复合材料学报 第31卷 第2期 4月 2014年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 31 No. 2 April 2014

文章编号：1000-3851(2014)02-0286-09

碳纳米管/聚乙烯复合物分子动力学模拟研究

孙伟峰*，高俊国，郭 宁
（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）

摘 要： 采用分子动力学方法模拟了碳纳米管/聚乙烯复合物的结构、热力学和力学特性，分析其随模拟温度和碳纳米管填充率的变化。模拟结果表明，碳纳米管/聚乙烯复合物为各向同性的无定形结构，聚乙烯和碳纳米管通过较强的范德华作用结合在一起，在聚乙烯基体作用下，碳纳米管壁上的碳原子排列的周期性下降，出现弯曲和褶皱。从能量上看，填充率较高的复合物更加稳定。碳纳米管/聚乙烯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，热容随碳纳米管填充率的变化较小，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，温度稳定性比聚乙烯更好，但随填充率增加而减小。碳纳米管/聚乙烯复合物的力学特性表现出各向同性材料的弹性常数张量，弹性模量和泊松比比纯聚乙烯体系高得多，并且都随温度的升高和碳纳米管含量的降低而减小，说明加入碳纳米管可显著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；聚乙烯；碳纳米管；热压力系数
中图分类号： TB330.1；TB342 **文献标识码：** A

Molecular dynamics simulation study of carbon nanotube/polyethylene nanocomposites

SUN Weifeng*, GAO Junguo, GUO Ning
(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)

Abstract: Molecular dynamics simulations of carbon nanotube/polyethylene composites have been implemented to calculate the structures, thermodynamical and mechanical properties, investigating their relationship with the filling rate and simulation temperature. The results show that carbon nanotube/polyethylene composites are in isotropic amorphous structures, with the polyethylene and carbon nanotubes combining together by intense van der Waals force. The periodicity of carbon atomic arrangement on carbon nanotube wall declines within the effects of polyethylene matrix, representing flexural and plicate deformations. Based on the energy consideration, the higher stability can be obtained with more carbon nanotube filling in composites. The carbon nanotube/polyethylene composites also exhibit higher isometric heat capacities, and negative thermal pressure coefficients with better temperature stability, which decrease explicitly with increased temperature and composite filling rate respectively, compared with polyethylene system. The mechanical properties of carbon nanotube/polyethylene composites present isotropic elastic constant tensors with substantially higher elastic modulus and Poisson ratio than those of polyethylene system, both of which decline with elevated temperature and reduced carbon filling simultaneously, indicating the extraordinary improvement in mechanical properties with the carbon nanotube filler.

Keywords: molecular dynamics simulation; polymer nanocomposite; polyethylene; carbon nanotube; thermal pressure coefficient

碳纳米管(CNT)是由碳原子的六角网络构成的一种碳的同素异形体，具有独特的力学和热学性能，具有极高的弹性模量和拉伸强度，并且根据空间螺旋特性的不同，可具有导体、半导体和绝缘体

收到初稿日期： 2013-03-22；**收到修改稿日期：** 2013-07-02；**网络出版时间：** 2013-07-10 11:33
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130710.1133.005.html
基金项目： 国家重点基础研究发展计划(2012CB723308)
通讯作者： 孙伟峰，博士，硕士生导师，研究方向为聚合物纳米复合物。 E-mail：sunweifenghit@126.com

的电学性质，因而是制造先进聚合物复合材料的理想选择。在聚合物的电学应用中，CNT 可以用来获得电导可调的半导电纳米材料[1]，并且经过实验和测试还发现 CNT/聚合物纳米复合物具有作为高载荷轻质纳米材料的潜质[2-3]。然而，CNT 很容易聚集在一起，致使其在聚合物基体中的分散性较差，如果 CNT 相互接触，复合物将成为导体而非介电绝缘体。因此，在形成 CNT/聚合物复合物时，一般需要对 CNT 的表面进行改性，提高 CNT 与聚合物基体的相容性。已经有一些新方法用于制备官能化 CNT 材料，如 CNT 和特殊有机分子的有机改性和实时聚合等。获得 CNT/聚合物纳米复合物需要解决 CNT 之间较大接触面积和相对较强的管间范德华力吸引作用这两个主要问题。这些管间色散力是 CNT 自发的聚集在一起而形成管束，致使 CNT 和聚合物基体界面之间的粘连性较差，因而对 CNT 表面的物理和化学改性对于实现 CNT/聚合物纳米复合物的各种潜在应用十分重要。通过共价或非共价改性掌握对 CNT 表面化学的可靠性控制并以此获得较高的分散性是实现 CNT/聚合物纳米复合物的关键。例如，Thostenson[4]、Nakashima[5]和 Islam[6]等分别利用多种聚合物、芳香族化合物和表面活性剂包覆管表面并剥离 CNT 束的方法获得了分散性较好的 CNT/聚合物纳米复合物。聚合物中螺旋分子链对 CNT 的包裹和缠绕能够显著提高复合物的力学性能[7]；CNT/聚苯乙烯复合物的分子动力学(MD)研究表明，在 CNT 与聚合物基体界面处未形成化学键条件下，界面粘附力主要来自于范德华作用[8]。

