

拉伸对聚乙烯分子链导热性能影响的分子动力学模拟^{*}

林也平^{1,2} 张梦赞^{1,2} 高艳芳^{1,2} 梅林玉^{1,2} 付一政^{1,2**} 刘亚青^{1,2**}

(¹ 中北大学山西省高分子复合材料工程技术研究中心 太原 030051)

(² 中北大学材料科学与工程学院 太原 030051)

摘 要 采用非平衡分子动力学(NEMD)方法模拟了沿主链方向被拉伸的 PE 分子链的热输运过程,研究了链长(L)和拉伸应变(ε)对其导热性能的影响,通过分析振动态密度(VDOS)与导热率的关系,进一步探讨了高分子链中热输运过程的微观机理.结果表明,随着 L 和 ε 的增大,PE 分子链的导热率逐渐增大,且增加趋势逐渐变缓;VDOS 图谱的高频峰反映原子的拉伸、弯曲振动等,其随 ε 的增大而减弱;低频峰与体系的热扩散有关,其随 ε 的增大先增强后减弱.

关键词 聚乙烯,链长,拉伸应变,非平衡分子动力学,导热率,振动态密度

聚乙烯(PE)材料的导热率极低(仅为 $0.1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),但单根 PE 分子链的导热率可高达数百 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[1,2],如何利用 PE 分子链的这种低维特性改善 PE 材料的导热性能已成为导热领域研究的难点和热点.近年来超拉伸 PE 材料的制备与表征揭示了聚合物分子链伸展、取向与热量传递之间的内在关联,表明具有特种结晶结构的聚合物也可以是热的良导体^[3,4].但在目前的科研条件下,通过实验方法仍不能够充分了解 PE 材料的微观结构、热力学性能及其内在机理,而分子动力学(molecular dynamic, MD)方法实施简单,成本低廉,且无须事先了解声子散射机理,是目前研究导热机理的理想方法之一,已被广泛采用^[5-9].在 高分子材料方面,目前的研究内容多集中于聚集态结构^[2,10-15]、填料结构^[16,17]和界面形态^[18-23]等对导热率的影响,而关于拉伸对高分子材料导热性能影响的研究则比较少,因此本文采用非平衡分子动力学(NEMD)

模拟方法研究了沿主链方向被拉伸的 PE 分子链的导热性能,分析了链长(L)和拉伸应变(ε)对 PE 分子链导热率的影响,探讨了高分子链中热输运过程的微观机理,以期改善高分子材料的导热性能提供理论指导.

1 模型构建与模拟方法

本文选取沿分子主链方向充分伸直的 PE 分子链作为研究对象,分别创建了不同链长($L \approx 5, 15, 30, 60, 120, 240 \text{ nm}$)的分子模型,然后对其进行不同程度的拉伸,拉伸应变(ε)分别为 0、0.01、0.05 和 0.1,研究了 L 和 ε 对 PE 分子链导热性能的影响.其中 ε 的定义如下:

$$\varepsilon = (L - L_0) / L_0 \quad (1)$$

式中 L_0 为伸直分子链的原始长度, L 为分子链被拉伸后的长度. ε 可用于表征各模型沿分子主链方向的拉伸变形程度, $L_0 \approx 5 \text{ nm}$ 的伸直 PE 分子链模型如图 1 所示.

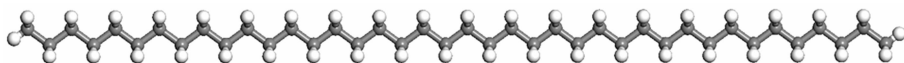


Fig. 1 Schematic drawing of a single extended polyethylene chain with chain length of about 5 nm

本文通过 Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) 软件进行

NEMD 模拟,模拟步骤如下.

首先将 PE 分子链沿主链方向等分为 N 个区

* 2013-10-23 收稿, 2013-12-01 修稿.

