

聚酰亚胺/铜纳米颗粒复合物的分子动力学模拟研究*

孙伟峰 王暄†

(哈尔滨理工大学电气与电子工程学院, 工程电介质及其应用教育部重点实验室, 黑龙江省电介质工程重点实验室, 哈尔滨 150080)

(2013年4月15日收到; 2013年6月4日收到修改稿)

通过分子动力学模拟对聚酰亚胺/铜纳米颗粒复合物的形态结构、热力学性质、力学特性进行计算, 分析其随模拟温度和纳米颗粒尺寸的变化规律. 模拟结果表明, 聚酰亚胺/铜纳米颗粒复合物为各向同性的无定形态结构, 铜纳米颗粒与聚酰亚胺基体之间通过较强的范德华作用结合在一起使结构更加稳定, 铜纳米颗粒表面多个原子层呈现无定形态, 在铜颗粒和聚酰亚胺基体之间形成界面层, 界面区域随颗粒尺寸和温度的增加分别减小和增加. 聚酰亚胺/铜纳米颗粒复合物的等容热容随着颗粒尺寸增大而明显增高, 随温度变化比聚酰亚胺体系更为缓慢, 在较低温度下较小颗粒尺寸复合物的热容比聚酰亚胺体系更低. 聚酰亚胺/铜纳米颗粒复合物的热压力系数随颗粒尺寸增加而显著增大, 比聚酰亚胺体系的热压力系数更小, 且随温度升高而减小的程度要小得多. 聚酰亚胺/铜纳米颗粒复合物的热力学性质表现出明显的尺度效应, 温度稳定性明显高于聚酰亚胺体系. 聚酰亚胺/铜纳米颗粒复合物的力学特性表现出各向同性材料的弹性常数张量, 具有比聚酰亚胺体系更低的杨氏模量和泊松比, 随温度升高分别减小和增大, 与聚酰亚胺体系随温度的变化趋势相反, 且杨氏模量的温度稳定性显著提高, 同时泊松比随纳米颗粒尺寸增大而减小, 具有明显的尺度效应. 加入铜纳米颗粒形成复合物可获得与聚酰亚胺体系显著不同的力学新特性.

关键词: 分子动力学模拟, 聚合物纳米复合物, 聚酰亚胺, 纳米颗粒

PACS: 62.25.-g, 65.60.+a, 71.15.Pd, 81.07.Nb

DOI: 10.7498/aps.62.186202

1 引言

纳米复合物新材料主要是指在传统材料中加入不同材料和结构的填充物(纳米颗粒、纳米带、纳米层)后形成的混合物、共聚物等, 特别是在聚合物介电材料中加入几纳米到几十纳米的无机非金属氧化物、金属或石墨烯纳米颗粒形成的聚合物/纳米颗粒复合物(聚合物纳米复合物)具有突出的改性特性. 加入纳米颗粒可显著提高聚合物的多种性能, 如介电常数、电晕电阻、力学和热学性能等, 其制备和性能研究现在备受关注^[1-3]. 聚合物纳米复合物可以看成是由很多界面组成的无定形体系, 尽管是由基体聚合物和纳米颗粒复合而成, 但其特性取决于复合体系的界面区域而不是单独的组成材料^[4], 这意味着形成了一种与基体聚合物完全不同的新材料, 因此对界面区域的理解和控制

是性能提高和设计应用的关键, 而这些界面区域的材料特性可以看作是填充颗粒内部到基体材料的过渡^[5]. 当填充材料的尺寸降到纳米尺度(几纳米到几十纳米), 聚合物纳米复合物的特性一般会有全面提高^[6,7], 量子效应和颗粒形状对局域电场分布有重要影响(对于微米颗粒的复合物不需要予以考虑), 特别是界面极化层(Maxwell-Wagner效应)的形成会显著改变微观局域电导, 因而对界面主导特性的聚合物纳米复合物的宏观电学性质起重要作用^[8]. 电绝缘性能不仅依赖于电学性质, 在某些应用当中力学和热学性质是决定绝缘性能的主要因素^[9]. 电绝缘失效在很多情况下是由于介电材料的力学和热学以及环境原因造成的, 电失效机制如电机械和热击穿等都需要考虑非电学性质的变化^[10]. 由于纳米粒子具有极高的比表面积, 与普通的聚合物复合材料相比, 聚合物纳米复合材料中的纳米粒子对于聚合物基体性能的影响更为显著, 使其具有

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2012CB723308)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: topix@sina.com

广泛的应用前景.

聚合物纳米复合物(也称纳米电介质)实际上是聚合物和纳米颗粒的混合物,其性能主要受到纳米颗粒的大小、形状、分布、填充区域、聚合物分子重量以及纳米颗粒与聚合物基体相互作用等.只有当纳米颗粒在聚合物基体中的分散和分布满足一定要求时,各方面性能的提高才会实现^[11].虽然纳米技术已经广泛用于半导体、生物和探测领域,但介电材料的纳米技术发展还处于初始阶段,亟待发展,对各方面性能调控作用的研究将是未来十年发展的重点^[12,13].聚酰亚胺作为一种高性能的聚合物在很宽的温度范围内(-200—260 °C)具有优异的物理、化学和电学性能,特别是较高的热稳定性和玻璃化转变温度有利于纳米颗粒稳定地分散于其基体中,为聚酰亚胺的纳米技术改性提供了较好的平台,从而是聚酰亚胺纳米复合材料自20世纪末以来成为研究热点.聚酰亚胺纳米复合材料的研究中,聚酰亚胺/无机纳米颗粒的研究较为广泛和深入,但对于聚酰亚胺/金属纳米颗粒的研究却鲜有报道.

