

聚酰亚胺/钽铌酸钾纳米颗粒复合材料结构与机械性能分子动力学模拟

林家齐 李晓康 杨文龙 孙洪国 谢志滨 修翰江 雷清泉

Molecular dynamics simulation study on the structure and mechanical properties of polyimide/KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle composites

Lin Jia-Qi Li Xiao-Kang Yang Wen-Long Sun Hong-Guo Xie Zhi-Bin Xiu Han-Jiang Lei Qing-Quan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 126202 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.126202

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.126202>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I12>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

层厚度和应变率对铜-金复合纳米线  $\rho$  的力学性能 D 度芯

Effects of layer thickness and strain rate on mechanical properties of copper-gold multilayer nanowires

物理学报.2015, 64(1): 016201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.016201>

界面旋转角对双晶镁力学性质影响的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of effect of tilt angle on mechanical property of magnesium bicrystals

物理学报.2014, 63(4): 046201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.046201>

纳米铜薄膜塑性变形中空位型缺陷形核与演化的分子动力学研究

Generation and evolution of vacancy-type defects in nano-Cu films during plastic deformation by means molecular dynamics

物理学报.2013, 62(19): 196201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.196201>

聚酰亚胺/铜纳米颗粒复合物的分子动力学模拟研究

Molecular dynamics simulation study of polyimide/copper-nanoparticle composites

物理学报.2013, 62(18): 186202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.186202>

聚乙烯/银纳米颗粒复合物的分子动力学模拟研究

Molecular dynamics simulation of polyethylene/silver-nanoparticle composites

物理学报.2013, 62(10): 106201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.106201>

# 聚酰亚胺/钽铌酸钾纳米颗粒复合材料结构与机械性能分子动力学模拟\*

林家齐<sup>1)2)</sup> 李晓康<sup>1)</sup> 杨文龙<sup>1)†</sup> 孙洪国<sup>3)</sup> 谢志滨<sup>1)</sup>  
修翰江<sup>1)</sup> 雷清泉<sup>2)</sup>

1) (哈尔滨理工大学应用科学学院, 哈尔滨 150080)

2) (哈尔滨理工大学, 工程电介质及其应用教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

3) (中国科学院长春应用化学研究所高分子复合材料工程实验室, 长春 130022)

(2014年6月8日收到; 2015年1月14日收到修改稿)

利用多尺度建模方法构建了聚酰亚胺/钽铌酸钾纳米颗粒复合物模型, 通过分子动力学模拟研究了不同尺寸钽铌酸钾纳米颗粒 (5.5, 8.0, 9.4, 10.5, 11.5 Å) 对复合材料的结构、弹性模量和相互作用能的影响规律, 并通过计算纳米颗粒表面原子键能和单位面积原子数目探究了复合物机械性能提高的内部机理. 聚酰亚胺和聚酰亚胺/钽铌酸钾复合材料的杨氏模量分别为 2.91 和 3.17 GPa, 泊松比分别为 0.37 和 0.35, 钽铌酸钾纳米颗粒的引入可以显著改善聚酰亚胺的机械性能. 纳米颗粒表面原子的键能为 8.62—54.37 kJ·mol<sup>-1</sup>, 表明颗粒与基体主要通过范德华力作用结合且有氢键存在. 计算结果表明, 相同掺杂比例下, 纳米颗粒尺寸越小, 纳米颗粒表面原子数目越大, 颗粒与基体作用更强, 杨氏模量的提高幅度越大, 尺寸效应越显著. 因此, 掺杂小尺寸纳米颗粒是提高聚酰亚胺机械性能的有效途径.

**关键词:** 分子动力学模拟, 聚合物纳米复合材料, 聚酰亚胺, 钽铌酸钾

**PACS:** 62.25.-g, 71.15.Pd, 81.07.Nb

**DOI:** 10.7498/aps.64.126202

## 1 引言

由于聚合物基纳米复合材料优异的机械<sup>[1-4]</sup>、光学<sup>[5-7]</sup>、电学<sup>[8,9]</sup>及光伏等<sup>[10-13]</sup>性能和广阔的应用前景, 利用纳米颗粒改善聚合物基体性质已经成为物理、化学和功能材料领域的前沿和热点<sup>[14-16]</sup>. 聚酰亚胺 (polyimide, PI) 是指主链上含有酰亚胺环的一类聚合物, 其物理化学性质稳定, 介电性能突出, 耐热和耐辐射性能好, 机械强度高, 广泛应用于电气绝缘、电力电子、航天、航空等诸多领域<sup>[17-19]</sup>. 随着变频技术及电子器件小型化、多功能化的发展, 对PI的耐电晕性能、介电性能及力学性能等都提出了越来越高的要求, 纯PI已经

