

单个纳米粒子对聚合物结晶行为的影响*

段芳莉[†] 王源

(重庆大学机械传动国家重点实验室, 重庆 400030)

(2013年12月13日收到; 2014年3月25日收到修改稿)

采用粗粒化模型, 应用分子动力学方法研究了单个纳米粒子对聚合物结晶行为的影响. 通过改变纳米粒子与聚合物单体之间作用方式(吸引作用或排斥作用)、纳米粒子与聚合物单体之间作用强度和聚合物分子链的长度, 计算整个系统和局部区域的有序参数, 研究了三个不同因素下纳米粒子对聚合物结晶行为的不同影响. 研究表明, 在聚合物基体中添加单个纳米粒子, 纳米粒子对整个系统的结晶影响不明显, 但是纳米粒子对其周围聚合物单体的结晶存在局部强化作用. 当纳米粒子与聚合物单体之间为吸引作用且作用强度较大时, 纳米粒子对聚合物结晶表现出明显的局部强化作用, 聚合物分子链长度也有着一定的影响, 在较大吸引作用强度下, 长链样本比短链样本有着更为显著的局部强化作用.

关键词: 纳米粒子/聚合物系统, 半晶态, 结晶行为, 分子动力学模拟**PACS:** 61.25.hk, 62.23.Pq, 64.70.km**DOI:** 10.7498/aps.63.136102

1 引言

在聚合物中添加一定量的纳米粒子, 形成的纳米复合材料可以显著的提高聚合物材料的力学、电学和光学性能, 聚合物纳米复合材料被广泛应用于作为结构和功能材料. 但是, 纳米粒子对聚合物材料结构的影响、复合材料结构与性能的关系, 以及各种性能的强化机理的研究仍然具有很大的挑战性^[1].

半晶态聚合物具有微小晶域和微小非晶域相互参杂共存的结构形态, 这是由于聚合物分子链能够形成部分结晶, 但较长分子链导致的较长弛豫时间, 使其不能完全结晶, 从而形成半晶态结构. 在半晶态聚合物中添加纳米粒子, 将可能改变半晶态聚合物的结晶行为, 同时纳米粒子表面将影响到其周围的聚合物分子链的构型, 这些都可能对纳米粒子对半晶态聚合物结构的显著改变. 已有实验研究^[2-6]表明, 纳米粒子对聚合物的玻璃化转变温度、结晶温度、晶域尺寸和结晶度有着显著影响, 在一定范围内, 随着纳米粒子含量的增加玻璃化转变

温度和结晶度也随之增加, 结晶度增加10%左右, 而随着降温速率的增加结晶温度和玻璃化转变温度随之降低. 纳米粒子与聚合物单体间的相互作用强度对玻璃化转变温度也存在着影响^[7,8], 较大的吸引作用可以增大玻璃化转变温度, 而排斥作用可以减小玻璃化转变温度. 其中, 纳米粒子的几何形状^[9-11]、其在聚合物基体内的聚集分散程度, 以及纳米粒子与聚合物分子间的相互作用, 是决定纳米复合材料结构和性能的主要影响因素. 但是, 现有实验手段一般只能给出宏观尺度的行为和现象, 例如结晶温度和结晶度的改变, 尚难以观测发生在微观尺度的行为与现象, 例如纳米粒子表面附近聚合物分子链的结构和形态. 尽管这种表界面结构的几何尺寸很小, 但它们有可能对材料性能产生决定性的影响.

应用分子动力学模拟, 关于纳米粒子对非晶态聚合物结构和性能的影响, 已经开展了很多研究工作^[12-18], 但是, 针对半晶态聚合物结晶行为与结构的分子模拟研究还很少^[19]. 这是因为用于描述聚合物结晶行为的势函数模型发展还不成熟

* 中央高校基本科研业务费(批准号: CDJZR12248801)和国家自然科学基金(批准号: 50875271)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: fduan@cqu.edu.cn

熟, 另外一个问题是聚合物结晶需要较长的弛豫时间, 而分子动力学方法很难有效处理相应的时间尺度. Meyer 和 Müller-Plathe^[20–23] 提出了用于模拟聚合物结晶的 CG-PVA 粗粒子模型, 并应用分子动力学方法, 第一次成功地将熔融态聚合物均匀成核, 形成了折叠链形式的半晶态聚合物. 在纯净半晶态聚合物结晶行为研究的基础上, Meyer 等^[24] 在聚合物中添加一个纳米粒子, 模拟了纳米粒子/聚合物系统的结晶过程, 研究了纳米粒子大小对聚合物结晶行为的影响, 研究发现较大的纳米粒子对聚合物结晶有着更好的局部强化作用.

本文将采用 CG-PVA 粗粒化模型, 应用大规模分子动力学方法, 模拟加入单个纳米粒子的熔融聚合物经过缓慢冷却、局部结晶形成半晶态纳米粒子/聚合物系统的过程. 将通过计算整个系统和局部区域的有序程度, 改变纳米粒子与聚合物之间为吸引或排斥作用、界面作用强度和聚合物分子链长度等因素, 研究不同因素条件下纳米粒子对聚合物结晶行为与结构的影响. 研究结果将为纳米粒子/聚合物系统的结构与性能增强提供分子层面的理解.

