

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

探討聚亞醯胺與金屬層之介面破壞行為

Investigating the interfacial failure between  
polyimide and metal layer

研究生：王泰元

指導教授：蔡佳霖 博士

中華民國九十九年六月

探討聚亞醯胺與金屬層之介面破壞行為

Investigating the interfacial failure between polyimide and metal layer

研究生：王泰元

Student: Tai-Yuan Wang

指導教授：蔡佳霖

Advisor: Jia-Lin Tsai

國立交通大學



Submitted to Department of Mechanical Engineering  
College of Engineering National Chiao Tung University  
in partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master  
in  
Mechanical Engineering

June 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年六月

# 探討聚亞醯胺與金屬層 之介面破壞行為

研究生：王泰元

指導教授：蔡佳霖 博士

國立交通大學機械工程學系碩士班

## 摘要

本研究著重在調查具有不同原子間作用力時 polyimide(PI) 聚合物與膠黏接合面金屬層之間的介面間破壞現象。藉由分子動力模擬，施加負載於膠黏接合面(三明治)結構—將 PI 夾於上下兩層薄金屬板間，進行拉伸測試，並討論三種不同程度的凡得瓦(van der Waals, vdW)作用力下 PI 與金屬板的破壞現象。結果指出當分子間的 vdW 作用力較大時，PI 變得較為脆性，其降伏強度以及楊氏係數皆上升，而在三明治介面間連結的部份，當 PI 表現出較脆的性質時，破壞過程(從裂縫成長開始到結束)相當的短，幾乎為瞬間的破壞；而另外一方面，當凡得瓦力較弱時，則表現出破壞過程較長的延性破壞。此外，在不同溫度下考慮水氣對於 PI 的影響，大致上 2 wt% 的水氣可以強化其勁度，並且這個強化的效果在低溫時更加明顯。在未來將針對水氣對

於 PI 與金屬板介面間破壞的影響進行研究。



# Investigating the interfacial failure between polyimide and metal layer

Student : Tai-Yuan Wang

Advisor : Dr. Jia-Lin Tsai

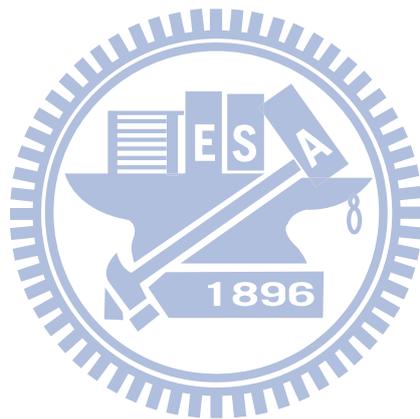
Department of Mechanical Engineering

National Chiao Tung University

## Abstract

This research aims to investigate the interfacial failure between the polyimide polymer and the metal layer associated with different atomistic interaction. Three different degrees of vdW interactions between the polyimide chains were considered in characterizing the mechanical behaviors of the bulk polyimide polymer as well as the interfacial bonding strength. The failure between the polyimide and metal sheet was evaluated by performing tensile loading on the designed sandwich structures with polyimide embedded with the thin metal sheet using molecular dynamic simulation. Results indicated that when the vdW interaction between the molecular chains is getting stronger, the polyimide is becoming brittle resulting in the increase of the yielding stress as well as the modulus. For the interfacial bonding, it is found that when the polyimide is brittle, the failure process (failure begin to failure end) is quite short and almost close to sudden failure. On the other hand, when the extent of vdW interaction is reducing, the associated failure mechanism is dominated by the ductile failure in which the failure process is longer. In addition, the moisture is taken into account in the modeling of the polyimide polymer at different temperatures. Basically, 2 wt% moisture can enhance the stiffness of the polyimide and moreover,

the enhancement is more significant as the temperature is lower. In the future, the investigation will be focusing on the influence of moisture on the interfacial failure between the polyimide polymer and the metal sheet.



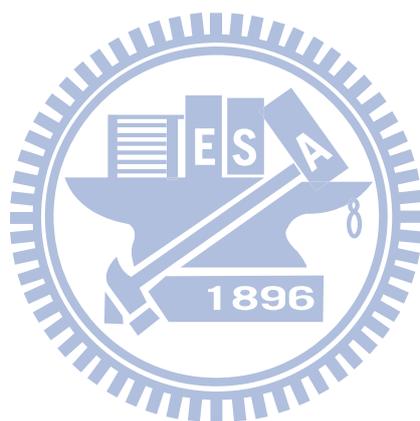
## 誌 謝

在這份畢業論文完成時，代表著兩年內的學習有了階段性的成果，也意味著我在邏輯判斷上有所成長。在指導教授 蔡佳霖博士的督導鞭策下，使得我走在研究的道路上能不偏離正確的方向，逐步的朝向真理邁進。在此由衷的感謝老師平時的指導教誨，他認真的求學精神，也帶領著實驗室的夥伴們進步。另外也要感謝世華學長，在兩年內的諸多幫忙，運用其豐富的知識帶領我們解決問題；也謝謝與我一起口試的孟哲，在很多事情上常常提醒我，不致於逾期而未處理；以及碩一的學弟妹們，認真的處理實驗室的各項事務，使得我們不用費心。最後也感謝我的父母親，讓我能夠在求學的過程中，沒有經濟上的憂慮，單純的做研究，希望在未來的博士生涯中，也能夠有讓他們驕傲的表現。

# 目錄

中文摘要	i
英文摘要	iii
誌謝	v
目錄	vi
圖表目錄	viii
第一章、緒論	1
1.1 研究動機與文獻回顧	1
1.2 研究方法	5
第二章、分子動力學基本概念	6
2.1 運動方程式與積分演算法	6
2.2 週期性邊界與截斷半徑	7
2.3 系綜(Ensemble)與溫度修正方法	8
2.4 原子尺度應力計算	9
第三章、PI 與膠合面結構	10
3.1 勢能函數之選用以及模型建構	10
3.2 PI 之機械性質	15
3.3 膠合面結構之拉伸測試	21
第四章、水分子建構以及 PI 之水氣效應	30

4.1 水分子模型 TIP4P/2005 .....	30
4.2 PI 之水氣效應.....	32
第五章、總結 .....	36
第六章、未來工作 .....	37
參考文獻.....	41
附表.....	46
附圖.....	56



## 圖表目錄

表 1 分子動力學之系綜[11].....	46
表 2 原子代號與質量電荷表[13, 20].....	47
表 3 延展鍵結勢能參數表[13].....	47
表 4 角度勢能參數表[13].....	48
表 5 扭轉勢能參數表[13].....	48
表 6 高分子凡得瓦勢能 LJ 參數表[13].....	49
表 7 水分子模型與金屬板凡得瓦勢能 LJ 參數表[12, 43].....	50
表 8 各方向楊氏係數比較表.....	51
表 9 不同凡得瓦力之 PI 密度比較表.....	51
表 10 不同凡得瓦力之 PI 機械性質比較表.....	52
表 11 不同介面強度之膠合面破壞強度比較表.....	52
表 12 PI 密度比較表.....	52
表 13 乾燥 PI 之勁度矩陣與楊氏係數表.....	53
表 14 含水 PI 之勁度矩陣與楊氏係數表.....	54
表 15 水氣效應於 PI 之楊氏係數.....	55

圖 2.2.1 截斷半徑示意圖 .....	56
圖 3.1.1 PI 單體 .....	56
圖 3.1.2 鍵結能量示意圖 .....	57
圖 3.1.3 碳原子之凡得瓦勢能與凡得瓦力 .....	57
圖 3.2.1 PI 初始結構 .....	58
圖 3.2.2 PI 平衡溫度能量圖 .....	59
圖 3.2.3 PI 之負載 .....	59
圖 3.2.4 三方向應力與模擬時間圖 .....	60
圖 3.2.5 PI 之應力應變圖( $1E_{PI}$ ) .....	60
圖 3.2.6 PI 之應力應變圖( $5E_{PI}$ ) .....	61
圖 3.2.7 PI 之應力應變圖( $10E_{PI}$ ) .....	61
圖 3.2.8 不同凡得瓦力之應力應變比較圖 .....	62
圖 3.3.1 Z 方向密度分佈計算方式示意圖 .....	62
圖 3.3.2 秩序參數向量示意圖：(A) PI 上的代表向量 (B) 參考座標 Z 軸與代表向量所夾的角度 .....	63
圖 3.3.3 膠合面結構密度 Z 方向分布圖 .....	63
圖 3.3.4 膠合面結構秩序參數 Z 方向分布圖 .....	64
圖 3.3.5 應變定義示意圖 .....	64
圖 3.3.6 膠合面結構之應變與模擬時間關係圖 .....	65

圖 3.3.7 金屬所造成之凡得瓦力計算.....	65
圖 3.3.8 膠合面結構之應力計算示意圖 .....	66
圖 3.3.9 上下層金屬板之凡得瓦吸斥力與應變之關係圖 .....	66
圖 3.3.10 上下層金屬板之凡得瓦力與應變之關係圖 .....	67
圖 3.3.11 平移後之上下層金屬板吸斥力與應變關係圖 .....	67
圖 3.3.12 正常凡得瓦力之應力應變關係圖 .....	68
圖 3.3.13 正常凡得瓦力之平均應力與 VIRIAL STRESS 比較圖.....	68
圖 3.3.14 計算 VIRIAL STRESS 時 Z 方向有效長度示意圖.....	69
圖 3.3.15 膠合面結構之拉伸試驗表面破壞圖.....	69
圖 3.3.16 介面強度破壞過程與應變關係圖( $5E_{PI}$ ).....	70
圖 3.3.17 介面強度破壞過程與應變關係圖( $10E_{PI}$ ).....	70
圖 4.1.1 TIP4P/2005 水分子模型 .....	71
圖 4.2.1 含水 PI 初始結構 .....	71
圖 4.2.2 含水 PI 平衡結構.....	72
圖 4.2.3 實驗之 PI 水氣效應與溫度關係圖[4] .....	72
圖 4.2.4 本篇模擬之 PI 水氣效應與溫度關係圖 .....	73

# 第一章、緒論

## 1.1 研究動機與文獻回顧

奈米複合材料(nanocomposite)具有極好的比強度(specific strength)、耐高溫、耐腐蝕等特性，在近十年內已備受重視，其中以高分子為核心、膠黏劑的三明治、膠合面結構的使用量因廣泛運用在不同的領域(汽車、航太等)而急速的成長，其主因即是因為相較於其他的結構，三明治具有相當高的撓曲勁度(flexural stiffenss)與重量之比率、較低的側向形變、以及較好的抗彎性。大多數的三明治面結構具有兩個表面層，而材料與厚度根據其首要目標：抵抗平面上(in-plane)以及側向的負載來決定。在假設核心材料為單一均勻時，通常將三明治視為一對中平面(mid-plane)對稱的結構[1]。這類的三明治結構其中一種運用，即是做為海上航行之遊艇、漁船之建材，但在長期處於潮濕環境下、承受海水侵蝕等惡劣環境下，其強度相較於在乾燥環境中，理應有所不同；儘管一般應用在車輛、列車以及船隻上的材料外部均有防水處理，但是在擦撞破損、外表掉漆等情況出現後，水氣依然會對其產生影響。Kolatz等人[2]探討了在船舶相關用途上，不同的三明治系統暴露在海水下，對其表面的破壞強度產生的影響。他們的

