.4 \AA 时, FFV 由 18.84% 降至 11.47%; 1.4 \AA 的探针检测的孔洞呈现离散分布[图 6(b)], 表明无贯穿性介孔存在(孔连通率 $< 5\%$), 证实膜结构的致密特性。结合 Voronoi 分解算法验证, $\leq 1.0 \text{ \AA}$ 的探针可准确捕捉 $0.7 \sim 2.8 \text{ \AA}$ 亚纳米孔道的拓扑连接特性, 适用于 RO 膜 PSD 分析。

Zeo++ 工具包通常用于分析多孔材料的孔结构, 比如计算 PSD 和孔隙率等。为此, 联合 Zeo++ 工具包与 VisIt 可视化软件, 得到膜的孔隙空间、PSD 和孔隙空间的连通性等(图 7)。经计算发现, 孔隙空间的连通性计算中, 最大的可使用的探针半径为 0.8 \AA 。因此, 选用了 0.8 \AA 和 0.6 \AA 双探针体系解析孔径多尺度特征。图 7(a) 和 7(b) 显示了膜内连通性和不连通性的孔隙。对比发现, 采用越小的探针半径, 孔隙空间连通性越显著, 孔隙空间的不连通性越不显著, 说明膜内具有较多连通的小孔。自由体积和 PSD 也呈现出相同的趋势, 即探针半径越小, FFV 越大, PSD 中小孔越多。

图 7(c)进一步显示了聚合物网络中的孔洞,这些孔洞根据可插入的最大探针半径被着色。探针半径为 0.8 Å 时,孔径范围为 0.967~2.678 Å,平均孔径为 2.05 Å,可及孔隙率为 4.26%;探针半径

为 0.6 Å 时,孔径范围为 0.739~2.821 Å,平均孔径为 2.05 Å,可及孔隙率为 8.59%。根据图 7(d),得到 PA 膜的平均孔半径为 2.05 Å 左右。

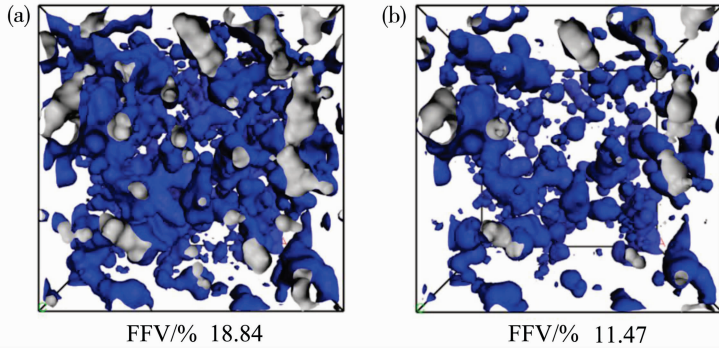
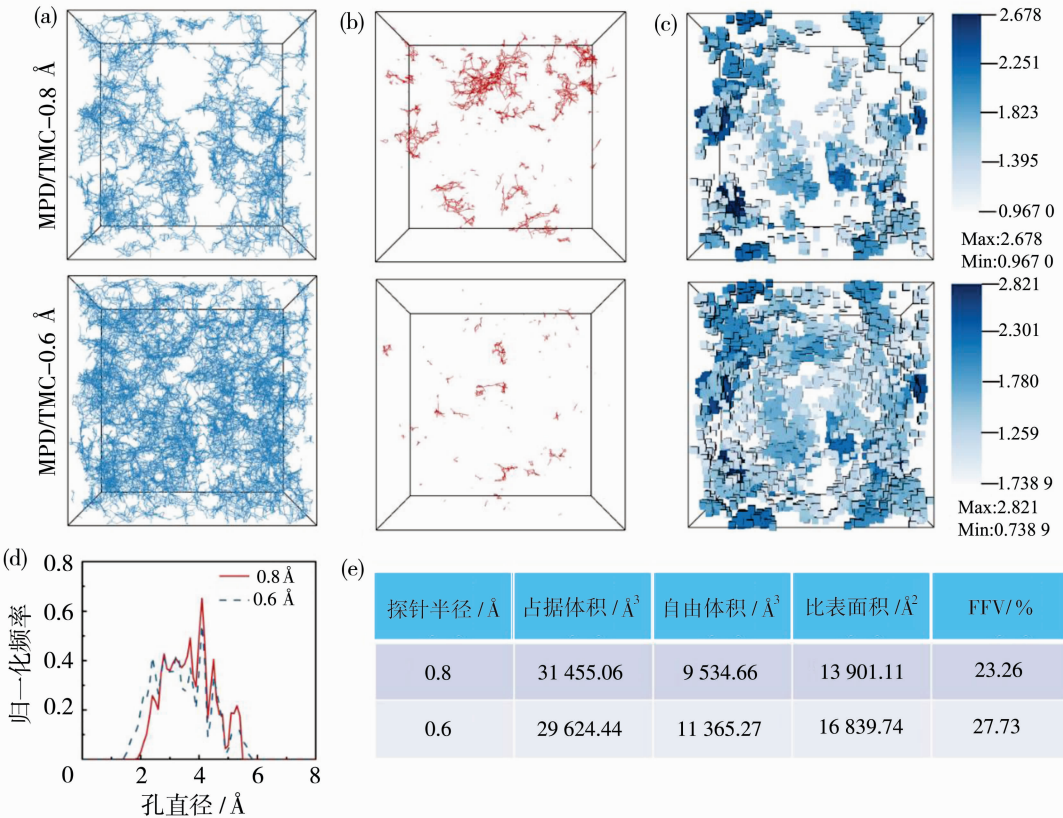