2 模拟方法

2.1 势函数模型

在 Meyer 和 Müller-Plathe 提出的聚合物粗粒化模型中, 聚合物分子链是由弹簧连接的珠子来表示, 一个珠子代表一个聚合物单体, 珠子的直径为 σ . 同一条分子链中的相邻单体之间以谐波弹簧相连接, 此外还通过键角势来保持原子骨架的扭转状态. 没有化学键相连接的单体之间 (即同一条链上的不相邻单体, 以及不同链上的单体之间) 的相互作用由 Lennard-Jones-9-6 (LJ96) 进行近似计算. 该模型采用的是简化单位. 其中, 长度单位 $\sigma = 0.52$ nm; 单体质量和玻尔兹曼常数 k_b 取为 1; 温度 $T = 1$ 对应于实际温度 550 K (大于聚合物的熔点); 压强 $P = 8$ 对应于实际压强 1 atm (1 atm = 1.01325×10^5 Pa); 时间单位 τ 约为 1.6—3.5 ps.

模型中非成键聚合物单体之间的相互作用为 LJ96 势函数:

$$U_{\text{nonb}}(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^6 \right). \quad (1)$$

在 (1) 式里, r 是两单体之间的距离, $\epsilon = 0.3775k_bT$, $\sigma_0 = 0.89\sigma$. 计算时截断半径取为 1.02σ , 这是

$U_{\text{nonb}}(r)$ 达到最小值时的单体距离.

同一条分子链中两相邻单体之间的键长势由下式计算:

$$U_{\text{bond}}(r) = \frac{1}{2}k_{\text{bond}}(r - b_0)^2, \quad (2)$$

其中, $b_0 = 0.5\sigma$, $k_{\text{bond}} = 2704k_bT/\sigma^2$.

两相邻键之间的键角势是一个列表势, 其数据可在文献^[20]中查到.

纳米粒子采用球形粒子, $R_n = 2.5\sigma$. 纳米粒子与聚合物单体之间的相互作用为 U_{np} , 应用修正的 Lennard-Jones-12-6 势^[13] 进行计算,

$$\begin{aligned} U_{\text{np}}(r) &= \infty, \quad r \leq r_{\text{EV}} = 2.0\sigma, \\ U_{\text{np}}(r) &= 4\epsilon_{\text{np}} \left[\left(\frac{\sigma}{r - r_{\text{EV}}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r - r_{\text{EV}}} \right)^6 \right], \\ &\quad r > r_{\text{EV}} = 2.0\sigma. \end{aligned} \quad (3)$$

在 (3) 式中, 参数 r_{EV} 将势函数曲线平移了一段距离, 抵消了纳米粒子与聚合物单体的作用范围, 以排除纳米粒子和聚合物单体体积的影响. 我们将研究吸引和排斥不同作用下纳米粒子对聚合物结晶的影响, 在吸引作用系统中, 纳米粒子与聚合物单体间相互作用的截断半径 $r_c = r - r_{\text{EV}} = 2.5\sigma$; 在排斥作用系统中, 纳米粒子与聚合物单体间相互作用的截断半径 $r_c = r - r_{\text{EV}} = 1.12\sigma$. 同时, 我们还将研究纳米粒子与聚合物单体之间作用强度对聚合物结晶行为的影响, 因此, 将改变两种作用系统中纳米粒子与聚合物单体之间的作用强度 ϵ_{np} , 分别取 $\epsilon_{\text{np}} = 0.1, 1.0, 2.0, 3.0, 12.0$.

2.2 纳米粒子/聚合物系统样本的制备

模拟制备了两种分子链长度的样本, 分别称为长链样本和短链样本. 在长链样本中, 每条链有 500 个单体, 包含 200 条链, 共 10×10^4 个单体; 在短链样本中, 每条链有 100 个单体, 包含 1000 条链, 共 10×10^4 个单体. 在长链和短链样本中, 纳米粒子与聚合物单体之间的相互作用分为吸引作用和排斥作用, 加上需要改变纳米粒子与聚合物单体之间的相互作用强度 (5 个作用强度), 以及用于比较的、没有加入纳米粒子的纯净聚合物短链和长链的样本, 我们总共制备了 22 个样本. 模拟使用了由美国 Sandia 国家实验室开发的大规模、并行分子动力学模拟软件 LAMMPS^[25].