由于 CNT 高曲率和高纵横比的管壁界面效应和尺度效应，局限于实验和反应机理的研究无法对 CNT/聚合物复合物复合效应的分子机制获得清晰的认识，需要从原子/分子尺度进行研究，从而满足聚合物复合材料性能设计和控制的要求[9-10]。分子动力学模拟通过计算相互作用的多粒子(分子或原子)系统的运动方程来获得结构和运动状态随时间的变化关系，从统计学计算宏观特性，从而模拟分子水平上的结构来获得实验很难或无法得到的数据。尽管不如计算量要求较高的从头计算方法精确，但分子动力学模拟方法能够在纳米尺度上非常精确地模拟大量分子组成的体系，可以获得一定条件下的平衡结构以及力学、热力学、动力学和电学等特性信息。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[11-12]，而对 CNT/聚乙烯复合物的分子动力学研究鲜有文献报道且研究问题涉及较窄[13]。

本文采用分子动力学模拟方法，在原子尺度上计算了由 CNT 随机分布于无定形聚乙烯体系形成 CNT/聚乙烯纳米复合物的结构、能量、热力学和力学特性，系统分析其随温度和填充率的变化规律。

1 分子动力学模拟方法

采用 Materials Studio 4.4 软件包的 Discover 模块[14]对组成纳米复合物的聚乙烯(PE)分子和有限长 CNT 进行能量最小化的几何优化，再用 Amorphous Cell 工具将优化以后的各组成部分构建成无定形元胞模拟纳米复合物非晶体系，并且对无定形元胞结构精修[15-16]。仍然用 Discover 模块在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 模块进行结构几何优化和构建无定形纳米复合物元胞以及动力学模拟时，都采用适合于聚合物和有机物计算的半经验 PCFF(Polymer Consistent Forcefield)原子力场，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 1.550 nm，缓冲宽度为 0.200 nm。PCFF 力场基于 CFF 力场的 CFF91 构建，主要增加了聚合物、金属和分子筛体系的计算参数，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、Au 等的力学参数和力场类型，可有效计算如聚碳酸酯、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。PCFF 力场是远比经典力场复杂的第二代半经验力场，主要体现在力学参数和势函数形式上：一方面 PCFF 力场需要大量的力学参数，这些参数由含有 H、C、N、P、O 和 S 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；另一方面 PCFF 力场的势函数形式比较复杂，用四次多项式描述键伸缩和键角弯曲以及键角扭转傅里叶展开项，键角外反转由 Wilson 项来确定[17]，包括范德华作用和原子电荷之间的库伦相互作用等，如表 1 列出了 PCFF 力场描述原子之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。

表 1　PCFF 力场势能和力学参数及 Materials Studio 采用单位

Table 1　Potential forms and parameters with unit used by Materials Studio of PCFF force-field

Potential	Function form	Parameters and units
Bond stretch	$E=\frac{K_b}{2}(R-R_0)^2[1+c(R-R_0)+d(R-R_0)^2]$	K_b：100 kcal · mol^{-1} · nm^{-2}；R_0：0.1 nm；c：10 nm^{-1}；d：100 nm^{-2}
Angle bend	$E=\frac{K_0}{2}(\theta-\theta_0)^2[1+c(\theta-\theta_0)+d(\theta-\theta_0)^2]$	K_0：kcal · mol^{-1} · rad^{-2}；θ_0：(°)；c：(°)$^{-1}$；d：((°)$^{-1}$ · (°)$^{-1}$)
Torsion (Shift dihedral)	$E=\sum_j\left\{\frac{B_j[1+\cos(n_j\varphi-\varphi_0)]}{2}\right\}$	B_j：kcal · mol^{-1}；ϕ_0：(°)；n_j
Inversion (Mean-Wilson)	$E=\frac{K_w}{2}w_{av}^2$	K_w：kcal · mol^{-1} · rad^{-2}；w_{av}：(°)
van der Waals	$E=D_0\left[2\left(\frac{R_0}{R}\right)^9-3\left(\frac{R_0}{R}\right)^6\right]$	D_0：kcal · mol^{-1}；R_0：0.1 nm
Coulombic	$E=C\frac{q_iq_j}{\varepsilon R^2}$	q_i，q_j：e；C：0.1 kcal · mol^{-1} · nm · e^{-2}；ε

结构优化采用 Smart Minimizer 方法，能量收敛水平为 1.0×10^{-5} kcal/mol，最大迭代次数设为 2×10^4。CNT/聚乙烯复合物的内部分子相互作用较强，在所考察的 300～500 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(对于固态 PE 复合物体系几乎没有影响)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、压强和温度)系综计算量小得多的 NVT(固定粒子数、体积和温度)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[18]，恒定温度分别设为 300 K、400 K 和 500 K，步数为 1×10^4，时间步长为 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 5 000.0 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 键伸缩振动约 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。具体的理论方法和计算公式较为复杂，请参见 Materials Studio 4.4 软件指南和相关文献[14]。