很难满足工程应用各方面的要求. 通过掺杂不同种类、不同尺度的无机纳米颗粒, 能够显著提高其性能, 如美国杜邦公司 Dupont CR 薄膜通过纳米氧化铝掺杂可以把PI在 50 Hz, 20 MV/m 电场下的寿命从 200 h 提高到 100000 h 以上<sup>[20]</sup>; 二氧化硅颗粒的填充可以提高弹性模量, 大幅改善其抗拉伸强度和断裂伸长量<sup>[21]</sup>; 引入钛酸钡、钛酸铜钙颗粒可以使复合薄膜的相对介电常数分别高达 20 和 49, 远大于普通PI约 3.4 的相对介电常数等<sup>[22-24]</sup>. 在聚合物复合材料的设计和制备过程中, 纳米颗粒结构、尺寸, 纳米颗粒在基体中的分散状态, 纳米颗粒和聚合物基体之间相互作用等因素是决定材料性能优劣的关键因素. 因此, 需要对复合材料的内部结构和分子间的作用机制有更好的理解, 考察无机

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11444004)、黑龙江省自然科学基金 (批准号: E201258) 和哈尔滨市科技创新人才研究专项资金优秀学科带头人项目 (批准号: 2013RFXXJ068) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wlyang@hrbust.edu.cn

纳米粒子尺寸对其与聚合物基体间的表面、界面结构和键合方式的影响规律, 建立材料内部结构与性能之间的关系. 然而, 当填充物的尺寸减小到纳米尺度范围, 通过传统的实验方法很难准确、有效地控制纳米颗粒的尺寸、结构和在基体中的分散情况. 纳米粒子的尺寸跨度、形状差异、局部团聚都会阻碍甚至混淆对复合材料物理化学参数与性能关系的定量考察和深入认识, 进而减缓对更高性能材料的设计与开发. 计算机模拟手段可以提供理想的方法, 有助于精确控制纳米粒子的尺寸和形状, 研究纳米颗粒填充物与聚合物基体的相互作用, 进一步确定影响聚合物基纳米复合材料性质的物理化学参数, 为新材料的设计提供理论和实验指导 [25].

分子动力学模拟方法在经典力学方程的基础上, 利用量子计算和实验数据参数, 研究模拟体系内部相互作用原子的运动, 在模拟纳米材料方面具有很高的准确性. 国内外学者在聚合物基纳米材料方面利用分子动力学模拟方法进行了深入的研究, 并取得了一系列的成果 [26–28]. Brown 等 [29] 通过分子动力学模拟方法, 研究了聚合物复合模型中球体团簇的尺寸效应, 探讨了界面层厚度随尺寸增加的变化, 发现纳米颗粒的尺寸对界面层的厚度没有影响. 文献 [30, 31] 将不同尺寸的富勒烯巴基球嵌入无定型聚乙烯基体, 研究了纳米颗粒尺寸的影响, 并进行了拉伸测试, 研究了纳米尺寸对纳米复合材料力学行为的影响. Odegard 等 [32] 建立微观力学模型模拟了 PI/SiO<sub>2</sub> 纳米复合物的机械性质, 发现填充物半径小于 100 nm 时, SiO<sub>2</sub> 和 PI 的界面层将会对复合物的机械性能产生显著影响. Gozar 等 [33] 研究了聚砜薄膜和 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒杂化聚砜薄膜中渗透气体的输运性质, 发现 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒掺杂聚砜薄膜后, 渗透气体的扩散系数、溶解度和渗透性明显提高. 孙伟峰和王暄 [34] 利用分子动力学模拟方法研究了 PI/Cu 纳米颗粒复合物的热力学性质和力学特性, 发现 PI/Cu 纳米颗粒复合物的热力学性质表现出显著的尺度效应, 温度稳定性明显高于 PI 体系. 掺杂合适的无机粒子对 PI 的性能提高有重要的影响, 钽铌酸钾 (KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>, KTN) 是一种具有广泛应用前景的无铅光电功能材料, KTN 的掺入可以大幅提高聚合物的相对介电常数 [35]. 然而, 关于 KTN 纳米颗粒尺寸对 PI 力学性能的影响还鲜有报道. 本文选择四方相结构的 KTN 作为增强颗粒, 通过多尺度建模, 利用分子动力学模拟方法研究 KTN 纳米颗粒不同尺寸对

PI/KTN 复合材料的弹性模量的影响, 以期对进一步理解复合材料中结构与性能关系、合成性能优异的复合材料提供理论指导与帮助.

## 2 分子模拟方法

### 2.1 力场选择

进行分子动力学模拟时, 需要根据研究体系选择合适的力场来描述原子内和原子间的相互作用. 常用的力场有 CFF, CFF91, PCFF, COMPASS 和 Universal 等, 由于力场参数多是由实验值或量子计算值得到, CFF, CFF91, PCFF, COMPASS 力场仅能涵盖周期表中的部分元素, 没有适于 KTN 的力场参数. Universal 力场从原子角度出发, 覆盖整个周期表的元素, 适于用来计算 PI/KTN 体系的电荷和非键相互作用, 故本文选择 Universal 力场.