系統是由強化玻璃纖維(Glass Reinforced Plastics, GRP)構成的表面層，分別搭配多種不同的核心材料，藉以討論不同的核心材料下，所受到海水侵蝕，對於其破壞強度的影響。首先將材料放置在50 °C，含有5 % 氯化鈉(NaCl)的蒸氣中，長達72小時，模擬受到水氣的侵蝕，再利用島津萬能材料試驗機進行Mode-I CSB(Cracked Sandwich Beam)測試。試驗的結果發現：木質(wooden)核心以及夾板(plywood)核心之斷裂韌性(fracture toughness)是下降的，而以core-mat、polyurethane為核心的三明治則略為上升，作者量測了以上材料之斷裂韌性，但是沒有深入探討這些材料所受到海水侵蝕之機制，而這也是本篇所感興趣的一不同的親疏水性材料，受到水氣在化學或物理反應的影響所導致的變化。除了三明治、膠合面(adhesive joint)結構外，當水氣攝入於複合材料後，對於高分子基材(matrix)與強化纖維間連結強度的影響，亦是學者廣泛研究的重點。Selzer以及Friedrich[3]，調查了水氣對於以碳纖維強化之高分子複合材料所造成之機械性質、破壞行為的影響。其中發現以環氧樹脂(Epoxy)為基礎之複合材料，僅在負載方向垂直於強化纖維方向時，楊氏係數(Young's modulus)、拉伸強度(tensile strength)以及破壞前之伸長量有明顯下降，其原因為負載方向如與強化纖維平行時，依然由纖維承受主要的負載，而纖維本身幾乎不受水氣的影響；另外當水氣吸附於高分子基

材內時，不僅造成了高分子軟化的現象使得楊氏係數下降，同時也減弱了纖維與基材接觸面的連結，在此影響下使得破壞前之伸長量亦減低。Athijayamani等人[4]針對天然纖維與聚酯(polyester)之複合材料，控制纖維的重量比例、纖維之長度以及含水氣量進行拉伸、彎曲、以及衝擊試驗。當複材處於乾燥狀態下，隨著纖維的重量比例、長度之提升，拉伸、彎曲模數皆有明顯上升；一旦材料被浸置於水中後，提高纖維的重量比例、長度所造成機械性質上升的現象則不明顯；此一水氣所產生的影響，亦歸因於大量進入的水分子使得纖維與高分子基材間黏合效果降低，直接導致機械性質減弱。

在介紹完上述受到水氣影響的複合材料，大致上可將水氣的侵蝕，理解為連結強度的降低，不論在表面與核心材料之間，或是基材與強化纖維之間均是如此。那麼關於水氣的攝入對於高分子本身的影響，是否也是一味的削弱其強度呢？Bernier以及Kline[5]對聚亞醯胺(Polyimide, PI)—Vespel材料所進行的研究，將未經任何處理(as-received material)的Vespel分成三組，對第一組僅進行烘乾(dried)；對第二組材料首先在溫度範圍 80 K ~ 800 K內進行DMP(Dynamic mechanical properties)測試，紀錄數據，之後持續放置在真空狀態、100°C狀態下烘烤50小時，成為乾燥材料並且進行同樣溫度範圍的DMP，亦紀錄資料，最後將此乾燥材料，放置於高濕度、

50°C 狀態下50小時後，變為含水氣量約1.37 wt%之含水材料，亦在同樣溫度範圍內進行DMP並紀錄。第三組材料則維持原樣，不作任何處理(as-received)。由實驗結果發現，在室溫時，第二組的乾燥材料密度較未處理時下降0.8%，而成為含水材料後之密度則較乾燥時上升了0.7%；並且在低溫環境下(低於230 K)，乾燥材料之楊氏係數亦明顯低於未處理時，將此乾燥材料放置於潮濕環境後，所包含的1.37 wt%的水氣使得楊氏係數回復至接近未處理材料。這一系列的實驗中指出：在低溫範圍，材料的楊氏係數隨著水氣的吸附而明顯增加。這意味著在低溫時，水氣並非視為塑化劑(plasticizer)[6]來軟化材料，反而促使結構更加的堅硬，此一情況作者猜測可能緣於水分子與PI結構中的羰基內(carbonyl group)之氧原子產生強烈的氫鍵(hydrogen bond)，但是當溫度提升至270 K以上時，大部分的氫鍵斷裂，使得未處理材料、烘乾後材料、以及含水氣材料三者之楊氏係數顯得非常相近。

這個實驗結果十分有趣，不僅告訴我們水氣可能導致反塑化作用[7]，使得結構更緊密，並且顯示出，水氣的效應是隨著溫度變化的，同時與氫鍵的生成與破壞有關聯；因此本篇主要模擬的對象即是水氣效應對於高分子與膠合面(類三明治)結構所產生之影響。

## 1.2 研究方法

本研究使用分子動力軟體 DL\_POLY2.15 版[8]，進行模擬奈米尺度的 PI 高分子材料、金屬—PI—金屬之膠合面結構，受到微小量水氣攝入時，對於物理性質、機械行為的影響。第二章將介紹於分子動力學中所運用到的基本概念，第三章將運用分子動力學以適當之力場建構 PI、膠黏接合面的模型，首先探討 PI 本身，在凡得瓦力變化下，所造成楊氏係數上的變化，並針對膠合面結構的破壞過程進行分析，並討論隨著較大凡得瓦力所產生的結構脆化；第四章討論水分子模型的選用，並且模擬 2 wt% 水氣的攝入對於 PI 本身在楊氏係數的影響，並且模擬其溫度相依性。未來將試著把水氣導入膠合面結構，模擬水氣效應對其拉伸測試的影響。

## 第二章、分子動力學基本概念

### 2.1 運動方程式與積分演算法

分子動力學之理論由 Irving 與 Kirkwood[9] 率先於統計力學範疇所提出，其主要概念為藉由勢能函數(potential function)主導各分子間之作用力，並且假設所有分子運動遵守古典力學之牛頓運動定律如(2.1.1 式)所示。

$$F_i = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = - \sum_{j=1}^N \frac{d\Phi(r_i, r_j)}{dr} \frac{r_i - r_j}{|r_i - r_j|} \quad (2.1.1)$$

其中  $F_i$  為第  $i$  顆原子所受到的力， $m_i$  為第  $i$  顆原子之質量， $\Phi$  為勢能函數，勢能函數主導了原子所受到的力，對於整個模擬而言是影響結果的重要角色，關於本篇所選用的各種勢能函數將於 3.1 節詳述。 $r_i$  與  $r_j$  分別為  $i$ 、 $j$  原子之座標。藉由(2.1.1)式得到時間點  $t$  時原子上之受力，以及已知的時間點  $t$  時之原子座標，即可運用 Verlet leap-frog algorithm[8]。Verlet leap-frog algorithm 藉由已知時間點  $t$  時的原子所受到的力  $F(t)$ ，將  $F(t)$  除以原子質量得到時間點  $t$  之加速度，如(2.1.2)式，選定時間步階  $\Delta t$ ，從  $t - \frac{1}{2}\Delta t$  時之速度推算出  $t + \frac{1}{2}\Delta t$  時之速度，進而利用(2.1.3)式，由已知  $t$  時的位置推算出  $t + \Delta t$  時之位置。

$$\underline{v}(t + \frac{1}{2} \Delta t) \leftarrow \underline{v}(t - \frac{1}{2} \Delta t) + \Delta t \frac{\underline{F}(t)}{m} \quad (2.1.2)$$

$$\underline{r}(t + \Delta t) \leftarrow \underline{r}(t) + \underline{v}(t + \frac{1}{2} \Delta t) \Delta t \quad (2.1.3)$$

## 2.2 週期性邊界與截斷半徑

Rapaport[10]在針對分子動力模擬的著作中提到，對於如何使用相對小的有限系統來忠實的求出近似無限系統之解，這個問題並沒有唯一答案，而週期性邊界條件即是其中一種可能，它是分子動力學在模擬有限的原子數時，為了模擬在真正巨觀尺度下，僅有極小部分的原子會處在接近表面(surface)的狀態而進行的假設。由主胞室(Primary Cell)週遭環繞的鏡像胞室(Image Cell)，也會與主胞室之原子互相影響，以此避免表面效應(surface effect)。在模擬系統中，所考慮的非鍵結作用力(non-bond interaction)，當原子間相距一定距離以上時已近似於零，為了減低計算所需耗費的時間，在計算非鍵結作用力時通常會給予一指定的截斷半徑(cutoff radius)，與目標原子之距離大於截斷半徑之原子則不與考慮，如圖 2.2.1，本篇對於凡得瓦勢能以及靜電勢能所採用之截斷半徑皆為  $10 \text{ \AA}$ 。

## 2.3 系綜(Ensemble)與溫度修正方法

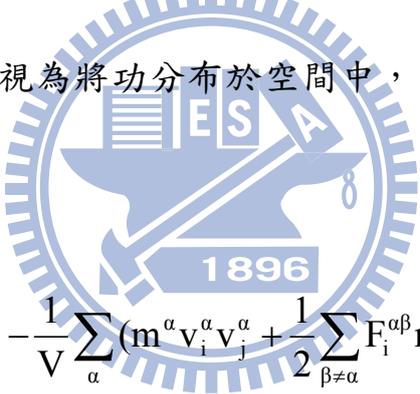
在分子動力模擬的微觀系統中，模擬胞室為孤立系統(isolated system)，胞室內的原子、能量均不能離開此系統，而為了控制系統內之原子、能量、溫度、系統體積、壓力等要素，分為諸多系綜，如表 1 所列，為系綜之分類以及特性[11]。由 2.1 節所提的演算法計算出的速度，將會直接藉由動能與溫度之關係(2.3.1)式而反應在溫度上， $E_k$  即為動能(kinetic energy)， $m_i$  為第  $i$  顆原子之質量， $v_i$  為第  $i$  顆原子之未調整速度， $v'_i$  為第  $i$  顆原子之調整後速度， $N$  為總原子數量， $k$  為波茲曼常數(Boltzmann constant)， $T$  為由未調整速度所計算出之系統溫度， $T_d$  為目標溫度。由計算所得之溫度  $T$  與所系統設定溫度  $T_d$  相異，為了使系統維持在  $T_d$ ，所使用的方法即是速度調整(Velocity rescaling)[18]。由(2.3.2)式將調整後的速度作為計算動能之依據，進而達到穩定之溫度  $T_d$ 。

$$E_k = \frac{1}{2} m_i \sum_{i=1}^n v_i^2 = \frac{3}{2} NkT \quad (2.3.1)$$

$$v'_i = v_i \sqrt{\frac{T_d}{T}} \quad (2.3.2)$$

## 2.4 原子尺度應力計算

在原子規模時，系統所受到的應力可以定義為如(2.3.3)式所示，稱為 Virial stress[12]  $\sigma_{ij}$  為系統胞室的應力張量、 $V$  為系統胞室之體積、 $m^\alpha$  為第  $\alpha$  顆原子之質量， $v_i^\alpha$  為第  $\alpha$  顆原子之  $i$  方向速度分量、 $v_j^\alpha$  為第  $\alpha$  顆原子之  $j$  方向速度分量、 $F_i^{\alpha\beta}$  為  $\alpha$  與  $\beta$  原子間之  $i$  方向作用力分量、 $r_j^{\alpha\beta}$  為  $\alpha$  與  $\beta$  原子間之  $j$  方向距離分量。此式前項為動能，後項為分子間之作用力乘與相距距離所得之能量，將兩項相加再除以系統之模擬胞室體積，可視為將功分布於空間中，即為能量密度(Energy density)之概念[8]。