** 通讯联系人, E-mail: fuyizheng@nuc.edu.cn; zfflyq98@163.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13365

域 ($N = 20 \sim 70$, L 越大, N 越大), 将链两端的区域设置为绝热壁 (如图 2(a) 所示), 设定该区域粒子的速率为 0, 它的作用是减少导热层的粒子蒸发, 防止与外界产生热量交换^[24], 将与绝热壁紧邻的区域分别设置为热域 (左) 和冷域 (右). 接着对模型进行弛豫以获得稳定的构象, 弛豫过程为: 首先对模型进行 20000 步的能量最小化, 其次在 300 K 下进行 1 ns 的 NVT MD 和 1.5 ns 的 NVE MD 计算, 以消除模型的内应力.

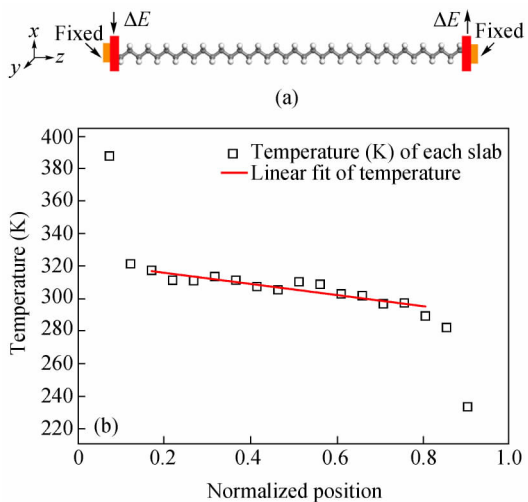


Fig. 2 (a) The NEMD simulation system for the thermal conductivity of a single polyethylene chain and (b) the corresponding temperature profile in the simulation domain and linear fitting

当体系达到平衡后, 每隔一定的时间 (Δt), 沿分子主链方向往热域中注入预定的能量 (ΔE), 并从冷域中抽取相同的能量, 使体系中形成热流 (J), 经过 2.5 ns 的 NVE MD 计算使体系热流稳定. 当热流稳定后, 再进行 2 ns 的 NVE MD 计算, 统计各区域温度以得到温度梯度 ($dT(z)/dz$), 为了收集稳定的温度梯度, 将这 2 ns 范围内的温度响应分 4 次统计 (500 ps/次), 每个区域中心位置 z 的温度设定为该区域的温度 $T(z)$, 通过计算其数学平均值得到温度响应曲线 (如图 2b 所示), 对该曲线的线性部分进行最小二乘法拟合得到温度梯度^[14, 25, 26].

最后通过 Fourier 定律计算导热率^[14, 27]:

$$\kappa = J / (dT(z) / dz) \tag{2}$$

其中

$$J = \Delta E / A \Delta t \tag{3}$$

式中, A 为伸直高分子链的有效截面积, 等于高分子链有效体积 V_s 除以链长 L , 这里假设伸直高

分子链体积 V_s 等于无定形状态下分子链的体积^[14].

模拟过程中, C 原子质量取 $12.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, H 原子质量取 $1.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 能量优化方法采用共轭梯度 (conjugate gradient) 法, 动力学过程均采用 Nosé-Hoover 方法控温, 力场选择 PCFF 力场^[14, 28], 非键截断半径 (cutoff distance) 为 1 nm, 库仑力 (Coulomb) 截断半径为 0.95 nm, 时间步长为 1 fs^[14].

2 结果与讨论

2.1 链长对 PE 分子链导热率的影响

分子链的长度 L 与其导热率有显著关系^[1, 14, 26, 29], 为此本文分析了 300 K 下不同应变条件下 PE 分子链的链长 L ($L \approx 5, 15, 30, 60, 120, 240 \text{ nm}$) 与导热率的关系, 其结果如图 3 所示, 从图可见, PE 分子链的导热率均随 L 的增加而增加, 且增加的趋势逐渐减缓.