### 2.2 弹性常数的计算方法

在分子动力学模拟中, 模型的机械性质利用恒应变方法计算得到. 对优化好的模型施加应变, 在原子水平上, 通过 Virial 表达式求出内应力张量  $\sigma$ . 然后利用 Parrinello-Rahman 波动方法 [36,37], 由应力和应变计算得到刚度矩阵  $C_{ijkl}$ .

$$\sigma = -\frac{1}{V_0} \left[ \left( \sum_{i=1}^N m_i (\mathbf{v}_i \otimes \mathbf{v}_i) \right) + \left( \sum_{i < j} \mathbf{r}_{ij} \otimes \mathbf{f}_{ij} \right) \right], \quad (1)$$

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (2)$$

$$C_{ijkl} = \frac{KT}{\langle V \rangle} \langle \delta \varepsilon_{ij} \delta \varepsilon_{kl} \rangle^{-1}, \quad (3)$$

式中, 下标  $i$  表示粒子标号 ( $i = 1, 2, 3, \dots, N$ );  $m_i$ ,  $\mathbf{v}_i$ ,  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{f}_i$  分别表示第  $i$  个粒子的质量、速度、位置和作用在其上的力;  $\otimes$  表示两个向量的并矢运算;  $\mathbf{r}_{ij}$  表示从  $i$  原子到  $j$  原子的相对位置矢量;  $\mathbf{f}_{ij}$  表示  $j$  原子作用在  $i$  原子上的力;  $V_0$  表示体系未变形时的体积;  $K$  为玻尔兹曼常数;  $T$  是体系的温度;  $\langle V \rangle$  是模型体积的平均值.

### 2.3 模型构建

通过 Materials studio 5.5 软件的 Materials Visualizer 模块建立了 PI 单体和 KTN 晶胞模型, 利用 Forcite 模块和 CASTEP 模块分别对 PI 单体和

KTN 晶胞进行了几何优化, 并构建了PI链和KTN球体团簇结构. 在PI/KTN复合物模型中, 以无定型PI为基体, KTN纳米团簇颗粒作为填充物, 没有对纳米颗粒进行表面处理, 在纳米颗粒与聚合物基体之间, 只考虑范德华力和静电相互作用力. PI基体是由不同数目的PI链封装而成, 每条PI链均具有15个PI单体, 球体团簇颗粒内嵌于基体中心位置, 如图1所示. 为了研究PI/KTN复合物中KTN纳米颗粒尺寸的影响, 通过多尺度建模方法, 建立了五组不同的元胞, 分别掺杂不同半径的颗粒(5.5, 8.0, 9.4, 10.5, 11.5 Å), 并保持相同的掺杂体积分数5% [38].

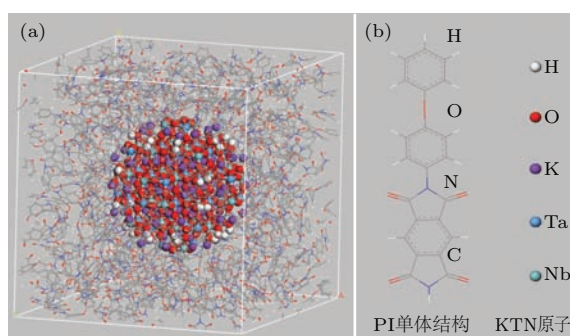


图1 PI/KTN复合物模型 (a) 复合物整体图; (b) PI单体结构和KTN的组成原子

Fig. 1. The model of PI/KTN composite: (a) the whole picture of PI/KTN composite; (b) the molecular structure of PI and the constituent atoms of KTN.

利用Amorphous cell模块建立纳米复合材料元胞模型, 在元胞构建时, 元胞的目标密度设为1.36 g/cm<sup>3</sup>, 为了反映宏观的性质, 对构建的元胞选择周期性边界条件. 元胞构建后, 利用Conjugate gradient方法对最初的系统进行几何优化, 能量收敛水平为 $2 \times 10^{-4}$  kcal/mol, 最大迭代次数设为 $5 \times 10^4$ . 为了使系统更加稳定达到平衡, 对模型进行了NVT(固定粒子数、体积、温度)分子动

力学模拟, 采用Nose-Hoover恒温控制方法, 时间步长为1.0 fs, 恒定温度设为298 K, 动力学时间为500 ps; 随后进行NPT(固定粒子数、压强、温度)分子动力学模拟, 采用Berendsen方法控制压强, 恒定温度设为298 K, 动力学时间为100 ps.

### 3 结果与讨论

为了研究填充颗粒尺寸大小对PI机械性质的影响, 需要对PI和PI/KTN两种模型进行对比计算. 因此, 首先构建了五组PI基体模型, 经过几何优化和分子动力学优化后, 得到结构稳定的基体, 参数列于表1. 五组模型最后平衡态的密度相近, 处于1.24—1.35 g/cm<sup>3</sup>范围, 实际未改性的PI密度为1.26—1.36 g/cm<sup>3</sup>, 说明构建优化的模型和实际符合得较好 [39,40].

在模型几何结构优化和分子动力学优化的基础上, 进行了内聚能密度和溶度参数的计算. 根据经典模拟理论, 分子体系的内聚能是指将体系内所有分子分离到无限远处所需要的平均能量, 内聚能密度是指单位体积内的内聚能. 溶度参数是表征体系内部分子间相互作用强度特征的重要数值, 可以通过对内聚能密度求平方根得到.

$$U_{\text{coh}} = \langle U_{\text{inter}} \rangle = \langle U_{\text{total}} \rangle - \langle U_{\text{intra}} \rangle, \quad (4)$$

$$CED = \frac{U_{\text{coh}}}{V}, \quad (5)$$

$$\delta = \sqrt{CED}, \quad (6)$$

式中,  $U_{\text{coh}}$  表示体系的内聚能,  $U_{\text{inter}}$  表示所有分子之间的总能量,  $U_{\text{total}}$  表示系统的总能量,  $U_{\text{intra}}$  表示分子内的能量,  $\langle \dots \rangle$  表示一个NVT或NPT系统中的平均值,  $CED$  表示内聚能密度,  $V$  表示系统的体积,  $\delta$  表示溶度参数.