采用单壁(6,6) CNT(长度为 100 周期)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 5%)构建无定形纳米复合体系，图 1 为(6,6) CNT 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、密度和原子径向分布等)、能量(动能、静电能和范德华能等)、动力学(各关联函数)、力学特性的计算和分析。为了探讨 PE 形成复合物以后的变化，即 CNT 的作用，还用相同的方法对 PE 无定形体系进行分子力学和分子动力学计算并进行比较。为了获得实验中难以或无法得到的新信息，模拟中采用的 CNT 填充率较现有文献报道中实验采用的填充量要高[19-20]，并且为了探求纳米复合的微观机制和结构，采用分子/原子级模拟方法受到计算量限制，模拟建构体系的 CNT 比一般实验制备体系中的 CNT 长度明显要小。因此，由于缺乏实验数据文献报道，模拟结果暂时还无法直接与实验数据进行对比，但为理解和认识纳米复合的微观结构和机制提供了有益途径，是现有实验手段无法做到的。

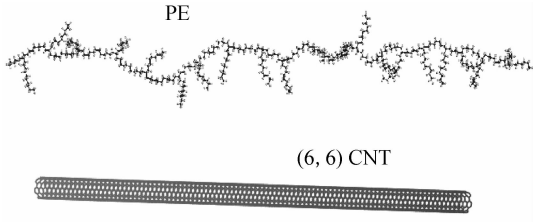

图 1　组成纳米复合物的(6,6) CNT(长度 100 周期)和多支链聚乙烯分子(主链聚合度为 100)优化结构示意图(黑色和灰白色小球分别表示 C 和 H 原子)

Fig. 1　Schematic nanocomposite constituents of (6,6) CNT (100 periods in length) and PE molecule with highly branched chains (backbone chain in 100 polymerization degree) after geometrical optimization (black and white balls represent C and H atoms respectively)

2 结果与讨论

2.1 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(a)和(b)给出了不同模拟温度下 CNT 碳原子数占体系碳原子总数 10.6%的 CNT/PE 复合物(CNT(10.6%)/PE，下同)的总能量以及瞬时温度随模拟时间的变化。除了 500 K 温度的纯 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 1 500 fs 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)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，CNT 含量较低的 CNT/PE 复合物更容易达到平衡。在 300 K 和 400 K 温度下 PE 体系达到平衡比 CNT/PE 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，将处于熔融或气化状态，同时也表明 CNT/PE 复合物比纯 PE 体系具有更高的熔点或熔化温度范围(>500 K)。以上结果说明分子动力学模拟满足预设统计系综条件(除了 500 K 的 PE 体系)，并且模拟过程中动力学起伏具有确定的统计热力学意义。

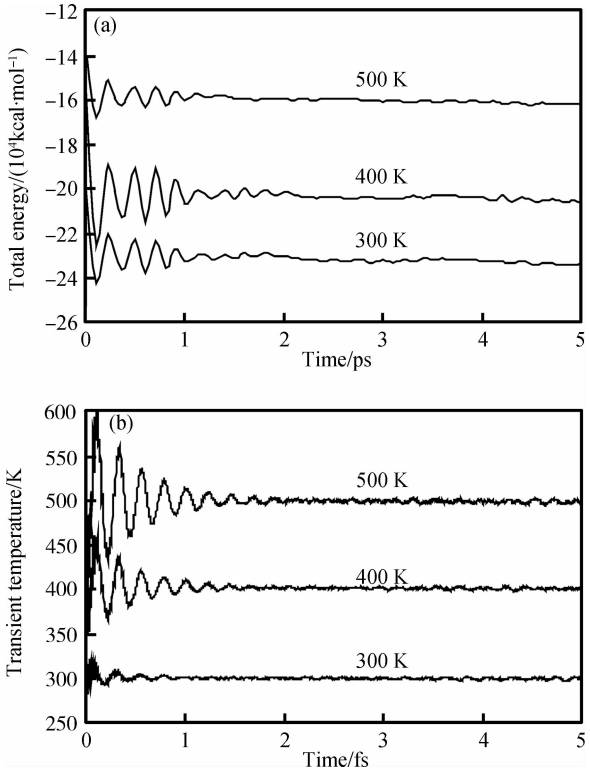

图 2 分子动力学模拟过程中 CNT(碳原子分数 10.6%)/PE 复合物的(a)总能量和(b)瞬时温度随时间的变化(NVT 系综)

Fig. 2 (a) Total energy and (b) transient temperature of CNT(10.6% carbon atom fraction)/PE composite, varying with simulating time in molecular dynamics simulation process (NVT ensemble)