对于沿主链方向充分伸直的高分子链, 存在两种声子传热机理^[14], 当声子波本征弛豫时间远大于声子-边界散射的弛豫时间时, 热传导以声子-边界散射为主, 称之为弹道声子传热; 当声子本征弛豫时间较短时, 热传导以声子本征散射为主, 称之为扩散声子传热. Liu 等研究^[14]表明, 当 L 较短时, 传热方式为弹道声子传热; 随着 L 的增加, 高分子链中声子-边界散射弛豫时间渐渐大于其本征弛豫时间, 传热方式由弹道声子传热向扩散声子传热转变. 如图 3 所示, 本文所研究的 PE 分子链在 L 较短时, 主要以弹道声子传热为主, 此时分子链中声子传热受到边界处冷、热区域散射的干扰, 传递热量较少, 导热率较低; 当 L 逐渐增大时, 弹道声子传热逐渐被扩散

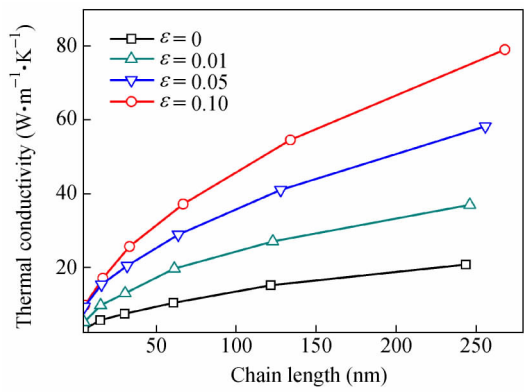


Fig. 3 Length-dependent thermal conductivity (κ) of single polyethylene chains under different tensile strains

声子传热取代,此时热量传递途径增多,导热率增大。

但由于受有限尺寸效应^[30]影响,链长 L 与导热率存在如下关系:

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{2}{k_B n v} \left(\frac{1}{l_\infty} + \frac{4}{L} \right) \quad (4)$$

式中 κ 为导热率, k_B 为玻尔兹曼常数; n 为体系原子的数密度,只与材料的晶格常数有关; v 为声子的群速,通常简化为材料中的声速; l_∞ 为无限体系的声子平均自由程,仅与材料自身的非简谐特性有关。由上式可知,导热率随着 L 的增大逐渐增加,且增加的趋势逐渐变缓,这与文献^[26, 29]所述结论一致。

2.2 拉伸对 PE 分子链导热率的影响

虽然充分伸直的 PE 分子链已经高度取向,但沿分子主链方向对其拉伸仍会改变该方向上的原子排布,影响原子的运动,从而改变 PE 分子链的导热性能^[29, 31]。为此本文分析了 300 K 下 PE 分子链的导热率与其拉伸应变 ($\varepsilon = 0, 0.01, 0.05$ 和 0.1) 的关系,如图 4 所示。从图 4 可见,当链长 L 一定时 PE 分子链的导热率随拉伸应变 ε 的增大而增大,且增大的趋势逐渐减缓。

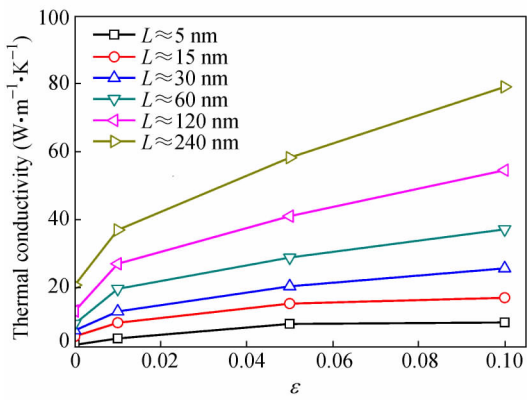


Fig. 4 The change in thermal conductivity (κ) of single polyethylene chains of different chain lengths as a function of tensile strain

在量子力学中材料的导热率可通过下式计算^[24, 29, 30, 32, 33]:

$$\kappa = \frac{1}{3} c v l \quad (5)$$

式中 l 为声子平均自由程, v 为声子的群速; c 为声子的热容,可表示为 $3/2 k_B n$ ^[29, 34],其中 k_B 为玻尔兹曼常数, n 为体系原子的数密度。