表1 PI的元胞参数、体积、密度和总能量

Table 1. Cell parameters, volumes, densities, and total energies of the PI models.

| PI     | Cell length  |              |              | $V/10^3 \text{ Å}^3$ | $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ | $U_{\text{PI}}/10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|--------|--------------|--------------|--------------|----------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------|
|        | $a/\text{Å}$ | $b/\text{Å}$ | $c/\text{Å}$ |                      |                                    |                                                     |
| case 1 | 23.9±0.1     | 24.3±0.1     | 24.4±0.1     | 14.16±0.11           | 1.35                               | 10.81                                               |
| case 2 | 34.6±0.1     | 35.2±0.1     | 35.5±0.1     | 43.20±0.22           | 1.32                               | 29.78                                               |
| case 3 | 41.5±0.1     | 41.5±0.1     | 41.8±0.1     | 71.94±0.30           | 1.32                               | 54.25                                               |
| case 4 | 46.8±0.1     | 46.9±0.1     | 47.4±0.1     | 104.00±0.39          | 1.28                               | 79.30                                               |
| case 5 | 51.4±0.1     | 51.7±0.1     | 52.1±0.1     | 138.29±0.46          | 1.24                               | 103.00                                              |

表2 PI的内聚能密度和溶度参数  
Table 2. Cohesive energy densities and solubility parameters of the PI models.

| PI                                        | case 1 | case 2 | case 3 | case 4 | case 5 | Average |
|-------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| CED/ $10^8 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$   | 2.249  | 2.112  | 1.957  | 2.016  | 1.792  | 2.025   |
| $\delta/10^4 (\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$ | 1.500  | 1.453  | 1.399  | 1.420  | 1.339  | 1.422   |

计算得到PI元胞的内聚能密度和溶度参数列于表2. 五组模型的内聚能密度和溶度参数平均值分别为 $2.025 \times 10^8 \text{ J}/\text{m}^3$ 和 $1.422 \times 10^4 (\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$ , 溶度参数与实际PI的溶度参数值 $2.117 \times 10^4 (\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$ 相近[41].

以PI作为基体, 选择半径为5.508 Å的KTN纳米颗粒作为填充物, 填充体积分数为5%, 构建PI/KTN复合物模型. 考察在不同温度和压强条件下, KTN纳米颗粒掺杂对PI杨氏模量影响的规律. 将PI与PI/KTN分别在200, 298, 400, 500, 600 K和0 Pa, 1 atm ( $1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ )下进行优化和性质计算, 得到的PI和PI/KTN材料的机械性能如图2所示.

由图2可见, 压强相同时, PI和PI/KTN的杨氏模量随温度变化的规律相同. 在0 Pa时, PI和PI/KTN弹性模量平均值分别为3.797和4.606 GPa, 标准差分别为0.078和0.103, 如图2(a)所示. 在1 atm时, PI和PI/KTN弹性模量平均值分别为3.801和4.273 GPa[39,42], 标准差分别为0.192和0.194, 如图2(b)所示. 相比于PI基体, 0 Pa和1 atm压强下, 复合材料的弹性模量分别增加了0.809和0.472 GPa, 填充物的加入使PI的弹性模量有明显的提高. 相同压强下, 不同温度下弹性模量的标准差接近, 弹性模量的波动不大, 且PI/KTN的弹性模量增加值大致相同, 说明在选定的温度范围内, 填充颗粒引起弹性模量增加的规律相同. 因此, 在模拟计算和实验时可以选取一个温度进行不同尺寸KTN颗粒掺杂PI的性能研究, 通过这个温度下的性质的变化规律, 来推测其他温度时的力学性能.

温度相同时, 压强为0 Pa下杨氏模量增加的程度略大于压强为1 atm时的情况. 在实际中, PI和PI/KTN本身为固体, 在模拟中只有大气压数量级压强才可能对性质有显著影响. 考虑到实际形态和计算量, 选择0 Pa或1 atm作为压强条件来计算分析KTN颗粒对PI机械性质的影响都是有意义的. 因此, 不同温度和压强条件下, PI/KTN的杨氏模量均大于PI的杨氏模量值, 引入KTN颗粒可以

在一定程度上提高PI的机械性质. 在研究的温度和压强范围内, 可以选择其中的一个温度和压强进行模拟研究, 来探究体积分数一定的情况下不同纳米尺寸对PI机械性质的影响.