纳米粒子/聚合物系统样本的制备过程如下. 首先, 通过蒙特卡洛方法生成一条条相互独立的自

回避随机行走链, 并将他们随机的放置在模拟盒子中, 在模拟盒子中心位置加入一个纳米粒子, 通过多次能量最小化计算, 使纳米粒子与聚合物单体、聚合物单体与单体之间彼此分开. 在此之后, 采用分子动力学方法, 固定住模拟盒子中心处的纳米粒子, 使在整个模拟过程中纳米粒子的位置保持不变, 在NPT ($T = 0.1$) 系综下, 以 0.002τ 时间步长、2个大气压对模拟盒子进行控制一段时间, 由此获得了低温下的非晶态纳米粒子/聚合物系统. 然后, 将上述结构缓慢地加热, 制备处于平衡态的、高温熔融态纳米粒子/聚合物系统. 我们采用了NVT系综, 以 $2.5 \times 10^{-5}\tau^{-1}$ 的加热速率, 将 $T = 0.1$ 时的系统缓慢地加热到熔点以上 ($T = 1.0$), 采用的时间步长是 0.002τ . 在温度达到1.0之后, 同样地采用NPT系综对系统进行了充分弛豫, 并通过调整弛豫过程中的压力和时间步长两个参数, 促使系统更快地达到平衡. 最后, 将高温熔融态纳米粒子/聚合物系统经过缓慢地冷却、局部结晶形成半晶态纳米粒子/聚合物结构. 我们采用了NPT系综, 控制压力为1 atm, 以 $1 \times 10^{-6}\tau^{-1}$ 的冷却速率, 将系统从熔融状态 $T = 1.0$ 缓慢地冷却到 $T = 0.6$, 时间步长是 0.01τ , 共需要 4×10^7 个时间步.

3 结果与讨论

通过将纳米粒子/聚合物样本从温度 $T = 1.0$ 到 $T = 0.6$ 缓慢降温, 最后得到半晶态纳米粒子/聚合物结构. 图1是在高温 ($T = 1.0$) 和低温 ($T = 0.6$) 下纳米粒子/聚合物系统的原子构型图, 仅显示了纳米粒子及其周围部分聚合物单体, 这里分子链长度 $N = 500$, 纳米粒子与聚合物单体之间为吸引作用, 作用强度为2.0. 其中, 中间较大的球体是纳米粒子, 纳米粒子周围是聚合物单体. 在高温下纳米粒子周围聚合物单体十分无序, 经过缓慢降温, 在低温下纳米粒子周围聚合物单体出现局部的有序, 最终形成了半晶态纳米粒子/聚合物结构.

为了进一步研究纳米粒子对其周围聚合物单体结晶行为的影响, 我们应用基于2阶 Legendre 多项式的有序参数 $P_2(s)$ 来描述聚合物链的有序程度, 它统计了相距一定空间距离 s 的两键之间夹角的余弦值.

$$P_2(s) = \frac{1}{2} \langle 3 \times \cos^2(\theta_{ij}) - 1 \rangle_{s=|B_i-B_j|}, \quad (4)$$

式中, θ_{ij} 是键 i 和 j 之间的夹角, B_i 和 B_j 分别是键 i 和 j 的中心处位置, $\langle \dots \rangle$ 表示统计平均. 当 $P_2 = 0$

时, 两个键之间位置是随机的; 当 $P_2 = 1.0$ 时, 两个键之间位置是平行的; 当 $P_2 = -0.5$ 时, 两个键位之间位置是垂直的. 在计算 P_2 值时, 排除了同一条链上所有键对的贡献.

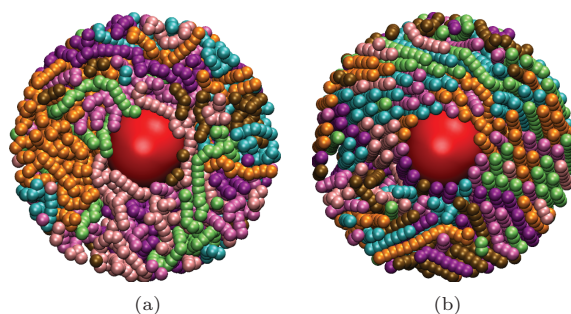


图1 (网刊彩色) 纳米粒子/聚合物系统在高温和低温下的原子构型 (a) $T = 1.0$; (b) $T = 0.6$

3.1 纳米粒子的影响

图2(a)是在不同作用强度下纳米粒子/聚合物样本和纯净聚合物样本的有序参数 P_2 随着两个键中心位置距离 s 的变化曲线, 数据来自长链样本, 纳米粒子与聚合物之间为吸引作用, 温度 $T = 1.0$. 这里的有序参数 P_2 统计了整个系统中所有相距给定距离时的键对, 表征了整个系统的有序程度. 可以看出, 在不同作用强度下纳米粒子/聚合物系统的有序参数 P_2 值与纯净聚合物的基本一致, 即加入纳米粒子对聚合物系统的有序参数影响不大. 从图2(a)还可以得出有序参数 P_2 是键距离 s 的函数, 当两个键相距很近时 ($s = 0.5\sigma - 0.9\sigma$), P_2 值是负的, 键的位置为部分的垂直; 在 $s = \sigma$ 附近, P_2 取得最大值, 也就是键在此距离时有轻微的互相趋近平行的趋势; 在 $s > 3\sigma$ 后, 两个键之间的位置表现为随机的, 即两个键的相互联系已经很弱. 因此在后面计算的 P_2 值, 只统计在距离 $s = 0.9\sigma - 1.25\sigma$ 下的平均值.