$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{V} \sum_{\alpha} (m^{\alpha} v_i^{\alpha} v_j^{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha} F_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}) \quad (2.3.3)$$

## 第三章、PI 與膠合面結構

### 3.1 勢能函數之選用以及模型建構

本篇膠合面結構由PI黏著劑(adhesive)與兩層金屬板—被黏附物(adherend)所組成，其中PI所採用之勢能為Dreiding勢能函數，是於1990年由Mayo等人[13]所提出，作為分子動力模擬的通用勢能函數；其簡單的形式為其優點；也因此，學者們在模擬特定的物理行為時，可以適當的調整其中的參數，以期能夠表現出適當的特性，本篇所使用之原子代號以及質量列於表2，而PI之化學式如圖3.1.1所示，選用的鏈長(chain length)為10個重複單體。本篇PI所考慮之勢能函數可以表示如(3.1.1)式，總能量可分為鍵結能(bond energy) (3.1.2)式與非鍵結能(non-bonded energy) (3.1.3)式。

$$U_{\text{total}} = U_{\text{bond}} + U_{\text{non-bonded}} \quad (3.1.1)$$

$$U_{\text{bond}} = U_{\text{stretch}} + U_{\text{angle}} + U_{\text{torsion}} + U_{\text{inversion}} + U_{\text{non-bonded}} \quad (3.1.2)$$

$$U_{\text{non-bonded}} = U_{\text{vdW}} + U_{\text{electrostatic}} \quad (3.1.3)$$

鍵結能如(3.1.4)式~(3.1.7)式、圖 3.1.2 所示，包含以下數種能量：

(1) 延展鍵結勢能  $U_{\text{bond}}$ ：由兩顆原子間的距離變化，而產生的能量，其中  $k_r$  為勁度常數(stiffness constant)，其參數如表 3 所列。

$$U_{\text{stretch}} = \frac{1}{2} k_r (r - r_0)^2 \quad (3.1.4)$$

(2) 角度鍵結勢能  $U_{\text{angle}}$ ：由三顆原子所構成之角度，角度變化時產生之能量，其中  $k_\theta$  為能量參數，各參數為表 4 所列。

$$U_{\text{angle}} = \frac{1}{2} k_\theta (\cos(\theta) - \cos(\theta_0))^2 \quad (3.1.5)$$

(3) 扭轉勢能  $U_{\text{torsion}}$ ：由四顆相鄰原子所組成的兩個平面，兩平面夾角變化時所產生之能量，其中  $A_\tau$  為能量參數，各參數如表 5 所列。

$$U_{\text{torsion}} = A_\tau [1 + \cos(m\tau - \delta)] \quad (3.1.6)$$

(4) 反向勢能  $U_{\text{inversion}}$ ：由四顆相鄰原子所組成，其中一顆原子與另外三顆所組成之平面所夾之角度變化而產生之能量，其中  $A_\varphi$  為能量參數，本篇之所有  $A_\varphi$  皆採用 40 Kcal/mol-rad<sup>2</sup>。

$$U_{\text{inversion}} = A_\varphi [1 - \cos(\varphi)] \quad (3.1.7)$$

$$U_{\text{vdw}} = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] & r_{ij} < r_{\text{cutoff}} \\ 0 & r_{ij} \geq r_{\text{cutoff}} \end{cases} \quad (3.1.8)$$

$$U_{\text{electrostatic}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon(r_{ij})} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.1.9)$$

非鍵結能的部份，如(3.1.3)式，可以分為凡得瓦勢能(van der Waals potential)與靜電勢能(electrostatic potential)。凡得瓦勢能所採用的是 Lennard-Jones(LJ) potential[14]，如(3.1.8)式，此勢能為原子間距離之函數，對其微分可得凡得瓦力；分為前項排斥力(repulsive force)與後項吸引力(attractive force)兩部份，其中  $\epsilon$  為能量參數(Energy well)， $\sigma$  為使能量為零之距離；LJ potential 中的參數僅考慮同一種原子間 [14]，例如 Dreiding 勢能裡，碳與碳間的能量參數為 0.0951 Kcal/mol， $\sigma$  為 3.473 Å，圖 3.1.3 即為碳原子之凡得瓦勢能與凡得瓦力與原子間距離之關係；當需要考慮碳對於其他原子時，如碳與氫之間之凡得瓦勢能，則必須藉由結合規則來概算。Lorentz–Berthelot combining rule[15]是一種廣為使用的結合規則，包括 Dreiding、Amber[16]等勢能皆採用此規則。利用(3.1.10)式、(3.1.11)式，Lorentz–Berthelot combining rule 可概略的推算出不同原子間的凡得瓦參數，其方法為：將兩個不同種類原子  $i$  與  $j$  各自之零勢能距離  $\sigma_{ii}$  與  $\sigma_{jj}$  相加取平

均作為此兩種分子間之零勢能距離  $\sigma_{ij}$ ；將兩種不同原子  $i$  與  $j$  的各自能量參數  $\epsilon_{ii}$  與  $\epsilon_{jj}$  相乘開根號作為此兩種分子間的能量參數  $\epsilon_{ij}$ 。本篇之水分子裡的氧原子對於其他考慮凡得瓦勢能之原子以及金屬板對於其他考慮凡得瓦勢能之原子，皆遵循此規則；本篇使用之參數列於表 6、表 7。

$$\sigma_{ij} = \frac{(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})}{2} \quad (3.1.10)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad (3.1.11)$$



而本篇所採用之金屬，其結構為面心立方(Face Centered Cubic, FCC)堆積，如圖 3.1.5。由於表面層之材料強度往往高於核心材料數倍以上，為了計算上的簡化，本模擬不討論金屬板內的現象，將金屬固定凍結(freeze)[8]於空間中，僅考慮金屬對於高分子所造成的凡得瓦力；其中所選用的金屬原子凡得瓦參數參考 Adnan 與 Sun[12]之數值， $\epsilon_{\text{metal}}$  為 0.1668 Kcal/mol，而  $\sigma_{\text{metal}}$  為 2.315 Å。於第三章中所討論之 PI 以及膠合面結構，為了簡化模擬過程而不考慮靜電勢能，僅有鍵結勢能與凡得瓦作用力的計算；但在第四章中引入了水分子模型，並且將水分子所會造成的氫鍵作用力以凡得瓦、靜電作用力來表示，為了考慮水分子所帶來的所有影響，因此也必須決定高分子上每

類原子的部分電荷(partial charge),本篇作法參考諸多學者[17-19]之方法藉著 Discovery tool (Materials Studio 4.0, Accelrys), 選用 CVFF(Consistent-Valence Force Field)[20]此種能依照原子種類以及鍵結決定部分電荷的半經驗勢能(empirical potential)。關於靜電力的計算使用 Coulomb Sum with Distance Dependent Dielectric[8], 如(3.1.9)式, 其中  $\epsilon_0 \approx 8.854187817 \cdot 10^{-12}$  (F/m)為真空電容率[21], 因為靜電力能造成長距離的影響, 所以使用庫倫勢能(Coulomb potential)時, 輔以距離函數之電介質(dielectric)  $\epsilon(r_{ij})$ , 可以加速庫倫勢能的收斂, 其中  $\epsilon(r_{ij}) = \epsilon^* r_{ij}$ ,  $\epsilon^*$ 為常數, 可依預定的收斂速度做調整, 本篇為 1.0。



### 3.2 PI 之機械性質

此小節將針對 PI 模型本身之楊氏係數進行模擬，首先將六條各自具有十個重複單體(monomer)，以 Dreiding 勢能建構之 PI 鏈放置於邊長為 200 Å 之立方體模擬胞室中，如圖 3.2.1，於三方向皆考慮週期性邊界，時間步階(time step)選用 0.5 fs(femtosecond, fs)，第一步驟於 800 K 的環境下，採用 NPT 系綜，壓力設定為 200 MPa、持續 500 ps (picosecond, ps)，藉著壓力將結構壓縮至緊密狀態，接著第二步驟同樣在 800 K，採用 NPT 系綜，壓力設定為 0.1 MPa (一大氣壓)、持續 500 ps，讓結構在經歷第一步驟之壓縮後，有自由鬆弛的空間，而後第三步驟則在 NPT、0.1 MPa 狀態下，降溫到 600 K，持續 500 ps，第四步驟則將結構於 NST 系綜、0.0 MPa 下降溫到 300 K，最終第五步驟保持在 NST、0.0 MPa 下，降溫至絕對零度 0 K，圖 3.2.2 顯示在平衡過程中，結構的溫度以及能量變化，最後在 0 K 達到穩定，此時的密度約為 1.295 g/cm<sup>3</sup>，尚在合理範圍內[22-24]。在 Wei[25]運用 MD 探討奈米碳管(carbon nanotube, CNT)埋入 Polyethylene (PE)之結構顯著性的文章中提到，複合材料相較之楊氏係數於 PE 本身有提升的現象，即使在不同溫度範圍之應力應變曲線，複合材料均表現出明顯的強化效果；當材料在低於 300 K 的範圍內，皆表現出較硬的性

質，而在較高溫的情況下其強度則大幅減弱。作者認為當 CNT 埋入 PE 時，藉著凡得瓦力，CNT 吸附了大量的 PE 在表面(遠超過其體積比率所應該容納的數量)，產生了強化的作用，複合材料不論在小應變或大應變時，CNT 的應變量均小於 1%，說明了鍵結勢能的貢獻相當少；而溫度提升所導致的削弱現象，則是因為熱膨脹發生時，使得 CNT 表面的分子密度大幅下降，連帶使得凡得瓦勢能所能影響的原子數下降，最終導致強度下降。前文提到本研究中將 PI 的結構在 0 K 穩定平衡，即是為了達到略去溫度影響之目的，單純討論 0 K 下結構之應力應變曲線圖。Wei 所討論的 PE-CNT 複合材料相較於純 PE 本身，在 50 K 時楊氏係數提升為 3.2 倍，並且點出了凡得瓦力對於機械性質的影響；本模擬所討論的 PI 將在 3.3 節做為膠合面結構的膠黏劑材料並在 4.2 節考慮靜電力並置入水分子，討論水氣所產生的影響；在不增加模擬的複雜度的前提下，本篇論文試著改變純 PI 本身的凡得瓦能量參數  $\epsilon_{PI}$ (包括碳、氫、氧、氮這四種原子所各自具有的能量參數  $\epsilon_C$ 、 $\epsilon_H$ 、 $\epsilon_O$ 、 $\epsilon_N$ ，以及藉著結合公式所算出的其他項)分別放大為  $5\epsilon_{PI}$  以及  $10\epsilon_{PI}$ ，來討論凡得瓦力對於應力應變關係的影響；而 PI 與金屬板之間的介面黏著強度  $\epsilon_{interface}$  因為藉著前述之結合法則可表示成： $\epsilon_{interface} = \sqrt{\epsilon_{metal}\epsilon_{PI}}$  之式子(其中  $\epsilon_{metal}$  金屬之勢能參數維持原值)，在  $\epsilon_{PI}$  分別放大為 5 以及  $10\epsilon_{PI}$  的情況下， $\epsilon_{inter10face}$  也分別變為

