

聚乙烯/银纳米颗粒复合物的分子动力学模拟研究*

李琳[†] 王暄 孙伟峰 雷清泉

(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)

(2012年12月10日收到; 2013年1月14日收到修改稿)

通过分子动力学模拟对聚乙烯/银纳米颗粒复合物的结构、极化率和红外光谱、热力学性质、力学特性进行计算, 分析其随模拟温度和银颗粒尺寸的变化规律. 模拟结果表明: 聚乙烯/银纳米颗粒复合物为各向同性的无定形结构, 温度升高可提高银纳米颗粒的分散均匀性; 银纳米颗粒表面多个原子层呈现无定形状态, 并在银颗粒和聚乙烯基体的界面形成电极化层, 界面区域随颗粒尺寸和温度的增加分别减小和增加; 与聚乙烯体系相比, 聚乙烯/银纳米颗粒复合物的极化率高很多, 且随温度的升高和银颗粒尺寸的减小而增大; 银颗粒尺寸直接影响界面电偶极矩的强度和振动频率, 红外光谱峰强度和峰位随颗粒尺寸发生变化; 聚乙烯/银纳米颗粒复合物具有比聚乙烯体系更高的等容热容和与聚乙烯体系相反的负值热压力系数, 热容随颗粒尺寸的变化较小, 但随温度的升高而明显减小, 具有显著的温度效应; 热压力系数随温度的变化较小, 但随颗粒尺寸的增加而减小, 具有明显的尺度效应, 温度稳定性更好; 聚乙烯/银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, 具有比聚乙烯体系更高的杨氏模量和泊松比, 并且都随温度的升高和银颗粒尺寸的增大而减小, 加入银纳米颗粒可有效改善聚乙烯的力学性质.

关键词: 分子动力学模拟, 聚合物纳米复合物, 纳米颗粒

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

DOI: 10.7498/aps.62.106201

1 引言

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^[1,2]. 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, 目前, 其制备和性能研究备受关注^[3-5]. 传统的微米尺度聚合物复合材料在性能提高方面有一定局限性, 一些性能的提高总是伴随着另一些性能的降低, 例如填充普通颗粒的聚合物普通复合物的热学、力学特性和阻燃性能

会有所提高, 但电学强度明显降低^[6]. 当填充材料的尺寸降到纳米尺度(几纳米到几十纳米)情况就有所不同, 聚合物纳米复合物的特性一般会有全面提高, 例如, 在环氧树脂中形成纳米尺度高阶结构可以在其他性能未降低或有所提高的情况下抑制声子散射和提高热导率, 成为一种多功能材料^[7]; 纳米复合物的耐电压特性、空间电荷分布、抗腐蚀性都有所提高^[8]. 由于纳米粒子具有极高的比表面积, 与聚合物普通复合材料相比, 聚合物纳米复合物中的纳米粒子对于聚合物基体性能的影响更为显著, 使其具有广泛的应用前景. 例如, 提高相对介电常数能够增加电容的能量密度, 这在普通的复合物电介质中是无法实现的^[9,10].

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]. 电

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2009CB724505)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: lilinhurst@126.com

绝缘性能不仅依赖于电学性质,在某些应用中力学和热学性质是决定绝缘性能的主要因素,例如大型电器中的很多绝缘复合物在电失效前都会先出现明显的力学和热学性质变化,在某些专业领域的应用中要考虑电弧电阻和热膨胀系数等^[12].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^[13].

聚合物纳米复合物中的颗粒与聚合物界面比较复杂,高比表面积会使界面向空间延伸并形成径向尺度约为10—20 nm的相互作用区域,这些纳米颗粒周围形成的界面作用区域对聚合物纳米复合物的各种特性起主要作用,而对于微米尺度颗粒形成的普通复合物,可以简单地看作颗粒嵌入聚合物基体当中^[14].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.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提高性能和设计应用的关键,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^[15].当填充颗粒尺寸降到纳米尺度,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必考虑),特别是界面极化层的形成(Maxwell-Wagner效应)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^[16].

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^[17,18],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.银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,但对于银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^[19,20],而对聚乙烯/银纳米颗粒复合物的分子动力学研究尚未见文献报道.本文利用多种方法对聚乙烯/银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,并与纯聚乙烯进行比较,为理解纳米复合的分子机制提供了有益的途径.