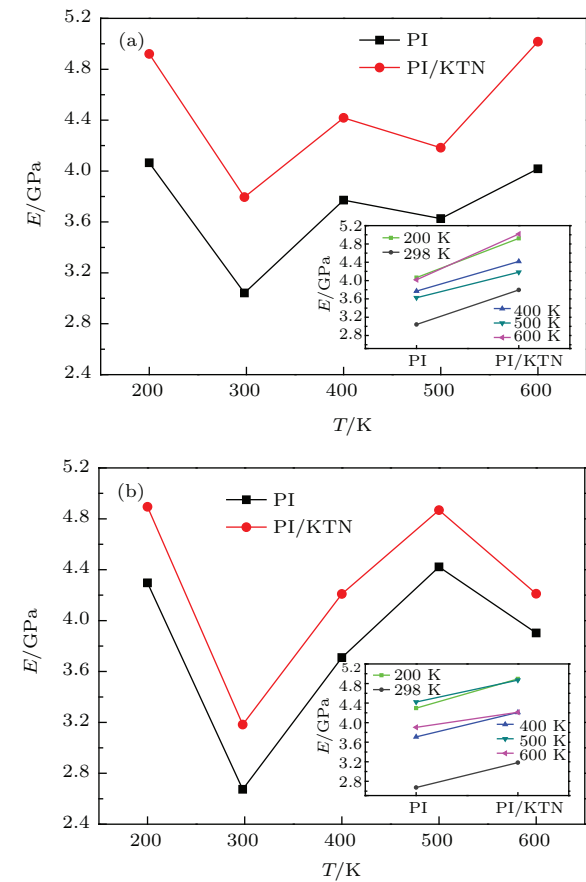


图2 不同压强和温度下PI和PI/KTN的杨氏模量(内插图为同一温度下PI和PI/KTN的杨氏模量) (a)压强为0 Pa; (b)压强为1 atm  
Fig. 2. The Young's modulus of PI and PI/KTN at different pressures and temperatures: (a) 0 Pa; (b) 1 atm. Inset shows the Young's modulus of PI and PI/KTN at the same temperature.

最后利用多尺度建模方法建立了PI/KTN复合物模型, 分别选择半径为5.5, 8.0, 9.4, 10.5, 11.5 Å的KTN纳米颗粒对PI进行掺杂, 体积分数均为5%. 几何优化完成后, 在模拟温度为298 K, 压强为0 Pa条件下进行了分子动力学优化, 表3给出了优化后的PI/KTN的相应元胞参数. 可见, 掺

杂KTN 颗粒后, 由于KTN无机纳米颗粒的密度远大于PI的密度, 复合材料的密度相比于纯PI均有一定的提高, 处于 1.42—1.55 g/cm<sup>3</sup> 范围内. PI/KTN和相应PI的杨氏模量 $E$ 和泊松比 $\nu$ , 见表4. 计算结果表明, PI和PI/KTN的杨氏模量均在2—4 GPa范围内, 普通PI薄膜杨氏模量实验值为2—4 GPa, 杜邦公司生产的PI薄膜杨氏模量值在3—4 GPa之间<sup>[39,42]</sup>, 可见模拟得到的结果和实际结果符合得很好. 五组PI模型杨氏模量和泊松比的平均值分别为2.914 GPa和0.370, 五组PI/KTN模型杨氏模量和泊松比的平均值分别为3.169 GPa和0.353. 相对于PI基体, 掺杂KTN的复合物的弹性模量均有相应的增加, 泊松比均有相应的减小, 说明掺杂KTN纳米颗粒可以提高PI的抗弹性变形能力, 增强其机械性质.

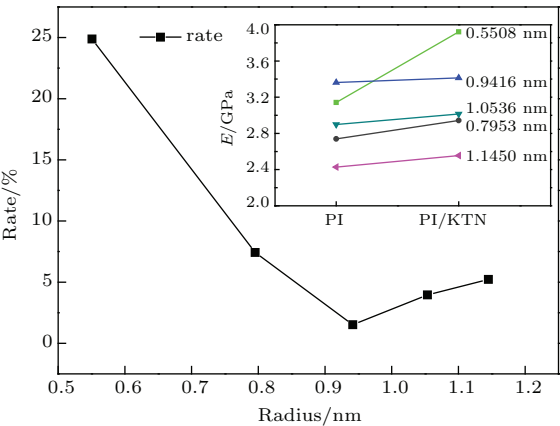


图3 杨氏模量增长率随纳米颗粒尺寸变化的规律 (内插图 为PI与PI/KTN的杨氏模量)  
Fig. 3. The growth rate of Young's modulus along with various sizes of nanoparticles (inset is the Young's modulus of PI and PI/KTN).

表3 PI/KTN复合物的元胞参数、密度和体积分数  
Table 3. Cell parameters, densities, volume fractions of the PI/KTN.

| PI/KTN | Radius/Å | Cell length  |              |              | $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ | Volume fraction |
|--------|----------|--------------|--------------|--------------|------------------------------------|-----------------|
|        |          | $a/\text{Å}$ | $b/\text{Å}$ | $c/\text{Å}$ |                                    |                 |
| case 1 | 5.5±0.1  | 24.0±0.1     | 24.5±0.1     | 24.6±0.1     | 1.55                               | 0.05            |
| case 2 | 8.0±0.1  | 35.0±0.1     | 35.6±0.1     | 36.0±0.1     | 1.54                               | 0.05            |
| case 3 | 9.4±0.1  | 41.9±0.1     | 42.1±0.1     | 42.3±0.1     | 1.56                               | 0.05            |
| case 4 | 10.5±0.1 | 47.1±0.1     | 47.1±0.1     | 47.8±0.1     | 1.56                               | 0.05            |
| case 5 | 11.5±0.1 | 52.5±0.1     | 52.7±0.1     | 53.3±0.1     | 1.42                               | 0.05            |

