

基于聚乙烯/蒙脱土纳米复合材料微观结构的力学性能模拟

李丽丽 张晓虹 王玉龙 国家辉 张双

Simulation of mechanical properties based on microstructure in polyethylene/montmorillonite nanocomposites

Li Li-Li Zhang Xiao-Hong Wang Yu-Long Guo Jia-Hui Zhang Shuang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 196202 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.196202

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.196202>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I19>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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

Molecular dynamics simulation study on the structure and mechanical properties of polyimide/  $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  nanoparticle composites

物理学报.2015, 64(12): 126202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.126202>

层厚度和应变率对铜-金复合纳米线  $\rho$  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>

# 基于聚乙烯/蒙脱土纳米复合材料微观结构的力学性能模拟\*

李丽丽<sup>1)2)</sup> 张晓虹<sup>1)†</sup> 王玉龙<sup>1)2)</sup> 国家辉<sup>1)</sup> 张双<sup>1)</sup>

1) (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, 哈尔滨 150080)

2) (哈尔滨理工大学荣成学院, 荣成 264300)

(2016年5月15日收到; 2016年7月18日收到修改稿)

模拟分子的结构与行为有助于更深刻地分析聚乙烯/蒙脱土(PE/MMT)纳米复合材料力学性能变化的微观机理. 为此, 以分子动力学为依据, 利用Materials studio构建聚乙烯/蒙脱土纳米复合材料模型. 在普适力场作用下, 通过X射线衍射、径向分布函数以及相互作用能分别对纳米复合材料和纳米蒙脱土的微观结构和性能进行分析. 仿真结果表明: 有机化处理使蒙脱土的层间距增大79%; 在蒙脱土质量分数为4.0 wt%时, PE/MMT纳米复合材料中存在明显的氢键作用, 聚乙烯分子和蒙脱土片层间的相互作用能高达-390 kcal/mol, 界面作用得到明显提高, 最终形成稳定的材料结构, 同时力学性能相比纯聚乙烯材料也得到改善, 其中杨氏模量、体积模量以及剪切模量分别提高38%, 21%和40%. 分子模拟结果与实验实测结果相符, 并验证了有机化蒙脱土改性聚乙烯绝缘材料会产生氢键作用.

**关键词:** 聚乙烯/蒙脱土纳米复合材料, 微观结构, 力学性能

**PACS:** 62.25.-g, 77.84.Jd, 62.23.-c, 61.46.-w

**DOI:** 10.7498/aps.65.196202

## 1 引言

聚乙烯(polyethylene, PE)是最常用的绝缘材料, 具有原料来源广泛、价格低廉、化学性质稳定等优点, 但由于强度低、易变形、不耐热的缺点使其寿命降低, 故改性PE迫在眉睫<sup>[1]</sup>. 目前常用的改性方法是PE掺杂纳米微粒, 制备成PE纳米复合材料.

纳米微粒因具有小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等特性<sup>[2]</sup>使纳米复合材料的力学性能、电学性能和热学性能得到很大提高. 纳米蒙脱土(montmorillonite, MMT)是目前常用于聚合物改性的纳米级填料, 是一种2:1型层状硅酸盐黏土矿物, 每个单位晶胞由两层硅氧四面体之间夹一层铝氧八面体构成, 二者之间靠共用氧原子连接. 因具有荷电性、离子吸附与交换性和膨胀性<sup>[3]</sup>等特点

被广泛应用于聚合物基纳米复合材料改性<sup>[4,5]</sup>. 本文将用于改性PE, 并对构建的PE/MMT纳米复合材料的力学性能进行研究.

关于PE/MMT纳米复合材料力学性能的报道有很多. Durmus等<sup>[6]</sup>采用熔融插层法制备PE/MMT纳米复合材料, 发现其杨氏模量和屈服强度分别提高178%和39%. Pegoretti等<sup>[7]</sup>发现HDPE/MMT纳米复合材料的弹性模量和屈服强度分别比HDPE提高24%和7%. 大量相关文献报道<sup>[8-12]</sup>发现通过实验制备的纳米复合材料力学性能得到明显提高, 而关于模拟PE/MMT纳米复合材料力学性能的相关研究至今未见报道.

本文利用Materials studio对nano-MMT, PE及PE/MMT纳米复合材料进行结构模拟, 分析微观结构并研究其力学性能, 从微观角度分析层状硅酸盐纳米粒子影响复合材料力学性能的原因, 为性

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2012CB723308)和国家自然科学基金(批准号: 51077029, 51577045)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: x\_hzhang2002@hrbust.edu.cn

能提高提供理论依据.

## 2 模型构建

### 2.1 力场选择

本文在PE/MMT纳米复合材料模拟及力学性能研究时,采用Materials studio的Amorphous Cell和Forcite Tools程序对无定形纳米复合体系进行模型构建、几何优化、分子动力学平衡以及力学性能模拟,其中设定的力场为普适力场(universal force field, UFF). UFF适合于周期表几乎所有元素,是一个纯粹的对角谐波力场,其函数形式(即能量表达式)为<sup>[13]</sup>

$$\begin{aligned} E_{\text{total}} &= E_{\text{valence}} + E_{\text{nonbond}} \\ &= E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{inversion}} \\ &\quad + E_{\text{vdW}} + E_{\text{Electrostatic}}, \end{aligned} \quad (1)$$

式中 $E_{\text{total}}$ 为总能量; $E_{\text{valence}}$ 为成键相互作用能,由键伸缩 $E_{\text{bond}}$ 、角弯曲 $E_{\text{angle}}$ 、二面角扭转 $E_{\text{torsion}}$ 和反转 $E_{\text{inversion}}$ 组成; $E_{\text{nonbond}}$ 为非键相互作用能,由范德华能 $E_{\text{vdW}}$ 和静电作用能 $E_{\text{Electrostatic}}$ 组成.在UFF作用下原子间相互作用的基本势能形式(未全列出)和力场参数及materials Studio软件采用单位如表1所列,其中, $r$ 为两个带电原子之间的距离; $r_{ij}$ 为原子 $i$ 和原子 $j$ 的标准键长; $\theta$ 为键角; $\Phi_{ijkl}$ 为 $ij$ 轴和 $kl$ 轴所成的角; $\omega_{ijkl}$ 为 $il$ 轴和 $ijk$ 面所成的角; $D_{ij}$ 为势能阱的深度; $q_i, q_j$ 为原子 $i$ 和 $j$ 所带静电荷; $\epsilon_0$ 和 $\epsilon_r$ 分别为真空介电常数和相对介电常数; $k_{ij}, k_{ijk}, k_{ijkl}, C, C_0, C_1, C_2$ 和 $C_n$ 均为系数.

### 2.2 PE模型

研究发现高聚物在模拟过程中选取10—15个重复单元建立模型所得到的结果能够满足研究的精度要求<sup>[14]</sup>.考虑实际情况,本文绘出15个碳原子烷烃链作为PE重复单元,使用Build polymers建立10个重复单元,构成PE分子单链,最后采用Amorphous Cell模块对2条PE链建模,并进行以下设置:密度 $0.92 \text{ g/cm}^3$ ,温度 $423 \text{ K}$ ,压强 $1.01 \times 10^{-4} \text{ GPa}$ ,静电作用和范德华作用采用Ewald和Atom Based.优化晶胞,最大迭代次数10000,形成晶胞结构如图1所示,其中白色原子为氢原子,粉色原子为碳原子,粉色长链则为聚乙烯碳链,晶胞类型为3D Triclinic,初始晶格常数为 $19.76 \times 20.41 \times 20.10 \text{ \AA}$ .