2 MD模拟方法

采用Materials studio 4.4软件包的Discover模块对组成纳米复合物的各聚乙烯(PE)分子和银(Ag)纳米颗粒(或称团簇)进行能量最小化的结构优化,再用Amorphous Cell模块将优化后的各组成分子和原子团构建成无定形单胞来模拟纳米复合物非晶体系^[21,22],并且对无定形单胞结构精修,建构体系温度分别设定为298, 400和500 K.用Discover模块对构建的无定形纳米复合体系进行分子动力学模拟.使用Discover模块进行结构几何优化和构建无定形纳米复合物单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量子力学PCFF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.结构优化采用共轭梯度(conjugate gradient)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 .分子动力学模拟中采用NVT系综(固定粒子数,体积,温度),使用Nosé-Hoover恒温控制方法^[23],恒定温度设在298—500 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5000.0 kcal/mol.

采用直径约为40, 50, 60 Å的球状单晶Ag纳米颗粒(含有1961, 3884, 6603个Ag原子,点对称群Oh)以及扭转角和支链连接位置随机分布的多支链PE分子(支链与主链聚合度之比为1/20,支链率10%)构建纳米颗粒尺寸不同的三种纳米复合体系以便进行比较.图1为直径约50 Å的Ag纳米颗粒和PE分子优化结构的示意图.用Discover和Forcite模块的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.为了探讨聚乙烯复合Ag纳米颗粒以后的变化,即Ag纳米颗粒的作用,还用相同的方法对聚乙烯无定形体系进行分子力学和分子动力学计算并进行比较.

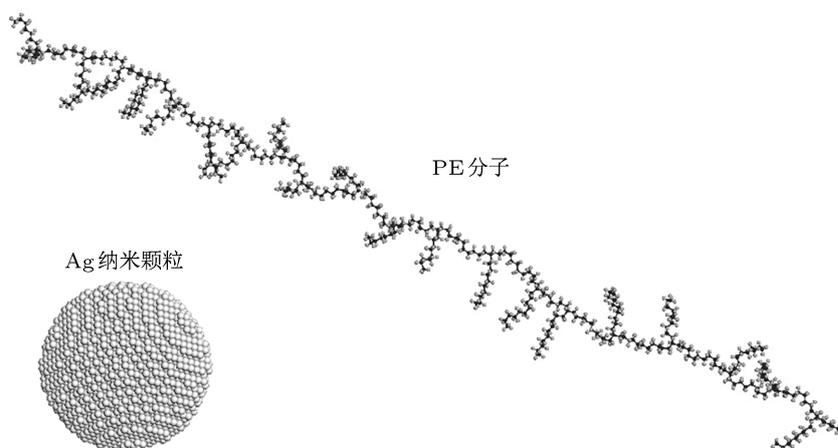


图1 组成纳米复合物的球状 Ag 纳米颗粒 (直径约 50 Å) 和多支链 PE 分子 (主链聚合度 100) 优化结构的示意图
白色、黑色、灰色小球分别代表 Ag, C, H 原子

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 给出了不同模拟温度下 Ag 颗粒直径 50 Å 的聚乙烯/银纳米颗粒 (PE/Ag-NP) 复合物和 PE 体

系 (见表 1) 的总能量和瞬时温度随模拟时间的变化除了温度 500 K 的 PE 体系以外, 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