2.2 结构

分子动力学模拟获得的 CNT 碳原子数占体系碳原子总数 19.1% 的 CNT/PE 复合物(CNT(19.1%)/PE)在 300 K 温度下的平衡结构(无定形元胞)如图 3 所示，表 2 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 CNT 含量不同的 2 种 CNT/PE 纳米复合物。由图 3 可以看出 CNT 比较均匀地分散于 PE 基体当中，说明在 300 K 温度和碳原子分数 10.6%填充率的条件下，CNT 与 PE 分子相容性比较好，取向和位置随机分布的 CNT 在理想情况下不会发生聚集而形成管束。由于模拟建构的 CNT 长度较短，所以复合物中的 CNT 并未发生明显弯曲，但其管壁在 PE 基体作用下出现明显的褶皱翘曲变形。用相同方法模拟的 PE 无定形体系所含不同聚合度的 PE 分子组成比例与 CNT/PE 复合体系相同，且无定形元胞中碳原子数相近，但不包含 CNT。模拟结果表明 CNT/PE 复合物和 PE 无定形体系都是各向同性结构，表 3 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)CNT/PE 复合物和 PE 体系的能量组成以及无定形元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，CNT/PE 复合物比 PE 体系的范德华能、势能和总能量低很多，且随 CNT 填充率的增加而明显降低，说明 CNT 与 PE 基体之间是靠较强的范德华(色散力)作用结合在一起，使能量急剧下降，结构更加稳定。图 4 给出了 300 K 温度下 CNT/PE 复合物和 PE 体系在各个方向上的原子面密度分布函数，在无定形元胞(100)，(110)，(111)面上的原子面密度曲线都围绕同一确定值作相同幅度的波动，说明体系是原子密度随机分布的无定形

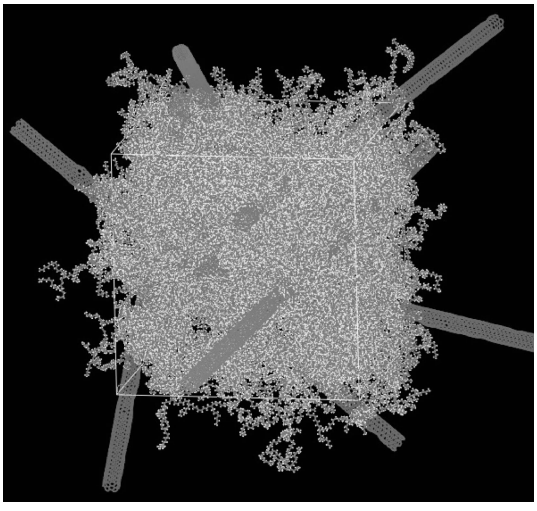

图 3　300 K 时分子动力学模拟 CNT(碳原子分数 19.1%)/PE 复合物无定形元胞的最终平衡结构(灰色原子链和一维管状结构分别为 PE 分子和有限长 CNT)

Fig. 3　Final equilibrium structure of CNT (19.1% carbon atom fraction)/PE composite from molecular dynamics simulation at 300 K (gray atomic chains and one-dimensional tube structures represent PE molecules and CNT with finite length respectively)

表 2　CNT/PE 复合体系的无定形元胞组成
(n 为 PE 分子主链聚合度)

Table 2　Molecular constituents of CNT/PE composites in amorphous cell (n denotes PE backbone polymerization degree)

Constituents		Amount	Carbon-atom number (excluding H atoms)	Carbon atom fraction/%
(6,6) CNT		3 /6	2 400×3/6=7 200/14 400	10.6, 19.1
PE	n=80	50	288×50=14 400	89.4,80.9
	n=100	50	400×50=20 000	
	n=120	50	528×50=26 400	

结构。CNT/PE 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，这是因为填充的 CNT 原子密度相对较高，当考察平面经过 CNT 时，原子面密度会出现较大的波动。管径较小的单个(6,6) CNT 的原子密度要远大于 PE 体系的平均原子密度，并且 CNT/PE 复合物中 CNT 与 PE 分子结合的比较紧密(见图 3)，因而 PE 和 CNT 形成复合体系后密度有明显增加，并随 CNT 填充量增加而增大，如表 3 所示。

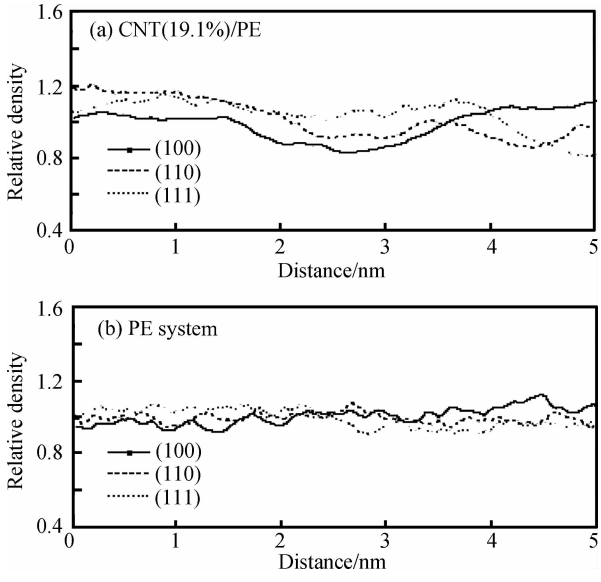

图 4　300 K 时(a) CNT(碳原子分数 19.1%)/PE 复合物和(b) PE 体系的原子面密度分布函数

Fig. 4　Concentration profiles of atom density within planes in different directions for (a) CNT(19.1% carbon atom fraction)/PE composite and (b) PE system at 300 K