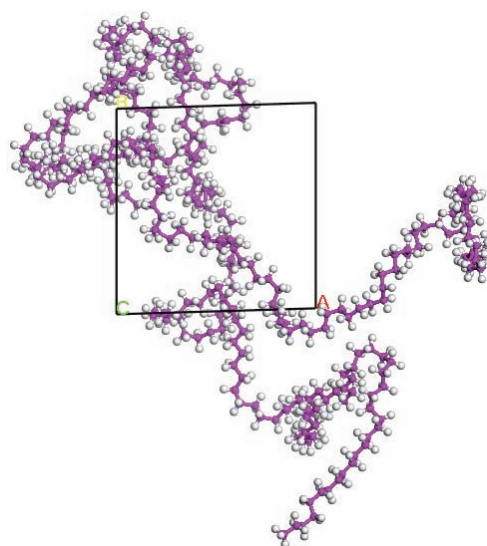


图1 (网刊彩色) PE模型

Fig. 1. (color online) Model of PE.

表1 UFF力场势能和参数及Materials Studio采用单位

Table 1. Potential forms and parameters with unit used by materials Studio of universal force field.

Potential	Function form	Parameters and units
Bond stretch	$E = \frac{1}{2}k_{ij}(r - r_{ij})^2$	$k_{ij}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-2}; r_{ij}/\text{\AA}$
Angle bend	$E = K_{ijk} \sum_{n=0}^m C_n \cos n\theta$	$k_{ijk}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}; \theta/(\text{\circ})$
Torsion	$E = K_{ijkl} \sum_{n=0}^m C_n \cos n\phi_{ijkl}$	$k_{ijkl}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}; \phi/(\text{\circ})$
Inversion	$E = K_{ijkl}(C_0 + C_1 \cos \omega_{ijkl} + C_2 \cos 2\omega_{ijkl})$	$k_{ijkl}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}; \omega_{ijkl}/(\text{\circ})$
van der Waals	$E = D_{ij} \left\{ -2 \left[ \frac{r_{ij}}{r} \right]^6 + \left[ \frac{r_{ij}}{r} \right]^{12} \right\}$	$D_{ij}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}; r_{ij}/\text{\AA}$
Electrostatic	$E = C \frac{q_i q_j}{\epsilon_0 \epsilon_r r_{ij}}$	$C/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})\cdot\text{\AA}^{-1}\cdot\text{e}^{-2}; q_i, q_j/\text{e}; r_{ij}/\text{\AA}$

### 2.3 MMT模型

MMT模型是参考Skipper等<sup>[15]</sup>建立的晶体模型, 首先使用菜单中Build的Crystal建立C2/m单斜晶胞, 对称型为L2PC, 晶格常数 $a \times b \times c$ 为 $5.23 \times 9.06 \times 12.50 \text{ \AA}$ , 然后参照表2中原子的空间坐标及电荷量添加原子, 最后使用Symmetry建立 $4a \times 2b \times 1c$ 超晶胞. 根据替换原则, 在Si-O四面体中每32个Si有1个被Al替代, 在Al-O八面体中每8个Al有1个被Mg替代, 并且不能同时替换相邻原子. 在超晶胞中由于类质同类替换会产生层电荷数, 需由层间阳离子平衡. 在本文中MMT层间阳离子为6个 $\text{Na}^+$ , 得到MMT晶体模型如图2所示, 其中粉紫色原子为铝原子, 黄色原子为硅原子, 绿色原子为镁原子, 红色原子为氧原子, 白色原子为氢原子, 紫色原子为钠原子, 晶胞类型为3D Tri-clinic, 初始晶格参数为 $a = 20.92 \text{ \AA}$ ,  $b = 18.12 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.50 \text{ \AA}$ , 并且 $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 99^\circ$ .

应该注意的是, 蒙脱土-水-离子体系中水的位能模型选择SPC/E模型<sup>[16-18]</sup>, 在模型中假定: 水分子为刚性分子, 其中O—H键长为 $1.0 \text{ \AA}$ , H—O—H键角为 $109.47^\circ$ ; 体系中非键相互作用

力包括静电力和范德华力, 其中范德华势采用Lennard-Jones的(12-6)式的势函数拟合, 而静电势采用库仑势描述. 两个原子 $i$ 和 $j$ 之间的非键相互作用能 $E_{ij}$ 计算公式如下:

$$E_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} + 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{r_{ij}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_{ij}}{r} \right)^6 \right], \quad (2)$$

式中 $r_{ij} = \frac{r_i + r_j}{2}$ ,  $\epsilon_{ij}$ 为Lennard-Jones作用的尺度参数( $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$ ), 体系中各原子的Lennard-Jones参数见表2.

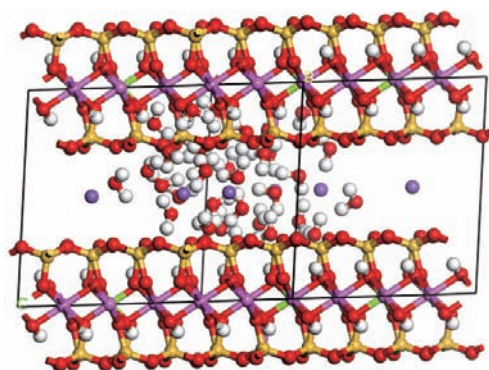


图2 (网刊彩色) MMT初始模型

Fig. 2. (color online) Original model of MMT.

表2 MMT晶体和SPC/E水中原子坐标、电荷量以及Lennard-Jones参数  
Table 2. Coordinates, charges and Lennard-Jones parameters of MMT and SPC/E water.

Atom	Atomic fractional coordinates			Atomic charges/e	$r_i / \text{\AA}$	$\epsilon_i / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
	X / \AA	Y / \AA	Z / \AA			
Al	0.000	3.020	12.500	3.000/0.200	0/1.840	0/13.192
Si	0.472	1.510	9.580	1.200	1.840	13.192
O	0.122	0	9.040	O(a): -1.000*	3.166	0.653
O	-0.686	2.615	9.240	O(o): -1.424*	3.166	0.653
O	0.772	1.150	11.200	O(t): -0.800*	3.166	0.653
O(OH)	0.808	4.530	11.250	-0.848	3.166	0.653
H(OH)	-0.103	4.530	10.812	0.424	0	0
$\text{Na}^+$	0	4.530	6.250	1.000	2.586	0.418

\*O(a)-apical; O(o)-octahedral; O(t)-tetrahedral.

在PE/MMT纳米复合材料制备过程中, 要求MMT阳离子交换容量(cation exchange capacity, CEC)在80—100 meq/100 g间, 且CEC越大, 带负电量越大, 分散性越强<sup>[19]</sup>. 经计算MMT晶体模型的CEC为93 meq/100 g, 满足要求, 可用于构建PE/MMT纳米复合材料.