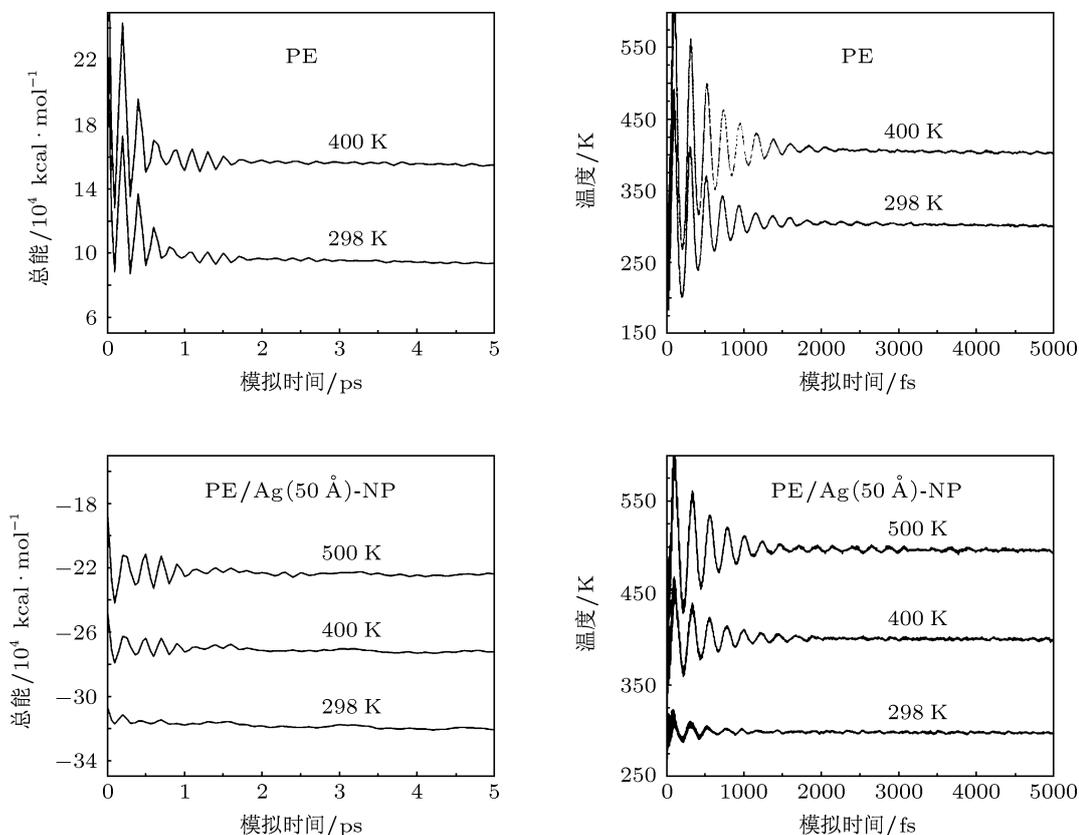


图2 分子动力学模拟过程中 PE/Ag (50 Å)-NP 复合物和 PE 体系的能量和温度随模拟时间的变化 (设定 NVT 的模拟温度为 298, 400, 500 K)

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, 小颗粒尺度的 PE/Ag-NP 复合物更容易达到平衡. 在 298 K 和 400 K 温度下, PE 体系达到平衡比 PE/Ag-NP 复合物略为缓慢, 但在 500 K 温度时, 分子动力学模拟的 PE 体系能量和瞬时温度都急剧升高, 趋于发散, 未能实现 PE 固态体系平衡结构, 模拟失败. 这说明本文建构的 PE 体系在 500 K 温度下不存在固相平衡态, 而处于熔融或气化状态, 同时也表明加入 Ag 纳米颗粒到 PE 基体中可使熔点或熔化温度范围升高 (> 500 K). 以上结果说明分子动力学模拟满足预设统计系综的条件(除了温度 500 K 的 PE 体系), 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.

3.2 结构

分子动力学模拟获得的 PE/Ag-NP 复合物在 298 K 和 500 K 温度下的平衡结构如图 3 所示. 表 1 列出了模拟纳米复合物所构建的无定形单胞中包含的成分, 包括由不同直径 Ag 纳米颗粒组成的三种纳米复合物 (Ag 原子数百分比相近), 每种复合物都包含三种主链聚合度分别为 80, 100, 120 的 PE 分子. 由图 3 可以看出在 298 K 温度下 Ag 纳米颗粒未能均匀分散到 PE/Ag-NP 复合物无定形单胞中, 趋于团聚结构, 而在 500 K 温度下 Ag 颗粒比较均匀地分散于 PE 基体当中, 说明温度增加可明

显改善复合物中纳米颗粒的分散均匀性. 为了进行比较, 用相同方法模拟 PE 无定形体系, 所含不同聚合度 PE 分子的比例与 PE/Ag-NP 复合体系相同, 且无定形单胞中的原子数相近(不算 H 原子), 但不包含 Ag 纳米颗粒. 模拟结果表明 PE/Ag-NP 复合物和 PE 无定形体系都是各向同性的. 表 2 列出了 298 K 温度下分子动力学模拟 (5—10 ps 已达到热力学平衡) PE/Ag-NP 复合物和 PE 体系的能量组成以及无定形单胞参数和密度的动力学统计结果, 各模拟体系的无定形胞尺寸和角度 (约 90°) 在各个方向基本相同, 差别很小可忽略. 从能量上看, PE/Ag-NP 复合物比 PE 体系的范德华能、势能、总能量低很多, 且随颗粒尺寸增加而略有降低, 说明 Ag 纳米颗粒与 PE 基体之间通过较强的范德华(色散力)作用结合在一起, 使能量急剧下降, 结构更加稳定, 达到改性的目的. 图 4 给出了 298 K 温度下 PE/Ag (50 Å)-NP 复合物和 PE 体系在各个方向上的原子面密度分布函数, 在无定形单胞 (100), (110), (111) 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结构. 另外, PE/Ag (50 Å)-NP 复合物原子面密度随距离发生较明显的变化, 而 PE 体系原子面密度曲线变化很小, 这是因为 Ag 纳米颗粒的原子密度较高, 当考察平面经过 Ag 纳米颗粒时, 原子面密度会出现较大的波动. Ag 单晶体的密度要远大于 PE 体系且 PE/Ag-NP 复合物中 Ag 颗粒与 PE 分子结合比较紧密(如图 3(a)), 因而 PE 体系和 Ag 纳米颗粒形成复合体系后密度有明显增加, 且由于 Ag 原子数百分比基本相同, 所以纳米颗粒直径不同的 PE/Ag-NP 复合物密度相同, 如表 2 所示.