为了研究在降温过程中纳米粒子对聚合物结晶行为的影响, 计算了纳米粒子/聚合物样本在结晶过程中不同温度下的有序参数 $P_{2s=0.9\sigma-1.25\sigma}$. 图2(b)给出了不同作用强度下纳米粒子/聚合物样本和纯净聚合物样本整个系统有序参数与温度的变化关系, 其数据同样来自纳米粒子与聚合物之间为吸引作用的长链样本. 在熔融阶段 ($T > 0.8$), 有序参数的值很小, 聚合物链高度无序. 随着温度的降低, 有序参数的值逐渐增大, 这是因为聚合物链的展开和相互有序排列. 最后到温度 $T = 0.6$, 有序参数值在0.55左右, 这就意味着聚合物没有形成

良好的晶体结构, 形成半晶态结构. 从图 2(b) 还可以看出, 在降温过程中, 不同作用强度下的纳米粒子/聚合物样本的系统有序参数与纯净聚合物样本的也是基本相同, 因此得出结论: 单个纳米粒子的加入对整个聚合物系统的结晶行为影响不大.

我们进一步研究了纳米粒子对其周围聚合物单体的结晶行为的影响, 把纳米粒子周围的聚合物单体分为若干层, 研究纳米粒子对各层聚合物单体结晶行为的影响. 根据键中心位置到纳米粒子中心的距离 R , 将纳米粒子周围聚合物单体划分为不同的层. 如果 $(n-1) \times 1.5 < R - R_n < n \times 1.5$, 则该键位于纳米粒子周围的第 n 层区域. 图 3 为长链样本, 其纳米粒子/聚合物单体之间为作用强

度 2.0 的吸引作用. 图 3(a) 是温度 1.0 下的不同层有序参数值与键距离的关系, 可以看出, 在键距离 $s = 0.9\sigma - 1.25\sigma$ 范围内, 第一层区域有序参数值明显高于整个系统和第二层有序参数值, 第二层有序参数值和整个系统的基本相同. 因此, 纳米粒子对其周围第一层区域聚合物单体的有序度产生了明显的局部强化作用. 图 3(b) 是在降温过程中不同层有序参数值与温度的关系. 在整个降温过程中, 第一层有序参数值也明显的高于整个系统和第二层的有序参数值, 表明纳米粒子的存在对纳米粒子/聚合物系统的结晶行为存在局部的强化作用, 这与 Meyer^[24] 的模拟结果一致.

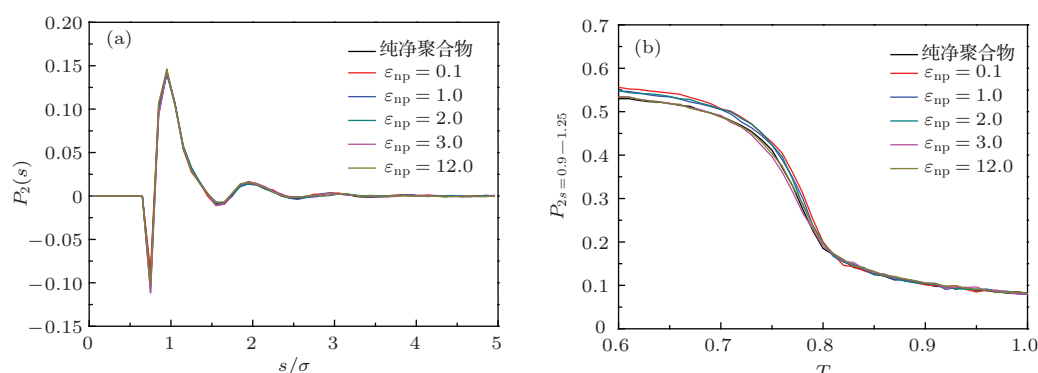


图 2 (a) 整个系统在温度 1.0 下的有序参数 P_2 与键距离 s 的关系; (b) 整个系统的有序参数 $P_{2,s=0.9-1.25}$ 与温度 T 的关系

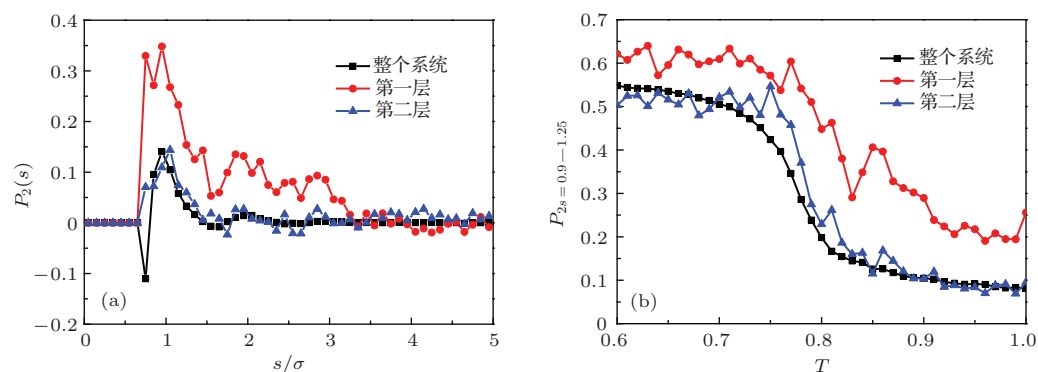


图 3 (a) 温度 1.0 下的不同层有序参数 P_2 与键距离 s 的关系; (b) 不同层有序参数 $P_{2,s=0.9-1.25}$ 与温度 T 的关系