表4 PI和PI/KTN的杨氏模量和泊松比  
Table 4. Young's modulus and Poisson's ratio of PI and PI/KTN.

|                                | case 1 | case 2 | case 3 | case 4 | case 5 | Average |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| $E_{\text{PI}}/\text{GPa}$     | 3.141  | 2.740  | 3.363  | 2.899  | 2.427  | 2.914   |
| $\nu_{\text{PI}}$              | 0.387  | 0.364  | 0.364  | 0.374  | 0.363  | 0.370   |
| $E_{\text{PI/KTN}}/\text{GPa}$ | 3.922  | 2.943  | 3.414  | 3.014  | 2.554  | 3.169   |
| $\nu_{\text{PI/KTN}}$          | 0.352  | 0.351  | 0.361  | 0.343  | 0.358  | 0.353   |

表5 PI/KTN复合物中基体与纳米颗粒的相互作用能量、纳米颗粒表面原子数、表面单个原子对应的作用能和单位表面积的原子数  
Table 5. The binding energy between nanoparticles and the matrix, the surface atom number of nanoparticles, the surface atom energy of nanoparticles, and the atom number per surface area in the PI/KTN composite.

| Radius/Å | $U_{\text{PI/KTN}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $U_{\text{PI}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $U_{\text{KTN}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $U_{\text{interaction}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $N_{\text{surface}}$ | $\frac{U_{\text{interaction}}}{N_{\text{surface}}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $\frac{N_{\text{surface}}}{4\pi r^2}$ |
|----------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| 5.5±0.1  | 30.37                                             | 10.81                                         | 16.05                                          | 3.52                                                   | 408                  | 8.62                                                                              | 1.07                                  |
| 8.0±0.1  | 104.00                                            | 29.78                                         | 59.11                                          | 15.12                                                  | 811                  | 18.64                                                                             | 1.02                                  |
| 9.4±0.1  | 207.94                                            | 54.25                                         | 120.36                                         | 33.33                                                  | 1048                 | 31.80                                                                             | 0.94                                  |
| 10.5±0.1 | 265.88                                            | 79.30                                         | 171.16                                         | 15.42                                                  | 1301                 | 11.85                                                                             | 0.93                                  |
| 11.5±0.1 | 374.19                                            | 103.00                                        | 190.72                                         | 80.46                                                  | 1480                 | 54.37                                                                             | 0.90                                  |

根据表4中的数据可以计算得到PI/KTN复合模型相对于PI杨氏模量的增长率,见图3.从图3可以看到,随着填充的KTN纳米颗粒尺寸的增大,杨氏模量增长率随之减小,表明掺杂浓度相同时,颗粒尺寸越小,杨氏模量增加程度越大,尺寸效应越明显,这应该是受基体和填充物之间的相互作用能的影响[30,31].利用下式计算分析PI/KTN复合物相互作用能,

$$U_{\text{interaction}} = U_{\text{PI/KTN}} - U_{\text{PI}} - U_{\text{KTN}}, \quad (7)$$

式中,  $U_{\text{interaction}}$  表示基体与纳米颗粒的相互作用能,  $U_{\text{PI/KTN}}$  表示PI/KTN复合物的能量,  $U_{\text{PI}}$  表示PI的能量,  $U_{\text{KTN}}$  表示KTN纳米颗粒的能量.

五组模型对应的KTN纳米颗粒表面原子数目、表面单个原子键能和单位面积的原子数列于表5.随着纳米颗粒半径由5.5 Å增加到11.5 Å,颗粒与基体间的结合能由  $3.52 \times 10^3$  kJ/mol增加到  $80.46 \times 10^3$  kJ/mol,可以看到不同的颗粒对应的相互作用能不同,随着纳米颗粒尺寸的增加,颗粒与基体之间的相互作用能随之增加.颗粒表面原子的键能为8.62—54.37 kJ/mol,众所周知范德华力键能在10 kJ/mol以下,氢键能为40 kJ/mol左右,表明KTN颗粒与PI通过范德华力结合在一起,并有氢键存在.填充颗粒体积相同时,从表5可以看到,随着颗粒半径的增加,颗粒单位面积的原子数随之减小.小尺寸颗粒单位面积原子数目大,与基体结合作用更强,使得PI/KTN复合物的杨氏模量增加程度越大.