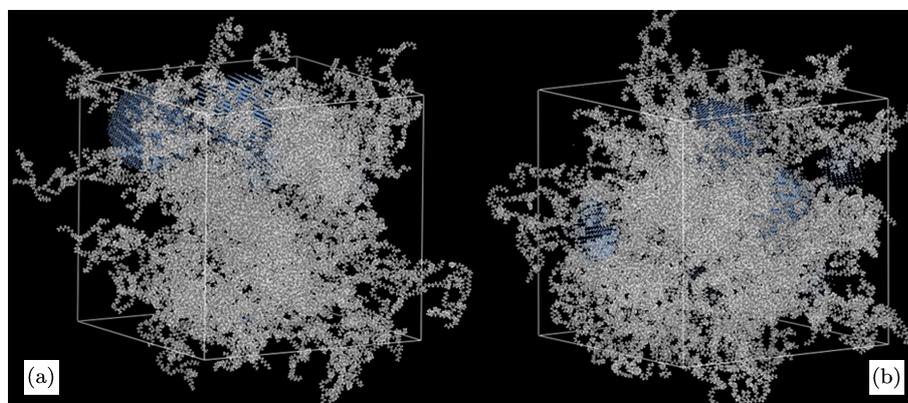


图 3 分子动力学模拟的 PE/Ag-NP 复合物最终平衡结构 (a) 温度 298 K; (b) 温度 500 K; 蓝色原子团簇为 Ag 颗粒 (直径约 50 Å), 灰色原子链为 PE 分子

表 1 PE/Ag-NP 复合体系的无定形单胞组成 (n 为 PE 分子主链聚合度)

种类	数量	原子数 (不包括 H 原子)	原子数百分比/%
Ag 纳米颗粒 (直径 40 Å/50 Å/60 Å)	6/3/2	$1961 \times 6 / 3884 \times 3 / 6603 \times 2 = 11766 / 11652 / 13206$	32.6/32.4/35.2
PE ($n = 80$)	20	$288 \times 20 = 5760$	15.9/16.0/15.4
PE ($n = 100$)	20	$400 \times 20 = 8000$	22.2/22.2/21.3
PE ($n = 120$)	20	$528 \times 20 = 10560$	29.3/29.4/28.1

表 2 298 K 下 PE/Ag-NP 复合物和 PE 体系的能量组成、无定形单胞参数和密度

能量/kcal·mol ⁻¹	PE/Ag(40 Å)-NP	PE/Ag(50 Å)-NP	PE/Ag(60 Å)-NP	PE
范德华能	-316115 ± 757	-390125 ± 772	-454324 ± 860	5354 ± 605
静电能	-96.48 ± 13.11	-74.86 ± 16.80	-75.16 ± 18.14	-120.47 ± 13.01
动能	66867 ± 207	68890 ± 206	69707 ± 194	97636 ± 302
势能	-318010 ± 854	-391024 ± 943	-454173 ± 1064	16044 ± 441
总能量	-251142 ± 899	-322133 ± 994	-384465 ± 1098	113681 ± 465
单胞参数/Å,(°)	$a = 132.21, \alpha = 90.39$ $b = 132.07, \beta = 89.89$ $c = 132.58, \gamma = 90.24$	$a = 138.24, \alpha = 89.97$ $b = 138.81, \beta = 90.16$ $c = 137.92, \gamma = 90.26$	$a = 142.93, \alpha = 90.18$ $b = 143.29, \beta = 90.31$ $c = 143.38, \gamma = 89.79$	$a = 112.79, \alpha = 90.17$ $b = 111.31, \beta = 90.82$ $c = 112.08, \gamma = 89.83$
密度/g·cm ⁻³	1.000327	1.000328	1.000328	0.59225