$\sqrt{5} \epsilon_{\text{interface}}$  以及  $\sqrt{10} \epsilon_{\text{interface}}$ ，將在 3.3 節中討論不同的  $\epsilon_{\text{PI}}$  下所造成的變化。在得到穩定的 0 K 無預應力的純 PI 結構後，接著進行楊氏係數的探討所受到不同凡得瓦力的影響，至於應力率(stress rate)或應變率(strain rate)則不在本篇討論的範圍。施加的負載情況如圖 3.2.3 所示，本模擬所運用的第一個方法為在 NST 系綜下，施加壓力於材料 Z 方向，並觀察在此壓力下 Z 方向的應變—其定義如(3.2.1)式，將長度變化量(拉伸後之長度減去原長)除以原長。圖 3.2.4 顯示當模擬時間為 50 ps 時，在指定的 Z 方向已經達到穩定的目標應力 20 MPa，而 X 與 Y 方向則無受力。將目標應力逐步上升(每 50 ps 提高拉伸應力)，並記錄下每次拉伸的應變量即可得到應力應變關係圖 3.2.5，在 5% 應變之前，目標應力每次提升 20 MPa，曲線的上升呈現幾乎線性的狀態，但此斜率在 5% 應變之後小幅度下降，且當 240 MPa 時可以看到有較大的應變量，可視為降伏的現象發生，為了能觀察此部份的變化，降伏後每次僅提升 10 MPa。

$$\text{Strain} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (3.2.1)$$

將 5 %應變前的區域視為線性區，並以前五筆(應力值以及相對應的應變)資料，計算各筆資料的應力值除以應變後相加取平均，視為此結構之 Z 方向楊氏係數 3.45 GPa，與文獻值[26](3.52 GPa)相近。

另外亦對 X、Y 方向利用 20 ~ 100 MPa 的應力應變關係計算而得的 X、Y 方向楊氏係數列於表 8 中，可以發現我們雖然假設此高分子材料為等向性，但是各方向的楊氏係數仍有不少的誤差，方法一在此先針對 Z 方向來討論。而第二個計算其楊氏係數之方法，從前述的五個平衡步驟得到無應力 PI 平衡結構後，給予材料 X 方向 1% 均勻應變 (uniform strain) ( $\epsilon_{11} = 0.01$ 、 $\epsilon_{22} = \epsilon_{33} = 0$ )，並於 NVT 系綜下平衡；藉由平衡後三方向的系統應力值進行 C 矩陣之計算；將這些施加 X 方向應變後所產生之三方向應力  $\sigma_1$ 、 $\sigma_2$ 、與  $\sigma_3$ ，藉由應力應變關係[27]將這些值帶入(3.2.2)式中可求得勁度矩陣(stiffness matrix)中之  $C_{11}$ 、 $C_{21}$ 、與  $C_{31}$ 。再分別依照此流程施加應變於 Y、Z 方向，即可得到完整的勁度矩陣。

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (3.2.2)$$

藉由上述流程所得到之 C 矩陣，運算反矩陣 S，如(3.2.3)式進而求得  $E_1$ 、 $E_2$  以及  $E_3$ ；為了滿足本篇所假設：無結晶型(amorphous)的 PI 為等向性材料(isotropic material)[28, 29]，因此將三方向楊氏係數之總和取平均視為本篇模擬之 PI 之楊氏係數。

$$S = \begin{bmatrix} \frac{I}{E_1} & \frac{-\nu_{21}}{E_2} & \frac{-\nu_{31}}{E_3} \\ \frac{-\nu_{12}}{E_1} & \frac{I}{E_2} & \frac{-\nu_{32}}{E_3} \\ \frac{-\nu_{13}}{E_1} & \frac{-\nu_{23}}{E_2} & \frac{I}{E_3} \end{bmatrix} \quad (3.2.3)$$

藉由方法二求出的楊氏係數約為在 3.89 GPa，與方法一的三方向平均楊氏係數 3.84 GPa 相當接近，代表在本模擬中，藉由使用 NST 系綜(方法一)下，對模型進行拉伸，利用所得到結構的應變量與所控制的目標應力來計算之三方向平均楊氏係數，吻合於利用 NVT(方法二)系綜，先給予結構指定應變量再平衡以求得該狀態下之各方向應力，分別實施於三方向而求得之平均 E 值。另外關於材料的降伏強度推算方法，在此僅對 Z 方向拉伸應力應變關係做討論；一般在對陶瓷材料約使用 0.05 % offset，金屬材料為 0.2 % offset，而在這裡使用一般針對高分子材料的 2 % offset method[30-32]，如圖 3.2.5 即是將約 5% 應變前的斜率近似線，橫軸平移 2 % 應變後與應力應變曲線之交點，約 225 MPa 視為材料的降伏強度，較文獻值[26](127 MPa)高出許多，因為此處降伏強度的準確度並非本模擬重點，所以仍將此值紀錄為  $1\varepsilon_{PI}$  的 PI 結構之降伏強度。從前述文章中提到這個階段已經完成了以兩種方法計算  $1\varepsilon_{PI}$  的 PI 結構之楊氏係數，並且估算出其降伏強度，接著將進行與  $5\varepsilon_{PI}$ 、 $10\varepsilon_{PI}$  結構之比較。首先將 0 K 時這三種結構未拉伸

時之密度列於表 9，並將藉著每次於 Z 方向提升 20 MPa 應力之  $5\varepsilon_{PI}$ 、 $10\varepsilon_{PI}$  各自的應力應變圖繪於圖 3.2.6、圖 3.2.7。可以發現僅放大凡得瓦力就可以讓密度有大幅上升的趨勢，反映著結構的在較高的凡得瓦力下變得緊實；繼續看到圖 3.2.6 中， $5\varepsilon_{PI}$  的應力應變曲線在拉伸過程中，2% 應變以前大致維持線性，僅在 440 MPa 應力值時有較多的應變，同樣利用 2% offset method，可以推估其降伏強度約為 690 MPa；而圖 3.2.7 中  $10\varepsilon_{PI}$  則呈現近乎完美的斜直線，從  $5\varepsilon_{PI}$  的降伏強度相較於  $1\varepsilon_{PI}$  來看，估計  $10\varepsilon_{PI}$  之降伏強度應該相當高，在此先不進行計算。

統計不同  $\varepsilon_{PI}$  結構之應力應變曲線的線性區前五個應力值以及相對應的應變資料，來計算並且平均而得的 Z 方向楊氏係數列於表 10，可以看到楊氏係數隨著凡得瓦力參數的調整放大，也有相對應的放大趨勢，這個結果也顯示出在此種應力應變關係計算下，非鍵結的凡得瓦力即是決定高分子楊氏係數的主要因子。在探討完不同凡得瓦作用力，對於 PI 本身所造成的機械性質影響後，在下節將進行以 PI 為膠黏劑材料的膠合面單軸拉伸試驗模擬，同樣的，PI 也分別於這三種凡得瓦力狀態 ( $1\varepsilon_{PI}$ 、 $5\varepsilon_{PI}$ 、 $10\varepsilon_{PI}$ ) 下，與金屬之間考慮介面強度  $\varepsilon_{interface} = \sqrt{\varepsilon_{metal} \varepsilon_{PI}}$  ( $\varepsilon_{metal}$  不變)，並且比較這些凡得瓦力狀態下對破壞過程所產生的影響。

### 3.3 膠合面結構之拉伸測試

在探討水氣效應對於膠合面結構之拉伸強度的影響之前，在此節中先對乾燥結構的拉伸過程進行分析。將六條以 Dreiding 勢能建構好之 PI 放置於模擬胞室中，X、Y 方向考慮週期性邊界，將兩層金屬板分別置於 Z 方向邊界內之兩端，藉著與高分子間凡得瓦力之作用，當上下兩層金屬板朝彼此互相接近時，可將置於其中的高分子壓縮為膠合面材料之核心部份—膠黏劑，得到膠合面結構後，為了避免核心部份之高分子皆為平行(層狀)排列，在 NPT 系綜下，壓力設定為 0.0 MPa，分為四個步驟，在 800 K 下持續 500 ps，讓高分子鏈可以充分運動，接著分別持續 500 ps 降溫至 600 K、300 K，最後到 0 K，經由這四個程序，得到在 0K 溫度下的結構，在建構膠合面結構時，上下金屬板在 Z 方向逼近黏著劑材料，有可能壓縮或藉著凡得瓦力拉伸高分子，因此在進行拉伸測試前，會先針對金屬板的位置進行微調，使得整體結構 Z 方向的 Virial Stress 近似於零，藉以得到預應力極小之膠合面初始結構。如圖 3.3.1，其 X、Y 方向邊長約 34 Å，Z 方向邊長約 44 Å。在此溫度下，對於平衡好之結構進行物理性質的分析，分別為密度以及秩序參數(order parameter)。密度的計算如圖 3.3.1，藉由將高分子沿著 Z 方向從  $Z=0$  向上分成許多細微的區間 ( $d=1.0$

Å)，計算該區間內之高分子原子質量總和(不考慮金屬的質量)再除以區間體積。而秩序參數之定義為(3.3.1)式[33]，如圖 3.3.2 (a)所示，將較為堅硬(幾乎維持平面)的胺基與苯環選為代表 PI 之向量，而藉著這個向量與向量 Z 軸間的夾角變化 (圖 3.3.2 (b))，可以知道 PI 在空間中排列的情形，如平行 Z 軸則秩序參數為 1，如垂直於 Z 軸則秩序參數為 -0.5，而秩序參數越接近 0 則代表排列越不規則；而與密度相同沿著 Z 方向分別在各個區間內計算。

$$\text{order parameter (f)} = \frac{1}{2} \left( 3 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1 \right) \quad (3.3.1)$$

由圖 3.3.3 可發現在此三種不同強度的  $\epsilon_{PI}$  下，膠合面結構之密度，在靠近金屬板之接合面附近，皆因為受到凡得瓦吸引力使得結構相當緊密、有較高的密度，但是差距並不明顯，同樣的從秩序參數來看，圖 3.3.4 也展示出，在接合面處，高分子被吸附而緊貼在金屬面上與 Z 軸垂直，使得秩序參數接近 -0.5，而遠離金屬板影響之中間高分子部份，其秩序參數則較無規則，呈現亂數分布的情況。將  $1\epsilon_{PI}$ 、 $5\epsilon_{PI}$ 、 $10\epsilon_{PI}$  各自的每個區間密度總和取平均分別為  $1.24 \text{ g/cm}^3$ 、 $1.35 \text{ g/cm}^3$ 、 $1.37 \text{ g/cm}^3$ ，皆在前述表 8 所列之合理範圍內，與純 PI 本身的密度增大現象一致；而在三個  $\epsilon_{PI}$  狀態下，它們在接合面處之密度與秩序參數的差異並不大，可能的原因為：包含整個黏著劑的 PI 能量參數都

做了調整(介面強度  $\epsilon_{\text{interface}}$  是當  $\epsilon_{\text{PI}}$  放大後再藉著結合法則所求出，並不直接更動)，所以並不會在與金屬之接合面處隨著  $\epsilon_{\text{PI}}$ 、 $\epsilon_{\text{interface}}$  的變化而有明顯之趨勢，但是在 Adnan 與 Sun[12]所模擬之 PE 與金屬構成的膠合面中，直接調整介面間的凡得瓦能量參數，而不改變 PE 間的能量參數，使得靠近金屬接合面之 PE 密度將隨著參數的放大而有明顯成長。