### 2.4 PE/MMT复合材料模型

在Materials studio软件中常用分子动力学方法研究聚合物分子链的力学性能, 然而上千聚合度的分子链原子数量多、能量变换计算复杂、迭代时间超长以及通信误差率增加都使实现难度以



几何倍数增加。但随着研究发现, 应力作用下的滑移作用往往发生在复合材料的非晶区处, 且在PE/MMT复合材料中MMT片层常存在于PE分子链的非晶区, 所以本文选取PE/MMT复合材料内的非晶区作为研究对象, 即可满足力学性能分析要求。

MMT具有亲水性, 为了和PE材料更好地相容, 根据极性相似原则, 需将MMT进行表面修饰。本文利用十八烷基三甲基氯化铵(18)通过MMT片层间吸附的 $\text{Na}^+$ 进行阳离子交换反应, 使十八烷基三甲基氯化铵阳离子( $18^+$ )插入蒙脱土片层间, 将层间 $\text{Na}^+$ 全部替换为 $18^+$ , 从而实现MMT片层的表面修饰(O-MMT)。

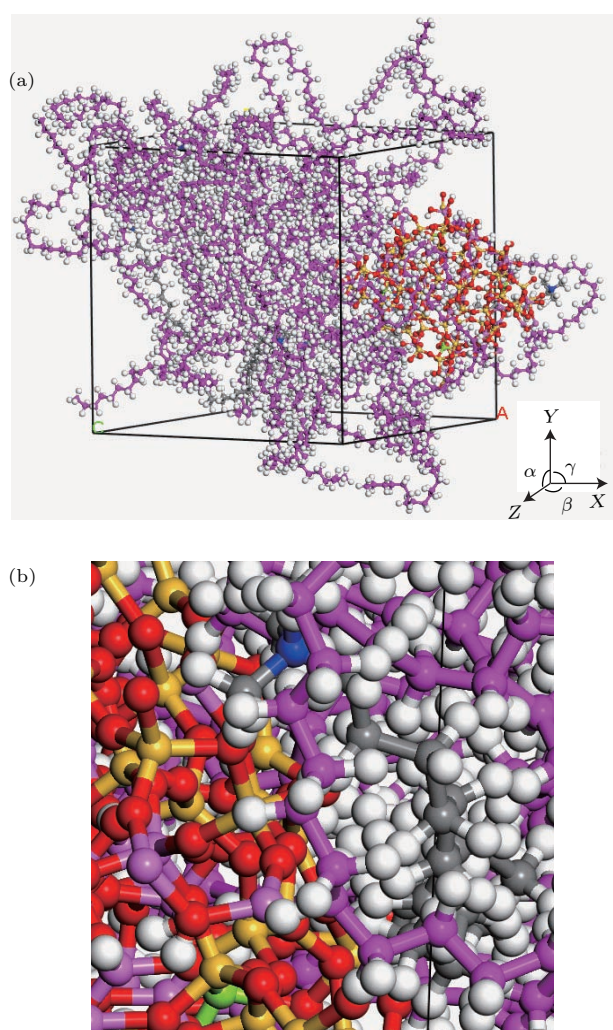


图3 (网刊彩色) PE/MMT复合材料模型 (a)模型; (b) PE/O-MMT界面

Fig. 3. (color online) Model of PE/MMT composites: (a) Model; (b) interface between PE and O-MMT.

在PE和O-MMT模型的基础上, 使用Amorphous Cell模块中Construction对PE链和有机化

MMT片层进行构建模型, 设置同上, 建立的PE/MMT复合材料模型如图3(a)所示, 其中蓝色原子为氮原子, 灰色链为十八烷基三甲基氯化铵阳离子, 在PE/O-MMT界面处由于 $18^+$ 存在使PE分子链更容易与MMT片层作用, 产生范德华力乃至氢键, 形成稳定结构(图3(b))。

### 3 模拟计算过程

#### 3.1 优化过程

由于现实环境与虚拟环境的差别, 建立模型的构象与现实结构存在一定的差异性, 为了更接近实际, 需要对模型分别进行结构优化和分子动力学优化。结构优化可以调节原子间的键长和键角, 与实际材料的结构相符。另外在实际试验前需要对材料进行预处理(1个大气压下, 室温(25 °C)静置24 h), 分子动力学(MD)优化可以消除之前环境条件不同造成的试验结果偏差, 从而实现预处理。详细的仿真步骤如下。

1) 结构优化在优化过程中假设满足<sup>[20]</sup>: ①MMT片层为刚性, 所有层间粒子包括 $\text{Na}^+$ 都可以运动而没有任何限制; ②刚性MMT片层的 $a$ ,  $b$ 和 $\gamma$ 参数为常量,  $c$ ,  $\alpha$ 和 $\beta$ 为变量( $X$ ,  $Y$ 轴之间的夹角为 $\gamma$ ,  $Y$ ,  $Z$ 轴之间的夹角为 $\alpha$ ,  $Z$ ,  $X$ 轴之间的夹角为 $\beta$ , 见图3(a))。设定Forcite Tools模块中Geometry Optimization选项, 在普适力场作用下采用综合优化法, 迭代步数为 $1.0 \times 10^5$ 步。

2) 分子动力学优化: 设定Forcite Tools模块中Dynamics选项, 在UFF作用下分别选择正则系综(NVT系综)和等温等压系综(NPT系综), 其中静电作用和范德华作用采用Ewald和Atom Based, 控温方法为Nose, 温度 $T$ 为298 K, 压强的控制采用Berendsen,  $P$ 为 $1.01 \times 10^{-4}$  GPa, 原子的起始速度由分布随机指定, 动力模拟的时间步长为0.001 ps, 模拟时间为100 ps。

#### 3.2 性能模拟过程

对PE/MMT复合材料模型进行力学性能仿真的具体过程如下。

首先, 采用径向分布函数模拟表征原子的堆积状况及各个键之间的距离。设定Forcite Tools模块中Analysis选项, 选择Structural类型的Radial

distribution function 对分子模型进行分析, 其中 Cutoff 为 5.00 Å, Interval 为 0.02 Å.

其次, 进行相互作用能模拟观察 O-MMT 与 PE 之间的键合作用. 修改菜单 Modify 的 Constraints 选项, 取消 Fix Cartesian Position 的选择; 然后设定 Forcite Tools 模块中 Calculation 选项, 选择 Energy, 在普适力场下分别计算体系的势能, 其中 Charges 选择 Use current, Electrostatic 采用 Ewald, Ewald accuracy 为 0.001 kcal/mol, Buffer width 为 0.50 Å, van der Waals 采用 Atom based, Truncation 为 Cubic spline, Cutoff distance 为 12.5 Å.

再次, 粉末衍射模拟表征材料内部原子或分子的结构或形态. 利用 Reflex 模块中 Powder Diffraction 对材料进行 X 射线照射, 其中 X 射线由 Cu 靶产生, 波长  $\lambda$  为 1.54 Å, 极化分数是 0.5, 不使用单色器, 不运用反常散射, 扫描范围  $2\theta$  的可选范围为  $0.001^\circ$ — $50.000^\circ$ . 最终衍射结果以粉末衍射的形式输出, 峰型为洛伦兹峰, 观察 [001] 衍射峰出现的位置和峰值大小.

最后, 进行力学性能模拟分析 O-MMT 对 PE 材料的杨氏模量  $E$ 、体积模量  $K$ 、剪切模量  $G$  和泊松比  $\nu$  等力学参数的影响. 采用 Forcite Tools 模块中 Mechanical Properties 对模型进行弹性力学性能参数模拟, 其中力场为 UFF, method 为 Constant strain, number of steps for each train 为 4, maximum strain amplitude 为 0.003, 压强为  $1.01 \times 10^{-4}$  GPa, 最大迭代次数为 10000.