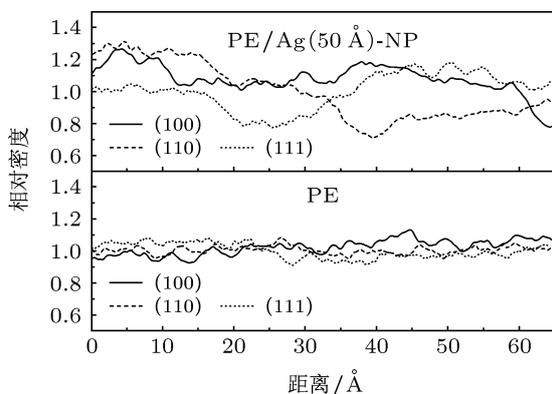


图 4 298 K 温度下 PE/Ag(50 Å)-NP 复合物和 PE 体系的原子面密度分布函数

图 5(a) 给出了在 298 K 温度下分子动力学模拟 PE/Ag(50 Å)-NP 复合物最终平衡结构的 C-C 和 Ag-Ag 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 PE 体系的 C-C 原子对关联函数和 50 Å 单晶 Ag 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 4 个 (PE/Ag(50 Å)-NP) 和 3 个 (PE) 特征关联峰, 对应于聚乙烯分子中的 C—C 键, 明显表现出短程有序但长程无序的无定形结构特征, 如图 5(a) 和 (b) 所示. PE/Ag-NP 复合物的 C-C 对关联函数中有 3 峰值的位置与 PE 体系相同, 但强度明显增高, 并且还新出

现了一个强度较小的峰值, 说明复合物 PE 基体与纯 PE 体系有所不同, 主要原因是 Ag 纳米颗粒表面附近 PE 分子 C—C 键产生了变化. 50 Å 单晶 Ag 纳米颗粒的原子径向分布函数 (Ag-Ag 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 Ag 原子, 说明表面 Ag 原子排列也有一定的周期性, 如图 5(c) 所示. 相比之下, PE/Ag-NP 复合物的 Ag-Ag 关联函数在小于 20 Å 范围内也有许多峰值, 但尖锐程度下降, 而对应于 Ag 颗粒表面 20—25 Å 内的 Ag-Ag 峰消失, 如图 5(a) 所示. 以上结果表明, 在 PE 基体作用下形成纳米复合体系后,

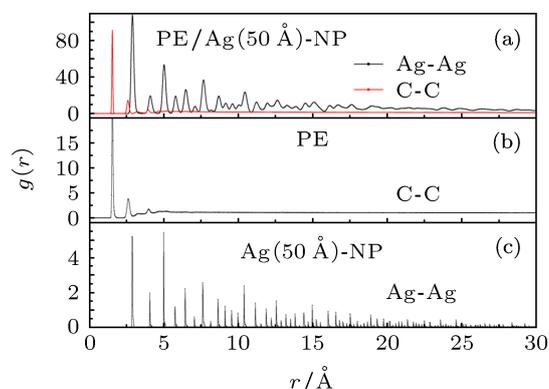


图 5 分子动力学模拟平衡结构的原子对关联函数 (a) PE/Ag(50 Å)-NP 复合物; (b) PE 体系; (c) 单晶 Ag 纳米颗粒 (50 Å), 模拟温度 298 K

Ag 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 Ag 原子层完全转变为无定形状态,内部 Ag 原子排列周期性也有所下降,而聚乙烯则仍保持无定形结构.此外,Ag-Ag 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.

3.3 极化率和红外光谱

使用 Amorphous Cell 模块的 Protocols 工具对 PE/Ag-NP 复合物和 PE 体系动力学模拟过程中的极化率进行计算,计算(外加电场 10^7 V/m)得到的极化率张量的对角线各元素基本相等,且非对角线元素几乎为零(小两个数量级),表现为各向同性,图 6 给出了在不同温度下各模拟体系的极化率(5 ps 以后张量对角线元素平均值的统计平均值).PE/Ag-NP 复合物的极化率比 PE 体系明显增高,随温度的升高和 Ag 纳米颗粒尺寸的减小而增大,且颗粒尺寸愈大其随温度的变化愈明显,甚至在较高温度下大颗粒复合物的极化率比小颗粒复合物还要高.可以推断,Ag 纳米颗粒和 PE 分子之间的界面层(空间尺度亦随温度升高而增大)对介电性能的提高起重要作用.