由于尺度效应和界面效应的作用,局限在实验现象和反应机理上的研究无法满足对聚合物材料的改性和设计要求^[14,15],纳米电介质的电学、热学和力学特性等需要从分子/原子尺度进行研究.分子动力学(MD)模拟是通过计算相互作用的多粒子(分子或原子)运动方程来获得结构和运动状态随时间的变化,并从统计学计算宏观特性的方法,通过模拟分子水平上的形态结构获得实验很难或无法得到的数据.虽然不如计算量要求较高的从头计算精确,但MD模拟方法可以在纳米尺度上较精确地模拟大量分子组成的体系.金属(如Au, Ag, Cu)纳米颗粒与聚合物构成的纳米复合材料具有很多独特的物理性质,在电绝缘、抗菌、自洁净、热稳定和共混增强复合材料等诸多方面表现出广阔的应用前景,但对于金属纳米颗粒与聚合物复合效应的分子机制仅从实验难以获得清晰的认识.分子动力学模拟在材料改性与设计领域是一种十分重要的方法,已经应用于聚合物纳米电介质的研究^[16,17],而对聚酰亚胺/Cu纳米颗粒复合物的分子动力学研究尚未见文献报道.本文对聚酰亚胺/Cu纳米颗粒复合物进行分子动力学模拟,对多种特性进行系统的分析,并和纯聚酰亚胺体系进行比较,

为理解纳米复合的分子机制提供有益的途径.

2 MD 模拟方法

采用Materials studio 4.4软件包的Discover程序对组成纳米复合物的各聚酰亚胺(PI)分子和铜(Cu)纳米颗粒(或称团簇)进行能量最小化的结构优化,再用Amorphous Cell程序将优化后的各组成分子和原子团构建成无定形元胞(包含多个大分子链的无定形结构元胞模型)模拟纳米复合物非晶体系,并且对无定形元胞结构精修^[18,19],体系建构温度分别设定为200, 300, 400 K,与后面进行的动力学模拟设定的温度相一致.仍然用Discover程序对构建的无定形纳米复合体系进行能量最小化的几何优化预处理后再进行分子动力学模拟.使用Discover程序进行结构几何优化和构建无定形纳米复合物元胞以及分子动力学模拟时,都采用适合于聚合物和多种过渡金属计算的半经验半量子力学PCFF(polymer consistent force field)力场,用原子基加和方法计算范德华力和库仑相互作用,截断距离(cutoff distance)为15.50 Å,缓冲宽度为2.00 Å.PCFF力场基于CFF(consistent force field)力场的CFF91构建,主要增加了聚合物、金属、分子筛体系的计算参数,可有效计算如聚碳酸酯、三聚氰胺树脂、碳水化合物、脂类、核酸等多种聚合物和20多种金属材料以及沸石分子体系.而CFF力场是远比经典力场复杂的第二代半经验力场,需要大量的力学参数,这些参数由含H, C, N, O, S, P的化合物、卤素原子或离子、金属阳离子的实验和量子力学计算数据获得,并且能量计算包含了交叉耦合作用校正.PCFF力场参数涵盖CFF91以外还包括He, Ne, Kr, Xe和金属原子Li, K, Cr, Fe, Ni, Pt, Cu, Ag, Au等的力学参数和力场类型.PCFF力场用四次多项式描述键长伸缩和键角弯曲以及键角面扭转傅里叶展开项,键角面外反转由Wilson项来确定^[20],包含范德华作用和原子电荷之间的库仑相互作用等.计算中的结构优化采用Smart Minimizer方法,能量收敛水平为 1×10^{-5} kcal/mol,最大迭代次数设为 2×10^4 .聚酰亚胺/铜纳米颗粒复合物的内部分子相互作用较强,在所考察的200—400 K温度范围处于固体状态,只有在很高的压强下才会受到压强的影响,模拟处于大气压数量级压强下(对于固体较低)的真实复合物材料才有实际意义.

因此,分子动力学模拟中采用比 NPT (固定粒子数、压强、温度) 系综计算量小得多的 NVT(固定粒子数、体积、温度) 系综,能够体现实际体系的形态结构和性质. 使用 Nosé-Hoover 恒温控制方法^[21], 恒定温度设在 200—400 K 范围,步数为 1×10^4 , 时间步长 1.0 fs, 动力学模拟时间为 10.0 ps, 积分容忍度的能量偏移设为 4000.0 kcal/mol. 选择的时间步长由体系中最高的原子振动频率来确定: 在一个振动周期的 1/8—1/10 时间内才可以认为速度和加速度是常数,而基于碳原子架构的体系中频率最高的是 C—H 键伸缩振动 $\sim 10^{-14}$ s (10 fs), 因此积分的时间步长应该在 0.5—1.0 fs. 无定形态体系的分子动力学模拟一般在 5 ps 之后便达到平衡,因此选用 1.0 fs 时间步长和 10.0 ps 的模拟时间 (时间步长的 10^4) 完全可以获得最终的平衡结构并进行足够精

确的动力学计算.

采用直径约为 40, 50, 60 Å 的球状单晶 Cu 纳米颗粒 (含有 2889, 5594, 9616 个 Cu 原子, 点对称群 O_h) 以及扭转角随机分布的 PI 分子 (聚合度为 50, 100, 150) 构建纳米颗粒尺寸不同的三种纳米复合体系, 图 1 为直径 ~ 50 Å 的 Cu 纳米颗粒和聚合度 100 的 PI 分子优化结构示意图, 图中还显示了 PI 单体 (聚合物重复单元) 的结构. 用 Discover 和 Forcite 程序的 Analysis 工具对分子动力学模拟的轨迹文件进行结构 (胞参数、密度、原子径向分布等)、能量 (势能、静电能、范德华能等)、动力学 (各关联函数)、力学特性的计算和分析. 为了探讨聚酰亚胺复合 Cu 纳米颗粒后的变化, 即 Cu 纳米颗粒的作用, 还用相同的方法对聚酰亚胺无定形体系进行分子力学和分子动力学计算并进行比较.