表 3　300 K 时 CNT/PE 复合物和 PE 体系的能量组成、无定形元胞参数和密度

Table 3　Energy components, amorphous cell parameters and densities of CNT/PE composites and PE system at 300 K

Parameter	CNT(10.6%)/PE	CNT(19.1%)/PE	PE
van der Waals energy/(kcal · mol^{-1})	−310 743±692	−384 386±680	5 354±605
Electrostatic energy/(kcal · mol^{-1})	−36.14±4.16	−40.37±4.54	−120.47±13.01
Kinetic energy/(kcal · mol^{-1})	89 539±281	91 677±242	97 636±302
Potential energy/(kcal · mol^{-1})	−292 569±839	−365 736±796	16 044±441
Total energy/(kcal · mol^{-1})	−203 030±931	−274 058±873	113 681±465
Cell parameters/nm , (°)	a=11.523	a=11.924	a=11.279
	b=11.509	b=11.981	b=11.131
	c=11.537	c=11.992	c=11.208
	α=90.28	α=89.90	α=90.17
	β=89.91	β=90.21	β=90.82
	γ=90.19	γ=90.07	γ=89.83
Density /(g · cm^{-3})	0.783 14	0.895 27	0.592 25

图 5 给出了在 300 K 温度下 CNT(19.1%)/PE 复合物、PE 体系和组成复合物所用(6,6) CNT 分子动力学模拟最终平衡结构的 C—C 原子对关联函数(径向分布函数 $g(r)$)。

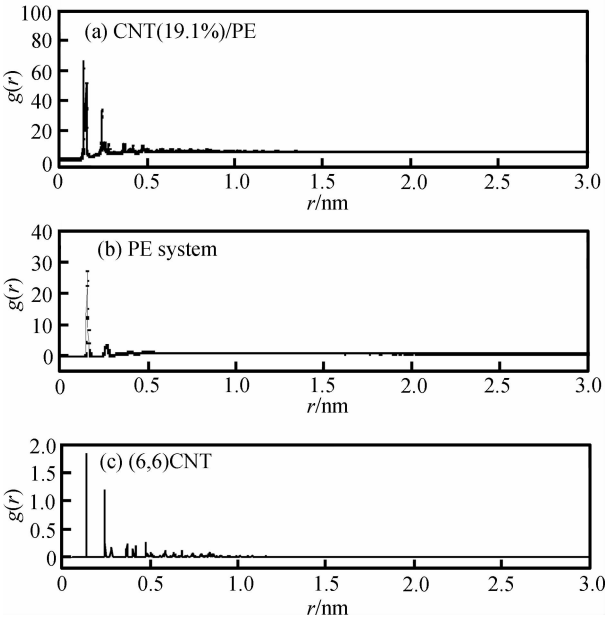

图 5 300 K 时模拟的 CNT(碳原子分数 19.1%)/PE 复合物、PE 体系和(6,6) CNT 的平衡结构中 C—C 原子对关联函数

Fig. 5 Simulated C—C atomic pair correlation functions of equilibrium structures at 300 K in CNT(19.1% carbon atom fraction)/PE composite, PE system and (6,6) CNT

可以看出，所有 C—C 关联函数在径向尺度大于 0.3 nm 区域未出现较强的关联峰，仅在小于 0.3 nm的区域出现 3 个(CNT(19.1%)/PE)、1 个(PE)和 2 个特征关联峰，表现出短程有序但长程无序的无定形结构特征。CNT/PE 复合物的 C—C 对关联函数在小于 0.3 nm 区域有 3 个强关联峰，其中有 1 个与 PE 体系的强峰位置相同，对应于 PE 分子中的 C—C 键，但强度略有增高，还有 2 个强峰则与 CNT 中的 2 个强峰位置相一致，对应于 CNT 中的 C—C 键，但峰的尖锐程度有所下降。CNT 的 C—C 关联函数在 0.25～0.80 nm 区域出现许多弱关联峰，是 CNT 中管壁碳原子沿轴线周期排列所致，相比之下，CNT/PE 复合物的 C—C 关联函数也在该区域也出现许多弱关联峰，对应于填充 CNT 上一定有序排列的 C 原子，但峰值数量明显减少且未出现新峰值。CNT 周围的 PE 分子可能在 CNT 管壁周期排列 C 原子的作用下形成一定的有序性(PE 分子的 C—C 键关联峰强度略有增高)，但这种作用并不明显，除了对应于图 5(b)和(c)中关联峰以外，图 5(a)中的 C—C 关联函数在大于 0.3 nm 区域并没有出现新的关联峰。以上结果表明，形成纳米复合体系后，在 CNT 作用下靠近 CNT 管壁的 PE 分子上的 C—C 键有序性增加，同时，CNT 的 C—C 键在 PE 基体作用下发生了变化，虽然 CNT 并未改变其管壁 C 原子沿管轴线周期型排列的总特征，但周期性有所下降，而 PE 基体则仍保持无定形结构。

2.3 热力学性质

通过分子动力学模拟的动力学起伏统计分析可以计算热力学量如热容、绝热和热压缩性等。对于 NVT 系综可以计算等容热容和等容热压力系数。等容热容 C_V 可由总能 E_T 或势能 U 计算：