图 6 探针半径分别为 1.0 Å(a)和 1.4 Å(b)的干 PA 膜的自由体积分布透视图 (深灰色区域为外表面,浅灰色区域为内表面)

Fig. 6 Perspective views of free volume distribution for dry PA membrane with probe radii of 1.0 Å (a) and 1.4 Å (b), respectively (The dark grey area represents the outer surface, and the light grey area represents the inner surface)



(a) 探针半径分别为 0.8 Å 和 0.6 Å 时 PA 网络中连通的孔洞分布;(b)探针半径分别为 0.8 Å 和 0.6 Å 时 PA 网络中不连通的孔洞分布;(c) 根据孔径大小,采用线性渐变色阶可视化 PA 网络孔隙;(d) PA 网络系统的模拟孔径分布;(e) 探针半径分别为 0.8 Å 和 0.6 Å 时 PA 膜的占据体积、自由体积、比表面积和自由体积分数的数值

图 7 PA 网络模型的结构分析

Fig. 7 Structural analysis of PA network models

3 结论

针对聚酰胺反渗透膜分子动力学建模中结构构建复杂性与可靠性低的技术瓶颈,本研究建立了高效可靠的全原子模型构建方法。基于 Materials Studio 平台开发了智能化交联脚本 xlink,通过启发式算法实现酰氯基(-COCl)与氨基(-NH₂)的自动识别与定向交联,并集成 COMPASS II 力场参数化模块;其阈值可控的交联机制(如目标交联度可设置 0~100%)可有效克服传统概率性方法的随机性缺陷,且适用于 MPD-TMC、PIP-TMC 等多类聚合物体系。模型验证表明:MPD/TMC(物质的量比 150:100)交联网络密度 1.29 g/cm³ 与 FT30 商业膜实验值(1.17~1.31 g/cm³)高度匹配,水化后密度降为 1.21 g/cm³(含水量 14.0%,质量分数)且溶剂化体系密度为 1.34 g/cm³,证实结构热力学合理性。通过 Zeo++ 和 VisIt 协同分析确定 0.8 Å 为孔连通性逾渗阈值,基于 0.6/0.8 Å 双探针体系量化孔径分布特征:膜的平均孔径半径为 2.05 Å,FFV 随探针尺寸减小由 23.26%增至 27.73%。该研究基于 MS 平台开发了 PA 膜“交联-水化-孔道表征”全流程自动化建模方法,实现了聚合物膜交联结构的高效构建与性能预测。该方法不仅为聚酰胺反渗透膜分子建模提供了有效参考,也为相关构效关系研究提供了定量化结构-性能关联支撑。

参考文献:

[1] Elimelech M, Phillip W A. The future of seawater desalination: Energy, technology, and the environment [J]. Science, 2011, 333(6043): 712-717.

[2] 邓麦村,金万勤. 膜技术手册[M].北京:化学工业出版社,2020.

[3] Lim Y J, Goh K, Kurihara M, *et al.* Seawater desalination by reverse osmosis: Current development and future challenges in membrane fabrication — A review[J]. J Membr Sci, 2021, 629: 119292.

[4] Jahan Sajib M S, Wei Y, Mishra A, *et al.* Atomistic simulations of biofouling and molecular transfer of a cross-linked aromatic polyamide membrane for desalination[J]. Langmuir, 2020, 36(26): 7658-7668.

[5] Sarker P, Chen G T, Sajib M S J, *et al.* Hydration and antibiofouling of TMAO-derived zwitterionic polymers surfaces studied with atomistic molecular dynamics simulations[J]. Colloid Surface A, 2022, 653: 129943.

[6] Wei T, Sajib M S J, Samieegohar M, *et al.* Self-assembled monolayers of an azobenzene derivative on silica and their interactions with lysozyme [J]. Langmuir, 2015, 31(50): 13543-13552.