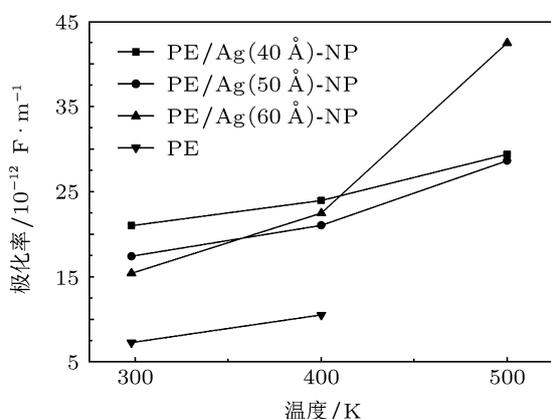


图 6 PE/Ag-NP 复合物和 PE 体系的极化率随模拟温度的变化

对分子动力学模拟过程中 PE/Ag-NP 复合物和 PE 体系的电偶极矩自关联函数(2 ps 以后热力学平衡)进行傅里叶变换得到不同温度下的红外光谱,如图 7 所示.与 PE 体系相比,PE/Ag-NP 复合物的红外光谱中多出了一些强度较高的峰值,说明 Ag 纳米颗粒与附近 PE 基体之间形成了明显的电偶极矩,发生了电荷转移,在二者之间的界面附近形成一定的空间电荷层(界面极化层).随着温度增加,PE/Ag-NP 复合物红外谱中的峰强度变化较小而峰

位发生较大移动,低频成分明显增强,PE/Ag-NP 界面形成的空间电荷层也变厚,PE 分子和 Ag 纳米颗粒中的电子费米能级之差增大使电荷转移增强.随着 Ag 颗粒尺寸的增大,红外光谱中出现更多峰值,且峰值强度分布更加均匀,尤其是在相对较低的温度下.这说明 Ag 纳米颗粒尺寸直接影响界面电偶极矩的强度和振动频率.

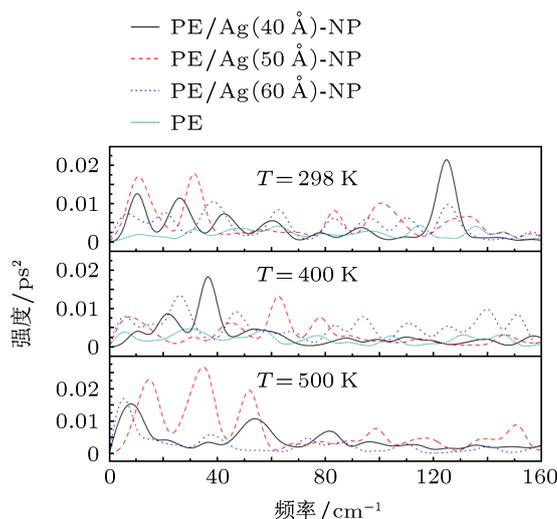


图 7 298—500 K 模拟温度下 PE/Ag-NP 复合物和 PE 体系的红外光谱

3.4 热力学性质

通过分子动力学模拟的统计起伏分析可以计算热力学量,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 8 给出了不同模拟温度下 PE/Ag-NP 复合物和 PE 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. PE/Ag-NP 复合物表现出比 PE 体系更高的热容,除了 PE/Ag(40 Å)-NP 复合物的热容在 500 K 温度下反而增大,各体系的热容都随温度增加而明显减小,但在所考察范围内随颗粒尺寸的变化较小.虽然不同复合体系的 Ag 原子数比例相近,但 Ag 纳米颗粒表面无定形态原子层厚度随温度升高而增大,显然尽管附近有 PE 分子,但表面 Ag 原子受到的束缚作用远不如颗粒内部

的 Ag 原子, 在承载热振动的能力上失去了单晶 Ag 原子的特征, 使得热容随温度的变化比 PE 体系更加明显. 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 9 给出了不同模拟温度下 PE/Ag-NP 复合物和 PE 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. PE/Ag-NP 复合物的热压力系数 (负值) 比 PE 体系的热压力系数 (正值) 的绝对值明显要低, 且随温度变化更为平缓 (PE 体系的热压力系数随温度升高迅速下降), 说明温度变化对两种体系压力的影响正好相反, 且复合物温度稳定性更好. 可以预测, 在某些条件下合适地填充 Ag 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. 另外, 热压力系数随颗粒尺寸的增加而降低, 具有明显的尺度效应.