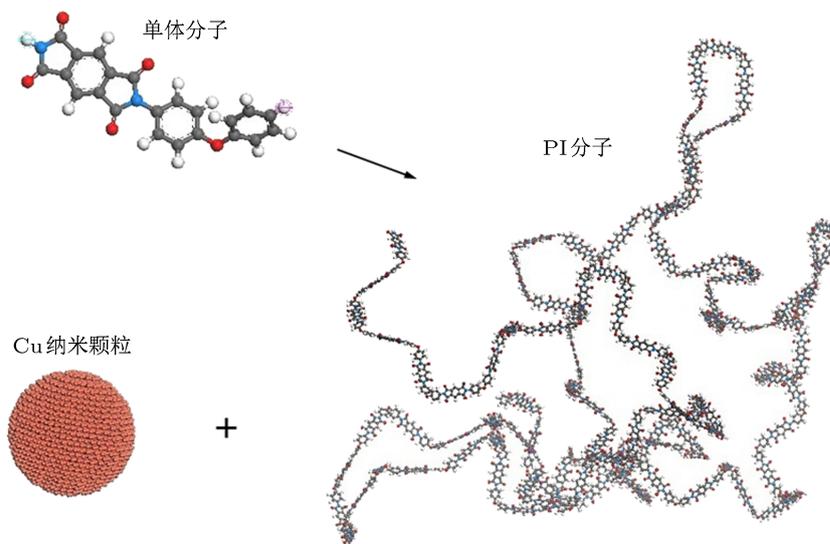


图 1 组成纳米复合物的球状 Cu 纳米颗粒 (直径 ~ 50 Å) 和 PI 分子 (聚合度 100) 及其单体的优化结构示意图 橘黄色、黑色、红色、蓝色、白色小球分别代表 Cu, C, O, N, H 原子

3 结果与讨论

3.1 动力学过程分析

为了考查分子动力学模拟是否产生确定的统计系综, 分析了模拟过程中各体系的能量和温度变化, 图 2 典型地给出了不同模拟温度下 Cu 颗粒直径 ~ 50 Å 的聚酰亚胺/铜纳米颗粒 (PI/Cu-NP) 复合物和 PI 体系 (见表 1) 的总能量和瞬时温度随时间的变化. 各模拟体系的能量和瞬时温度在动力学模拟开始后约 1.5—2.0 ps 内波动起伏逐渐减弱并很快达到恒定值 (收敛), 说明体系很快达到设定条

件下的热力学平衡结构, 之后体系的内势能和瞬时温度围绕某一平均值 (热力学平衡温度即为设定模拟温度) 缓慢地发生微小起伏 (标准偏差足够小). 这是由于模拟中采用热浴恒温控制, 体系内势能和动能还会发生微小转换, 需要不断调整体系瞬间温度 (粒子速度或动能) 使其统计平均值和标准偏差满足热力学温度控制要求. 此外, PI 体系达到平衡比 PI/Cu-NP 复合物略为缓慢, 且颗粒尺寸较小的 PI/Cu-NP 复合物更容易达到平衡. 以上结果说明分子动力学模拟满足预设统计系综的条件, 并且模拟过程中的动力学起伏具有确定的统计热力学意义.