## 4 结果与讨论

### 4.1 平衡态分析

优化过程中先后采用 NVT 系综和 NPT 系综对体系进行分子动力学平衡, 以温度和能量波动范围判据判断体系平衡状态<sup>[21]</sup>. 图 4 为 PE-MMT-2 复合材料温度和能量随时间变化曲线, 图 4 中复合体系的能量和温度在动力学模拟开始 10—15 ps 内波动起伏逐渐减弱, 并迅速收敛达到恒定值. 说明体系达到热力学平衡结构, 此后体系的能量和瞬时温度围绕平衡值缓慢地发生波动(波动幅度不超过 5%), 根据平衡判据认为形成相对平稳的曲线, 达到稳定状态. 这是由于体系平衡后分子存在热运

动, 需不断调整体系内动能、势能以及瞬间温度使其统计平均值和标准偏差满足热力学温度控制.

此外, PE 体系达到平衡态比 PE/MMT 复合体系缓慢, 且 O-MMT 含量影响 PE/MMT 复合材料的平衡时间. 表 3 为 NPT 系综平衡后不同体系的温度和总能量的波动幅度, 其中: YT-MMT 为层间含有 32 个水分子的原土蒙脱土; O-MMT 为  $\text{Na}^+$  全部被  $18^+$  替换的表面修饰蒙脱土; PE 为聚乙烯材料; PE-MMT-1 为有机化蒙脱土含量 5.1% 的 PE/MMT 复合材料; PE-MMT-2 为有机化蒙脱土含量 4.0% 的 PE/MMT 复合材料; PE-MMT-3 为有机化蒙脱土含量 3.7% 的 PE/MMT 复合材料; PE-MMT-4 为有机化蒙脱土含量 3.3% 的 PE/MMT 复合材料. 由表 3 可以看出: PE/MMT 复合体系温度和总能量的最大波动振幅迅速小于 5%, 完成动力学平衡态.

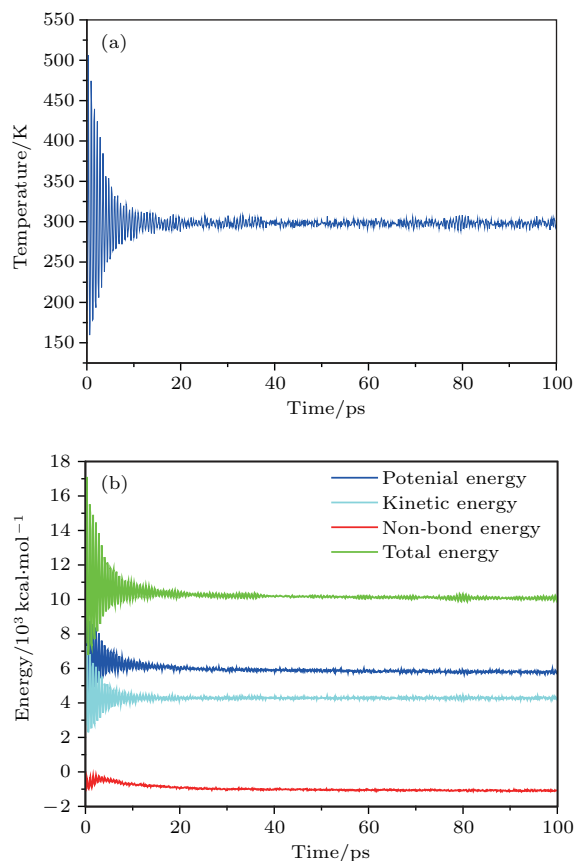


图 4 (网刊彩色) PE-MMT-2 复合材料的温度和能量随时间变化曲线 (a) 温度随时间变化曲线; (b) 能量随时间变化曲线

Fig. 4. (color online) Curves of temperature and energy with time in PE-MMT-2 composites: (a) Curve of temperature with time; (b) curve of energy with time.

表3 NPT平衡后不同材料的温度和总能量的波动范围  
Table 3. Fluctuation range of temperature and total energy in materials after NPT optimizing.

	平衡时间/ps	温度波动/%	总能量波动/%
YT-MMT	0	3.61	1.56
O-MMT	57.7	4.87	1.11
PE	89.6	3.69	4.61
PE-MMT-1	12.2	3.19	2.29
PE-MMT-2	10.9	3.69	3.50
PE-MMT-3	11.5	4.03	2.29
PE-MMT-4	12.8	4.53	3.04

最后, 由图4和表3可以确认YT-MMT, O-MMT, PE以及PE/MMT复合体系经过100 ps的等温等压系综动力学平衡后, 其温度和总能量波动范围均在5%以内, 各体系达到了能量最低状态. 说明分子动力学平衡满足统计系综条件, 并且在模拟过程中分子动力学的波动具有统计热力学意义.

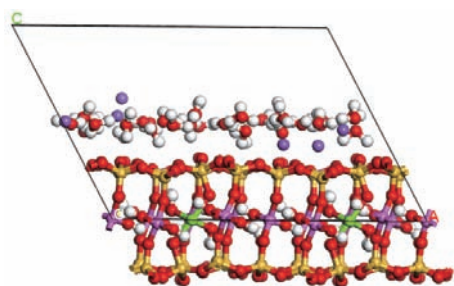


图5 (网刊彩色) 分子动力学平衡后的YT-MMT模型  
Fig. 5. (color online) Model of YT-MMT after molecular dynamics optimizing.

进一步, 经过以上模拟分析, 分子动力学优化后的YT-MMT模型如图5所示. 图5中MMT晶体片层的尺寸为7.5 Å × 17.9 Å × 15.3 Å, Na<sup>+</sup>和H<sub>2</sub>O存在于晶体片层之间, 其晶体片层三维尺寸均属于纳米级, 并且晶层通过范德华力或静电作用形成层状结构, 各层间容易解离, 最终当高分子链进入片层间形成纳米级复合材料, 完成绝缘材料改性.

### 4.2 径向分布函数分析

径向分布函数(radial distribution function, RDF)是在距离原子一定距离的地方, 找到另一个原子的概率与完全均匀分布情况下该处找到原子的概率之比, 用以反映材料的有序性和电子的相

关性. 若某个原子与其他原子距离相近时, RDF主要表征原子的堆积状况及各个键之间的距离. 通常情况下, 对于晶体来说, 由于其有序结构, RDF具有长程峰, 而对于无定形材料, 则RDF一般只有短程峰. 径向分布函数 $g(r)$ 的表达式为

$$g(r) = \frac{N_r \times V}{N \cdot 4\pi r^2 dr}, \quad (3)$$

式中 $N_r$ 为共有的原子数,  $V$ 为晶胞体积(对非晶系统设为1),  $N$ 为所有的原子数.

图6为不同材料模型全原子的径向分布函数图, 图7给出了PE/MMT复合材料中分子的相互作用位置简图. 图6中,  $r$ 在0.85 Å和0.99 Å处出现O—H键的次峰和主峰, 并且在2.55 Å和3.09 Å处出现明显峰值, 此两处峰值对应的是硅氧桥中氧原子与十八烷基三甲基氯化铵阳离子中氢原子间的氢键作用(见图7(c))、十八烷基三甲基氯化铵阳离子与聚乙烯分子链间的氢-氢作用(见图7(b))、聚乙烯分子链内的氢-氢作用(见图7(a))以及分子间的范德华能作用(见图7(d)).