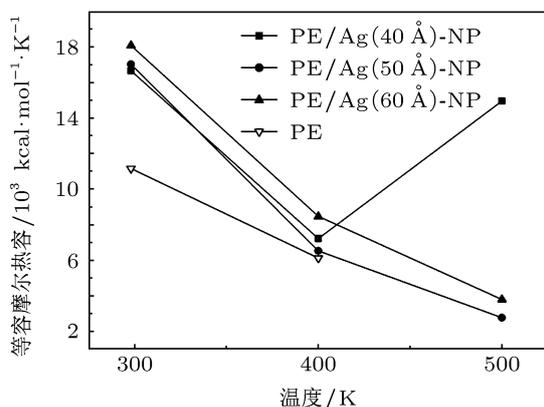


图 8 PE/Ag-NP 复合物和 PE 体系的等容摩尔热容与温度的关系

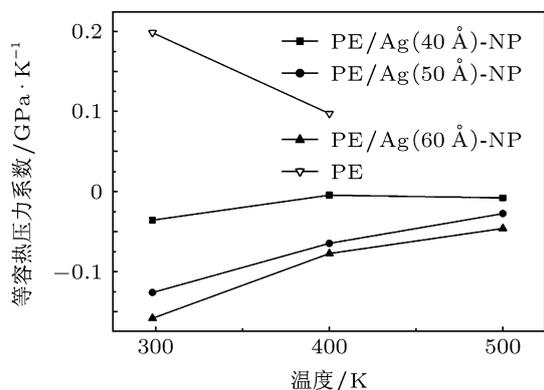


图 9 PE/Ag-NP 复合物和 PE 体系的等容热压力系数与温度的关系

3.5 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单胞计算, 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 PE/Ag-NP 复合物和 PE 体系的各向同性. 图 10 给出了按各向同性计算的不同模拟温度下 PE/Ag-NP 复合物和 PE 体系的杨氏模量和泊松比 (5 ps 以后的平均值). PE/Ag-NP 复合物的杨氏模量和泊松比明显高于 PE 体系, 且都随温度的升高和 Ag 纳米颗粒尺寸的增大而减小. Ag 颗粒尺寸较小的复合物随温度变化更加显著, 甚至在 500 K 温度下小颗粒尺寸复合物的杨氏模量和泊松比更小. 因此, 掺入 Ag 纳米颗粒形成复合物可以提高 PE 体系的力学特性, 同时, 弹性模量具有一定的尺度效应, 可通过改变 Ag 纳米颗粒尺寸进一步改善力学特性.

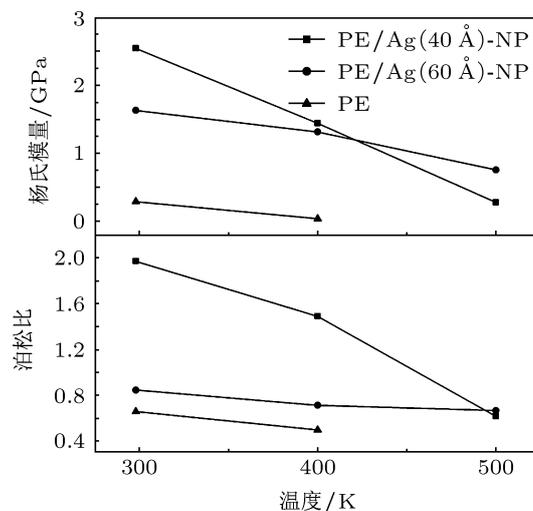


图 10 PE/Ag-NP 复合物和 PE 体系的弹性模量 (上) 和泊松比 (下) 随模拟温度的变化

4 结论

通过分子动力学模拟方法计算了聚乙烯/银纳米颗粒复合物的结构、极化率和红外光谱、等容热容和热压力系数、弹性模量, 分析了它们随模拟温度和颗粒尺寸的变化. 模拟在 NVT 系综下进行, 在不同的模拟温度下各模拟体系 (除了 500 K 温度下的 PE 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. 模拟结果表明聚乙烯/银纳米颗粒复合物为各向同性的无定形结构, 颗粒表面

多层原子为无定形结构并与聚乙烯基体之间形成电极化界面层. 聚乙烯/银纳米颗粒复合物具有更高的极化率, 随温度的升高和颗粒尺寸的减小而增大. 界面电偶极矩强度和振动频率以及相应的红外光谱峰强度和峰位随着银颗粒尺寸的减小而发生变化. 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. 聚乙烯/银纳米颗粒复合物的等容热容比纯聚乙烯更高, 随温度增加而

迅速减小, 受颗粒尺寸的影响较小, 但热压力系数符号相反 (负值) 且绝对值更低, 随颗粒尺寸的增加而明显降低, 温度稳定性更好. 聚乙烯/银纳米颗粒复合物的杨氏模量和泊松比明显高于纯聚乙烯, 并且都随温度的升高和颗粒尺寸的增大而减小. 综上, 加入银纳米颗粒到聚乙烯基体形成一种新的纳米复合物, 多种特性将会得到改善.