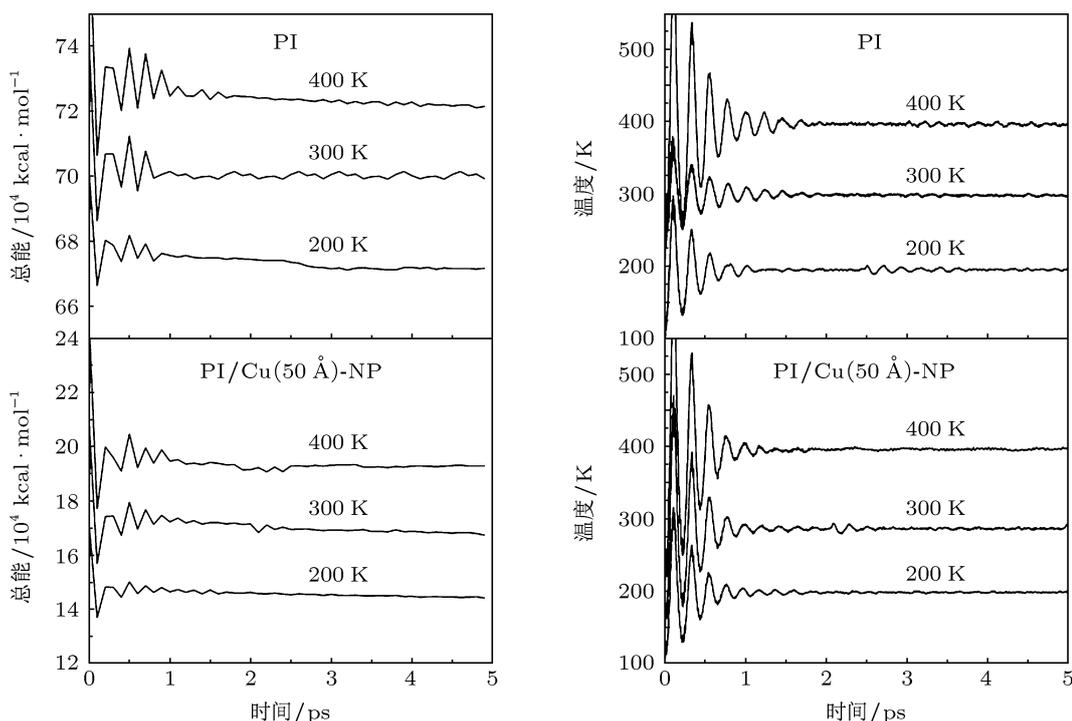


图2 分子动力学模拟过程中 PI/Cu(50 Å)-NP 复合物和 PI 体系的能量和瞬时温度随时间的变化, 设定 NVT 的模拟温度为 200, 300, 400 K (图中标示)

3.2 形态结构

分子动力学模拟获得的 PI/Cu-NP 复合物在 300 K 温度下的平衡结构以及其中 Cu 纳米颗粒与 PI 基体界面的特写 3D 图像如图 3 所示, 表 1 列出了模拟纳米复合物所构建的无定形元胞中包含的成分, 包括由不同直径 Cu 纳米颗粒组成的三种纳米复合物 (Cu 原子数百分比相近). PI 体系及其复合物基体中的 PI 分子具有较高的分子量和苯环氧氮连接的链状结构, 它们之间互相缠绕在一起通过较强的色散力结合较为紧密, 一般受 PI 分子聚合度的影响较小, 这也是 PI 体系具有良好的热学、力学、电学等性能的原因之一. PI 分子聚合度对于 PI/纳米颗粒复合物中纳米颗粒与基体的复合形态影响不大, 复合机制和性能的改变主要决定于填充颗粒的种类、尺度、填充量以及基体的原子组成. 但是为了更为真实地模拟实际材料体系, 在模拟建构的每种复合物体系中都选用了三种聚合度分别为 50, 100, 150 的 PI 分子作为基体成分, 参见表 1. 由图 3 可以看出在 200 K 温度下 Cu 纳米颗粒在理想情况下能够较均匀地分散在 PI 基体中 (图 3(a)), 在 PI/Cu-NP 界面处有较多的 PI 分子边缘原子 (特别是 O 原子) 插入到 Cu 纳米颗粒表面的 Cu 原子缝隙中, 甚至有的 PI 分子链片段嵌入到 Cu 纳米颗

粒表面的 2—3 层原子层当中, 使单晶 Cu 纳米颗粒表面至少两层原子的周期性几乎完全被打破, 处于无定形态 (图 3(b)). 为了进行比较, 用相同方法模拟 PI 无定形体系, 所含不同聚合度 PI 分子的比例与 PI/Cu-NP 复合体系相同, 且无定形元胞中的原子数相近 (不算 H 原子), 但不包含 Cu 纳米颗粒. 模拟结果表明 PI/Cu-NP 复合物和 PI 无定形体系都是各向同性的, 表 2 列出了 300 K 温度下分子动力学模拟 (5—10 ps 已达到热力学平衡) PI/Cu-NP 复合物和 PI 体系的能量组成以及无定形元胞参数的动力学统计结果, 各模拟体系的无定形胞尺寸和角度 ($\sim 90^\circ$) 在各个方向基本相同, 差别很小可忽略. 从能量上看, PI/Cu-NP 复合物比 PI 体系的范德华能、势能、总能量低很多, 且随颗粒尺寸减小而明显降低, 说明 Cu 纳米颗粒与 PI 基体之间通过较强的范德华 (色散力) 作用结合在一起, 使势能和总能量急剧下降, 结构更加稳定, 达到改性的目的. 图 4 给出了 300 K 温度下 PI/Cu(50 Å)-NP 复合物和 PI 体系在各个方向上的原子面密度分布函数, 在无定形元胞 (100), (110), (111) 面 (分别表示垂直于元胞的 x 轴, x - y 轴平面对角线, x , y 和 z 轴体对角线的平面) 上的原子面密度曲线都围绕同一确定值做相同幅度的波动, 说明体系是原子密度随机分布的无定形

态结构. 由于采用 NVT 系综, 动力学模拟过程中体系的体积和密度并不发生变化, 而分子动力学模拟的初始结构是由 Amorphous Cell 程序建构并已经进行了精修, 虽然在内部细节上 (如基体分子排列以及基体与纳米颗粒之间的作用等) 还要做进一步的动力学模拟, 但密度已经非常接近实际状态 (实

际材料处于较低的压强下). Cu 单晶体的密度要远大于 PI 体系且 PI/Cu-NP 复合物中 Cu 纳米颗粒与 PI 分子结合较为紧密 (如图 3), 因而 PI 体系和 Cu 纳米颗粒形成复合体系后密度有明显增加, 且由于 Cu 原子数所占百分比基本相等, 所以颗粒直径不同的 PI/Cu-NP 复合物密度基本相同, 如表 2 所示.