## 4 结 论

通过多尺度建模方法建立五组PI/KTN复合物模型,研究KTN纳米颗粒的不同尺寸(5.5, 8.0, 9.4, 10.5, 11.5 Å)对PI/KTN复合物弹性性能的影响.利用分子动力学模拟方法对PI基体和PI/KTN复合物的元胞参数、能量组成、内聚能密度、溶度参数、杨氏模量和泊松比进行计算分析.计算结果表明,PI基体模型的密度在1.24—1.35 g/cm<sup>3</sup>之间,内聚能密度为  $2.025 \times 10^8$  J/m<sup>3</sup>,溶度参数为  $1.422 \times 10^4$  (J/m<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>,与实际PI参数一致.分析不同压强和不同温度时PI和PI/KTN的杨氏模量的变化规律,PI/KTN的杨氏模量均大于PI,压强相同时掺杂KTN引起杨氏模量的增加值基本相同,且不同温度的PI和PI/KTN

的弹性模量的标准差几乎相同,说明在选定的温度和压强范围内,填充KTN颗粒对PI弹性模量影响具有相同规律.PI基体杨氏模量和泊松比分别为2.914 GPa和0.370,掺杂KTN的PI复合物杨氏模量和泊松比分别为3.169 GPa和0.353,说明掺杂KTN可以使PI机械性能有一定的提高.KTN粒表面原子的键能在8.62—54.37 kJ/mol之间,纳米颗粒与基体通过范德华力和氢键结合在一起.同时,由于小尺寸颗粒单位表面积原子数目大,与基体作用更强,掺杂比例相同时,填充物颗粒尺寸越小,PI/KTN复合材料弹性模量增加的程度越大,尺寸效应越强.因此,掺杂小尺寸颗粒是提高PI机械性能的有效途径.

## 参考文献

- [1] Yang S, Cho M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 043111
- [2] Termonia Y 2010 *Polymer* **51** 4448
- [3] Riggelman R A, Toepperwein G, Papakonstantopoulos G J, Barrat J L, de Pablo J J 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 244903
- [4] Liu J, Wu S, Zhang L, Wang W, Cao D 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 518
- [5] Buxton G A, Lee J Y, Balazs A C 2003 *Macromolecules* **36** 9631
- [6] Rowan C K, Paci I 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 8316
- [7] Qiu T, Kong F, Yu X Q, Zhang W J, Lang X Z, Chu P K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 213104
- [8] Afzal A B, Akhtar M J 2011 *Chin. Phys. B* **20** 058102
- [9] Wescott J T, Kung P, Maiti A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 033116
- [10] Nelson J, Kwiatkowski J J, Kirkpatrick J, Frost J M 2009 *Acc. Chem. Res.* **42** 1768
- [11] Athanasopoulos S, Kirkpatrick J, Martinez D, Frost J M, Foden C M, Walker A B, Nelson J 2007 *Nano Lett.* **7** 1785
- [12] Buxton G A, Clarke N 2006 *Phys. Rev. B* **74** 085207
- [13] Vukmirovic N, Wang L L 2009 *Nano Lett.* **9** 3996
- [14] Zhao D L, Zeng X W, Shen Z M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3878 (in Chinese) [赵东林, 曾宪伟, 沈曾民 2005 物理学报 **54** 3878]
- [15] Xu R X, Chen W, Zhou J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4292 (in Chinese) [徐任信, 陈文, 周静 2006 物理学报 **55** 4292]
- [16] Cao X Z, Merlitz H, Sommer J U, Wu C X 2012 *Chin. Phys. B* **21** 118202
- [17] Liaw D J, Wang K L, Huang Y C, Lee K R, Lai J Y, Ha C S 2012 *Prog. Polym. Sci.* **37** 907
- [18] Feng B R 1995 *Chem. World* **10** 515 (in Chinese) [冯宝荣 1995 化学世界 **10** 515]
- [19] Li S Z, Wu J H, Zhu X H, Zhang L 2002 *New. Chem. Mater.* **30** 19 (in Chinese) [李生柱, 吴建华, 朱小华, 张亮 2002 化工新型材料 **30** 19]

