

聚乙烯链在碳纳米管侧壁吸附的 动力学模拟研究

刘 佳, 赵 莉, 吕中元, 李泽生

(吉林大学理论化学研究所, 理论计算国家化学重点实验室, 长春 130023)

摘要 利用经典的分子动力学模拟方法对聚乙烯(PE)分子在两种不同类型的碳纳米管(CNT)中的吸附进行了研究. 计算了两者之间的扩散系数和相互作用能; 利用 PE 链自身的扭转角分布和取向参数对 PE 链构象进行了分析. 结果表明, PE 链可以在 CNT 上很好的吸附, 且 PE 的构象和吸附位置主要与温度和 CNT 的半径有关, 与管的类型关系不大.

关键词 碳纳米管; 聚乙烯; 吸附; 动力学模拟

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)12-2389-04

自 1991 年碳纳米管(CNT)被发现以来^[1], 其独特的结构引起了科学界的广泛关注. 将片层结构的石墨卷曲起来, 两边相接形成纳米级管状结构的 CNT. 由于这种曲面内的共轭结构, 使 CNT 拥有良好的机械性能和电学性能, 因此广泛应用于材料^[2~4]、光电器件^[5,6]及气体存储^[7]等领域. 至今, CNT 最主要的应用是被作为添加剂与高分子形成复合材料, 近年来对这类材料已有大量的研究报告^[2~6], 由于 CNT 的加入, 增强了高分子的机械性能, 并且改善了材料已有电学性能; 同时, 也使得 CNT 的溶解度相对增加, 减少了其聚集成束的现象; 另外, 得到的复合材料具有不同于纯高分子材料的性质. 然而在制备这类 CNT/高分子复合材料的实验过程中, 人们往往凭借经验制备出材料后再通过各种仪器检验其性质是否达到要求. 这使得制备出的材料大部分在性能上虽然有所改进, 却并不突出. 这主要是由于 CNT/高分子复合材料的微观形态和形成过程很难用实验手段进行描述造成的. 因此用理论模拟的方法在原子的层面上对这类复合材料进行研究就显得尤为重要^[8].

研究表明, CNT 分为金属管、半金属管和半导体管, 其电学性质有很大差别^[9]. 我们曾对金属管 CNT(5, 5)和聚乙烯(PE)链的体系进行了研究^[10]. 本文采用经典动力学模拟的方法分别对半金属管 CNT(9, 0)和半导体管 CNT(10, 0)与 PE 链的两类体系进行考察.

1 理论方法

为了单纯地考察 CNT 与 PE 链的相互作用, 避免其它因素的干扰, 本文采用了单壁碳纳米管 CNT(9, 0)和 CNT(10, 0)分别与不同链长的单 PE 链(PE_n, n = 50, 60, 70, 80, n 为聚乙烯链的聚合度)组成了 8 个不同的体系, 分别记为 90_50, 90_60, 90_70, 90_80, 100_50, 100_60, 100_70 和 100_80. CNT(9, 0)与 CNT(10, 0)的直径分别为 0.705 和 0.785 nm. PE_{50~80}的链长分别为 12.600, 15.074, 17.588, 20.089 nm. 在 300 和 600 K 的温度下利用 Materials Studios 3.1 软件进行了动力学模拟. 体系引用了周期性边界条件, 格子参数为 $a = b = 4.0$ nm, $c = 26.0$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. 初始构象[图 1(A)]为封口的 CNT 在格子的中间, 直线型的 PE 链以任意角度被放置在 CNT 的外侧壁不远处. 采用 COMPASS 力场^[11,12]模拟, PE 与 CNT 之间的相互作用采用 6~12 型 Lennard-Jones 势. 在进行动力学模拟前, 首先由 50000 步的分子力学能量优化松弛体系的构象, 然后进行了 500 ps 的宏观正则系综(NVT)的动力学模拟. 模拟的时间步长为 1 ps/step, 热浴采用 Andersen 方法^[13], 热浴的松弛时间为 0.1 ps.

收稿日期: 2008-09-10.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20333050, 20303007)资助.

联系人简介: 李泽生, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事理论化学基础理论及应用研究. E-mail: zeshengli@mail.jlu.edu.cn



Fig. 1 Configuration of the system 90_50

(A) Initial configuration; (B), (C) configurations after 500 ps of 300 and 600 K, respectively; (D), (E) configurations of individual PE chain of (B), (C), respectively. The grays are C atoms and the blacks are H atoms.