討論完拉伸前初始結構之密度分布以及在空間中的排列狀態，接著將進行膠合面結構的拉伸測試，本篇模擬參考文獻[12]藉著金屬板與高分子間的凡得瓦勢能  $\epsilon_{\text{Interface}}$ ，用以代表介面強度(黏著劑之效力)，透過改變金屬板之位置，於 NVT 系綜下以時間步階 0.5 fs，首先將每一萬步(step)內之第一步將上下兩層金屬板於 Z 方向拉伸至 0.1% 之應變，在之後的步數內進行平衡，使高分子能夠在這些步數內調整位置並穩定，並在第一萬步紀錄 Z 方向以(2.3.3)式所計算之系統 Virial stress 以及平面間應力(interplanar stress)。金屬板之應變定義如(3.2.1)式、圖 3.3.5，將未拉伸時最上層以及最下層金屬板之間的距離視為材料 Z 方向之原長  $L_0$ ，而藉著改變金屬板的位置進行拉伸，計算 Z 方向邊長 L 與原長  $L_0$  之差值，除以原長  $L_0$ ，即可得到 Z 方向之拉伸應變，總共模擬時間為 1000 ps (一百萬步)，最終將膠合面結構拉伸至 20% 應變，如圖 3.3.6。至於應力的計算，由於 Tsai[34]提出

Virial Stress 並不適合處理非週期性的結構，並且對於結構內部的應力較為模糊不清，另一方面 Machova[35]也討論了溫度在 0 K，原子尺度下，當原子間作用力的範圍內有非均質(inhomogeneous)的應變狀況，以(2.3.3)式所計算之系統 Virial stress，並不能恰當的描述其應力，應該以平面間應力(interplanar stress)來計算則較適合，因此本篇模擬的膠合面結構裡，即是將所有金屬原子對於每個在截斷半徑內之高分子原子皆計算彼此間凡得瓦力的 Z 方向分量，如圖 3.3.7；此凡得瓦力分量即可視為垂直穿過系統胞室截面積之作用力，將此作用力總和除以截面積，可以得到金屬對於高分子產生之應力，如圖 3.3.8 所示。圖 3.3.9、圖 3.3.10 為此拉伸測試之過程中，上下層金屬板對於高分子所造成的凡得瓦力與應變關係圖，其中圖 3.3.9 將凡得瓦力的吸引、排斥力分別討論。由圖 3.3.9 可以發現，上下層所分別造成的排斥力有差異，但圖 3.3.10 中合力的部份在低應變(0%~3%)的部份卻相當一致，這個現象可能是由於上下層金屬各自截斷半徑內之高分子原子數量不同，因此上下層金屬所造成的凡得瓦吸斥力不同；為了清楚的觀察應變提高時，上下層金屬吸斥力隨著應變的提升所反應出的變化，在此將上下層金屬吸斥力進行平移，使上層與下層之吸引力起點相同、同樣的排斥力的起點也相同，如圖 3.3.11。由圖 3.3.10 可發現，當開始測試時，上下金屬板在 0%~3%應變之所造成的凡得瓦

合力相同，隨著拉伸的進行，在 3%~8% 應變內凡得瓦力持續上升，但上下層金屬板所造成的凡得瓦力已有差距，並且此差距逐漸增大，此現象可以視為裂縫的產生，並且隨著應變增加逐漸成長，直到約 8% 應變時，下層金屬板之凡得瓦力開始驟降，即是下層金屬板已經遠離了高分子，破壞已經在下層發生；同樣的這個現象也可以從圖 3.3.11 看到，上下層吸斥力在 3% 應變後開始出現差距，在 8% 應變前上下層金屬板吸斥力皆維持緩慢降低的狀態，在 8% 應變後，下層吸引力驟降，而應可視為下層已經在此時破壞；接著上層吸引力逐漸回復，代表在 3%~8% 應變間，隨著金屬板在 Z 方向的移動，高分子核心材料因受到上下層金屬板各自的凡得瓦力，而無法較貼近上下金屬板的表面，當拉伸進行到 8% 應變後，下層金屬板的吸引力已經無法與上層競爭，所以高分子變得較貼近上層金屬板表面，上層金屬板之吸引力以及排斥力皆上升。將上下層金屬板的凡得瓦力除以膠合面結構的截面積，即可得到應力應變關係圖，如圖 3.3.12。與圖 3.3.10 的趨勢相同，當拉伸進行到 3% 應變時，上下層金屬所造成的應力開始分歧，劃下第一條虛線，視即破壞的開始，接著拉伸到 8% 應變時，下層金屬所造成的應力達到高值(約 265 MPa)，隨即開始明顯下降，在此劃下第二條虛線，代表破壞的完成，並且將此時破壞層的極限應力值視為此膠合面結構的破壞強度；另一方面將上下層金屬板造成的平

面間應力值取平均，與系統的 Virial Stress 比較如圖 3.3.13，其中 Virial Stress 的有效體積會隨著拉伸測試進行時而改變，因為在 X、Y 方向膠合面的邊長是固定的，所以當金屬板在 Z 方向移動時，Z 方向的有效長度取為最外層上下金屬板間的距離，如圖 3.3.14；可以看到在 8 % 應變前平均的平面間應力與 Virial Stress 的值相當吻合，而 8 % 應變後則略有差異，顯示出 Virial Stress 僅能考慮整個結構，所以與平均後的平面間應力較為接近，但是平面間應力的計算則可以更進一步區分出上下層破壞時，該層的拉伸強度，因此本篇將利用平面間應力所算出的極限強度(ultimate strength) 265MPa(下層)，視為此膠合面結構的破壞強度，最終的破壞情況如圖 3.3.15，可以看出下層金屬板已經與高分子脫離(破裂)。繼續將討論不同凡得瓦強度時，對於破壞過程中所造成的影響，將原本具有正常凡得瓦介面強度( $1\varepsilon_{PI}$ )之平衡結構，藉著結合法則分別調整為  $5\varepsilon_{PI}$  以及  $10\varepsilon_{PI}$ ，再於 NPT 系綜下時間步階 0.5fs，升溫至 300 K、0.0 MPa，進行 1000 ps 的擾動，接著降溫至 0K、0.0MPa，持續 500 ps 的平衡，並且亦對 Z 方向 Virial Stress 微調，以得到  $5\varepsilon_{PI}$  以及  $10\varepsilon_{PI}$  之初始結構，將此二結構亦進行和正常介面強度狀態下完全相同的拉伸測試，以探討介面強度的強弱對於破壞過程的影響。前文在正常的介面強度下，討論了破壞過程，包含破壞的起始，從上下金屬板各自造成的應力有差異算起，以及破壞的結束—破壞的

該層平面間應力開始驟降時，所以兩個虛線間的應變量，代表正常膠合面結構在破壞過程中約拉伸了 5% 的應變，圖 3.3.16 為  $5\varepsilon_{PI}$  時的破壞過程，可以發現在破壞過程中應變量降低到約 2.5% 應變，而由圖 3.3.17 中更可以看到  $10\varepsilon_{PI}$  時的破壞過程僅拉伸有 1.5% 應變；此一現象與一般材料力學[36]中，延性材料承受拉伸下在破壞前能夠有較多的伸長量，而脆性材料則不易伸長即破壞的現象相似，代表著當調整凡得瓦力時，原子間的吸引力放大，使得整個結構趨向脆性，由圖 3.3.16、圖 3.3.17 中可以看到，經過放大凡得瓦力之膠合面結構，其極限強度亦受影響而變大，如表 11 所列，在正常凡得瓦強度  $1\varepsilon_{PI}$  下，極限強度約為 265 MPa，而  $5\varepsilon_{PI}$  時極限強度則約為 640 MPa，另外在  $10\varepsilon_{PI}$  時則為 980 MPa。

本篇模擬接合面的方法參考 Adnan 以及 Sun[12]運用分子動力學討論高分子黏著層的厚度對於接合面強度的影響，在奈米尺度時，金屬層與「有效凡得瓦區域(Effective van der Waals Zone)」(即截斷半徑內)是造成高分子黏著層較為緊密之原因，所以較薄之黏著層，其強度較高，因高分子黏著層完全處於凡得瓦有效區域內，較為緊密；反之如黏著層之厚度較大，則僅有部分落在凡得瓦有效區域內，使得接合面的強度下降，這個結果雖然與一般廣泛認知的較大尺度之接合面厚度所造成的強度變化相符，但是作者提醒我們，在毫米、微米尺度

時，凡得瓦力所能影響到的範圍甚小，故不能直接將凡得瓦有效區域當做大尺度時厚度與強度之關聯主因。另外他們改變金屬層與 PE 黏著層間的凡得瓦力，以代表介面間連結強度之強弱，當連結強度越好時，破壞僅發生在聚合物黏著層裡(cohesive failure)，而在正常或者較弱的連結強度時，破壞則可能發生在接合處(adhesive failure)或者黏著劑內。本篇研究則是將這個接合面的拉伸破壞行為，藉著平面間應力所畫出的應力應變曲線，進一步分析出破壞發生於上層或下層，經由分別建立多個模型，我們發現破壞並非固定的發生於某層，而是跟拉伸前的初始結構有關，在 3.2 節中，先討論了 PI 本身在放大  $\epsilon_{PI}$  下的機械性質的變化，接著在此小節討論以這些 PI 為黏著劑的接合面(其介面強度依然由結合公式推算)；所以本研究表現了當黏著劑本身機械強度的不同，對於在拉伸測試下所產生的變化：較堅硬、脆性的高分子結構( $5\epsilon_{PI}$ 、 $10\epsilon_{PI}$ )，有較短的「裂縫成長期」(圖 3.3.16、圖 3.3.17 虛線間的應變量)，而具有延展性的結構此成長期則較長，另外在多次的模擬中，上下層都有發生破壞的紀錄，甚至當金屬板移動的距離過大，也可能同時發生破壞，而藉著分析平面間應力，能了解到上下層各自的應力應變狀態，可以知悉破壞層的極限強度，相較於使用 Virial stress 僅能計算整個系統的應力而言，應該是較為合適的。這個章節探討了乾燥的 PI 與以 PI 為黏著層的黏著膠合面，分析了膠合

面 Z 方向單軸拉伸時的破壞過程，以及調整凡得瓦力後，對於兩者在機械性質上的影響；在下個章節將介紹關於水分子模型的建立以及水氣對於 PI 本身的影響。



## 第四章、水分子建構以及 PI 之水氣效應

### 4.1 水分子模型 TIP4P/2005

如何將水的物理性質，逼真的模擬出來，一直是分子動力學領域中熱門的題目[37-39]。在生科領域中，也有學者探討DNA與RNA如何在水中運動，並且形成雙股螺旋結構[40]，以下將針對如何選定水分子模型做說明。SPC/E (Simple Point Charge/Extended) [37, 41]水分子模型是1990年前後所提出，與能夠極化(水分子氫氧分解)的模型相比，能有效降低計算時間而常被採用，此水分子為由三顆原子所組成的共平面結構，兩顆氫原子各自帶有 $+0.4238 e$  ( $e$ 為基本電荷，約為 $1.6021892 \times 10^{-19}$  Coulomb)的電荷，並與氧原子構成之夾角 $\theta$ 為 $109.47^\circ$ ，與氧原子相距為 $1.0 \text{ \AA}$ ，氧原子則帶有 $-0.8476 e$ 之電荷。在模擬純水結構中，僅考慮氧原子與其他氧原子間的凡得瓦勢能，參數為 $0.1553 \text{ Kcal/mol}$ 、 $\sigma$ 為 $3.473 \text{ \AA}$ (LJ-potential)；而TIP4P(Transferable Intermolecular Potential with 4 Points)[42]則是以四點來表現分子間勢能，並且可以為了重現實驗結果而調整參數。2005年由Abascal以及Vega[43]提出TIP4P/2005水分子勢能函數，並且在他們的研究中指出，在描述密度、三態的變化溫度等物理性質上，TIP4P/2005是優於