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

式中：k_B 为 Boltzmann 常数；D_f 为体系自由度；T 为温度。等容热压力系数 γ_V 是等容条件下体系压强随温度变化的比值(导数)，可由动能 E_K 和位力积(Virial) W 计算：

$$\gamma_V = \left[\begin{array}{l} \left\langle \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right\rangle = \frac{\langle p^2\rangle - \langle p\rangle^2}{k_B\langle T\rangle^2} \\ p = \frac{2}{3V}(E_K + W),\ W = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} r_i f_i \end{array}\right. \quad (2)$$

式中：r_i 和 f_i 分别为第 i 个原子的矢径和合力；p 和 V 分别为压强和体积。图 6(a)给出了不同模拟温度下 CNT 含量不同的两种 CNT/PE 复合物和 PE 体系(2 ps 以后的热力学平衡结构)的等容热容计算结果。CNT/PE 复合物表现出比 PE 体系更高的热容，除了 CNT(10.6%)/PE 复合物的热容在 500 K 温度下反而略有增大以外，各体系的热容随温度的增加而明显减小，在所考察的范围内随 CNT 含量的变化较小。虽然不同体系的 C 原子数比例相近，但 CNT 管壁上 C 原子排列的周期性在 PE 分子和热振动的作用下随 CNT 含量的减小和温度增加而降低，因此在承载热振动的能力上失去了 CNT 管壁 C 原子原有的特征，使得热容随温度的变化比 PE 体系更加明显。图 6(b)给出了不同模拟温度下不同 CNT 含量的 CNT/PE 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。CNT/PE 复合物的热压力系数(负值)比 PE 体系的热压力系数(正值)的绝对值明显要小，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。另外，热压力系数随 CNT 含量的增加而降低(绝对值增加)。

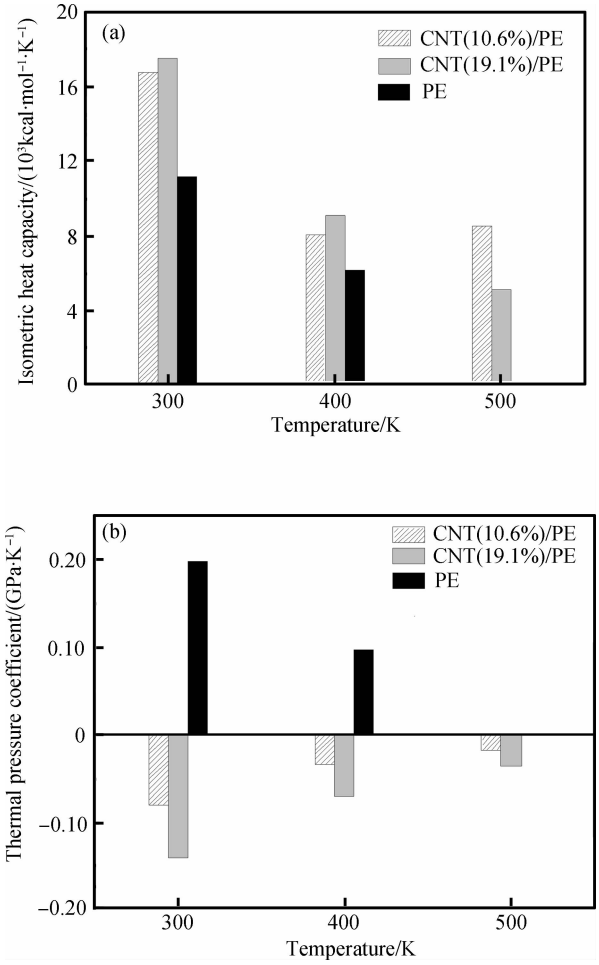

图 6　CNT/PE 复合物和 PE 体系的(a)等容热容和(b)等容热压力系数随温度的变化

Fig. 6　(a) Isometric heat capacities and (b) thermal pressure coefficients of CNT/PE composites and PE system varying with temperature

2.4　力学特性

各向同性材料可看做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 2 个，即弹性模量和泊松比[21]。本文中用 Discover 程序的 Analysis 工具对分子动力学模拟平衡结构(2 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为零)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弹性模量和泊松比与这两个基本相等，进一步说明 CNT/PE 复合物和 PE 体系的各向同性。图 7 给出了不同模拟温度下按各向同性计算的