- [20] Katz M, Theis R J 1997 *IEEE Electr. Insul. M.* **13** 24
- [21] Morikawa A, Iyoku Y, Kakimoto M, Imai Y 1992 *Polym. J.* **24** 107
- [22] Dang Z M, Lin Y Q, Xu H P, Shi C Y, Li S T, Bai J B 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 1509
- [23] Dang Z M, Zhou T, Yao S H, Yuan J K, Zha J W, Song H T, Li J Y, Chen Q, Yang W T, Bai J B 2009 *Adv. Mater.* **21** 2077
- [24] Lin J Q, Xie Z B, Yang W L, Zhang P P, Liu Y, Lin H, Li X K 2013 *J. Appl. Polym. Sci.* **131** 39828
- [25] Yan L T, Xie X M 2013 *Prog. Polym. Sci.* **38** 369
- [26] Choi J, Yu S, Yang S, Cho M 2011 *Polymer* **52** 5197
- [27] Choi J, Yang S, Yu S, Shin H, Cho M 2012 *Polymer* **53** 5178
- [28] Yang S, Yu S, Ryu J, Cho J M, Kyoung W, Han D S, Cho M 2013 *Int. J. Plast.* **41** 124
- [29] Brown D, Marcadon V, Mele P, Alberola N D 2008 *Macromolecules* **41** 1499
- [30] Adnan A, Sun C T, Mahfuz H 2007 *Compos. Sci. Technol.* **67** 348
- [31] Cho J, Sun C T 2007 *Comput. Mater. Sci.* **41** 54
- [32] Odegard G M, Clancy T C, Gates T S 2005 *Polymer* **46** 553
- [33] Golzar K, Sepideh A I, Amani M, Modarress H 2014 *J. Membr. Sci.* **451** 117
- [34] Sun W F, Wang X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 186202 (in Chinese) [孙伟峰, 王暄 2013 物理学报 **62** 186202]
- [35] Lin J Q, Zhang P P, Yang W L, Xie Z B, Liu Y, Lin H, Li X K, Lei Q Q 2013 *Polym. Composite* **35** 969
- [36] Parrinello M, Rahman A 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 2662
- [37] Parrinello M, Rahman A, Vashishta P 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1073
- [38] Yu S, Yang S, Cho M 2009 *Polymer* **50** 945
- [39] Ding M X 2006 *Polyimide: chemistry, relationship between structure and properties and materials* (Beijing: Science Press) pp528–533 (in Chinese) [丁孟贤 2006 聚酰亚胺——化学、结构与性能的关系及材料 (北京: 科学出版社) 第528—533页]
- [40] Zhu S M, Sun H, Cheng S Y, Yan D Y 2001 *Polym. Mater. Sci. Eng.* **17** 109 (in Chinese) [朱申敏, 孙辉, 程时远, 颜德岳 2001 高分子材料科学与工程 **17** 109]
- [41] Xiang H B, Huang Z, Zhu J, Chen L, Yu J R, Hu Z M 2011 *Polym. Mater. Sci. Eng.* **27** 117 (in Chinese) [向红兵, 黄忠, 诸静, 陈蕾, 于俊荣, 胡祖明 2011 高分子材料科学与工程 **27** 117]
- [42] Wu M S, Zhou Z L 1999 *Fiber Comp.* **1** 37 (in Chinese) [吴妙生, 周祝林 1999 纤维复合材料 **1** 37]

# Molecular dynamics simulation study on the structure and mechanical properties of polyimide/KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle composites\*

Lin Jia-Qi<sup>1)2)</sup> Li Xiao-Kang<sup>1)</sup> Yang Wen-Long<sup>1)†</sup> Sun Hong-Guo<sup>3)</sup> Xie Zhi-Bin<sup>1)</sup>  
Xiu Han-Jiang<sup>1)</sup> Lei Qing-Quan<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> (Department of Applied Science, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

<sup>2)</sup> (Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Its Application, Ministry of Education, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

<sup>3)</sup> (Polymer Composites Engineering Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

( Received 8 June 2014; revised manuscript received 14 January 2015 )

## Abstract

The polyimide/potassium tantalite niobate (PI/KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticle composite model is established by a multi-scale modeling method. The influences of KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with different sizes (5.5, 8.0, 9.4, 10.5,

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11444004), the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province, China (Grant No. E201258), and the Scientific Innovation Talents Research Special Funds for Outstanding Academic Leaders Projects of Harbin City, China (Grant No. 2013RFXJ068).

† Corresponding author. E-mail: wlyang@hrbust.edu.cn

11.5 Å) on the structure, elastic modulus and interaction energy of the polyimide-based nanocomposites are investigated by the molecular dynamics simulation. The cell parameters, cohesive energy density, solubility parameter, Young's modulus and Poisson's ratio are calculated. Moreover, the bond energy and the number of atoms per unit surface area of the nanoparticles are analyzed to explore the internal mechanism of mechanical property improvement. The results demonstrate that the density of PI matrix is 1.24–1.35 g/cm<sup>3</sup>, the cohesive energy density of PI matrix is  $2.025 \times 10^8$  J/m<sup>3</sup>, and the solubility parameter of PI matrix is  $1.422 \times 10^4$  (J/m<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>, which are consist with the actual PI parameters. Meanwhile, the Young's moduli of the PI and PI/KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> composites are respectively 2.914 GPa and 3.169 GPa, and the Poisson's ratios are respectively 0.370 and 0.353, which illustrate that the mechanical properties of the PI could be significantly improved by introducing the KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. At the same pressure, the increases of Young's modulus with temperature are basically the same without and with doping the KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles into the PI matrix; and when the temperatures are different, the standard deviations of elastic moduli of the PI matrix and PI/KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> composite are almost the same. No matter what the pressures and the temperature are, the Young's modulus of PI/KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> composite is always larger than that of PI matrix. These all indicate that the effect of KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle on elastic modulus has a similar variation rule under the selected pressure and temperature conditions. In addition, the bond energies of particle surface atoms are 8.62–54.37 kJ·mol<sup>-1</sup>, which shows that the binding force between particles and the matrix is mainly van der Waals force, and hydrogen bonds exist at the same time. When the doping concentration is fixed, the proportion of nanoparticles surface atoms increases significantly as the size decreases, the interaction between particles and the matrix becomes stronger, the Young's modulus increases obviously and the size effect is more significant. Therefore, it is confirmed that the doping small size KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles into the polyimide matrix is an effective way to improve the mechanical properties of the composite.

**Keywords:** molecular dynamics simulation, polymer nanocomposite, polyimide, potassium tantalate niobate

**PACS:** 62.25.-g, 71.15.Pd, 81.07.Nb

**DOI:** [10.7498/aps.64.126202](https://doi.org/10.7498/aps.64.126202)