由图6和图7的分析可知:

1) 蒙脱土的表面修饰使径向分布函数 $g(r)$ 在1.53 Å处存在峰值, 说明十八烷基三甲基氯化铵阳离子已经存在于蒙脱土片层之间, 可形成“键桥”, 分别连接蒙脱土片层和聚乙烯分子, 提高有机相和无机相的相容性;

2) PE/MMT纳米复合材料在2.55 Å和3.09 Å处出现两个明显的峰值, 但PE-MMT-2的强度较高, 说明PE分子、18<sup>+</sup>以及MMT片层互相缠绕在一起通过较强的色散力结合较为紧密, 形成氢键, 氢-氢作用以及范德华力作用, 使材料具有良好的热学、电学和力学等性能;

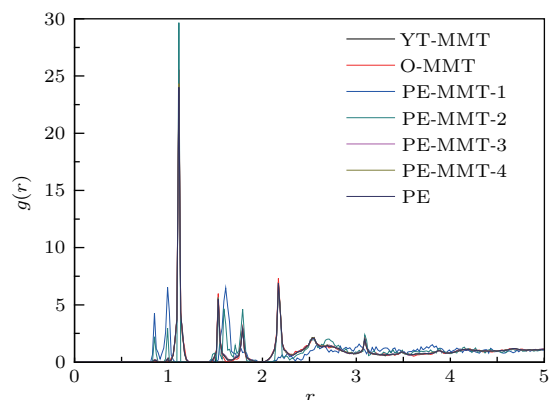


图6 (网刊彩色) 不同材料全原子的径向分布函数  
Fig. 6. (color online) Radial distribution function in different materials.



3) 当  $r > 3.30 \text{ \AA}$  时, 任何体系均未出现明显尖峰, 说明材料具有远程无序特性, 所建模型均属无定形结构.

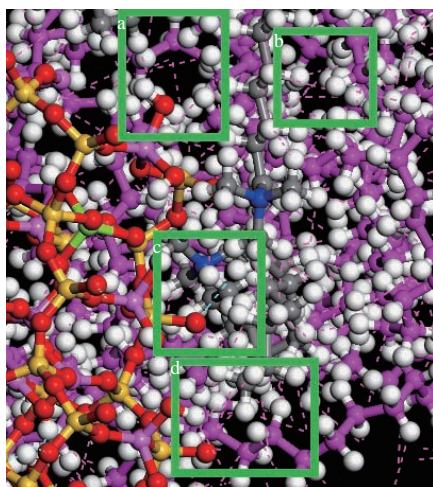


图7 (网刊彩色) PE/MMT 复合材料中相互作用位置  
Fig. 7. (color online) Position of interaction structure.

以上分析说明, PE/MMT 纳米复合体系的复合机制较为复杂, 纳米 MMT 粒子在基体和纳米尺度的作用下处于无定形态, 粒子表面氧原子较容易与基体分子或交换阳离子形成氢键和范德华作用, 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.

### 4.3 相互作用能分析

在 UFF 力场作用下, PE/MMT 纳米复合材料的总能量  $E_{\text{total}}$  可由蒙脱土片层的内能  $E_{\text{MMT}}$ 、十八烷基三甲基氯化铵阳离子的内能  $E_{18}$ 、聚乙烯分子链的内能  $E_{\text{PE}}$ 、蒙脱土片层与十八烷基三甲基氯化铵阳离子间的相互作用能  $E_{\text{int(MMT-18)}}$ 、聚乙烯分子链与蒙脱土片层间的相互作用能

$E_{\text{int(MMT-PE)}}$ 、聚乙烯分子链与十八烷基三甲基氯化铵阳离子分子间的相互作用能  $E_{\text{int(PE-18)}}$  组成, 如 (4) 式所示 [22]:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{MMT}} + E_{18} + E_{\text{PE}} + E_{\text{int(MMT-18)}} + E_{\text{int(MMT-PE)}} + E_{\text{int(PE-18)}}. \quad (4)$$

利用 Forcite Tools 程序对模型进行能量计算, 得到的结果列于表 4.

分析表 4 可以得出:

1) PE/MMT 纳米复合材料的总能量由分子的内能和分子间相互作用能组成, 其中分子间相互作用能均为负值, 说明纳米复合体系内分子在结合过程中放出能量, 出现相互吸引现象, 实现热力学稳定状态;

2) 在纳米复合材料中, 分子间相互作用能以 MMT 片层与 PE 分子链间的相互作用能  $E_{\text{int(MMT-PE)}}$  和 PE 分子链与十八烷基三甲基氯化铵阳离子间的相互作用能  $E_{\text{int(PE-18)}}$  为主, 并且随着 O-MMT 含量的增加出现先升高再降低的变化趋势, 在 PE-MMT-2 处出现极值, 分别为  $-390.4 \text{ kcal/mol}$  和  $-412.8 \text{ kcal/mol}$ , 说明当 MMT 含量较低时 PE 分子和 MMT 片层间距离较大, 相互作用不明显, 当含量过高时 MMT 易发生团聚现象, 比表面积下降, 相互作用能下降, 只有当含量适中, 即 MMT 含量为 4.0% 时, PE 和 MMT 间充分接触, 结合时放出能量显著, 结合更为紧密, 结构更为稳定.

综上所述, 通过 Forcite Tools 程序对模型进行能量计算和 RDF 分析可知, 在 PE/MMT 纳米复合材料中, 当 O-MMT 含量为 4.0% 时, PE 分子和 MMT 片层以及十八烷基三甲基氯化铵阳离子间的键合作用最强, 结构最稳定, 更好地完成了 PE 材料的改性.

表 4 PE/MMT 纳米复合材料各组分间的能量  
Table 4. The energy in PE/MMT nanocomposites.

	$E_{\text{MMT}}$ /kcal·mol <sup>-1</sup>	$E_{18}$ /kcal·mol <sup>-1</sup>	$E_{\text{PE}}$ /kcal·mol <sup>-1</sup>	$E_{\text{int(MMT-18)}}$ /kcal·mol <sup>-1</sup>	$E_{\text{int(MMT-PE)}}$ /kcal·mol <sup>-1</sup>	$E_{\text{int(PE-18)}}$ /kcal·mol <sup>-1</sup>	$E_{\text{Total}}$ /kcal·mol <sup>-1</sup>
PE	—	—	-8.0	—	—	—	-8.0
PE-MMT-1	1985.1	432.0	312.1	-70.8	-368.5	-368.2	1921.7
PE-MMT-2	2022.1	439.0	306.5	-47.1	-390.4	-412.8	1917.3
PE-MMT-3	2022.9	451.0	351.6	-59.0	-379.4	-371.4	2015.7
PE-MMT-4	2018.4	446.6	371.5	-59.3	-364.9	-412.1	2000.2



### 4.4 层间距变化

图8给出了不同材料的层间距 $d_{001}$ 、密度 $\rho$ 和体积 $V$ 的关系图. 图9为使用Cu靶, 衍射级数 $n = 1$ , X射线的波长 $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ 时, YT-MMT和O-MMT的X射线衍射(XRD)光谱模拟曲线图, 其中左上角为高俊国等<sup>[23,24]</sup>实验得出的XRD曲线图.

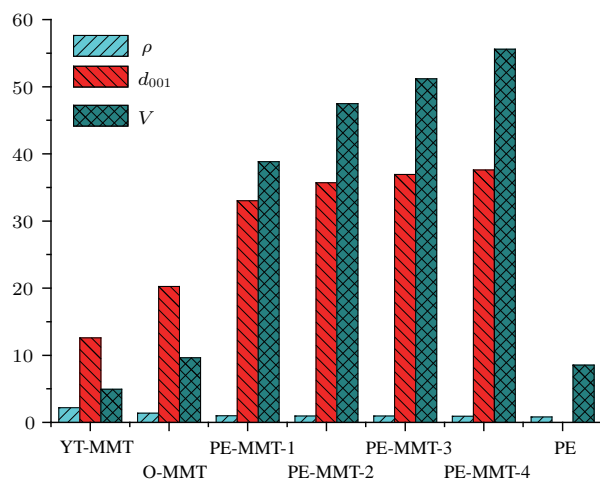


图8 (网刊彩色)层间距 $d_{001}$ 、密度 $\rho$ 和体积 $V$ 的关系  
Fig. 8. (color online) The relation of layer spacing  $d_{001}$ , density  $\rho$  and volume  $V$  in different materials.

