

聚酰亚胺封装体性质预测

杨红军¹, 屈芳升², 杨坤¹

(1. 郑州轻工业学院 技术物理系, 河南 郑州 450002;

2. 河南职业技术学院 物理系, 河南 郑州 450046)

摘要:利用 MS 3.0 软件构造了 7 种聚酰亚胺(PI)封装体,对其进行了一系列的几何优化、能量优化与分子动力学优化,通过 MS 3.0 软件的分析模块对 PI 封装模型的非晶型结构、元胞参数、最终密度、内聚能密度及溶度参数进行预测,结果显示:PI 封装体的密度基本相同,最大误差为 1.9%;比初始密度减小了 11.5%;溶度参数小于 PI 的理论值;在分子动力学优化过程中,键长与键角基本不发生变化;径向分布函数表明 PI 聚集态是一种近程有序、远程无序的非晶型结构,已经非常接近于实际的 PI 薄膜材料,可以用于进一步的模拟与计算.

关键词:聚酰亚胺;分子模拟;封装体

中图分类号: O631.1 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.2095-476X.2013.01.012

Properties prediction of polyimide packaging body

YANG Hong-jun¹, QU Fang-sheng², YANG Kun¹

(1. *Department of Technology and Physics, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;*

2. *Department of Physics, He'nan Polytechnic, Zhengzhou 450046, China)*

Abstract: Seven packaging bodies of PI have been designed and a series of geometric optimization, energy optimization and molecular dynamics optimization of which is carried out by MS 3.0 software. The amorphous structure, parameters of cell, final density, cohesive density and solution parameter of PI packaging bodies are predicted by the analysis module of MS 3.0 software. The results of simulation illustrated that the density of PI packaging bodies is similar and the maximum error is 1.9%, which reduces 11.5% than the first; The cohesive solution parameters are less than theoretic value of PI; In the process of molecule dynamics simulation, bond length and angle versus time are almost unchanged; The results of radial distribution function demonstrate that there is a amorphous structure of having short-range order but without long-range order for PI, which is close to real PI thin film and is used to further simulation and calculation.

Key words: polyimide(PI); molecular simulation; packaging body

0 引言

近年来,计算机模拟技术在高分子材料结构与

性能的研究中备受关注,分子模拟技术可以得到精确的晶态聚合物的理论模量,通过应用假设和优化模型可以成功地对非晶态聚合物的宏观性质进行

收稿日期:2012-06-27

基金项目:郑州轻工业学院科研基金项目(2010XJJ007)

作者简介:杨红军(1980—),男,河南省洛阳市人,郑州轻工业学院讲师,硕士,主要研究方向聚酰亚胺绝缘材料.

预测,在预测材料的结构和性能方面具有非常广阔的前景^[1-2]. Materials Studio 3.0 (MS 3.0) 软件可以通过建立模型、设置参数、进行几何优化等方法来研究高聚物、无机晶体等材料的电子结构、成键状态. 利用 MS 3.0 软件模拟高分子材料动力学优化过程,有助于人们在认识原子及分子层次机理的基础上,对分子设计进行指导^[3-4]. 然而,高分子材料的模拟仿真仍停留在单个分子或者单条分子链上,对高分子材料聚集态的模拟研究较少,本文拟利用 MS 3.0 软件构造聚酰亚胺 (PI) 高分子薄膜结构,对 PI 封装模型的最终密度、内聚能密度、溶解度参数、径向分布函数进行模拟仿真,对比 PI 封装体与实际 PI 薄膜材料的性质,以期为进一步的计算与 PI 封装体的结构表征做准备.

1 PI 的封装、非晶体结构模拟及判别

1.1 PI 的封装

PI 的单体与高聚物的分子结构分别如图 1 和图 2 所示. 利用 MS 3.0 中的 Amorphous Cell 模块构造 PI 封装体,采用 Compass 力场,在 300 K 室温下,设置 PI 封装体的初始密度为 1.36 g/cm^3 .

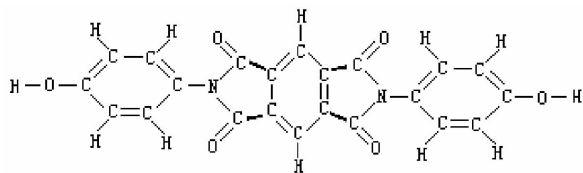


图 1 PI 单体的分子式

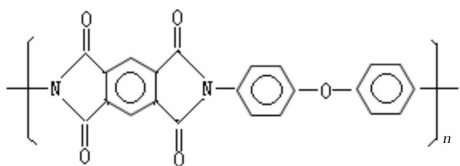


图 2 PI 高聚物的分子结构

利用 MS 3.0 软件建立包含不同原子数的 PI 单链,并对 PI 单链进行封装,封装模型图和封装参数如图 3 和表 1 所示,通过该软件的分析模块来研究 PI 封装体的聚集态结构与性质.