2 结果与讨论

2.1 PE 链在 CNT 上的扩散系数

在模拟的过程中, CNT 在初始位置附近扭动, PE 链很快靠近 CNT, 然后在一个平衡位置上绕 CNT 蠕动(图 1). 计算 PE 链对 CNT 的扩散系数 D :

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle \quad (1)$$

式中, $r(t)$ 是 t 时刻原子的坐标, N 是原子数. 表 1 列出体系平衡后计算得到的扩散系数, 结果表明, 体系中 PE 对碳纳米管的扩散系数非常小, 仅有 $10^{-4} \text{ nm}^2/\text{ps}$, 这说明 PE 链被局限在 CNT 的周围, 两者之间的相互作用非常大. 扩散系数随着温度升高而变大. 在 PE 链聚合度相同的情况下, CNT(9, 0) 体系的扩散系数要小于 CNT(10, 0) 体系的扩散系数. 这主要是因为 CNT(9, 0) 的直径比 CNT(10, 0) 小, 侧壁的面积小, 导致被限制在 CNT 侧表面的 PE 链的移动范围变小, 因此影响了扩散系数.

Table 1 Self-diffusion coefficient $D(10^{-4} \text{ nm}^2/\text{ps})$ of PE chain relative to CNT

T/K	90_50	100_50	90_60	100_60	90_70	100_70	90_80	100_80
300	1.034	2.010	1.793	2.676	1.494	2.178	0.847	11.380
600	4.938	6.095	9.896	10.033	6.655	7.098	5.659	5.918

2.2 PE 链与 CNT 的相互作用能

CNT 表面的电子云是均匀分布的, 而 PE 又是非极性链, 因此在 PE 与 CNT 的相互作用中起主导作用的是范德华力. 在模拟过程中, 体系的总能量随着 PE 链被吸引到 CNT 表面而降低, 几十皮秒后当 PE 链完全吸附到 CNT 外侧壁表面时, 能量达到平衡. PE 与 CNT 之间的相互作用能 E_{int} 为

$$E_{\text{int}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{CNT}} + E_{\text{PE}}) \quad (2)$$

式中, E_{total} 为体系总势能, E_{CNT} 为去掉 PE 链后单独的 CNT 的势能, E_{PE} 为去掉碳管后维持 PE 链构象不变的势能. 从图 2 可以看出, 无论是半金属管 CNT(9, 0) 还是半导体管 CNT(10, 0), 与 PE 链之间的相互作用都是比较大的. 这也是 PE 链被局限在 CNT 外侧壁, 扩散系数小的原因之一. 在 300 K 时, 两种碳管与 PE 的相互作用能区别不大, 甚至在聚合度 n 为 50 时, 两者近似相等. 在模拟中 PE 链基本保持直链构象, 在 100_80 体系中由于 PE_{80} 的链长和 CNT 的长度相近, 导致其在碳管封口处出现折叠弯曲的现象, 使其与 CNT 的相互作用能量降低. 说明体系的稳定性以及力学性质与高分子构象有很大关系, 与 McNally 等^[14] 的实验结果一致. 在 600 K 时 PE 和 CNT 的相互作用能随着聚合度 n 的增大而增加, 但小于 300 K 时相互作用能. PE 链整体还是沿着 CNT 轴的方向被吸附, 但是局部出现了扭转和折叠说明在高温时, CNT 对 PE 的束缚力因体系热运动的剧烈而变小. CNT(10, 0) 与 PE 的相互作用能要大于 CNT(9, 0) 与 PE 之间的相互作用能, 说明电导性较差的 CNT(10, 0) 与非共轭的非极性链 PE 的相互作用比较强.

2.3 PE 链的构象

计算了 PE 链的扭转角分布(图 3), 可以看出, 300 K 下各个体系中的 PE 链的扭转角基本都保持

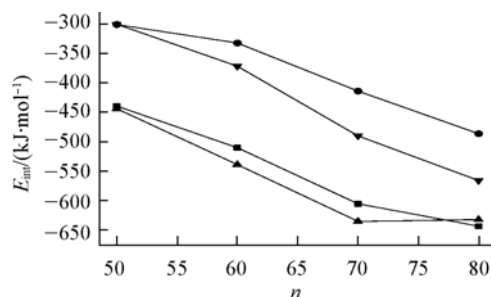


Fig. 2 Interaction energy of PE chain and CNT at different temperature versus n

■ 90_ n , 300 K; ● 90_ n , 600 K;
▲ 100_ n , 300 K; ▼ 100_ n , 600 K.