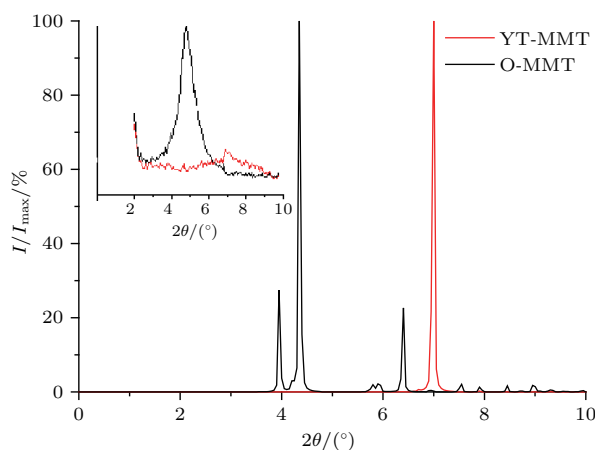


图9 (网刊彩色) X射线衍射光谱模拟曲线  
Fig. 9. (color online) XRD curves of YT-MMT and O-MMT.

由图8和图9可以看出:

1) 在构建的MMT模型中, 入射线与反射晶面夹角 $\theta$ 分别为 $\theta_{O-MMT} = 2.18^\circ$ 和 $\theta_{YT-MMT} = 3.49^\circ$ , 根据Bragg方程:  $2d_{001}\sin\theta = n\lambda$ , 可计算出蒙脱土片层间距 $d_{001}$ , 经计算, YT-MMT和O-MMT层间距(13 Å, 20 Å)与高俊国等的实验数据

(13 Å, 19—29 Å)相吻合, 说明构建的模型能够反映出材料的实际结构, 模拟结果也较为准确;

2) 随着聚乙烯分子进入蒙脱土片层, 纳米复合材料的层间距出现持续上升的变化趋势, 当蒙脱土含量为4.0%时, 纳米复合材料层间距可高达36 Å, 相比原土蒙脱土提高277%, 这表明聚乙烯分子已经插入蒙脱土片层间并将其撑开, 这为PE改性以及形成PE/MMT纳米复合材料提供了有利条件;

3) 随着十八烷基三甲基氯化铵阳离子和聚乙烯分子进入蒙脱土片层, 纳米复合材料的密度和体积分别出现降低和增加的变化趋势, PE-MMT-4处出现极值, PE-MTM-2的密度和体积分别为0.943 g/cm<sup>3</sup>和 $47 \times 10^3 \text{ \AA}^3$ , 与极值相差不大, 这说明PE/MMT纳米复合材料出现了膨胀现象, 但是当蒙脱土含量达到某一值后, 膨胀现象不再明显.

综上所述, 蒙脱土晶体经过表面修饰后, 出现层间距增大的现象, 并且随着聚乙烯含量增加PE/MMT纳米复合材料的层间距增大, 这将更有利于聚乙烯分子进入, 从而促进MMT片层分散, 为提高PE/MMT纳米复合材料的综合性能提供了可能性.

### 4.5 力学性能分析

对于MD模拟所得平衡运动轨迹, Materials studio软件对其进行单轴拉伸与纯剪切形变, 即分别四次施加应变 $\{-0.003, -0.001, 0.001, 0.003\}$ , 由于任意一个受外力作用的体系是平衡的, 那么体系的外力与内力也必然是精确平衡的, 故在原子水平上由维利公式可求得内应力张量 $\sigma$ , 如(5)式所示:

$$\sigma = -\frac{1}{V_0} \left[ \left( \sum_{i=1}^N m_i (v_i v_i^T) \right) + \left( \sum_{i<j} \mathbf{r}_{ij} f_{ij}^T \right) \right], \quad (5)$$

式中 $V_0$ 为无形变体系的体积,  $m_i$ 为第 $i$ 个原子的质量,  $v_i$ 为第 $i$ 个原子的速度,  $\mathbf{r}_{ij}$ 为原子的坐标向量,  $f_{ij}$ 为作用在原子上的力.

PE-MMT-2纳米复合材料发生力学形变前后的模型图如图10所示, 表5为PE-MMT-2纳米复合材料经历不同力学形变量后晶体的晶格参数变化率.

由图10和表5可以看出: 在施加UFF发生单轴拉伸和纯剪切形变过程中, 无论施加最大应变为0.00001, 0.0001, 0.003, 0.001, 0.01还是0.1, PE-MMT-2纳米复合材料晶格常数的形变率均未发生

变化, 并且晶格内原子位置未发生明显变化, 说明材料在力学性能模拟过程中发生的变形均为弹性

变形, 于是, 我们可以用材料的弹性变形参数对其力学性能进行具体分析.

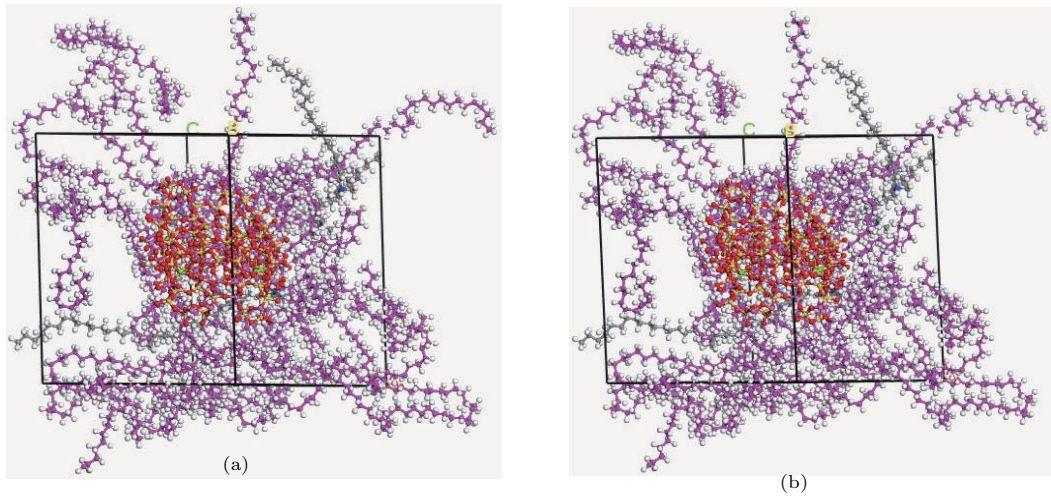


图 10 (网刊彩色) PE-MMT-2 纳米复合材料力学形变的模型图 (a) 力学形变前; (b) 力学形变后

Fig. 10. (color online) Models of PE-MMT-2 nanocomposite during mechanical properties: (a) Before; (b) after.

表 5 PE-MMT-2 纳米复合材料力学形变的晶格参数变化率

Table 5. Rates of lattice parameter in PE-MMT-2 nanocomposite after mechanical deforming.