1.2 PI 聚合物的非晶态结构模拟

在对 PI 聚合物非晶态结构的模拟过程中,MS 3.0 软件要运用周期性边界条件,不允许范德华半径相重叠,排斥高能量构象的存在. 因此,在分析 PI 聚合物的非晶态结构前,本研究对 PI 封装模型进行

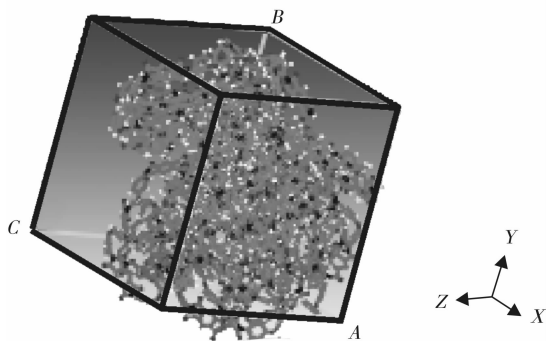


图 3 PI₁ 的封装体

表 1 PI 封装体参数

编号	单链类型	单链原子数	封装体总原子数	封装尺寸/nm	封装体密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
PI ₁ -1	PI ₁	392	1 176	2.643 2	1.36
PI ₂ -2	PI ₂	587	1 761	2.798 5	1.36
PI ₃ -3	PI ₃	782	2 346	3.107 6	1.36
PI ₄ -4	PI ₄	977	2 931	3.242 3	1.36
PI ₅ -5	PI ₅	1 172	3 516	3.476 0	1.36
PI ₆ -6	PI ₆	1 367	4 101	4.054 9	1.36
PI ₇ -7	PI ₇	1 562	4 686	4.345 9	1.36

一系列的几何和能量优化,减小人工构造的影响,使 PI 体系的能量稳定且为最低.

分子动力学模拟就是利用经过合适修改的经典动力学方程,分析压强 (P) 与温度 (T) 对 PI 封装体的影响. 选择 CVFF 力场,采用 Ewald Summation 法,对 PI 的 7 个封装体进行 NVT (normal volume and temperature), NPT (normal pressure and temperature) 优化,收敛标准设置为 $RMS = 0.000 42 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$,模拟结果可以对不同的 PI 封装体性质和结构进行预测.

1.3 PI 聚合物非晶型结构正确性的判据

所建立的 PI 封装体与实际 PI 聚合物的性质是否相同或相近,能否具有普遍性与代表性,可在分子水平上通过以下 4 个方面加以判断.

- 1) PI 聚合物的径向分布函数是否近程有序、远程无序;
- 2) PI 封装体的元胞结构参数是否相近且符合各向同性特点;
- 3) PI 封装体最终密度;
- 4) PI 封装体内聚能密度和溶解度参数.

2 结果与讨论

2.1 PI 封装体径向分布函数

非晶体与晶体的主要区别在于其二级结构:非晶体为近程有序、远程无序,而晶体为远程有序.在PI高分子材料中,PI链的分子结构可以用PI全原子径向分布函数来表示,利用MS 3.0软件对PI聚合物计算的径向分布函数见图4.

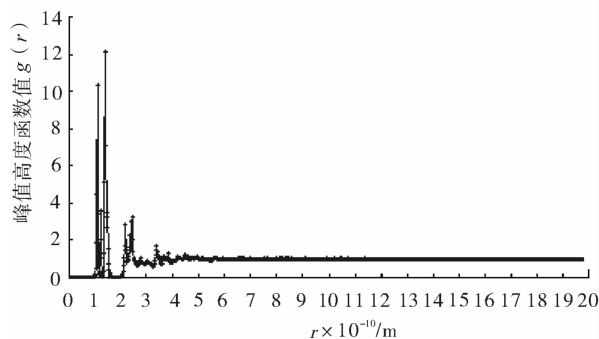


图4 PI全原子径向分布函数

由图4可知:当 $r < 1.0 \times 10^{-10}$ m时,无值;当 $r = 1.0 \times 10^{-10}$ m时, $g(r) = 10.5$,与C—H键长 1.08×10^{-10} m相对应;当 $r = 1.5 \times 10^{-10}$ m时, $g(r) = 5$,与C—O键长 1.43×10^{-10} m相对应;当 $r = 2.0 \times 10^{-10}$ m时, $g(r) = 3$ 时,与苯环上的C—C键相对应.上述结果表明PI聚合物近程有序.当 $r > 3.0 \times 10^{-10}$ m时,径向分布函数基本未出现尖峰,说明PI聚合物远程无序.