-
- [1] Dissado L A, Fothergill J C 2004 *Trans. IEEE DEI* **11** 737
- [2] Tanaka T, Montannari G C, Mühlaupt R 2004 *Trans. IEEE DEI* **11** 763
- [3] Stevens G C 2005 *J. Phys. D* **38** 174
- [4] Tanaka T 2006 *IEEJ Trans. Fundam. Mater.* **126** 1019
- [5] Tanaka M, Karttunen M, Pelto J, Salovaara P, Munter T, Honkanen M, Auletta T, Kannus K 2008 *Trans. IEEE DEI* **15** 1224
- [6] Ueki M M, Zanin M 1999 *Trans. IEEE DEI* **6** 876
- [7] Fukushima K, Takahashi H, Takezawa Y, Kawahira T, Itoh M, Kanai J 2006 *IEEJ Trans. Fundam. Mater.* **126** 1167
- [8] Tanka T, Ohki Y, Ochi M, Harada M, Imai T 2008 *Trans. IEEE DEI* **15** 81
- [9] Mcmanus A, Siegel R, Doremus R, Bizios R 2000 *Annals Biomed. Eng.* **28** S15
- [10] Vaia R, Giannelis E 2001 *MRS Bull.* **26** 394
- [11] Nelson J K, Hu Y 2006 *Proc. Int. Conf. on Prop. & Appl. of Dielectr. Mater.* Bali, Indonesia, 2006 p150
- [12] Nelson J K, Schadler L S 2008 *Trans. IEEE DEI* **15** 1
- [13] Nelson J K, Hu Y 2005 *J. Phys. D* **38** 213
- [14] Raetzke S, Kindersberger J 2006 *IEEJ Trans. Fundam. Mater.* **126** 1044
- [15] Smith R C, Liang C, Landry M, Nelson J K, Schadler L S 2008 *Trans. IEEE DEI* **15** 187
- [16] Lewis T J 2004 *IEEE Int. Conf. Solid Dielectr.* **2** 792
- [17] Starr F, Schroder T, Glotzer S 2001 *Phys. Rev. E* **64** 021802
- [18] Smith G, Bedrov D, Li L, Bytner O 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 9478
- [19] Adnan A, Sun C T, Mahfuz H 2007 *Compos. Sci. Technol.* **67** 348
- [20] Zeng Q H, Yu A B, Lu G Q 2008 *Prog. Polym. Sci.* **33** 191
- [21] Rigby D, Roe R J 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 7285
- [22] Rigby D, Roe R J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5280
- [23] Nosé S 1991 *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **103** 1

Molecular dynamics simulation of polyethylene/silver-nanoparticle composites*

Li Lin[†] Wang Xuan Sun Wei-Feng Lei Qing-Quan

(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 10 December 2012; revised manuscript received 14 January 2013)

Abstract

Molecular dynamics simulations of polyethylene/silver-nanoparticle composites are implemented to calculate the structures, electrical, thermal and mechanical properties, thereby investigating their relationships with the nanoparticle dimension and simulation temperature. The results show that polyethylene/silver-nanoparticle composites are of isotropic amorphous structure, and the dispersion of nanoparticles in composite can be enhanced at a relatively higher temperature. Multi-layers of atoms on nanoparticle surface change into amorphous configurations, and electrical polarization interface layers are formed between silver nanoparticles and polyethylene matrix. The interface region shrinks and expands respectively with nanoparticle dimension and temperature increasing. Compared with polyethylene system, the polyethylene/silver-nanoparticle composite presents explicitly high polarizability which increases with temperature and nanoparticle size rising simultaneously. The silver nanoparticle dimension directly influences the intensity and frequency of interfacial dipole moment, resulting in corresponding variations of peak position and intensity in infrared spectrum. The polyethylene/silver-nanoparticle composite also shows higher isometric heat capacity and negative thermal pressure coefficient with better temperature stability, which decreases explicitly with temperature and nanoparticle size increasing respectively, than polyethylene system. The mechanical property of polyethylene/silver-nanoparticle composite shows isotropic elastic constant tensor with considerably higher Young modulus and Poisson ratio than the polyethylene system, both of which decrease with temperature and nanoparticle dimension increasing, which indicates the improvement on mechanical property with Ag nanoparticle filler.

Keywords: molecular dynamics simulation, polymer nanocomposite, nanoparticle

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

DOI: 10.7498/aps.62.106201

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2009CB724505).

[†] Corresponding author. E-mail: lilinhurst@126.com