随着 ε 的增大,高分子链沿分子主链方向逐渐被拉伸,导致各原子间距增大,成键相互作用

力增加,则各原子受到分子主链方向的束缚随之增大,从而使原子振动减弱,激发的声子数减少,减小了声子与声子间碰撞的几率,导致声子平均自由程 l 增加^[29, 33],导热率增大;但随着 ε 的增大,单位体积内原子的数量逐渐减少,原子数密度 n 减小,声子热容 c 随之降低^[29, 34],因此导热率增加的趋势逐渐减缓,这与文献^[25, 28, 29]所述结论一致。

2.3 振动态密度图谱分析

振动态密度(VDOS)图谱可提供高分子不同区域的原子运动信息^[26],其中高频区域反映原子间的拉伸、弯曲振动等情况,对高分子链进行拉伸会影响该区域内的原子运动,但高频区域的原子运动热扩散较小,对热运输的影响较小;而低频区域一般低于红外光谱的最低检测范围(约 14 THz),反映原子的一些低频振动,该区域的原子振动频率与声子振动频率相近,故热扩散较大,对热运输影响也较大^[10]。以上与原子运动有关的频率可经由速度自相关函数(VACF)的 Fourier 转换计算得到,其定义如下^[35]:

$$I(\omega) = Re \left[\frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(0) \rangle e^{i\omega t} dt \right] \quad (6)$$

式中, ω 为频率, Re 表示取括号中的实数部分, $I(\omega)$ 为该频率的图谱密度(spectra density),根据计算的轨迹将式(6)转成:

$$I(\omega) \propto \lim_{N_\tau \rightarrow \infty} \sum_{n=0}^{N_\tau} C_v(n\Delta t) \cos(\omega \cdot n\Delta t) \Delta t \quad (7)$$

式中, N_τ 为计算的总步数,将各频率的图谱密度绘出所得的图谱称为 VDOS 图谱,又称之为功率谱(power spectrum)^[35]。

图 5 给出了 300 K 下 $L \approx 5$ nm 的 PE 分子链受不同程度应变 ε 时的 VDOS 图谱(其它链长的结论与 $L \approx 5$ nm 基本一致,但由于篇幅有限未列出),其分别显示了不同频率范围的原子运动与导热率的关系。从图 5 可见,高频振动区域内,VDOS 图谱峰值随着 ε 的增大而减弱,说明该区域的原子振动随 ε 的增大而减弱;低频振动区域内,随 ε 的增大,VDOS 图谱峰值先增大后减小,可见当 ε 较小时,随着 ε 的增大,低频原子振动增强,高分子链中的热扩散增加,促进了热运输,导热率增大;但随着 ε 的继续增大,VDOS 峰值减小,低频原子振动逐渐减弱,高分子链中的热扩散减少,热运输受到抑制,但由于声子平均自由程 l 随 ε 的增大而增大,最终导致导热率