2.2 PI 封装体的元胞参数与最终密度

分子动力学模拟中PI的元胞参数随时间变化曲线见图5,PI封装体的最终密度见表2.由图5可以得出:在分子动力学(NVT,NPT优化)模拟的初始状态(即0~0.10 ps),PI封装体的元胞长度变化较大,而元胞角度 α, β, γ 基本没有影响;随着优化过程的进行,元胞长度趋于稳定,对应的能量也达到最低且稳定.由表2可以得出:PI封装体的最终模拟密度基本相同,最大误差不超过1.9%,比初始的封装密度减小了11.5%,这与参考文献[5-7]相吻合,表明本文所构造的PI聚合物与实验室合成的PI薄膜材料相近,分子模拟技术可靠.

2.3 PI 封装体内聚能密度和溶度参数

PI聚合物的内聚能密度与溶度参数可以通过PI单链与PI聚集态的能量差来计算,公式如下:

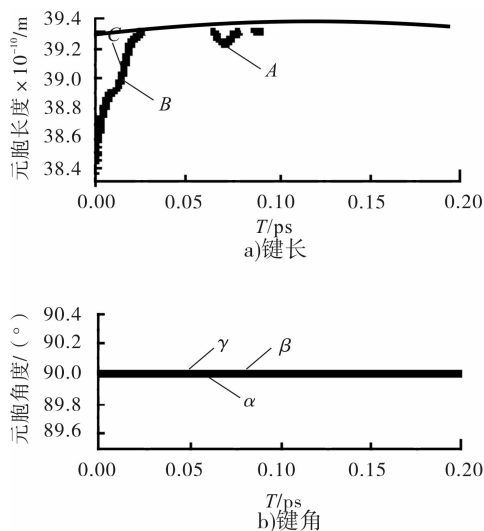


图5 分子动力学模拟中PI的元胞参数随时间变化曲线

表2 PI封装体的最终密度

编号	单链类型	单链原子数	封装体总原子数	最终模拟密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
PI ₁ -1	PI ₁	392	1 176	1.204
PI ₂ -2	PI ₂	587	1 761	1.202
PI ₃ -3	PI ₃	782	2 346	1.196
PI ₄ -4	PI ₄	977	2 931	1.209
PI ₅ -5	PI ₅	1 172	3 516	1.203
PI ₆ -6	PI ₆	1 367	4 101	1.194
PI ₇ -7	PI ₇	1 562	4 686	1.217

表3 PI封装模型的内聚能密度和溶度参数 J/m^3

编号	单链类型	单链能量/ $\times 10^5$	聚集态能量/ $\times 10^5$	内聚能密度/ $\times 10^8$	溶度参数/ $\times 10^4/(\text{J} \cdot \text{m}^{-3})^{1/2}$
PI ₁ -1	PI ₁	20 272.232	18 569.889	1.697	1.303
PI ₂ -2	PI ₂	26 766.523	24 533.520	2.233	1.494
PI ₃ -3	PI ₃	35 519.093	33 065.382	2.446	1.563
PI ₄ -4	PI ₄	38 366.319	35 494.309	2.872	1.694
PI ₅ -5	PI ₅	42 590.494	39 707.434	2.874	1.695
PI ₆ -6	PI ₆	52 630.687	49 569.424	2.989	1.728
PI ₇ -7	PI ₇	54 767.391	51 561.241	3.113	1.764

$$E_{\text{coh}} = E_{\text{single}} - E_{\text{bulk}} \quad \delta = (E_{\text{coh}}/V_m)^{1/2} \quad (1)$$

其中, E_{coh} 为内聚能, E_{single} 为单链的能量, E_{bulk} 为聚集态的能量, δ 为溶度参数, V_m 为PI封装体的体积.用MS 3.0软件模拟的PI聚合物的内聚能密度和溶度参数见表3.