3.2 纳米粒子/聚合物单体间相互作用的影响

我们对比研究了纳米粒子与聚合物单体之间分别为吸引作用和排斥作用下纳米粒子/聚合物系统的结晶行为. 图 4 是在降温过程中纳米粒子周围不同层区域有序参数随温度的变化关系, 这里的样本与图 3(b) 的样本相对应, 为长链样本, 其纳米

粒子与聚合物之间为作用强度 2.0 的排斥作用. 从图 4 可看出, 在较高温度下纳米粒子对周围聚合物单体的有序度有着一定的强化作用, 但随着温度的降低, 第一层区域和第二层区域的有序参数值小于整个系统的有序参数值. 在较低温度下, 纳米粒子对其周围聚合物单体结晶并没出现明显的强化作用. 对比图 4 和图 3(b) 可以看到, 纳米粒子与聚合物单体之间的吸引作用比排斥作用, 更能促进纳

米粒子对其周围聚合物结晶形成明显的局部强化作用.

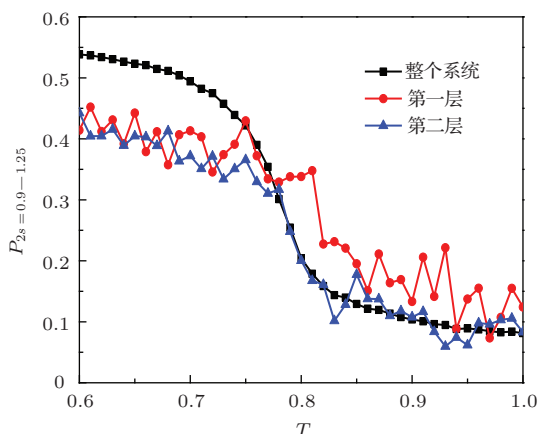


图4 排斥作用下的不同层有序参数 $P_{2s=0.9\sigma-1.25\sigma}$ 与温度 T 的关系

通过改变纳米粒子与聚合物单体之间的作用强度 ($\varepsilon_{np} = 0.1, 1.0, 2.0, 3.0, 12.0$), 来研究不同作用强度条件下的纳米粒子/聚合物系统的结晶行为. 图5分别是作用强度为0.1, 1.0, 3.0和12.0时(纳米粒子与聚合物间为吸引作用的长链样本), 在降温

过程中不同层区域的有序参数与温度的关系曲线. 结合图5和图3(b)(给出的是相应样本在作用强度为2.0时的数据)可以看出, 作用强度的不同导致了纳米粒子对聚合物的局部强化作用的明显差异. 在作用强度为0.1下(见图5(a)), 纳米粒子周围不同区域的有序参数和整个系统的基本一致, 并没有出现局部强化作用. 而图5(b)中 ($\varepsilon_{np} = 1.0$), 在温度 $T > 0.8$ 阶段, 纳米粒子周围第一层区域的有序参数值大于其他区域的有序参数值; 而在低温阶段, 第一层有序参数值和第二层区域的基本相同, 都高于整个系统的有序参数值. 也就是说, 当作用强度为1.0下, 在高温阶段, 纳米粒子对其第一层聚合单体的有序度有着明显的局部强化作用; 而在低温阶段, 纳米粒子对第一层和第二层聚合物单体同时表现出一定的强化作用. 在图3(b)和图5(c), (d)中 ($\varepsilon_{np} = 2.0, 3.0, 12.0$), 可以看到第一层区域的有序参数值明显高于第二层区域和整个系统, 在整个降温阶段, 纳米粒子对其周围聚合物单体有序度有着明显的局部强化作用. 由此可以得出, 纳米粒子与单体之间有较强作用强度时, 纳米粒子对聚合物结晶有着更好的局部强化作用.