Maximum strain amplitude	Tensile elongation/%					
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
0.00001	-0.04	-0.04	-0.05	0.002	0.009	0.008
0.0001	-0.04	-0.04	-0.05	0.002	0.009	0.008
0.003	-0.04	-0.04	-0.05	0.002	0.009	0.008
0.001	-0.04	-0.04	-0.05	0.002	0.009	0.008
0.01	-0.04	-0.04	-0.05	0.002	0.009	0.008
0.1	-0.04	-0.04	-0.05	0.002	0.009	0.008

材料的力学性能常用杨氏模量  $E$ 、体积模量  $K$ 、剪切模量  $G$  和泊松比  $\nu$  表征.  $E$  表征在弹性限度内材料抗拉或抗压的物理量;  $G$  是剪切应力与应变的比值, 剪切模量越大, 刚性越强;  $\nu$  是在材料的比例极限内, 由均匀分布的纵向应力所引起的横向应变与相应的纵向应变之比的绝对值. 对于各向同性材料, 假定材料在受力过程中始终保持平衡,  $E$ ,  $K$ ,  $G$  和  $\nu$  可由拉梅常数 ( $\lambda$ ,  $\mu$ ) 分别利用 (6), (7), (8) 和 (9) 式得出 [25]:

$$E = \mu \left( \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \right), \quad (6)$$

$$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu, \quad (7)$$

$$G = \mu, \quad (8)$$

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} = \frac{2G}{E} - 1. \quad (9)$$

不同材料的力学性能参数变化如图 11 所示. 由图 11 可以看出: PE 经改性后, 力学性能的参数具有趋势性变化. 随着 nano-MMT 含量增加, 泊松比  $\nu$  基本不变; 而杨氏模量  $E$ , 体积模量  $K$  和剪切模量  $G$  均出现先增加再降低的变化趋势, 在 PE-MMT-2 处出现峰值, 大小分别可达 12.1, 12.1 和 5.3 GPa. 综上所述, 当 PE 利用 O-MMT 改性后力学性能明显提高, 其中 PE-MMT-2 的  $E$ ,  $K$  和  $G$  分别提高 38%, 21% 和 40%.

对上述出现的现象分析可知:

1) 相比 PE 材料, PE/MMT 纳米复合材料中聚乙烯分子和蒙脱土片层间以氢键或范德华键结

合, 相当于许多物理交联点, 提高了材料的补强效果, 当受到外力作用时, 由于蒙脱土片层的存在, 破坏分子间非键相互作用能需要吸收更多能量, 且限制了分子链的滑移, 从而提高了材料的力学性能;

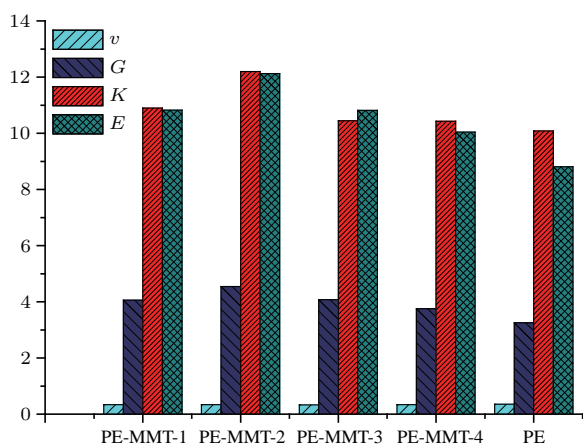


图 11 (网刊彩色) 不同材料的力学性能参数变化

Fig. 11. (color online) parameters of mechanical properties in different materials.

2) PE 改性后, 材料单位体积的比表面积增大, 聚乙烯分子与蒙脱土片层间相互作用能增加, 而且蒙脱土片层具有较好的纵横比, 具有二维增强作用, 从而使 PE/MMT 纳米复合材料的力学性能得到提高;

3) 当 O-MMT 含量较低时, 纳米粒子间距离较大, PE 和 MMT 间界面区结构较松散, 界面作用不明显, 从而使 PE/MMT 纳米复合材料的力学性能较差. 然而, 随着 O-MMT 含量增加, 蒙脱土片层间距离变短, 使界面间的过渡区相重合, 有机和无机相界面增多, PE 和 MMT 片层间作用力增大, 提高了纳米复合材料材料的力学性能. 但是, 当含量过高时, 纳米粒子本身出现团聚现象, 产生更多的结合不良界面, 使纳米尺度效应下降, 进而降低了纳米复合材料的力学性能. 所以, 只有当 O-MMT 含量适中, 即  $\omega(\text{O-MMT})$  为 4.0% 时, PE/MMT 纳米复合材料中无机相不仅分散较为均匀, 而且可以起到成核剂作用, 改善了聚合物的结晶形态, 此时无机粒子与聚合物可以形成更为紧密的界面结构<sup>[26,27]</sup>, PE/MMT 纳米复合材料相比纯 PE 的力学性能得到明显提高.

## 5 结 论

通过 Materials studio 模拟 PE/MMT 纳米复合材料, 从微观结构角度研究其力学性能, 可以得

到以下结论:

1) 结构分析表明构建的 PE/MMT 复合体系为 PE/MMT 纳米复合体系;

2) RDF 分析表明在 PE/MMT 纳米复合材料中, 聚乙烯分子与蒙脱土片层间存在氢键作用, 当 O-MMT 含量为 4.0 wt% 时, 聚乙烯分子和蒙脱土片层以及十八烷基三甲基氯化铵阳离子间相互作用能最大, 分别高达  $-390.4$  kcal/mol 和  $-412.8$  kcal/mol, 并且材料内氢键作用最强, 结构达到稳定状态;

3) 为了改善 YT-MMT 的性能, 利用十八烷基三甲基氯化铵进行表面修饰, 使 O-MMT 层间距增大 79%, 与实验数据吻合;

4) 力学性能分析表明在 PE/MMT 纳米复合材料中, 由于蒙脱土分散程度、界面结构以及氢键大小不同, 导致力学性能随 O-MMT 含量增加出现先升高后降低的变化趋势, 其中 O-MMT 含量 4.0% 的纳米复合材料的力学性能最佳, 杨氏模量  $E$ , 体积模量  $K$  和剪切模量  $G$  分别提高 38%, 21% 和 40%.

## 参考文献

- [1] Suprakas S R, Masami O 2003 *Prog. Polym. Sci.* **28** 1539
- [2] Zhang L D, Mu J M 2001 *Nano Materials and Nano Structures* (1st Ed.) (Beijing: Science Press) pp51-65 (in Chinese) [张立德, 牟季美 2001 纳米材料和纳米结构第 1 版 (北京: 科学出版社) 第 51-65 页]
- [3] Suprakas S R, Masami O 2003 *Prog. Polym. Sci.* **28** 1539
- [4] Lei Q Q, Fan Y, Wang X 2006 *Trans. China Electrotech. Soc.* **2** 1 (in Chinese) [雷清泉, 范勇, 王瑄 2006 电工技术学报 **2** 1]
- [5] Gao J G, Zhang H, Li L L, Zhang J, Guo N, Zhang X H 2013 *Acta Polym. Sin.* **1** 126 (in Chinese) [高俊国, 张豪, 李丽丽, 张静, 郭宁, 张晓虹 2013 高分子学报 **1** 126]
- [6] Durmus A, Kasgoz A, Macosko C W 2008 *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* **47** 608
- [7] Pegoretti A, Dorigato A, Penati A 2007 *Express Polym. Lett.* **1** 123
- [8] Gao L, Li W Q, Wang H Z 2000 *J. Inorg. Mater.* **15** 1107 (in Chinese) [高镰, 李炜群, 王宏志 2000 无机材料学报 **15** 1107]
- [9] Yang D, Zhong N, Shang H L, Sun S Y, Li G Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 036801 (in Chinese) [杨铎, 钟宁, 尚海龙, 孙士阳, 李戈扬 2013 物理学报 **62** 036801]
- [10] Lu Y, Li J L, Yang J F, Li P 2015 *J. Inorg. Mater.* **30** 277 (in Chinese) [鲁元, 李京龙, 杨建锋, 李鹏 2015 无机材料学报 **30** 277]