SPC/E、TIP4P以及其他的水分子模型的。如圖4.1.1，此水分子為共平面結構，兩顆氫原子各自帶有 $+0.5564 e$  ( $e$ 為基本電荷，約為 $1.6021892 \times 10^{-19}$  Coulomb)的電荷，並與氧原子構成之夾角 $\theta$ 為 $104.52^\circ$ ，分別與氧原子相距 $L_1$ 為 $0.9572 \text{ \AA}$ ，一顆虛構、無質量的原子被放置在 $\theta$ 之分角線上，與氧原子相距 $L_2$ 為 $0.1546 \text{ \AA}$ ，並帶有 $-1.1128 e$ 之電荷。與SPC/E模型相同的是，整個水分子結構中，僅有氧原子考慮與其他分子間的凡得瓦勢能： $0.1852 \text{ Kcal/mol}$ 、 $\sigma$ 為 $3.1589 \text{ \AA}$  (LJ-potential)，而靜電勢能(electrostatic potential)只由虛構原子與氫原子來表現。值得注意的一點是，上述兩個水分子模型中，均沒有獨立描述氫鍵的項，而是藉著適當的凡得瓦勢能與靜電勢能，表現出符合現實中水的物理性質，並且整體水分子視為一不會分解的剛體(rigid body)。Docherty[44]等人在分子動力學領域著眼於甲烷(methane) 在水中可能產生之水化物，藉著考慮Lorentz–Berthelot combining rule來表達甲烷與水分子間能量(the methane-water LJ interaction energy  $\epsilon$ )，使用TIP4P/2005之水分子模型，僅需將 $\epsilon$ 增大7%就能忠實的呈現甲烷在水中之過量化學能(excess chemical energy)；而Goujon[45]等人亦藉著TIP4P/2005模擬了表面改質之石墨板(graphite)接枝許多具負電荷的phenyl-NTA分子，探討水分子與這個改質過的石墨片間的作用，發現當接枝的表面密度提高時，水分子的活動力大幅下降，並且

水分子使得周圍結構更緊密。基於以上的討論，顯示此水分子模型的在重現水的性質有不錯的表現，屬於目前較為準確的模型，因此本篇模擬將採用此模型，討論水氣對於高分子本身以及膠合面在機械性質上所產生的影響。

## 4.2 PI 之水氣效應

本節將藉由分子動力學，探討 2 wt% 的水氣對於 PI 本身結構所造成之影響。水分子與 PI 原子間，考慮了凡得瓦力(水中的氧原子對於其他的 PI 原子們)與靜電力的作用；首先分別建立兩個完全相當的 PI 模型初始模型氣在其一任意置入了 2 wt% 的水分子，如圖 4.2.1 所示，TIP4P/2005 模型將氫鍵以凡得瓦力、靜電力來模擬，如果像 3.2 節中的乾燥 PI 不考慮靜電力，則可能無法完全的模擬出水的特性，因此本節中所建立的乾燥、含水氣的兩個 PI 模型，均考慮靜電力，而所選用的靜電力勢能以及 PI 原子上的部份電荷如 3.1 節中所說明。再進行平衡的流程，第一步驟於 800 K 的環境下，採用 NPT 系綜，壓力設定為 200 MPa、持續 500 ps (picosecond, ps)，藉著壓力將結構壓縮至緊密狀態，接著第二步驟同樣在 800 K，採用 NPT 系綜，壓力設定為 0.1 MPa (一大氣壓)、持續 500 ps，讓結構自由鬆弛，而後第三步驟則在 NPT、10 MPa 狀態下，降溫到 600 K，持續 500 ps，第四步驟則將結構於 NST 系綜、0.1 MPa 下降溫到 300 K 下，進行到此

已經分別得到室溫、一大氣壓下，乾燥與含水 PI 這兩個結構，其中含水 PI 的結構如圖 4.2.2 所示，水分子不規則的分布在 PI 中。其密度的比較如表 12 所列，在本篇模擬中，含水 PI 之密度較乾燥的上升了約 1.6 %，與多於文獻中密度提昇 0.7 %，但是趨勢相同，而乾燥的 PI 密度為  $1.23 \text{ g/cm}^3$  亦在合理的密度範圍內。接著使用 3.2 節中的方法二分別對在 0 K、100 K、以及 300 K 之溫度下平衡(stress-free)的乾濕 PI 結構，進行楊氏係數的計算。而因為此節中，具有 100 K、300 K 的結構，能量與應力在這些溫度下會有小幅度之振盪，所以當得到應力平衡結構後，對於在每個溫度下分別給予材料 X 方向 1% 正向應變( $\epsilon_{11} = 0.01$ 、 $\epsilon_{22} = \epsilon_{33} = 0$ )，並於 NVT 系綜下平衡；由於在平衡過程中系統應力會收斂但不會呈現定值，所以要決定系統之應力時，先對結構進行持續長達 1500 ps 之平衡，並採用 1000 ps 至 1500 ps 模擬時間內之應力總和平均視為系統應力，當作穩定的應力值進行 C 矩陣之計算；進行總和平均的目的是為了避免在變化的應力下，使用瞬間的應力值計算所造成的誤差。將這些施加 X 方向應變後所產生之三方向應力  $\sigma_1$ 、 $\sigma_2$ 、與  $\sigma_3$ ，將這些值帶入(3.2.2)式中可求得勁度矩陣中之  $C_{11}$ 、 $C_{21}$ 、與  $C_{31}$ 。再分別依照此流程施加應變於 Y、Z 方向，即可得到完整的勁度矩陣，運算反矩陣 S，最終求得  $E_1$ 、 $E_2$  以及  $E_3$ ；同樣的將此三方向楊氏係數取平均視為本篇模擬 PI 之楊氏係數，詳

細數值紀錄於表 13、表 14。藉著在 0 K、100 K、300 K 所記錄之楊氏係數，與文獻[5]在不同溫度下所得到之楊氏係數比較整理如表 15 所示。由圖 4.2.3、圖 4.2.4 以及表 15 中可發現，在本篇模擬中，不論在哪個溫度下，置入水氣皆使得 PI 的楊氏係數上升，這一現象與普遍將水氣視為塑化劑，吸收將使結構軟化、強度下降之觀念相悖；本篇模擬之水氣效應在 0K 時甚為明顯，而在 100 K 時略微減弱，而 300 K 時影響則相當小，整體趨勢與文獻相符；但較為細部的現象，仍尚有差異。如文獻中在室溫(300K)時，水氣效應相當微弱，對於楊氏係數之增幅僅有 3 %；當溫度低於氫鍵斷裂的溫度(約 230 K)，也就是水氣效應發揮作用的關鍵點時，含水氣 PI 的楊氏係數會大幅度的提升，在 100 K 時對於含水氣材料之楊氏係數提高約 22 %；而本篇模擬在 300K 時即提高了約 14 %，於 100K 時則約提高 15 %，在 0 K 時則提高 23 %，未能明顯表現出此影響水氣效應的關鍵溫度。另外一方面在乾燥 PI 本身的楊氏係數，隨著溫度上升有大幅度的下降，顯示出目前的模擬勢能在表現 PI 之楊氏係數方面尚有不足，依照化學結構的不同，PI 的楊氏係數約落在 2.0 ~ 3.52 GPa 間[46-48]，本模擬室溫時所計算出之楊氏係數大約符合此低值，但這也是未來在模擬不同的高分子材料時，期望能改進的目標：尋求更理想的勢能函數，進而運用 MD 計算常溫的高分子機械性質。本章節選擇了以

TIP4P/2005 水分子模型，此剛體水模型將水的氫鍵以凡得瓦勢能與靜電力來考慮，因此在進行與此水模型相關的研究時，皆不能略去電荷的貢獻，所以將乾燥 PI 選用 CVFF 之部分電荷，使之能與水分子藉著靜電勢能交互作用。由於各方向皆考慮週期性邊界，所以此方法無法進行如水的擴散性(Diffusivity)、蒸發量等模擬；在不同溫度下，2 wt%水氣對於 PI 在楊氏係數上都造成強化效果：低溫時(0 K、100 K)有顯著的效果，反之在室溫(300 K)則較無差異，這個現象支持前述凡得瓦力的論述[25]—將帶有較強的凡得瓦力的水分子置入 PI 結構中，使楊氏係數上升，並且顯示出，在 0 K 時，沒有溫度的影響，靜電力的考慮即造成乾燥 PI 楊氏係數的些微上升；因為靜電力與凡得瓦力皆為距離函數，在 Virial stress 的計算下，較高的溫度時各原子的熱振盪距離也較大，使得這個強化的現象變得不明顯，恰好可以表現出水氣效應的溫度依賴性。由於要探討膠合面吸附水氣後對於破壞強度產生之影響時，尚有一些困難點存在，包括如何決定金屬板之電荷以及選用適當的靜電勢能等，因此將這個部分放在未來工作。

## 第五章、結論

本研究運用分子動力模擬，藉著施加單軸拉伸測試，調查了具有不同原子間作用力時，PI 聚合物之機械性質與以 PI 為膠黏劑之膠黏接合面之間的介面間破壞現象。另外並討論水氣對於 PI 高分子本身的影響，分別在不同溫度下，比較其楊氏係數的變化。所得的結果可以歸納下列幾點：

1. PI 本身密度與機械性質(包括楊氏係數以及降伏應力)隨著凡得瓦力的放大而上升，整體結構變得緊密堅硬。
2. PI 膠黏劑/金屬接合面在凡得瓦力的放大下，膠黏劑本身脆化，使得拉伸的極限強度提升，但破壞過程應變量減少。
3. 含水氣的 PI 在低溫時具有明顯的反塑化作用，楊氏係數大幅提升，而隨著溫度上升此強化現象減弱。

## 第六章、未來工作

在本文第三章的部份，完成了乾燥的 PI 與以 PI 為膠黏劑材料的膠合面分析，其中由兩種計算楊氏係數的方法中，顯示了結構在等向性的表現上尚有改進的空間，未來在討論高分子材料時，將可利用更大的模型、更恰當的平衡過程以建構較為均質的模型。接著於第四章中選定了 TIP4P/2005 水分子模型，討論加入了 PI 中，對其密度與楊氏係數隨著溫度所產生的變化；未來將延續此水分子模型的運用，將之加入於膠合面內，模擬攝入水氣時，對於膠合面介面破壞的影響。而這個模擬有一些需要考慮的部分，首先是在乾燥的情況下，膠合面的拉伸僅需考慮金屬板對於 PI 間的凡得瓦力，但是在置入水氣後，為了重現氫鍵的特性，靜電力必須列入考量，因此如何決定金屬板上所帶的電荷以及搭配適合的靜電勢能，是需要解決的問題。而水氣的分布情況，對於此拉伸行為也會產生影響，如果水氣分散於 PI 中，則在拉伸金屬時，較無直接的作用力，(PI 同時受到金屬層與置於其中的水氣影響)；若水氣集中吸附於介面，則可能對單邊的破壞降伏強度有明顯的影響。本文選擇了 PI 此種高分子，其中具有的官能基 (functional group)，使其在水氣的吸附量上可達約 2%，但是在其他(較少或甚至沒有親水基)的高分子材料，則水氣的吸附量自然會下降；