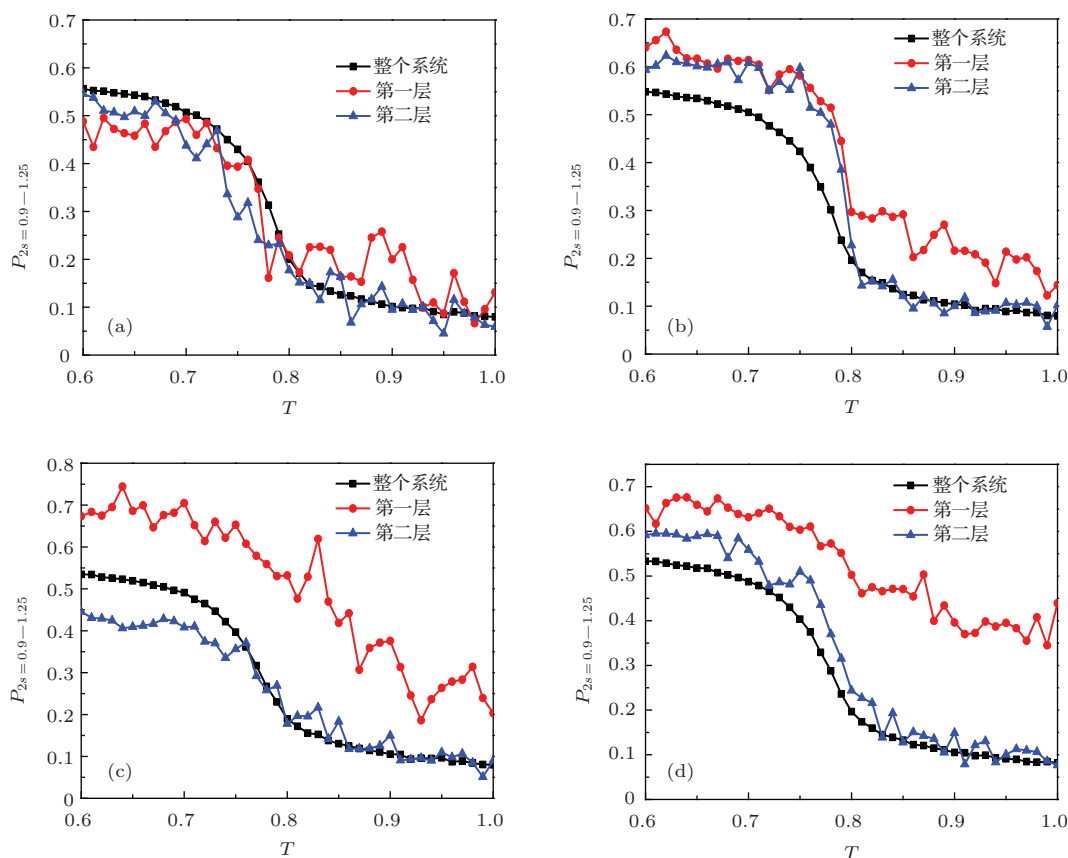


图5 不同纳米粒子/聚合物作用强度下的有序参数 $P_{2s=0.9\sigma-1.25\sigma}$ 与温度 T 的关系 (a) $\varepsilon_{np} = 0.1$; (b) $\varepsilon_{np} = 1.0$; (c) $\varepsilon_{np} = 3.0$; (d) $\varepsilon_{np} = 12.0$

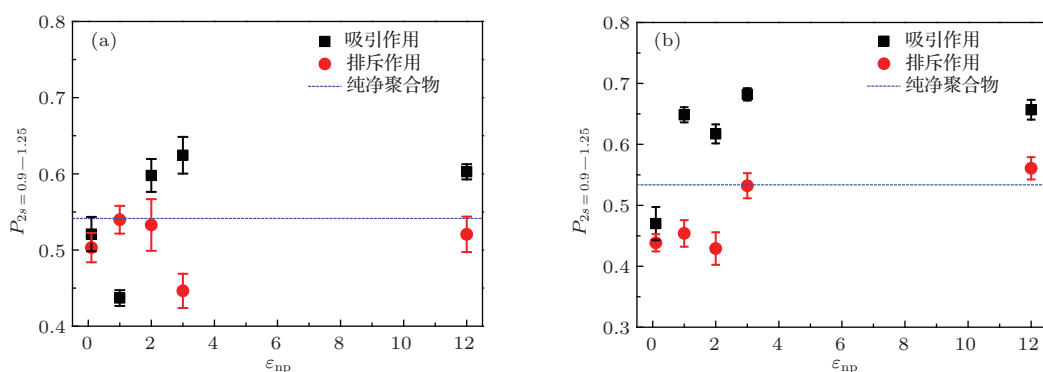


图6 温度0.6下的第一层有序参数 $P_{2s=0.9\sigma-1.25\sigma}$ 与作用强度 ϵ_{np} 的关系 (a) 短链样本; (b) 长链样本