[7] Wei T, Huang T, Qiao B, *et al.* Structures, dynamics, and water permeation free energy across bilayers of lipid A and its analog studied with molecular dynamics simulation[J]. J Phys Chem B, 2014, 118(46): 13202-13209.

[8] Choubey A, Kalia Rajiv K, Malmstadt N, *et al.* Cholesterol translocation in a phospholipid membrane [J]. Biophys J, 2013, 104(11): 2429-2436.

[9] Rountree C L, Kalia R K, Lidorikis E, *et al.* Atomistic aspects of crack propagation in brittle materials: Multimillion atom molecular dynamics simulations[J]. Annual Reviews, 2002, 32: 377-400.

[10] van der Munnik N P, Sajib M S J, Moss M A, *et al.* Determining the potential of mean force for amyloid- β dimerization: Combining self-consistent field theory with molecular dynamics simulation [J]. J Chem Theory Comput, 2018, 14(5): 2696-2704.

[11] Zhang T, Wei T, Han Y, *et al.* Protein-ligand interaction detection with a novel method of transient induced molecular electronic spectroscopy (TIMES): Experimental and theoretical studies[J]. ACS Cent Sci, 2016, 2(11): 834-842.

[12] Yuan Z, McMullen P, Luozhong S, *et al.* Hidden hydrophobicity impacts polymer immunogenicity[J]. Chem Sci, 2023, 14(8): 2033-2039.

[13] Tao L, He J, Arbaugh T, *et al.* Machine learning prediction on the fractional free volume of polymer membranes[J]. J Membr Sci, 2023, 665: 121131.

[14] Samieegohar M, Sha F, Clayborne A Z, *et al.* ReaxFF MD simulations of peptide-grafted gold nanoparticles[J]. Langmuir, 2019, 35(14): 5029-5036.

[15] Sajib M S J, Samieegohar M, Wei T, *et al.* Atomic-level simulation study of *n*-hexane pyrolysis on silicon carbide surfaces[J]. Langmuir, 2017, 33(42): 11102-11108.

[16] Chenoweth K, Cheung S, van Duin A C T, *et al.* Simulations on the thermal decomposition of a poly (dimethylsiloxane) polymer using the ReaxFF reactive force field[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(19): 7192-7202.

[17] Lu X, Wang X, Li Q, *et al.* A ReaxFF-based molecular dynamics study of the pyrolysis mechanism

- of polyimide[J]. *Polym Degrad and Stabil*, 2015, 114: 72-80.
- [18] Shekhar A, Nomura K I, Kalia R K, *et al.* Nanobubble collapse on a silica surface in water: Billion-atom reactive molecular dynamics simulations [J]. *Phys Rev Lett*, 2013, 111(18): 184503.
- [19] Kotelyanskii M J, Wagner N J, Paulaitis M E. Atomistic simulation of water and salt transport in the reverse osmosis membrane FT-30[J]. *J Membr Sci*, 1998, 139(1): 1-16.
- [20] Hughes Z E, Gale J D. A computational investigation of the properties of a reverse osmosis membrane[J]. *J Mater Chem*, 2010, 20(36): 7788-7799.
- [21] Gao W, She F, Zhang J, *et al.* Understanding water and ion transport behaviour and permeability through poly(amide) thin film composite membrane [J]. *J Membr Sci*, 2015, 487: 32-39.
- [22] Xiang Y, Liu Y, Mi B, *et al.* Molecular dynamics simulations of polyamide membrane, calcium alginate gel, and their interactions in aqueous solution [J]. *Langmuir*, 2014, 30(30): 9098-9106.
- [23] Harder E, Walters D E, Bodnar Y D, *et al.* Molecular dynamics study of a polymeric reverse osmosis membrane [J]. *J Phys Chem B*, 2009, 113 (30): 10177-10182.
- [24] Luo Y, Harder E, Faibish R S, *et al.* Computer simulations of water flux and salt permeability of the reverse osmosis FT-30 aromatic polyamide membrane [J]. *J Membr Sci*, 2011, 384(1): 1-9.
- [25] Kolev V, Freger V. Hydration, porosity and water dynamics in the polyamide layer of reverse osmosis membranes: A molecular dynamics study [J]. *Polymer*, 2014, 55(6): 1420-1426.
- [26] Kolev V, Freger V. Molecular dynamics investigation of ion sorption and permeation in desalination membranes [J]. *J Phys Chem B*, 2015, 119 (44): 14168-14179.
- [27] Shen M, Keten S, Lueptow R M. Rejection mechanisms for contaminants in polyamide reverse osmosis membranes [J]. *J Membr Sci*, 2016, 509: 36-47.
- [28] Gissinger J R, Jensen B D, Wise K E. Modeling chemical reactions in classical molecular dynamics simulations [J]. *Polymer*, 2017, 128: 211-217.
- [29] Thompson A P, Aktulga H M, Berger R, *et al.* LAMMPS — a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales [J]. *Comput Phys Commun*, 2022, 271: 108171.
- [30] Abbott L J, Hart K E, Colina C M. Polymatic: a generalized simulated polymerization algorithm for amorphous polymers [J]. *Theor Chem Acc*, 2013, 132 (3): 1334.
- [31] Li K, Li S, Huang W, *et al.* MembrFactory: A force field and composition double independent universal tool for constructing polyamide reverse osmosis membranes [J]. *J Comput Chem*, 2019, 40(27): 2432-2438.
- [32] Zhang C, Bu G, Sajib M S J, *et al.* PXLlink: A simulation program of polymer crosslinking to study of polyamide membrane [J]. *Comput Phys Commun*, 2023, 291: 108840.
- [33] Zhang H, Wu M S, Zhou K, *et al.* Molecular insights into the composition-structure-property relationships of polyamide thin films for reverse osmosis desalination [J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 53(11): 6374-6382.
- [34] Zhang X, Cahill D G, Coronell O, *et al.* Absorption of water in the active layer of reverse osmosis membranes [J]. *J Membr Sci*, 2009, 331(1/2): 143-151.
- [35] Shen M, Keten S, Lueptow R M. Dynamics of water and solute transport in polymeric reverse osmosis membranes via molecular dynamics simulations [J]. *J Membr Sci*, 2016, 506: 95-108.
- [36] Song X, Teuler J M, Guiga W, *et al.* Molecular simulation of a reverse osmosis polyamide membrane layer. In silico synthesis using different reactant concentration ratios [J]. *J Membr Sci*, 2022, 643: 120010.
- [37] Ding M, Ghoufi A, Szymczyk A. Molecular simulations of polyamide reverse osmosis membranes [J]. *Desalination*, 2014, 343: 48-53.
- [38] Ding M, Szymczyk A, Ghoufi A. Hydration of a polyamide reverse-osmosis membrane [J]. *J Membr Sci*, 2016, 501: 248-253.
- [39] Kotelyanskii M J, Wagner N J, Paulaitis M E. Molecular dynamics simulation study of the mechanisms of water diffusion in a hydrated, amorphous polyamide [J]. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 1999, 9(3): 301-306.