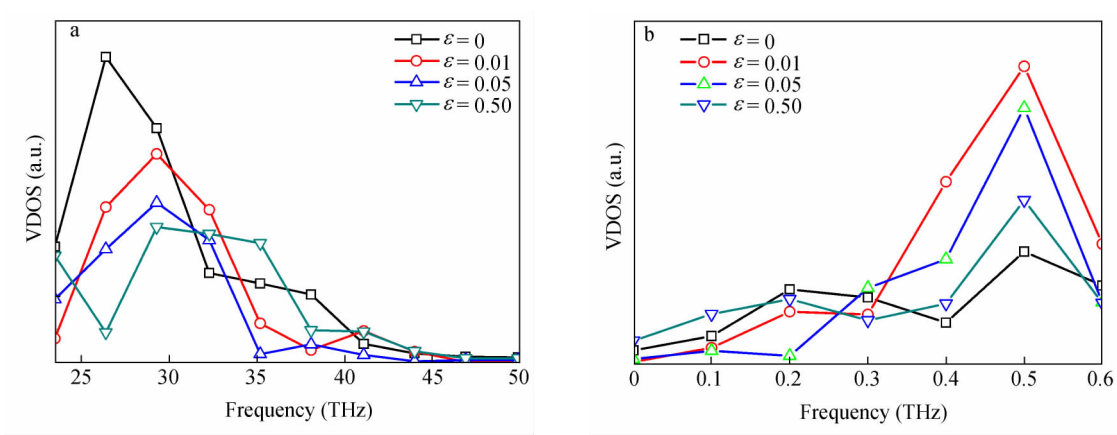


Fig. 5 Comparison of spectrum of vibrational density of states (VDOS) of single polyethylene chains under different tensile strains: (a) high-frequency part and (b) low-frequency part

随 ϵ 的增加而增加,但增长趋势逐渐减缓,这与文献^[29]所述结论一致.

3 总结

采用 NEMD 方法研究了链长 L 和拉伸应变 ϵ 对伸直 PE 分子链导热性能的影响,探讨了其热输运过程的微观机理,结果表明:(1) PE 分子链的导热率随着链长 L 的增加而增加,但由于受有

限尺寸效应的限制,导热率的增长趋势逐渐变缓,随着链长 L 的增加体系传热方式由弹道声子传热向扩散声子传热转变. (2) PE 分子链的导热率随拉伸应变 ϵ 的增加而增加,但增长趋势逐渐变缓. (3) VDOS 图谱显示在拉伸过程中,原子的高频振动随着 ϵ 的增大而减弱,低频振动随着 ϵ 的增大先增强后减弱,其中低频振动对材料的热输运影响较大.

REFERENCES

1 Asegun H,Chen G. Phys Rev Lett,2008,101(23):235502
2 Asegun H,Chen G,Plimpton S J,Thompson I. Phys Rev B,2010,82(14):144308
3 Cai Zhonglong(蔡忠龙),Huang Yuanhua(黄元华),Yang Guangwu(杨光武). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1997,(3):76~87
4 Shen S,Asegun H,Tong J,Zheng R T,Chen G. Nat nano,2010,5(4):251~255
5 Chou F,Lukes J R,Liang X G,Takahashi K,Tien C. Ann Rev Heat Transfer,1999,10(10):141~176
6 Evans D J,Hoover W G,Failor B H,Moran B,Ladd A J. Phys Rev A,1983,28(2):1016~1021
7 Hansen J P,Klein M L. Phys Rev B,1976,13(2):878~887
8 Ladd A J,Moran B,Hoover W G. Phys Rev B,1986,34(8):5058~5064
9 Tsai D H,MacDonald R A. Phys Rev B,1976,14(10):4714~4723
10 Varshney V,Patnaik S S,Roy A K,Farmer B L. Polymer,2009,50(14):3378~3385
11 Eslami H,Mohammadzadeh L,Mehdipour N. J Chem Phys,2012,136(10):104901
12 Rossinsky E,Müller-Plathe F. J Chem Phys,2009,130(13):134905
13 Alaghemandi M,Gharib-Zahedi M R,Spoehr E,Böhm M C. J Phys Chem C,2012,116(26):14115~14122
14 Liu J,Yang R G. Phys Rev B,2012,86(10):104307
15 Wu R L,Li T,Nies E. Chinese J Polym Sci,2013,31(1):21~38
16 Hu L,Desai T,Kebllinski P. J Appl Phys,2011,110(3):033517
17 Clancy T C,Gates T S. Polymer,2006,47(16):5990~5996
18 Luo T F,Lloyd J R. Adv Funct Mater,2012,22(12):2495~2502
19 Liu J,Alhashme M,Yang R G. Carbon,2012,50(3):1063~1070
20 Hu M,Shenogin S,Kebllinski P. Appl Phys Lett,2007,91(24):241910
21 Shin H,Yang S,Chang S,Yu S,Cho M. Polymer,2013,54(5):1543~1554
22 Clancy T C,Frankland S J V,Hinkley J A,Gates T S. Int J Thermal Sci,2010,49(9):1555~1560
23 Yu S,Yang S,Cho M. J Appl Phys,2011,110(12):124302