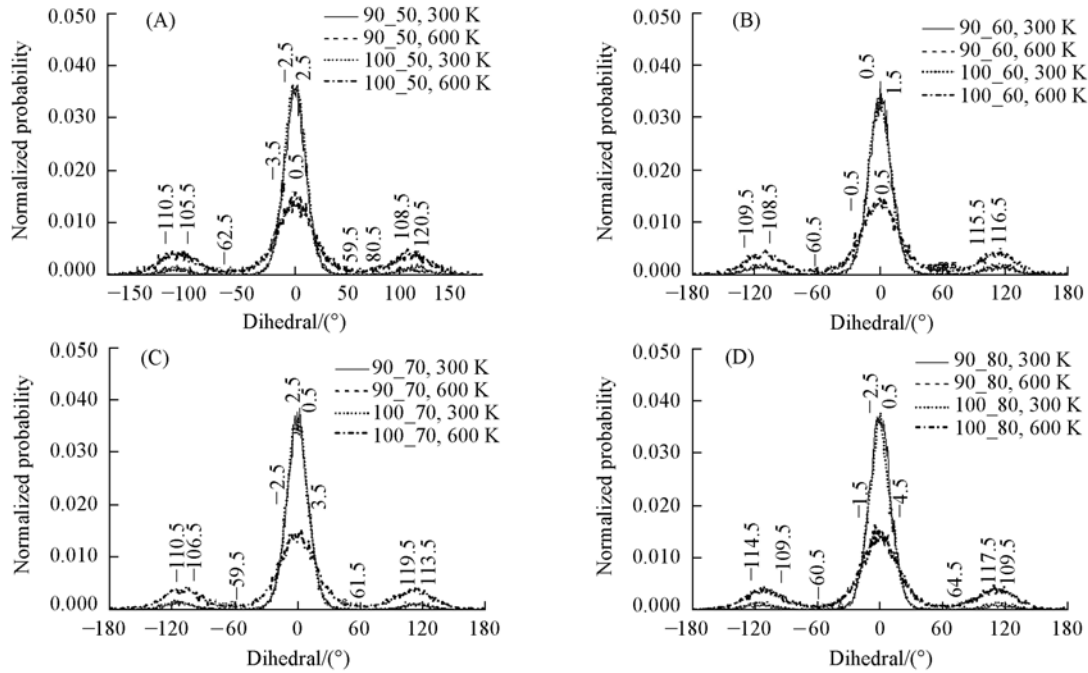


Fig. 3 Dihedral distribution of PE chain at different temperatures when systems reach equilibrium

在 0°左右。说明 PE 链基本保持了原有的直链构象，既没有自缠绕成无规线团，也没有折叠成类似结晶相的形态，这主要是因为 CNT 的存在阻碍了 PE 链的聚集。而在 600 K 下，PE 链除了在 0°附近的峰变宽外，还在 ±115°附近存在很宽的峰。说明 PE 分子链在高温下试图转变成无规线团的形式，但由于 CNT 对其的强相互吸引，使得这种转变只在小范围区域体现。

另外，计算了 PE 链的整体取向参数 $P_2(\theta)$ ，

$$P_2(\theta) = \left\langle \left\langle \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right\rangle_{\text{Bond}} \right\rangle \quad (3)$$

其中 θ 为 PE 链上两个相邻的局部键矢量(相邻的两个 C—C 键中点连接的矢量)的夹角，计算结果列于表 2。结果表明，PE 链的取向与碳管种类的关系不是很明显，只与温度有关系。