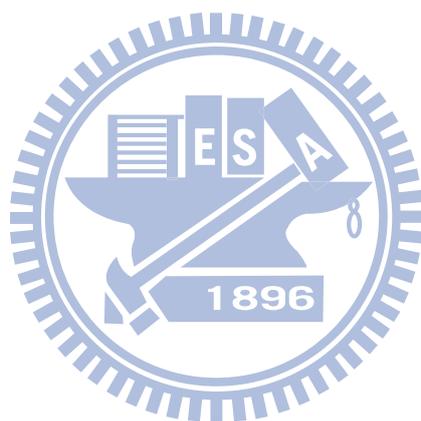
當這類疏水性材料受到浸泡而使水氣進入結構，這時水氣則可能發揮塑化劑的作用，使得材料變軟。所以未來在不同種類的高分子材料上，水氣效應對於不同(數量)的親水基、以及親水基的有無等情況，所表現出來的物理、機械性質的變化，亦是本模擬的主要目標，並且與實驗數據比對。而最終目標，也是水氣最耐人尋味的性質，隨著水氣含量的逐步增加，對於機械強度、密度影響的效果會經過一折返點而呈現相反的趨勢—塑化(plasticization) [49]與反塑化作用(antiplasticization)。Chamarthy 等人[50]以微晶纖維素(microcrystalline cellulose ,MCC )為研究對象，指出不論是製造過程中或者儲藏時讓MCC 暴露於潮濕環境下，將會影響 MCC 之機械性質。而一般視為塑化劑之水氣，在低含量時反而會有反塑化劑(antiplasticizers)之效果。以微觀角度來探討反塑化作用，MCC 之滲透性(permeability,  $D_p$ )起先隨著水氣含量的上升而下降，直到 5% RH 後，才隨著 RH 的提高而上升；獨立的將MCC 對高度疏水性(hydrophobic)之辛烷(octane)也進行滲透性與 RH 之關係圖，亦得到和水氣的滲透性完全相同的趨勢。水氣與辛烷之  $D_p$  減少，意味著低含量的水氣，增加了高分子的堅硬度。當水氣剛進入乾燥的高分子時，水分子本身(氫鍵的搭建)阻礙了自己以及辛烷的移動；直到 RH 高於 5%，才發揮有助於滲透的效果。從巨觀角度來探討反塑化作用，藉由三點彎曲方法(The triple

point beam bending method)對材料進行在不同 RH 下，楊氏係數以及拉伸強度的測試，亦可發現在低 RH 時，水氣對於楊氏係數之強化效果顯著，此效果在約 30% RH 時開始驟降。值得注意的是，在討論不同性質時，其反塑化與塑化作用的轉換臨界點(turnabout point)是不同的，作者解釋為：如討論微觀角度、分子的行為，則轉換的門檻較低(在較低 RH 即發生轉換)；若討論巨觀層面、機械行為，反應整個高分子的內聚能(cohesive energy)之性質，則此轉換門檻則較高。

另外 DLUBEK 等人[51]利用正電子湮滅時間光譜(positron annihilation lifetime spectroscopy, PALS)[52]量測尼龍 6(nylon 6)之區域自由體積(local free volume)隨著 RH 上升的變化，大致可以將實驗過程分為兩個階段。第一階段為 RH 小於 50%時，自由體積較未含水時的略為降低，可以視為已經存在的自由體積被水分子填滿所致；而第二階段為 RH 大於 50%時，自由體積又恢復並且隨著 RH 增加大量超越了未含水氣時，這個現象則為隨著過多水氣的攝入，弱化了原本已經存在之水分子與胺基(amide group)間的氫鍵，並導致塑化作用的發生。

前述兩篇文獻討論了水氣的塑化與反塑化作用，在不同性質上的影響，未來本研究將期望能模擬出多種高分子材料(不僅止於 PI)，建構出能夠反映出官能基與親疏水性的關聯之適當模型，於物理、機械

性質上將水氣的塑化與反塑化作用如實呈現。



## 參考文獻

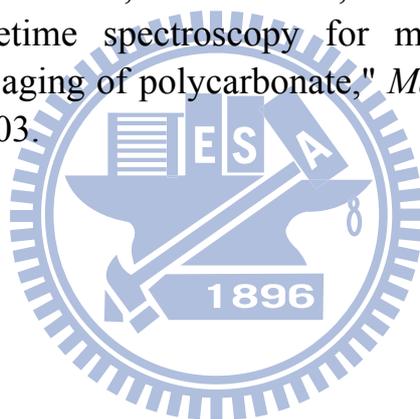
- [1] J. Vinson, "On the Mechanical Behavior of Advanced Composite Material Structures," *Major Accomplishments in Composite Materials and Sandwich Structures*, pp. 431-439, 2009.
- [2] K. Kolat, G. Naser, and C. Ozes, "The effect of sea water exposure on the interfacial fracture of some sandwich systems in marine use," *Composite Structures*, vol. 78, pp. 11-17, 2007.
- [3] R. Selzer and K. Friedrich, "Mechanical properties and failure behaviour of carbon fibre-reinforced polymer composites under the influence of moisture," *Composites Part A*, vol. 28, pp. 595-604, 1997.
- [4] A. Athijayamani, M. Thiruchitrabalam, U. Natarajan, and B. Pazhanivel, "Effect of moisture absorption on the mechanical properties of randomly oriented natural fibers/polyester hybrid composite," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 517, pp. 344-353, 2009.
- [5] G. A. Bernier and D. E. Kline, "Dynamic mechanical behavior of a polyimide," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 12, pp. 593-604, 1968.
- [6] H. K. Glen and A. L. Jennifer, "Rheological Property Evolution in Concentrated Cement-Polyelectrolyte Suspensions," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, pp. 2989-2994, 2002.
- [7] J. K. Sears and J. R. Darby, *The technology of plasticizers*. New York: John Wiley & Sons, 1982.
- [8] W. Smith, C. W. Yong, and P. M. Rodger, "DL\_POLY: application to molecular simulation," *Molecular Simulation*, vol. 28, pp. 385-471, 2002.
- [9] J. H. Irving and J. G. Kirkwood, "The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. IV. The Equations of Hydrodynamics," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 18, pp. 817-829, 1950.
- [10] D. C. Rapaport, *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [11] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A.

- Dinola, and J. R. Haak, "Molecular dynamics with coupling to an external bath," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, pp. 3684-3690, 1984.
- [12] A. Adnan and C. T. Sun, "Effect of Adhesive Thickness on Joint Strength: A Molecular Dynamics Perspective," *The Journal of Adhesion*, vol. 84, pp. 401-420, 2008.
- [13] S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. Goddard, "DREIDING: A generic force field for molecular simulations," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, pp. 8897-8909, 1990.
- [14] J. E. Lennard-Jones, "Cohesion," *Proceedings of the Physical Society*, vol. 43, pp. 461-482, 1931.
- [15] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. Oxford: Oxford university press, 1989.
- [16] J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, and D. A. Case, "Development and testing of a general amber force field," *Journal of computational chemistry*, vol. 25, pp. 1157-1174, 2004.
- [17] Y. Cheng, Q. Meng, W. Wang, and J. Wang, "Structure–function relationship of three neurotoxins from the venom of *Naja kaouthia*: a comparison between the NMR-derived structure of NT2 with its homologues, NT1 and NT3," *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)/Protein Structure and Molecular Enzymology*, vol. 1594, pp. 353-363, 2002.
- [18] J. K. Seydel and M. Wiese, *Drug-membrane interactions: analysis, drug distribution, modeling*. weinheim: Vch Verlagsgesellschaft Mbh, 2002.
- [19] T. C. Clancy, S. J. V. Frankland, J. A. Hinkley, and T. S. Gates, "Molecular modeling for calculation of mechanical properties of epoxies with moisture ingress," *Polymer*, vol. 50, pp. 2736-2742, 2009.
- [20] U. Dinur and A. T. Hagler, "New approaches to empirical force fields," *Reviews in computational chemistry II*, p. 99, 1991.
- [21] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics, 3rd edition*. New York: John Willey & Sons, 1999.
- [22] G. Rabilloud, *High-performance polymers: chemistry and applications*. Paris: Editions Technip, 2000.
- [23] G. M. Odegard, T. C. Clancy, and T. S. Gates, "Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites," *Polymer*, vol. 46, pp. 553-562, 2005.

- [24] T. C. Clancy, "Multi-scale modeling of polyimides," *Polymer*, vol. 45, pp. 7001-7010, 2004.
- [25] C. Wei, "Adhesion and reinforcement in carbon nanotube polymer composite," *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 093108, 2006.
- [26] D. M. Delozier, R. A. Orwoll, J. F. Cahoon, J. S. Ladislaw, J. G. Smith, and J. W. Connell, "Polyimide nanocomposites prepared from high-temperature, reduced charge organoclays," *Polymer*, vol. 44, pp. 2231-2241, 2003.
- [27] I. M. Daniel and O. Ishai, *Engineering mechanics of composite materials*. New York: Oxford University Press, USA, 1994.
- [28] V. J. Vasudevan and J. E. McGrath, "Atomistic modeling of amorphous aromatic polybenzoxazoles," *Macromolecules*, vol. 29, pp. 637-645, 1996.
- [29] A. Adnan, C. T. Sun, and H. Mahfuz, "A molecular dynamics simulation study to investigate the effect of filler size on elastic properties of polymer nanocomposites," *Composites Science and Technology*, vol. 67, pp. 348-356, 2007.
- [30] I. M. Ward and J. Sweeney, *An introduction to the mechanical properties of solid polymers*. Chichester, England: John Wiley & Sons Inc, 2004.
- [31] B. Hartmann, "Tensile Yield in Crystalline Polymers," *Marcel Dekker, Inc., Handbook of Polymer Science and Technology*, vol. 2, pp. 101-125, 1989.
- [32] H. Mahfuz, A. Adnan, V. K. Rangari, M. M. Hasan, S. Jeelani, W. J. Wright, and S. J. DeTeresa, "Enhancement of strength and stiffness of Nylon 6 filaments through carbon nanotubes reinforcement," *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 083119, 2006.
- [33] M. Rubinstein and R. H. Colby, *Polymer physics*. New York: Oxford University Press, USA, 2003.
- [34] D. H. Tsai, "The virial theorem and stress calculation in molecular dynamics," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 70, pp. 1375-1382, 1979.
- [35] A. Machova, "Stress calculations on the atomistic level," *Modelling and simulation in materials science and engineering*, vol. 9, pp. 327-337, 2001.
- [36] J. Lemaitre and J. L. Chaboche, *Mechanics of solid materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- [37] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma, "The missing

- term in effective pair potentials," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, pp. 6269-6271, 1987.
- [38] K. Takemura and A. Kitao, "Effects of water model and simulation box size on protein diffusional motions," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, pp. 11870-11872, 2007.
- [39] I. C. Lin, A. P. Seitsonen, M. D. Coutinho-Neto, I. Tavernelli, and U. Rothlisberger, "Importance of van der Waals Interactions in Liquid Water," *Journal of physical chemistry. B*, 2009.
- [40] G. L. Seibel, U. C. Singh, and P. A. Kollman, "A molecular dynamics simulation of double-helical B-DNA including counterions and water," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 82, p. 6537, 1985.
- [41] I. M. Svishchev and P. G. Kusalik, "Structure in liquid water: A study of spatial distribution functions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 99, pp. 3049-3058, 1993.
- [42] W. L. Jorgensen and J. D. Madura, "Temperature and size dependence for Monte Carlo simulations of TIP4P water," *Molecular Physics*, vol. 56, pp. 1381-1392, 1985.
- [43] J. L. F. Abascal and C. Vega, "A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, p. 234505, 2005.
- [44] H. Docherty, A. Galindo, C. Vega, and E. Sanz, "A potential model for methane in water describing correctly the solubility of the gas and the properties of the methane hydrate," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, p. 074510, 2006.
- [45] F. Goujon, C. Bonal, B. Limoges, and P. Malfreyt, "Molecular Dynamics Description of Grafted Monolayers: Effect of the Surface Coverage," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, pp. 14221-14229, 2008.
- [46] W.-J. Chou, C.-C. Wang, and C.-Y. Chen, "Characteristics of polyimide-based nanocomposites containing plasma-modified multi-walled carbon nanotubes," *Composites Science and Technology*, vol. 68, pp. 2208-2213, 2008.
- [47] D. M. Delozier, R. A. Orwoll, J. F. Cahoon, J. S. Ladislaw, and J. G. Smith, "Polyimide nanocomposites prepared from high-temperature, reduced charge organoclays," *Polymer*, vol. 44, pp. 2231-2241, 2003.
- [48] S. M. Yuen, C. C. M. Ma, C. L. Chiang, Y. Y. Lin, and C. C. Teng,