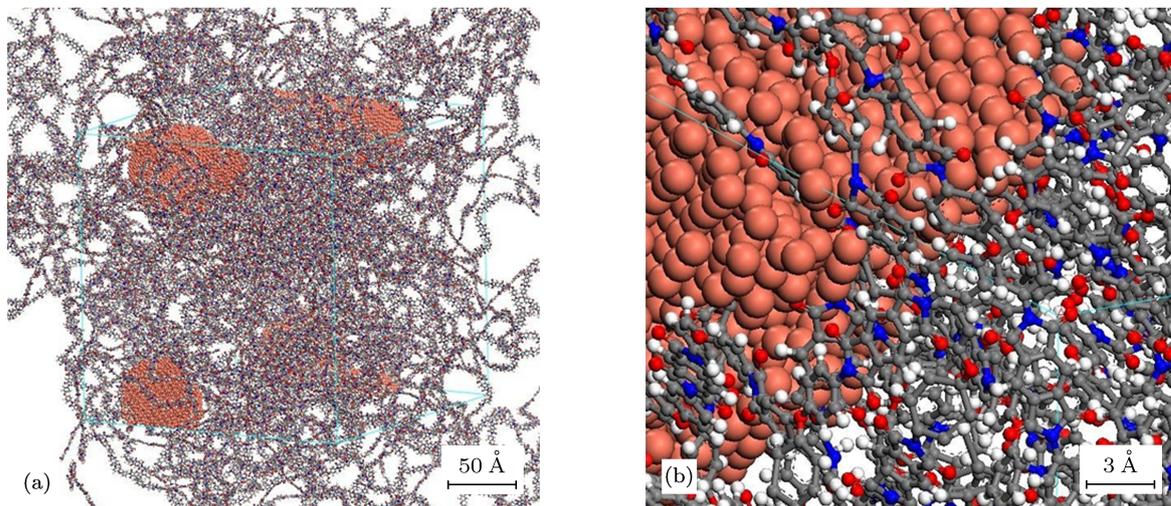


图 3 在 300 K 温度下分子动力学模拟的 PI/Cu-NP 复合物 (a) 最终平衡结构; (b) PI 基体/Cu-NP 界面; 橘黄色原子团簇为 Cu 颗粒 (直径 50 Å), 黑灰色碳环链为 PI 分子, 橘黄色、黑灰色、红色、蓝色、白色小球分别代表 Cu, C, O, N, H 原子

表 1 PI/Cu-NP 复合体系的无定形元胞组成 (n 为 PI 分子聚合度)

组成	数量	原子数 (不包括 H 原子)	原子数百分比/%
Cu 纳米颗粒 (直径 40 / 50 / 60 Å)	6/3/2	$2889 \times 6 / 5594 \times 3 / 9616 \times 2$ $= 17334 / 16782 / 19232$	16.6 / 16.2 / 18.1
PI $n = 50$	10	$1450 \times 10 = 14400$	
PI $n = 100$	10	$2900 \times 10 = 29000$	83.4 / 83.8 / 81.9
PI $n = 150$	10	$4350 \times 10 = 43400$	

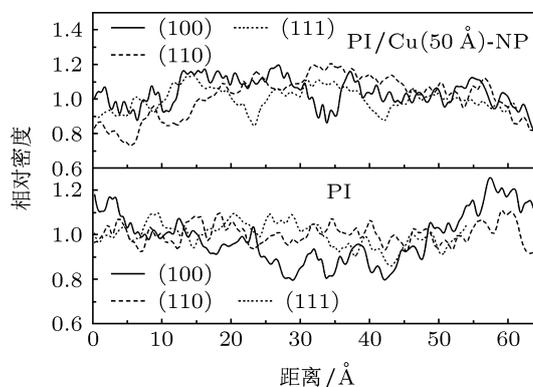


图 4 300 K 温度下 PI/Cu(50 Å)-NP 复合物和 PI 体系的原子面密度分布函数

表 2 300 K 下 PI/Cu-NP 复合物和 PI 体系的能量组成、无定形元胞参数和密度

	PI/Cu(40 Å)-NP	PI/Cu(50 Å)-NP	PI/Cu(60 Å)-NP	PI
范德华能/kcal·mol ⁻¹	-50017 ± 522	-19575 ± 146	-10909 ± 167	308576 ± 484
静电能/kcal·mol ⁻¹	-97556 ± 438	-98867 ± 445	-134248 ± 624	-126275 ± 256
动能/kcal·mol ⁻¹	38262 ± 235	38114 ± 310	39564 ± 194	39614 ± 247
势能/kcal·mol ⁻¹	59287 ± 485	130837 ± 786	209016 ± 1047	660368 ± 703
总能量/kcal·mol ⁻¹	97550 ± 729	168951 ± 870	262581 ± 1381	699982 ± 807
元胞参数/Å, / (°)	$a = 155.21, \alpha = 89.23$ $b = 156.25, \beta = 90.13$ $c = 157.02, \gamma = 89.82$	$a = 154.31, \alpha = 89.87$ $b = 152.80, \beta = 90.21$ $c = 152.21, \gamma = 90.32$	$a = 157.84, \alpha = 89.48$ $b = 158.82, \beta = 89.95$ $c = 157.71, \gamma = 90.42$	$a = 134.11, \alpha = 89.43$ $b = 132.84, \beta = 89.96$ $c = 131.86, \gamma = 90.23$
密度/g·cm ⁻³	0.9659	0.9872	0.9953	0.8645

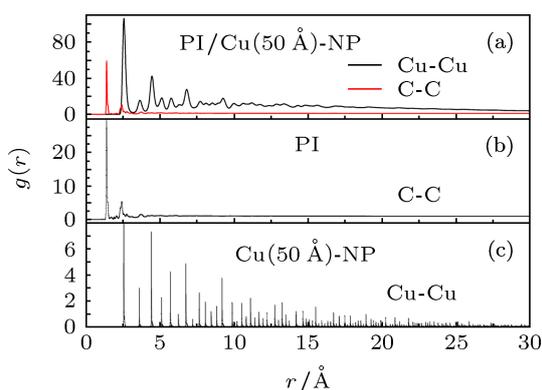


图5 分子动力学模拟平衡结构的原子对关联函数 (a) PI/Cu(50 Å)-NP 复合物; (b) PI 体系; (c) 单晶 Cu 纳米颗粒 (50 Å); 模拟温度 300 K