下面进一步关注了在降温过程之后形成的纳米粒子/聚合物系统的界面有序程度. 图6分别是在温度为0.6时短链和长链样本的第一层有序参数与作用强度的关系, 图中虚线对应表示温度为0.6时短链和长链样本的纯净聚合物系统的有序参数值. 在完成降温过程以后, 保持系统温度为0.6继续弛豫了500万步, 这里的有序参数值给出的是整个弛豫过程中各个时刻有序参数的平均值. 从图6可看出, 在较大作用强度下 ($\epsilon_{np} > 2.0$), 吸引作用的样本的第一层有序参数明显大于纯净聚合物系统有序参数, 而排斥作用样本第一层有序参数值与纯净聚合物系统的基本一致, 因此, 吸引作用促使纳米粒子对其周围聚合物单体结晶形成明显的局部强化作用, 而排斥作用的局部强化作用不明显. 在较小作用强度下 ($\epsilon_{np} < 1.0$), 吸引作用样本和排斥作用样本的第一层有序参数值基本一致, 均小于纯净聚合物系统的有序参数值. 可以得出, 对于排斥作用样本, 纳米粒子对聚合物单体结晶没有表现出明显的局部强化作用; 而对于吸引作用样本, 在较大作用强度下, 纳米粒子表现出明显的局部强化作用, 在较小作用强度下, 局部强化作用不明显.

3.3 分子链长度的影响

我们通过改变聚合物分子链的长度(长链 $N = 500$, 短链 $N = 100$)来研究不同分子链长度条件下, 纳米粒子对聚合物结晶行为的影响. 图7(a)是长链和短链样本不同区域有序参数与温度的关系, 其中纳米粒子与聚合物之间为作用强度3.0的吸引作用. 从图7(a)可以看出, 在较高温度下, 长链样本和短链样本第一层区域有序参量基本一致; 而在较低温度下, 长链样本第一层有序参数值要大于短链样本. 因此, 在较低温度下, 长链

样本比短链样本有着更为显著的局部强化作用; 在较高温度下, 长链和短链样本局部强化作用基本相同. 从整个系统的有序参数随温度的变化曲线还可以看出, 分子链长度对系统的结晶过程也存在影响, 长链聚合物的结晶温度略高于短链的结晶温度, 长链的玻璃化转变温度略低于短链的玻璃化转变温度, 也就是长链样本相转变过程时间要长于短链聚合物. 图7(b)是长链和短链样本的第一层有序参数与作用强度的关系, 这里给出的是纳米粒子与聚合物之间为吸引作用、温度为0.6下的数据, 图

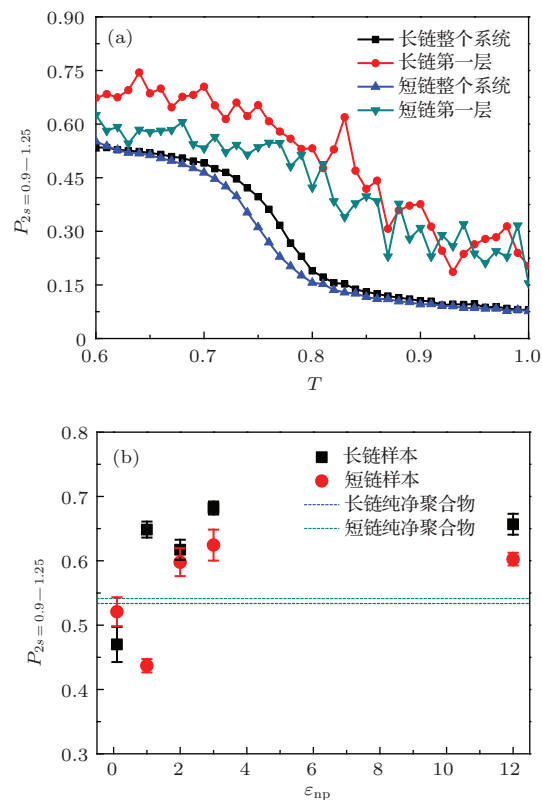


图7 (a) 长链和短链样本的有序参数 $P_{2s=0.9\sigma-1.25\sigma}$ 与温度 T 的关系; (b) 长链和短链样本在温度0.6下的第一层有序参数 $P_{2s=0.9\sigma-1.25\sigma}$ 与作用强度 ϵ_{np} 的关系

中虚线分别是纯净聚合物长链和短链样本的有序参数值. 在较大吸引作用强度下, 长链样本的第一层有序参数值大于短链样本, 长链样本的局部强化作用更为明显; 而在较小吸引作用强度下, 长链和短链样本均没有表现出局部强化作用.

4 结 论

采用聚合物粗粒化模型, 应用大规模分子动力学方法, 模拟了加入单个纳米粒子的熔融聚合物, 经过缓慢冷却, 局部结晶形成半晶态纳米粒子/聚合物结构的过程. 我们通过计算不同区域的有序参数值, 来描述纳米粒子对聚合物结晶行为的局部影响. 通过改变分子链长度, 纳米粒子与聚合物单体之间为吸引或排斥作用, 以及改变纳米粒子与聚合物单体之间的作用强度, 来研究这三个不同因素条件下, 纳米粒子对聚合物结晶行为和结晶形态的影响. 研究发现, 在聚合物基体中加入单个纳米粒子, 纳米粒子对整个系统的结晶行为影响不明显, 但是纳米粒子对其周围聚合物单体的结晶存在局部强化的现象. 当纳米粒子与聚合物单体之间为吸引作用且作用强度较大时, 纳米粒子对其周围聚合物单体的结晶行为有着良好的局部强化作用; 当纳米粒子与聚合物单体之间为排斥作用或者吸引作用强度较小时, 纳米粒子的局部强化作用表现不明显. 聚合物分子链长度对系统的结晶行为有着一定影响, 长链样本有着比短链更高的结晶温度和更低的玻璃化转变温度, 长链样本的结晶过程比短链样本的结晶过程更长. 在较大吸引作用强度下, 长链样本有着比短链样本更为显著的局部强化作用, 在较小吸引作用强度下, 长链样本和短链样本都没有表现出明显的局部强化作用.