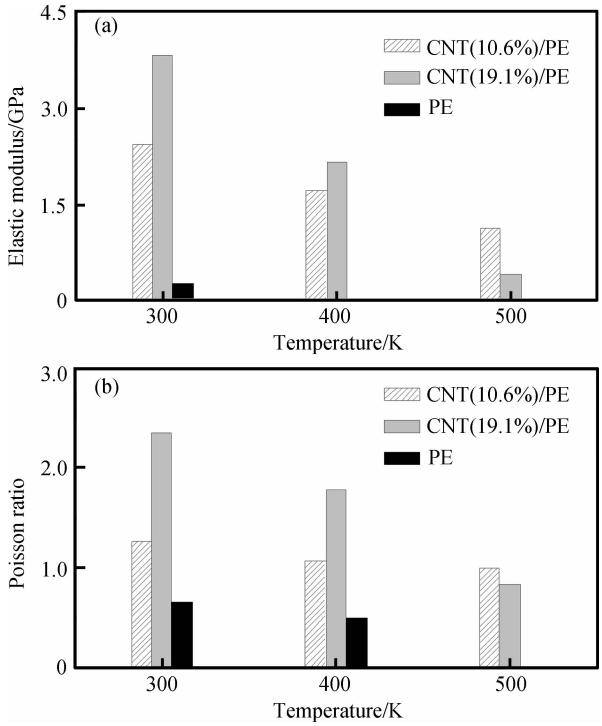

图 7　CNT/PE 复合物和 PE 体系的弹性模量和泊松比与温度的关系

Fig. 7　Elastic modulus and Poisson ratio of CNT/PE composites and PE system, varying with temperature

两种不同 CNT 含量的 CNT/PE 复合物以及 PE 体系的弹性模量和泊松比(2 ps 以后的平均值)。CNT/PE 复合物的弹性模量和泊松比明显高于 PE 体系(高出约一个数量级)，且都随温度的升高和 CNT 含量的减少而减小，当 CNT 含量较小时，随温度的变化更加显著。一般无定形态的纯聚合物的弹性模量和泊松比分别在<5 GPa 和−1.0～0.5 范围[21-22]，本文中 PE 的弹性模量计算值为 0.29 GPa (300 K)与文献报道的实验值 0.211 GPa 非常接近[23]，PE 的泊松比计算值为 0.65(300 K)和 0.49 (400 K)，与其他文献报道的分子动力学模拟值 0.44很接近[24]，CNT/PE 复合物弹性模量的计算结果与文献报道的实验值变化趋势相一致[23, 25]，这些都说明本文模拟具有一定的可信度，但因实验中复合物的碳纳米管填充量比本文中模拟的复合体系明显要小，并且碳纳米管参数和长度也不同，所以计算与实验结果的具体数值也存在明显差异。聚合物在填充 CNT 形成复合物后，弹性模量显著提高，根据基体、填充量和结构形态的不同可以达到 2～30 GPa 范围甚至更高，如质量分数 5%CNT/环氧树脂复合物的弹性模量由 4 GPa 增加到 7 GPa[26]，

体积分数0.6%CNT/聚乙烯醇复合物由1.92 GPa增高到7.04 GPa[27]，质量分数20%CNT/聚甲基丙烯酸甲酯复合物的弹性模量由2.9 GPa提高到了29 GPa[28]，本文中弹性模量的计算值由PE的0.29 GPa提高到了CNT(19.1%)/PE复合物的3.82 GPa(300 K)，这些都说明在聚合物中适当填充CNT对聚合物的力学性质有显著的强化作用。CNT/聚合物复合物的泊松比一般在填充率较低时略有下降[29]，但根据本文中对CNT/PE复合物的模拟结果，在填充率较高时泊松比(计算值0.84～2.36)明显增大，这是因为碳纳米管与基体界面区域占据复合体系的主要部分，作为新的界面相主导整个体系的宏观特性，形成了一种完全不同于基体和填充材料的新材料。总之，掺入CNT形成复合物可以大幅度提高PE体系的力学特性，同时，弹性模量亦随CNT含量变化，可通过改变CNT含量进一步改善力学特性。综上，加入碳纳米管到聚乙烯基体形成一种新的纳米复合物，热力学和力学特性将会得到明显改善。

3 结 论

通过分子动力学模拟方法计算了碳纳米管/聚乙烯(CNT/PE)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、C－C原子对关联函数、等容热容和热压力系数、弹性模量和泊松比，分析了复合物随模拟温度和CNT填充量的变化关系，模拟结果表明：

(1) 在NVT系综下进行时，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。

(2) 碳纳米管/聚乙烯复合物为各向同性的无定形结构，在较强的范德华作用下形成复合物以后，CNT附近的PE分子上的C－C键出现一定的有序性，而CNT管壁C原子排列周期性有所下降。

(3) 碳纳米管/聚乙烯复合物的等容热容比纯聚乙烯高很多，随温度增加而迅速减小，受CNT填充量的影响较小，但热压力系数符号相反(负值)且绝对值更小，随CNT含量的减少而明显降低，温度稳定性比聚乙烯更好。

(4) 碳纳米管/聚乙烯复合物的弹性模量和泊松比明显高于纯聚乙烯，并且均随温度的升高和碳纳米管含量的减少而减小。

参考文献：

[1] Lee K Y, Kim K Y, Han W Y, et al. Thermal, electrical characteristics and morphology of poly(ethylene-co-ethylacrylate)/CNT nanocomposites [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2008, 15(1): 205-213.

[2] 王建立，熊国平，顾 明，等. 多壁碳纳米管/聚丙烯复合材料热导率研究 [J]. 物理学报，2009，58(7)：4536-4541.
Wang Jianli, Xiong Guoping, Gu Ming, et al. A study on the thermal conductivity of multiwalled carbon nanotube/polypropylene composite [J]. Acta Physica Sinica, 2009, 58(7): 4536-4541.