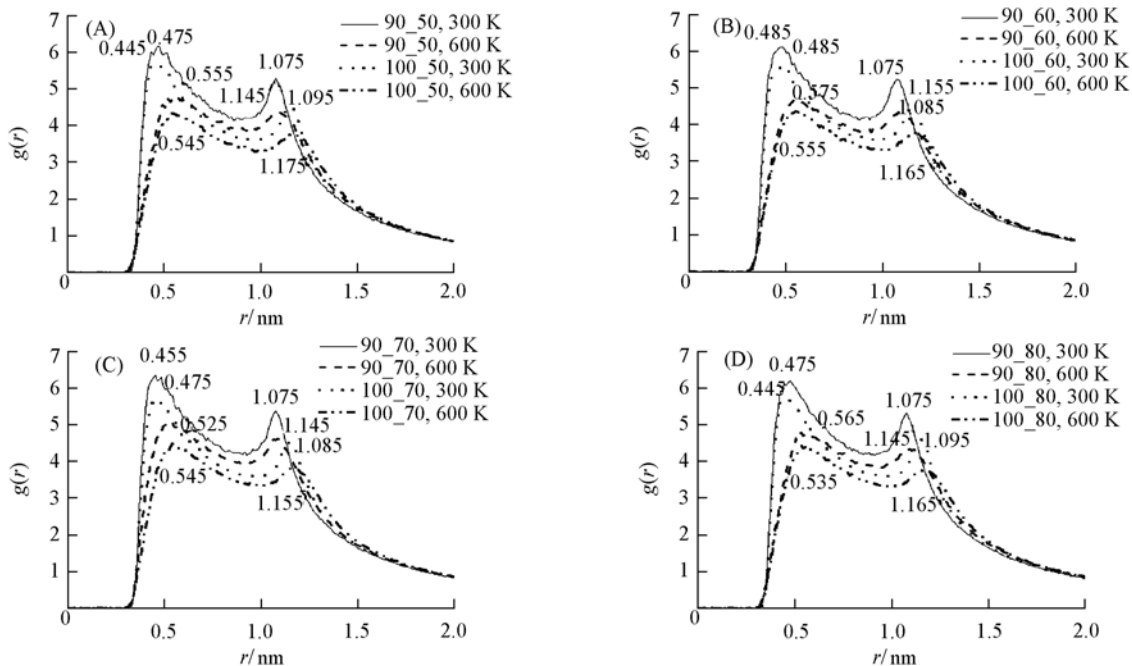


Fig. 4 Radial distribution function of PE chain when systems reach equilibrium

Table 2 Order parameter $P_2(\theta)$ of the PE chain

T/K	90_50	100_50	90_60	100_60	90_70	100_70	90_80	100_80
300	0.9452	0.9575	0.9429	0.9539	0.9540	0.9280	0.9448	0.9576
600	0.8668	0.8463	0.8496	0.8498	0.8463	0.8463	0.8521	0.8531

2.4 PE 链在 CNT 外侧壁的平衡位置

在 PE/CNT 的复合物体系稳定时, PE 链在 CNT 外侧壁呈壳状分布^[10]. 用径向分布函数 RDF 确定 PE 链距 CNT 分布的最可几距离. 图 4 中各条曲线的第一个峰的位置为 PE 距 CNT 的最可几距离, 即平衡位置, PE 链以这个位置为中心在 CNT 侧壁形成第一吸附层^[15,16]. 在同一温度下, 各条曲线峰的位置大致相同. 在 300 K 时平衡位置约为 0.475 nm, 600 K 时约为 0.545 nm. 说明 PE 与 CNT 的距离只与 CNT 的半径和温度有关, 而与碳管的金属类型基本无关.

参 考 文 献

- [1] Iijima S. . Nature[J], 1991, **354**: 56—58
- [2] Dalton A. B. , Collins S. , Muñoz E. , *et al.* . Nature[J], 2003, **423**: 703
- [3] Guo H. N. , Sreekumar T. V. , Liu T. , *et al.* . Polymer[J], 2005, **46**: 3001—3005
- [4] WANG Zhang-Yu(王章郁), WANG Qi(王琪), CHEN Ying-Hong(陈英红), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(3): 571—574
- [5] Sreekumar T. V. , Liu T. , Min B. G. , *et al.* . Adv. Mater. [J], 2004, **16**: 58—61
- [6] LI Wen-Chun(李文春), SHEN Lie(沈列), ZHENG Qiang(郑强). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(2): 382—384
- [7] ZHANG Xiong-Wei(张雄伟), CHU Wei(储伟), ZHUANG Hui-Xiang(庄慧祥), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(3): 493—496
- [8] ZHAO Li(赵莉), YANG Hua(杨华), LI Zhuo(李卓), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(7): 1340—1342
- [9] Ebbesen T. W. , Lezec H. , Hiura H. , *et al.* . Nature[J], 1996, **382**: 54—56
- [10] Liu J. , Wang X. L. , Zhao L. , *et al.* . J. Poly. Sci. : Part B[J], 2008, **46**: 272—280
- [11] Sun H. . J. Phys. Chem. B[J], 1998, **102**: 7338—7364
- [12] Sun H. , Ren P. , Fried J. R. . Comp. & Theor. Polym. Sci. [J], 1998, **8**: 229—246
- [13] Hans C. Andersen. . J. Chem. Phys. [J], 1980, **72**(4): 2384—2393
- [14] McNally T. , Potschke P. , Halley P. , *et al.* . Polymer[J], 2005, **46**: 8222—8232
- [15] Wei C. Y. , Srivastava D. . Phys. Rev. Lett. [J], 2003, **91**: 235901(1—4)
- [16] Yang H. , Liu Y. , Zhang H. , *et al.* . Polymer[J], 2006, **47**: 7607—7610

Molecular Dynamics Simulation of Adsorption of a Polyethylene Chain on Carbon Nanotube

LIU Jia, ZHAO Li, LÜ Zhong-Yuan, LI Ze-Sheng*

(State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract The adsorption of a polyethylene(PE) chain on two kinds of carbon nanotubes(CNTs) was studied by classic molecular dynamics simulation. The diffusion coefficient and interaction energy of PE chain and CNT were calculated. The structure of the PE chain was analyzed by the dihedral distributing function and the order parameters. The results show that the PE chain is adsorbed firmly on the CNT, and the structure and the position of the PE chain mostly depend on the temperature and radius of the CNT.

Keywords Carbon nanotube; Polyethylene; Adsorption; Molecular dynamics simulation

(Ed. : Y, I)