参考文献

[1] Jancar J, Douglas J F, Starr F W, Kumar S K, Casagau P, Lesser A J, Sternstein S S, Buehler M J 2010

Polymer **51** 3321

[2] Gao X, Jin M N, Bu H S 2000 *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **38** 3285

[3] Mucha M, Marszalek J, Fidrych A 2000 *Polymer* **41** 4137

[4] Kim S H, Ahn S H, Hirai T 2003 *Polymer* **44** 5625

[5] Zhou X M, Chen X M, Wu X B, Shui J P, Zhu Z G 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 036102 (in Chinese) [周学懋, 陈晓萌, 吴学邦, 水嘉鹏, 朱震刚 2011 物理学报 **60** 036102]

[6] Strobl G 2000 *Eur. Phys. J. E* **3** 165

[7] Starr F W, Schröder T B, Glotzer S C 2002 *Macromolecules* **35** 4481

[8] Rittigstein P, Torkelson J M 2006 *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **44** 2935

[9] LeBaron P C, Wang Z, Pinnavaia T J 1999 *Appl. Clay Sci.* **15** 11

[10] Andrews R, Weisenberger M C 2004 *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.* **8** 31

[11] Sahoo N G, Rana S, Cho J W, Li L, Chan S H 2010 *Prog. Polym. Sci.* **35** 837

[12] Wu X B, Shang S Y, Xu Q L, Shui J P, Zhu Z G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4798 (in Chinese) [吴学邦, 尚淑英, 许巧玲, 水嘉鹏, 朱震钢 2007 物理学报 **56** 4798]

[13] Smith J S, Bedrov D, Smith G D 2003 *Compos. Sci. Technol.* **63** 1599

[14] Brown D 2007 *Macromolecules* **41** 1499

[15] Wu X B, Xu Q L, Shang S Y, Shui J P 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 1338

[16] Liu J, Gao Y Y, Cao D P, Zhang L Q, Guo Z H 2011 *Langmuir* **27** 7926

[17] Liu J, Wu S Z, Zhang L Q, Wang W C, Cao D P 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 518

[18] Wang X H, Li S B, Zhang L X, Liang H J 2011 *Chin. Phys. B* **20** 083601

[19] Duan F L, Yan S D 2012 *Chin. J. Comput. Phys.* **29** 759 (in Chinese) [段芳莉, 颜世钊 2012 计算物理 **29** 759]

[20] Meyer H, Muller-Plathe F 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 7807

[21] Reith D, Meyer H, Muller-Plathe F 2001 *Macromolecules* **34** 2335

[22] Meyer H, Muller-Plathe F 2002 *Macromolecules* **35** 1241

[23] Meyer H 2006 *J. Chem. Theory Comput* **2** 616

[24] Zhang D S, Meyer H 2007 *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **45** 2161

[25] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **7** 1

Effect of single nanoparticle on the polymer crystallization behavior^{*}

Duan Fang-Li[†] Wang Yuan

(State Key Laboratory of Mechanical Transmissions, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

(Received 13 December 2013; revised manuscript received 25 March 2014)

Abstract

Molecular dynamics simulation with a coarse grain model is performed to study the influence of single nanoparticle on the polymer crystallization behavior. By changing the mode of action of the polymer-nanoparticle (i.e. attraction or repulsion), the strength of the polymer-nanoparticle interactions, as well as the chain length of the polymer molecular, and by calculating the bond order parameter to characterize the influence in the cooling process, different effects of single nanoparticle on the polymer crystallization behavior are studied. This study has shown that the nanoparticle has no obvious effect on the whole polymer system composed of single nanoparticles. However, nanoparticles can promote the degree of order of polymer chains in crystallization process and enhance partially the polymer crystallization. Under the attraction and strong strength of the polymer-nanoparticle interaction, it is found that obviously the nanoparticle enhances the polymer crystallization partially. Furthermore, the chain length of the polymer molecular also shows some effect on the crystallization and the long-chain sample has a better enhancement for the polymer crystallization than the short-chain one under a strong attraction strength.

Keywords: nanoparticle/polymer systems, semi-crystalline, crystallization behavior, molecular dynamics simulation

PACS: 61.25.hk, 62.23.Pq, 64.70.km

DOI: 10.7498/aps.63.136102

^{*} Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. CDJZR12248801), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50875271).

[†] Corresponding author. E-mail: flduan@cqu.edu.cn