图 5(a) 给出了在 300 K 温度下分子动力学模拟 PI/Cu(50 Å)-NP 复合物最终平衡结构的 C-C 和 Cu-Cu 原子对关联函数 (径向分布函数), 图 5(b) 和 (c) 则给出了同样方法得到的 PI 体系的 C-C 原子对关联函数和 50 Å 单晶 Cu 纳米颗粒的原子径向分布函数. C-C 对关联函数在径向尺度大于 4 Å 区域未出现关联峰, 仅在小于 4 Å 的区域出现两个一强一弱的特征关联峰, 对应于聚酰亚胺分子中的 C—C 键, 明显表现出短程有序但长程无序的无定形态结构特征, 如图 5(a) 和 (b) 所示. PI/Cu-NP 复合物的 C-C 对关联函数中有两个明显峰值的位置与 PI 体系相同, 但强度明显增高, 说明复合物 PI 基体与纯 PI 体系有所不同, 主要原因是 Cu 纳米颗粒表面附近 PI 分子 C—C 键产生了变化, 键长的分布更加集中. 50 Å 单晶 Cu 纳米颗粒的原子径向分布函数 (Cu-Cu 关联函数) 在 25 Å 以内出现多个峰值, 对应于纳米颗粒中周期排列的 Cu 原子, 说明表面 Cu 原子排列也有一定的周期性, 如图 5(c) 所示. 相比之下, PI/Cu-NP 复合物的 Cu-Cu 关联函数在小于约 18 Å 范围内也有许多峰值, 但尖锐程度下降, 而对应于 Cu 颗粒表面 18—25 Å 内的 Cu-Cu 峰消失, 如图 5(a) 所示. 以上结果表明, 在 PI 基体作用下形成纳米复合体系后, Cu 纳米颗粒并未改变其内部原子周期性排列的总特征, 但表面 2—3 个 Cu 原子层完全转变为无定形态, 且内部 Cu 原子排列周期性也有所下降, 而聚酰亚胺则仍保持无定形态结构. 此外, Cu-Cu 关联函数峰消失的径向范围即界面区域随颗粒尺寸和温度的增加分别减小和增加. 就复合物形态而言, 与聚酰亚胺/无机纳米颗粒复合物相比, 聚酰亚胺/铜纳米颗粒复合物的复合机制较为

简单, 金属纳米颗粒表面原子在基体和纳米尺度的作用处于无定形态, 只可能与基体分子中少量的氧原子形成化学键合, 纳米颗粒与基体之间的键合并不明显, 主要以范德华作用结合在一起. 但是聚合物/无机纳米颗粒复合物一般采用氧化物纳米颗粒, 无机纳米颗粒表面诸多氧原子较容易与基体分子形成化合键和氢键, 使纳米颗粒与基体的复合机制以及颗粒表面形态更为复杂.

3.3 热力学性质

统计分析分子动力学模拟的动力学起伏可以计算热力学量如热容、绝热和热压缩性等. 对于 NVT 系综, 等容热容 C_v 可由总能 E_T 或势能 U 计算:

$$C_v = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B \langle T \rangle^2} = \left[\frac{\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2}{k_B \langle T \rangle^2} + \frac{D_f k_B}{2} \right], \quad (1)$$

其中 k_B 为 Boltzmann 常数, D_f 表示体系自由度, T 表示温度. 图 6 给出了不同模拟温度下 PI/Cu-NP 复合物和 PI 体系 (2 ps 以后的热力学平衡结构) 的等容摩尔热容计算结果. 各体系的热容都随温度增加而明显减小, 并且 PI/Cu-NP 复合物的热容随着 Cu 纳米颗粒尺寸的增加而显著增高, 当 Cu 颗粒直径达到 60 Å 时超过 PI 体系的热容, 颗粒直径小于 60 Å 时, 由于 PI/Cu-NP 复合物的热容随温度的变化比 PI 体系平缓得多, 因而在温度达到 400 K 时其热容超过了 PI 体系的热容. 由于 Cu 纳米颗粒表面无定形态原子层厚度随温度升高而增大, 在温度升高时需要一部分热量实现颗粒表面 Cu 原子由周期性排列向无定形态转变, 并且纳米颗粒内部周期性排列的 Cu 原子受到的束缚作用较强, 需要更多的能量来提高热振动, 所以 PI/Cu-NP 复合物的热容随温度增加而减小更为缓慢. 以上结果说明, PI/Cu-NP 复合物的热容具有明显的尺度效应, 与 PI 体系相比具有更好的温度稳定性. 同样还可以获得分子动力学模拟 NVT 系综的等容热压力系数, 图 7 给出了不同模拟温度下 PI/Cu-NP 复合物和 PI 体系 (2 ps 以后的热力学平衡结构) 的等容热压力系数计算结果. PI/Cu-NP 复合物和 PI 体系的等容热压力系数都随温度的升高而减小, 且纳米复合物的热压力系数随颗粒尺寸的增加而显著增大, 具有明显的尺度效应. 与 PI 体系相比, PI/Cu-NP 复合物的热压力系数较小 (尤其是温度较低时), 且随温度变化

缓慢得多, 温度稳定性更好, 也因此在 400 K 温度下 PI/Cu(60 Å)-NP 复合物的热压力系数甚至超过了 PI 体系. 可以预测, 在某些条件下合适地填充 Cu 纳米颗粒能够提高聚合物材料的耐温性, 特别是对于耐高温聚合物材料是有益的.