- [11] Cheng S, Lü H M, Cui J Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 036203 (in Chinese) [程塞, 吕慧民, 崔静雅 2012 物理学报 **61** 036203]
- [12] Yu L H, Ma B Y, Cao J, Xu J H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 076202 (in Chinese) [喻利花, 马冰洋, 曹峻, 许俊华 2013 物理学报 **62** 076202]
- [13] Rappe A K, Casewit C J, Colwell K S, Goddard I I W A, Skiff W M 1992 *J. Am. Chem. Soc.* **114** 10024
- [14] Kang J W, Choi K, Jo W H, Hsu S L 1998 *Polymer* **39** 7079
- [15] Boek E S, Coveney P V, Skipper N T 1995 *Langmuir* **11** 4629
- [16] Wang J, Wang J X, Zeng F G, Wu X L 2010 *Acta Chim. Sin.* **68** 1653 (in Chinese) [王进, 王军霞, 曾凡桂, 吴秀玲 2010 化学学报 **68** 1653]
- [17] Xu J F, Gu T T, Shen W L, Wang X P, Ma Y W, Peng L, Li X D 2016 *J. China Univ. Petroleum (Edition of Natural Science)* **40** 83 (in Chinese) [徐加放, 顾甜甜, 沈文丽, 王晓璞, 马英文, 彭林, 李小迪 2016 中国石油大学学报 (自然科学版) **40** 83]
- [18] Young D A, Smith D E 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 9163
- [19] Qi Z N, Shang W Y 2002 *Theory and Practice of Polymer/Layered Silicate Nanocomposites* (1st Ed.) (Beijing: Chemical Industry Press) p5 (in Chinese) [漆宗能, 尚文宇 2002 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践 (第1版) (北京: 化学工业出版社) 第5页]
- [20] Wang J, Zeng F G, Wang J X 2005 *J. Chin. Ceram. Soc.* **33** 996 (in Chinese) [王进, 曾凡桂, 王军霞 2005 硅酸盐学报 **33** 996]
- [21] Jia H P, Su X J, Hou G L, Cao X P, Bi S, Liu Z H 2013 *J. Chem. Ind. Eng.* **64** 1862 (in Chinese) [贾海鹏, 苏勋家, 侯根良, 曹小平, 毕松, 刘朝辉 2013 化工学报 **64** 1862]
- [22] Guo J H 2014 *M. S. Dissertation* (Harbin: Harbin University of Science and Technology) (in Chinese) [国家辉 2014 硕士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨理工大学)]
- [23] Gao J G 2009 *M. S. Dissertation* (Harbin: Harbin University of Science and Technology) (in Chinese) [高俊国 2009 硕士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨理工大学)]
- [24] Zhang X H, Guo N, Gao J G 2009 *High Voltage Engineering* **35** 282 (in Chinese) [张晓虹, 郭宁, 高俊国 2009 高电压技术 **35** 282]
- [25] Xu Z L 2006 *Elastic Mechanics* (4th Ed.) (Beijing: Higher Education Press) pp20–203 (in Chinese) [徐芝纶 2006 弹性力学第4版 (北京: 高等教育出版社) 第20–203页]
- [26] Cheng Y J, Guo N, Wang R S, Zhang X H 2015 *Acta Mater. Compos. Sin.* **32** 94 (in Chinese) [程羽佳, 郭宁, 王若石, 张晓虹 2015 复合材料学报 **32** 94]
- [27] Danikas M G, Tanaka T 2009 *IEEE Electr. Insul. Mag.* **25** 19

# Simulation of mechanical properties based on microstructure in polyethylene/montmorillonite nanocomposites\*

Li Li-Li<sup>1)2)</sup> Zhang Xiao-Hong<sup>1)†</sup> Wang Yu-Long<sup>1)2)</sup> Guo Jia-Hui<sup>1)</sup> Zhang Shuang<sup>1)</sup>

1) (Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Its Application, Ministry of Education, College of Electrical and Electronic Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

2) (College of Rongcheng, Harbin University of Science and Technology, Rongcheng 264300, China)

( Received 15 May 2016; revised manuscript received 18 July 2016 )

## Abstract

In order to explore the microscopic mechanism of mechanical properties in polyethylene/montmorillonite (PE/MMT) nanocomposite material, the molecular model and the molecule structure are simulated by simulation software, and the mechanisms of various complex phenomena of mechanical properties in PE/MMT nanocomposite material can be understood more in depth in the paper. To achieve this, the molecular model is developed under 423 K based on the molecular dynamics method and using the modules of Amorphous Cell as well, Forcite Tools and Reflex in the simulation software material studio includes polyethylene model, montmorillonite models without organization, organic montmorillonite model, and PE/MMT nanocomposites model. Then, microstructure and mechanical properties of PE/MMT nanocomposite material are analyzed by X-ray diffraction, radial distribution function and interaction energy test under universal force field, respectively. Some important findings emerge from the simulation results. First, after the molecular dynamic process of canonical ensemble (NVT) and constant-pressure, constant-temperature ensemble (NPT), the fluctuations in temperature and energy of polyethylene, montmorillonite without organization, organic montmorillonite, and PE/MMT nanocomposite material are all less than 5%. This implies that the low energy state is occupied and steady structures are formed in PE/MMT nanocomposite material. Second, the inter-layer spacing of organic montmorillonite is expanded to 20 Å due to cations of 18 alkyl three methyl ammonium chloride, which is increased by 79% compared with that of montmorillonite without organization. Meantime, the expansibility of PE/MMT nanocomposite material is obvious, and the density and volume of PE/MMT nanocomposite material are improved by -32% and 393% respectively, compared with those of organic montmorillonite. Third, when the mass fraction of organic montmorillonite reaches 4.0 wt%, the hydrogen bonding interaction obviously exists in PE/MMT nanocomposite material, and the interaction energy between polyethylene and montmorillonite layers has a maximum value of up to -390 kcal/mol, which leads to the stable structure of PE/MMT nanocomposite material and the significant improvement of the interfacial bonding between montmorillonite and polyethylene. Fourth, mechanical properties are significantly improved compared with that of polyethylene under elastic deformation, which is 4.0 wt% organic montmorillonite in PE/MMT nanocomposite material. Young's modulus, bulk modulus and shear modulus are increased by 38%, 21% and 40%, respectively. Finally, the simulation results are compared with actual observed ones. The consistency between simulation results and actually observed ones can prove that the method of modeling PE/MMT nanocomposite material is correct and effective. Furthermore, when polyethylene chains enter into the layers of organic montmorillonite, it is verified that the PE/MMT nanocomposites can be formed and that the reason for the improvement of mechanical properties in PE/MMT nanocomposite material is the emergence of hydrogen bond.

**Keywords:** polyethylene/montmorillonite nanocomposites, microstructure, mechanical properties

**PACS:** 62.25.-g, 77.84.Jd, 62.23.-c, 61.46.-w

**DOI:** 10.7498/aps.65.196202

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB723308) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51077029, 51577045).

† Corresponding author. E-mail: [x\\_hzhang2002@hrbust.edu.cn](mailto:x_hzhang2002@hrbust.edu.cn)