[3] Haggenmueller R, Gommans H H, Rinzler A G, et al. Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods [J]. Chemical Physics Letters, 2000, 330(3): 219-225.

[4] Thostenson E T, Ren Z, Chou T W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review [J]. Composites Science and Technology, 2001, 61(13): 1899-1912.

[5] Nakashima N, Tomonari Y, Murakami H. Water-soluble single-walled carbon nanotubes via noncovalent sidewall-functionalization with a pyrene-carrying ammonium ion [J]. Chemical Physics Letters, 2002, 31(6): 638-639.

[6] Islam M F, Rojas E, Bergey D M, et al. High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water [J]. Nano Letters, 2003, 3(2): 269-273.

[7] Lordi V, Yao N. Molecular mechanics of binding in carbon nanotube-polymer composites [J]. Journal of Materials Research, 2000, 15(12): 2770-2779.

[8] Liao K, Li S. Interfacial characteristics of a carbon nanotube-polystyrene composite system [J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(25): 4225-4227.

[9] Starr F W, Schroder T B, Glotzer S C. Effects of a nanoscopic filler on the structure and dynamics of a simulated polymer melt and the relationship to ultrathin films [J]. Physical Reviews E, 2001, 64(2): 021802-1-021802-5.

[10] Smith G, Bedrov D, Li L, et al. A molecular dynamics simulation study of the viscoelastic properties of polymer nanocomposites [J]. Journal of Chemical Physics, 2002, 117(20): 9478-9489.

[11] Adnan A, Sun C T, Mahfuz H. A molecular dynamics simulation study to investigate the effect of filler size on elastic properties of polymer nanocomposites [J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(3-4): 348-356.

[12] Zeng Q H, Yu A B, Lu G Q. Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites [J]. Progress in Polymer Science, 2008, 33(2): 191-269.

[13] 张忠强，程广贵，刘 珍，等. 碳纳米管－聚乙烯复合材料

界面力学特性分析 [J]. 物理学报，2012，61(12)：126202.
Zhang Zhongqiang，Cheng Guanggui，Liu Zhen，et al. Analysis of interfacial mechanical properties of carbon nanotube-polymer composite [J]. Acta Physica Sinica，2012，61(12)：126202.

[14] http://accelrys. com/products/materials-studio/polymers-and-classical-simulation-software. html.

[15] Rigby D，Roe R J. Molecular dynamics simulation of polymer liquid and glass. I. Glass transition [J]. Journal of Chemical Physics，1987，87：7285-7292.

[16] Rigby D，Roe R J. Molecular dynamics simulation of polymer liquid and Glass. II. short range order and orientation correlation [J]. Journal of Chemical Physics，1988，89：5280-5290.

[17] Wilson E B，Decius J C，Cross P C. Molecular vibrations [M]. New York：Dover，1980：256-258.

[18] Nosé S. Constant temperature molecular dynamics methods [J]. Progress of Theoretical Physics Supplement，1991，103：1-46.

[19] Ma P C，Siddiqui N A，Marom G，et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites：A review [J]. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，2010，41(10)：1345-1367.

[20] Morishita T，Matsushita M，Katagiri Y，et al. A novel morphological model for carbon nanotube/polymer composites having high thermal conductivity and electrical insulation [J]. Journal of Materials Chemistry，2011，21：5610-5614.

[21] 陆明万. 工程弹性力学与有限元法 [M]. 北京：清华大学出版社，2005：146-173.
Lu Mingwan. Engineering elasticity and finite element method [M]. Beijing：Tsinghua University Press，2005：146-173.

[22] Coleman J N，Khan U，Gun'ko Y K. Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes [J]. Advanced Materials，2006，18(6)：689-706.

[23] Yang B X，Pramoda K P，Xu G Q，et al. Mechanical reinforcement of polyethylene using polyethylene-grafted multiwalled carbon nanotubes [J]. Advanced Functional Materials，2007，17(13)：2062-2069.

[24] Stowe J Q，Predecki P K，Laz P J，et al. Probabilistic molecular dynamics evaluation of the stress-strain behavior of polyethylene [J]. Acta Materialia，2009，57(12)：3615-3622.

[25] McNally T，Pötschke P，Halley P，et al. Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites [J]. Polymer，2005，46(19)：8222-8232.

[26] Li X D，Gao H S，Scrivens W A，et al. Nanomechanical characterization of single-walled carbon nanotube reinforced epoxy composites [J]. Nanotechnology，2004，15(11)：1416-1423.

[27] Coleman J N，Cadek M，Blake R，et al. High performance nanotube-reinforced plastics：understanding the mechanism of strength increase [J]. Advanced Functional Materials，2004，14(8)：791-798.

[28] Hwang G L，Shieh Y T，Hwang K C. Efficient load transfer to polymer-grafted multiwalled carbon nanotubes in polymer composites [J]. Advanced Functional Materials，2004，14(5)：487-491.

[29] Gómez-del Río T，Poza P，Rodríguez J，et al. Influence of single-walled carbon nanotubes on the effective elastic constants of poly (ethylene terephthalate) [J]. Composites Science and Technology，2010，70(2)：284-290.