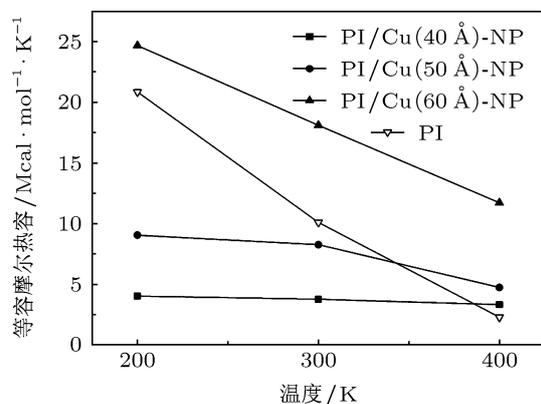


图 6 PI/Cu-NP 复合物和 PI 体系的等容摩尔热容与温度的关系

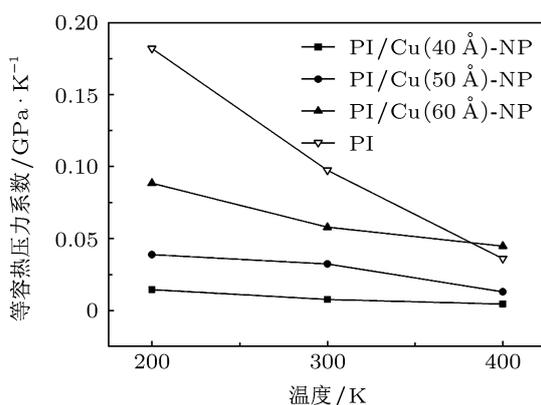


图 7 PI/Cu-NP 复合物和 PI 体系的等容热压力系数与温度的关系

3.4 力学特性

各向同性材料是正交各向异性材料的一种特例, 即有无数个对称平面的情况, 这时独立弹性常数只有两个, 即杨氏模量和泊松比. 本文用 Discover 程序的 Analysis 工具对分子动力学模拟平衡结构 (5 ps 热力学平衡以后) 的力学特性进行计算, 弹性常数张量按照正交无定形元胞计算, 得到的张量对角线元素和非零 (小一个数量级的元素可认为是零) 的非对角线元素各自近似相等, 即只有两个独立的弹性常数. 并且假定体系为各向同性时, 计算得到的杨氏模量和泊松比与这两个基本相等, 进一步说明 PI/Cu-NP 复合物和 PI 体系的各向同性. 图

8 给出了不同模拟温度下按各向同性计算的 PI/Cu-NP 复合物和 PI 体系的杨氏模量和泊松比 (5 ps 以后的平均值). 与 PI 体系相比, PI/Cu-NP 复合物的杨氏模量明显更小, 随温度升高而减小, 与 PI 体系的变化趋势相反, 且随温度变化平缓得多. Cu 颗粒尺寸较小的复合物随温度变化更加显著, 致使不同温度下三种颗粒尺寸复合物的杨氏模量相对大小顺序发生变化, 但总的来看颗粒尺寸对复合杨氏模量的影响不大. PI/Cu-NP 复合物的泊松比随温度升高而增大, 与 PI 体系的泊松比随温度变化趋势相反, 并且随颗粒尺寸增大而明显减小, 因此温度相对较高时 (400 K) 颗粒尺寸较小的两种复合物的泊松比超过了 PI 体系的泊松比, 其他情况下则相反. 掺入 Cu 纳米颗粒形成复合物可以明显改善 PI 体系的力学特性随温度的变化趋势, 显著提高弹性模量的温度稳定性; 同时, 泊松比具有一定的尺度效应, 可通过改变 Cu 纳米颗粒尺寸进一步改善力学特性.

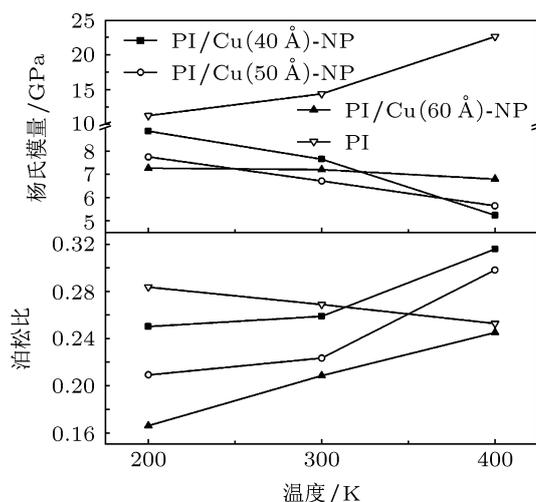


图 8 PI/Cu-NP 复合物和 PI 体系的杨氏模量和泊松比与模拟温度的关系

4 结论

通过分子动力学模拟方法计算了聚酰亚胺/铜纳米颗粒复合物的无定形元胞结构参数、能量组成、各方向原子面密度、原子对关联函数、等容热容和热压力系数、杨氏模量和泊松比, 分析了它们随模拟温度和纳米颗粒尺寸的变化. 模拟在 NVT 系综下进行, 在不同的模拟温度下各模拟体系的能量和温度很快趋于稳定并收敛, 达到热力学平衡结构. 模拟结果表明: 聚酰亚胺/铜纳米颗粒复合物为各向同性的无定形态结构, 颗粒表面多层原子为无