由表3可知,MS 3.0软件模拟所得的PI聚合物
(下转第56页)

源浪费。因此,制定严格的检测标准及采用严谨的检测方法有利于大幅降低产品的不合格率。

参考文献:

- [1] 尤姗妮. 白色污染及其防治[J]. 资源节约与环保, 2010(3):46.
- [2] 赵胜利, 黄宁生, 朱照宇. 塑料废弃物污染的综合治理研究进展[J]. 生态环境, 2008, 17(6):2473.
- [3] 李宏清, 吴宏伟, 武旭业, 等. 最佳绿色环保塑料—聚乳酸塑料的发展趋势[J]. 海洋学研究, 2007(11):922.
- [4] 陈庆, 刘宏. 三大生物降解未来5年市场需求预测[J]. 塑料工业, 2010, 38(2):1.
- [5] 陈庆, 杨新宇. 生物降解塑料三大主流技术市场价值分析[J]. 新材料产业杂志, 2008(10):45.
- [6] Pranamuda H, Tokiwa Y, Tanaka H. Polylactide degradation by an *amycolatopsis sp*[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1997, 63(4):1637.
- [7] 亦云. 聚乳酸前景广阔企业仍需致力塑料回收[EB/OL]. (2012-03-27)[2012-06-28]. <http://www.jiancai365.cn/news/60822.html>.
- [8] 刘迎, 魏荣卿, 魏军, 等. 高分子量聚L-乳酸热降解回收L-丙交酯[J]. 化学进展, 2008, 10(20):1588.
- [9] 翁云宣. 生物分解塑料与生物基塑料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010:264-270.
- [10] 方长青, 李铁虎, 经德齐. 包装废弃聚合物的回收及再利用技术研究进展[J]. 材料导报, 2007(3):47.
- [11] 陈景华. 塑料包装废弃物的回收处理与再利用技术[J]. 出版与印刷, 2002(4):38.
- [12] 刘勇. 聚乳酸热降解及扩链改性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2010.
- [13] 沈兆宏. 生物降解塑料聚乳酸的结晶改性研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2008.
- [14] 郭彦彬. 耐热级生物降解塑料聚乳酸的研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2010.
- [15] 叶新建. 改性聚乳酸(PLA)塑料技术用于高温领域的最新情况[R]. 武汉: 中国塑协降解塑料专业委员会, 2009.
- [16] 吴中仁. 轻质高耐热聚乳酸(SUPLA)开发与应用[R]. 武汉: 中国塑协降解塑料专业委员会, 2009.
- [17] 钱伯章. 可提高生物塑料的耐热改进剂[J]. 国外塑料, 2010(10):68.

(上接第52页)

的溶度参数小于实际PI的值 $\delta = 2.04 \times 10^4 (\text{J} \cdot \text{m}^{-3})^{1/2}$ [7]. 该结果表明本文所模拟PI的聚集态结构已经非常接近于实际的PI薄膜材料。

3 结论

本文利用MS 3.0软件构造了7个PI封装模型,对其进行了一系列的几何优化、能量优化与分子动力学优化.通过MS 3.0软件的分析模块对PI封装模型的非晶型结构、元胞参数、最终密度、内聚能密度及溶度参数进行预测,结果表明:PI封装体的最终密度比初始密度减小了11.5%,而其他参数的模拟值与实验值相近.这充分说明本文所设计的PI聚集态结构是一个近程有序、远程无序的非晶型结构,与实验室合成的PI薄膜材料相近,可以用于进一步的结构与性质的表征。

参考文献:

- [1] 朱伟平. 分子模拟技术在高分子领域的应用[J]. 塑料科技, 2002(5):23.
- [2] 王俊, 朱宇, 陆小华. 分子模拟在聚合物膜研究中的应用[J]. 现代化工, 2003, 23(10):59.
- [3] 潘睿, 顾宜. 分子模拟方法在聚酰亚胺结构与性能关系研究中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 24(1):11.
- [4] Tjong S C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering, 2006, 23(2):5373.
- [5] Minsoo Son, Youri Ha, Myeon-Cheon Choi, et al. Microstructure and properties of polyamideimide/silica hybrids compatibilized with 3-aminopropyltriethoxysilane[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(7):2236.
- [6] Diahm S, Zemat S, Locatelli M L, et al. Dielectric breakdown of polyimide films: Area thickness and temperature dependence[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2010, 17(1):18.
- [7] Yin Yani, Monica H Lamm. Molecular dynamics simulation of mixed matrix nanocomposites containing polyimide and polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. Polymer, 2009, 50:1324.