Development of a polyamide reverse osmosis membrane modeling tool based on materials studio platform

LI Na, WU Zhiying, ZHANG Xuan

(Guangdong Basic Research Center of Excellence for Ecological Security and Green Development, Key Laboratory for City Cluster Environmental Safety and Green Development of the Ministry of Education, School of Ecology, Environment and Ocean, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The Materials Studio (MS) platform delivers an integrated workflow solution for polymer molecular dynamics research, leveraging its graphical modeling interface, high-precision simulation engines and extensible scripting architecture. To address the lack of efficient automated modeling tools for polyamide reverse osmosis (RO) membranes within this platform, this study developed an intelligent crosslinking script, *xlink*. This tool employs heuristic algorithms to automatically identify acyl chloride groups ($-\text{COCl}$) and amino groups ($-\text{NH}_2$), and performs directional cross-linking. Integrated with the COMPASS II force field, it enables precise control of cross-linking degree, significantly reducing modeling complexity for diverse systems such as *m*-phenylenediamine-trimesoyl chloride (MPD-TMC) and piperazine-trimesoyl chloride (PIP-TMC). Validation using the MPD-TMC system demonstrated that the densities of the dry and hydrated membranes closely matched experimental values for commercial membrane (e. g., FT30). Water diffusion behavior and solvation structure characteristics aligned with membrane separation mechanisms. Pore topology analysis further revealed the distribution patterns of free volume. This study establishes a high-precision molecular simulation framework for quantitatively correlating of structure and performance of RO membrane, overcoming the technical limitations of traditional trial-and-error approaches.

Key words: polyamide; molecular dynamics; cross-linking script; heuristic algorithm; modeling

广告目次

中科瑞阳膜技术(北京)有限公司	(封面)	利得膜(北京)新材料技术有限公司	前插 5
沃顿科技股份有限公司	(封二)	上海湛信科技发展有限公司	前插 6
北京碧水源膜科技有限公司	(封三)	大连卡瑞博纳科技有限公司	前插 7
常州冀德环保科技有限公司	(封四)	海水资源高效利用化工技术教育部工程研究中心	前插 8
海南立昇净水科技实业有限公司	前插 1	蓝星工程有限公司	前插 9
绵阳市聚合新材料有限公司	前插 2	天邦膜技术国家工程研究中心有限责任公司	前插 10
自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所	前插 3		
山东招金膜天股份有限公司	前插 4		