定形态并与聚酰亚胺基体之间形成界面层; 界面区域具有明显的尺度效应和温度效应, 对复合物的特性起重要作用; 聚酰亚胺/铜纳米颗粒复合物的等容热容随颗粒尺寸增加而迅速升高, 受温度的影响较小, 热压力系数明显低于聚酰亚胺体系, 且随颗粒尺寸的增加而显著增大, 具有明显的尺度效应, 但随温度变化较为缓慢, 温度稳定性更高; 聚酰亚胺/铜纳米颗粒复合物比纯聚酰亚胺的杨氏模量明显降低, 随温度升高而缓慢减小, 但随颗粒尺寸的

变化较小; 泊松比在相对较低温度下更小, 随温度变化趋势与纯聚酰亚胺相反, 在温度升高至 400 K 时颗粒尺寸相对较小的两种复合物比纯聚酰亚胺的泊松比更高; 聚酰亚胺/铜纳米颗粒复合物的力学特性与纯聚酰亚胺有显著区别, 特别是杨氏模量随温度的变化趋势正好相反; 加入铜纳米颗粒到聚酰亚胺基体形成一种新的纳米复合材料, 热力学和力学特性的温度稳定性显著提高.

-
- [1] Stevens G C 2005 *J. Phys. D* **38** 174
[2] Borjanovic V, Bisticic L, Mikac L, McGuire G E, Zamboni I, Jaksic M, Shenderova O 2012 *J. Vac. Sci. Technol. B* **30** 041803
[3] Tanaka M, Karttunen M, Pelto J, Salovaara P, Munter T, Honkanen M, Auletta T, Kannus K 2008 *Trans. IEEE DEI* **15** 1224
[4] Raetzke S, Kindersberger J 2006 *IEEJ Trans. Fundam. Mater.* **126** 1044
[5] Smith R C, Liang C, Landry M, Nelson J K, Schadler L S 2008 *Trans. IEEE DEI* **15** 187
[6] Fukushima K, Takahashi H, Takezawa Y, Kawahira T, Itoh M, Kanai J 2006 *IEEJ Trans. Fundam. Mater.* **126** 1167
[7] Tanka T, Ohki Y, Ochi M, Harada M, Imai T 2008 *Trans. IEEE DEI* **15** 81
[8] Lewis T J 2004 *IEEE Int. Conf. Solid Dielectr.* **2** 792
[9] Nelson J K, Schadler L S 2008 *Trans. IEEE DEI* **15** 1
[10] Nelson J K, Hu Y 2005 *J. Phys. D* **38** 213
[11] Tewari A, Gokhale A M 2005 *Mater. Sci. Eng. A* **396** 22
[12] Dissado L A, Fothergill J C 2004 *Trans. IEEE DEI* **11** 737
[13] Tanaka T, Montannari G C, Mülhaupt R 2004 *Trans. IEEE DEI* **11** 763
[14] Starr F, Schroder T, Glotzer S 2001 *Phys. Rev. E* **64** 021802
[15] Smith G, Bedrov D, Li L, Bytner O 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 9478
[16] Adnan A, Sun C T, Mahfuz H 2007 *Compos. Sci. Technol.* **67** 348
[17] Zeng Q H, Yu A B, Lu G Q 2008 *Prog. Polym. Sci.* **33** 191
[18] Rigby D, Roe R J 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 7285
[19] Rigby D, Roe R J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5280
[20] Wilson E B, Decius J C, Cross P C 1980 *Molecular Vibrations* (New York: Dover)
[21] Nosé S 1991 *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **103** 1

Molecular dynamics simulation study of polyimide/copper-nanoparticle composites*

Sun Wei-Feng Wang Xuan[†]

(Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Its Application, Ministry of Education, Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Dielectric Engineering, School of Electrical and Electronic Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

(Received 15 April 2013; revised manuscript received 4 June 2013)

Abstract

Molecular dynamics simulations of polyimide/copper-nanoparticle composites are implemented to calculate the morphological structures, thermodynamic and mechanical properties, and to investigate their relationships with the nanoparticle dimension and simulation temperature. The results demonstrate that polyimide/copper-nanoparticle composites are of isotropic amorphous structures, in which the copper nanoparticles combine with polyimide matrix due to van der Waals effect and multi-layers of atoms on nanoparticle surface change into amorphous configurations, forming interface layers between them. The interface regions shrink and expand respectively with increased nanoparticle dimension and temperature. The polyimide/copper-nanoparticle composites exhibit the explicit increase of isometric heat capacity with larger nanoparticle dimension in moderated temperature dependence, resulting in lower heat capacities at relatively low temperature for nanocomposites with relatively small nanoparticle size, compared with polyimide system. The thermal pressure coefficients of polyimide/copper-nanoparticle composites are distinctly higher than those of polyimide system, and increase substantially with enlarged nanoparticle dimension and reduce slightly with elevated temperature. The thermodynamic properties of polyimide/copper-nanoparticle composites manifest obvious scale-effect and distinctly higher temperature stability than polyimide system. The mechanical properties of polyimide/copper-nanoparticle composites represent isotropic elastic constant tensors with distinctly lower Young modulus and Poisson ratio than those of polyimide system, which decrease and increase respectively with increasing simulation temperature, exactly contrary to polyimide system and with substantially higher temperature stability of Young modulus. The composites with larger nanoparticle dimension exhibit considerably higher Poisson ratio with slight change of Young modulus, indicating the remarkably different mechanical properties of new nanocomposites with Cu nanoparticle filler.

Keywords: molecular dynamics simulation, polymer nanocomposite, polyimide, nanoparticle

PACS: 62.25.-g, 65.60.+a, 71.15.Pd, 81.07.Nb

DOI: 10.7498/aps.62.186202

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB723308).

[†] Corresponding author. E-mail: topix@sina.com