24 Huang Zhengxin(黄正兴). Study of Thermal Conductivity of Thin Films by Experimental Measurement and Molecular Dynamics Simulation (薄膜热导率的测试与分子动力学模拟研究). Doctoral Dissertation of Dalian University of Technology (大连理工大学博士学位论文),2007

25 Liu J, Yang R G. Phys Rev B,2010,81(17):174122

26 Luo T F, Esfarjani K, Shiomi J, Henry A, Chen G. J Appl Phys,2011,109(7):074321

27 Zhao Dongmei(赵冬梅), Li Lixia(李丽霞), Zheng Yang(郑扬), Zuo Yang(左阳), Liu Guodong(刘国栋). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2012,(7):754~758

28 Pal S, Balasubramanian G, Puri I K. J Chem Phys,2012,136(4):044901

29 Gao Yufei(高宇飞), Meng Qinyuan(孟庆元). Acta Metallurgica Sinica(金属学报),2010,46(10):1244~1249

30 Schelling P K, Phillpot S R, Keblinski P. Phys Rev B,2002,65(14):144306

31 Zhang Liucheng(张留成), Qu Xiongwei(瞿雄伟), Ding Huili(丁会利). Fundamental of Polymer Material Science(高分子材料基础). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社),2002. 133~134

32 Choi S, Maruyama S, Kim K K, Lee J H. Journal-Korean Physical Society,2003,43(1):747~753

33 Huang Kun(黄昆), Han Ruqi(韩汝琦). Solid State Physics(固体物理学). Beijing(北京): Peking University Press(北京大学出版社), 2009. 91~92

34 Dickey J M, Paskin A. Phys Rev,1969,188(3):1407~1418

35 Chen Zhenglong(陈正隆), Xu Weiren(徐为人), Tang Lida(汤立达). Molecular Simulation Theory and Practice(分子模拟的理论与实践). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社),2007. 117~119

Effect of Stretching on the Thermal Conductivity of Single Polyethylene Chains by Molecular Dynamics Simulations

Ye-ping Lin^{1, 2}, Meng-yun Zhang^{1, 2}, Yan-fang Gao^{1, 2}, Lin-yu Mei^{1, 2},
Yi-zheng Fu^{1, 2*}, Ya-qing Liu^{1, 2*}

(¹ Research Center for Engineering Technology of Polymeric Composites of Shanxi Province,
North University of China, Taiyuan 030051)
(² College of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract Nonequilibrium molecular dynamics (NEMD) has been used to simulate the heat transport in single PE chains stretched along the main chain direction. The effects of chain length (L) and tensile strain (ε) on thermal conductivity of single PE chains are investigated. Furthermore, the microscopic mechanism of heat transport in polymer chains is studied. The simulation results show that the thermal conductivity of PE increases with increasing L and ε , and the trend gets gently. This trend about L is understood to be a result of competition between ballistic phonon transport and diffusive phonon transport in a single polymer chain and limitation from the finite-size effects. The trend about ε is determined by the growing phonon mean free path and decreasing number density of atoms during drawing. The spectrum of vibrational density of states (VDOS) presents some high frequency peaks which represent different vibrations (stretching, bending, etc.) in PE chains, and these high vibrations decrease with increasing ε . The low frequency peaks of spectrum of VDOS associated with low frequency modes of vibrations are strengthened at first and then weakened with increasing ε , known to be significant for thermal conduction due to their thermal diffusivity.

Keywords Polyethylene, Chain length, Tensile strain, Nonequilibrium molecular dynamics, Thermal conductivity, Vibrational density of states

* Corresponding authors: Yi-zheng Fu, E-mail: fuyizheng@nuc.edu.cn
Ya-qing Liu, E-mail: zfflyq98@163.com