- "Preparation and morphological, electrical, and mechanical properties of polyimide-grafted MWCNT/polyimide composite," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 45, pp. 3349-3358, 2007.
- [49] A. Bos, I. G. M. Punt, M. Wessling, and H. Strathmann, "CO<sub>2</sub>-induced plasticization phenomena in glassy polymers," *Journal of Membrane Science*, vol. 155, pp. 67-78, 1999.
- [50] T. Carvajal, S. P. Chamarthy, and R. Pinal, "Moisture Induced Antiplasticization of Microcrystalline Cellulose," 2006, pp. 236-236.
- [51] G. Dlubek, F. Redmann, and R. Krause-Rehberg, "Humidity-induced plasticization and antiplasticization of polyamide 6: A positron lifetime study of the local free volume," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 84, pp. 244-255, 2002.
- [52] D. Cangialosi, H. Schut, A. van Veen, and S. J. Picken, "Positron annihilation lifetime spectroscopy for measuring free volume during physical aging of polycarbonate," *Macromolecules*, vol. 36, pp. 142-147, 2003.



## 附表

表 1 分子動力學之系綜[11]

系綜	控制條件	系綜描述
NVE	原子數目 $N$ 系統體積 $V$ 系統能量 $E$	原子數目、系統體積為定值，遵守能量守衡，使模擬進行中之能量維持定值。
NVT	原子數目 $N$ 系統體積 $V$ 系統溫度 $T$	原子數目、系統體積為定值，進行溫度調節，使模擬進行中之溫度接近初始設定值。
NPT	原子數目 $N$ 系統壓力 $P$ 系統能量 $T$	原子數目為定值，進行溫度與壓力調節，藉由調整系統體積與原子位置，使模擬進行中之溫度，三方向壓力之平均接近初始設定值。
NST	原子數目 $N$ 系統各方向應力 $S$ 系統溫度 $T$	原子數目為定值，進行溫度與壓力調節，藉由調整系統體積與原子位置，使模擬之溫度，各方向應力接近初始設定值。

表 2 原子代號與質量電荷表[13, 20]

原子種類	原子代號與狀態描述	原子質量(g/mol)	電荷(e)
碳(Carbon)	C_2 :與氧以雙鍵連結	12.011	0.380
	C_R :構成苯環之碳		0.000
氫(hydrogen)	HW :水分子中的氫	1.008	0.5564
	H_ :接於碳上之氫	1.008	0.100
氧(oxygen)	OW:水分子中的氧	15.9994	0.000
	O_2 :與碳以雙鍵連結	15.9994	-0.380
	O_3 :與碳以單鍵連結		-0.056
氮(Nitrogen)	N_3 :與碳以單鍵連結	14.0067	-0.110
金屬	Al3 :為 FCC 排列金屬	26.9815	0.000

表 3 延展鍵結勢能參數表[13]

	$K_r$ (Kcal/mol- Å <sup>2</sup> )	$r_0$ (Å)
N_3—C_R	700	1.362
N_3—C_2	700	1.392
C_R—C_2	1050	1.360
C_R—C_R	1050	1.390
C_R—O_3	700	1.350
C_2—O_2	1400	1.220
H_—C_R	700	1.020
H_—N_3	700	1.022

表 4 角度勢能參數表[13]

	$K_0$ (Kcal/mol)	$\theta_0$ (drgree)
XX-N_3-XX	109.000862	106.70
XX-C_R-XX XX-C_2-XX	133.333333	120.00
XX-O_2-XX XX-O_3-XX	106.697940	104.51

表 5 扭轉勢能參數表[13]

	$A_r$ (Kcal/mol-rad <sup>2</sup> )	$\delta$ (degree)	m (constant)
XX-N_3-C_R-XX XX-N_3-C_2-XX	0.125	-180	6
XX-C_R-C_R-XX XX-C_R-C_2-XX	1.25	180	2
XX-O_3-C_R-XX	0.25	-180	6

表 6 高分子凡得瓦勢能 LJ 參數表[13]

		$\epsilon$ (Kcal/mol)	$\sigma$ (Å)
碳(C_R、C_2)	碳(C_R、C_2)	0.0951	3.4730
氫(H_)	氫(H_)	0.0152	2.8464
氧(O_2、O_3)	氧(O_2、O_3)	0.0957	3.0332
氮(N_3)	氮(N_3)	0.0774	3.2626
碳(C_R、C_2)	氫(H_)	0.0380	3.1597
碳(C_R、C_2)	氧(O_2、O_3)	0.0954	3.2531
碳(C_R、C_2)	氮(N_3)	0.0858	3.3678
氫(H_)	氧(O_2、O_3)	0.0381	2.9398
氫(H_)	氮(N_3)	0.0343	3.0545
氧(O_2、O_3)	氮(N_3)	0.0861	3.1479

表 7 水分子模型與金屬板凡得瓦勢能 LJ 參數表[12, 43]

		$\epsilon$ (Kcal/mol)	$\sigma$ (Å)
水分子中之氧(OW)	水分子中之氧(OW)	0.1852	3.1589
水分子中之氧(OW)	碳(C_R、C_2)	0.1327	3.3159
水分子中之氧(OW)	氫(H_)	0.0530	3.0027
水分子中之氧(OW)	氧(O_2、O_3)	0.1331	3.0960
水分子中之氧(OW)	氮(N_3)	0.1197	3.2107
金屬(AI3)	金屬(AI3)	0.1668	2.3150
金屬(AI3)	碳(C_R、C_2)	0.1256	2.8940
金屬(AI3)	氫(H_)	0.0504	2.5807
金屬(AI3)	氧(O_2、O_3)	0.1263	2.6741
金屬(AI3)	氮(N_3)	0.1136	2.7888
金屬(AI3)	水分子中之氧(OW)	0.1758	2.7370

表 8 各方向楊氏係數比較表

	楊氏係數 (GPa)
方法一：X 方向	4.24
方法一：Y 方向	3.84
方法一：Z 方向	3.45
實驗數據[26]	3.52

表 9 不同凡得瓦力之 PI 密度比較表

	實驗數據[22]	$1\varepsilon_{PI}$	$5\varepsilon_{PI}$	$10\varepsilon_{PI}$
密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.2~1.6	1.295	1.433	1.495

(0 K, stress-free)

表 10 不同凡得瓦力之 PI 機械性質比較表

	實驗數據[26]	1 $\epsilon_{PI}$	5 $\epsilon_{PI}$	10 $\epsilon_{PI}$
楊氏係數(GPa)	3.53	3.45	17.74	42.46
降伏應力(MPa)	127	225	690	-

表 11 不同介面強度之膠合面破壞強度比較表

	1 $\epsilon_{PI}$	5 $\epsilon_{PI}$	10 $\epsilon_{PI}$
破壞強度(MPa)	265	640	980

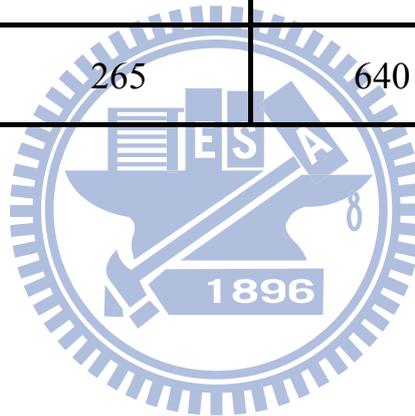


表 12 PI 密度比較表

	水氣含量 (%)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )
PI (Current simulation)	0	1.23
	2	1.25
PI (Vespel) [5]	0	1.42
	1.37	1.43
PIs [22]	0	1.2~1.6

(300 K, 1atm.)

表 13 乾燥 PI 之勁度矩陣與楊氏係數表

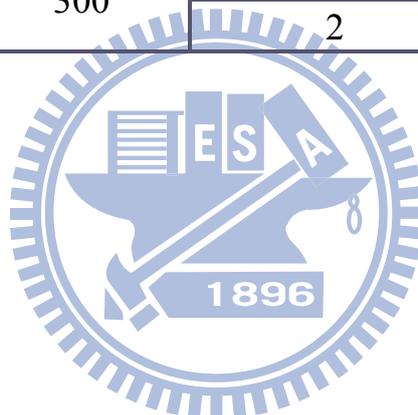
溫度(K)	勁度矩陣 (GPa)	楊氏係數(GPa)
0	$\begin{bmatrix} 7.959 & 4.735 & 5.439 \\ 3.855 & 6.975 & 5.473 \\ 5.098 & 5.564 & 8.603 \end{bmatrix}$	E1 : 4.520 E2 : 3.278 E3 : 3.585 平均值 : 3.79
100	$\begin{bmatrix} 5.619 & 2.718 & 3.061 \\ 3.045 & 5.983 & 3.674 \\ 3.368 & 3.472 & 5.723 \end{bmatrix}$	E1 : 3.62 E2 : 3.56 E3 : 3.07 平均值 : 3.42
300	$\begin{bmatrix} 5.161 & 2.116 & 1.971 \\ 2.560 & 3.895 & 1.814 \\ 3.176 & 1.727 & 2.369 \end{bmatrix}$	E1 : 2.49 E2 : 2.54 E3 : 1.03 平均值 : 2.02

表 14 含水 PI 之勁度矩陣與楊氏係數表

溫度(K)	勁度矩陣 (GPa)	楊氏係數 (GPa)
0	$\begin{bmatrix} 10.789 & 6.252 & 6.502 \\ 6.531 & 8.875 & 6.565 \\ 6.362 & 5.938 & 9.442 \end{bmatrix}$	E1 : 5.45 E2 : 4.04 E3 : 4.45 平均值 : 4.65
100	$\begin{bmatrix} 9.144 & 4.985 & 5.098 \\ 6.308 & 7.558 & 4.957 \\ 5.284 & 4.698 & 7.420 \end{bmatrix}$	E1 : 4.41 E2 : 3.53 E3 : 3.84 平均值 : 3.93
300	$\begin{bmatrix} 5.664 & 2.816 & 4.016 \\ 3.142 & 3.382 & 3.228 \\ 2.224 & 3.330 & 4.804 \end{bmatrix}$	E1 : 3.76 E2 : 1.13 E3 : 2.00 平均值 : 2.30

表 15 水氣效應於 PI 之楊氏係數

	溫度 (K)	水氣含量(wt%)	楊氏係數 (GPa)
Polyimide (Vespel)[5]	100	0	4.75
		1.37	5.79
	300	0	3.43
		1.37	3.52
Polyimide: BPDA (1,3,4) APB (模擬結果)	0	0	3.79
		2	4.65
	100	0	3.42
		2	3.93
	300	0	2.02
		2	2.30



# 附圖

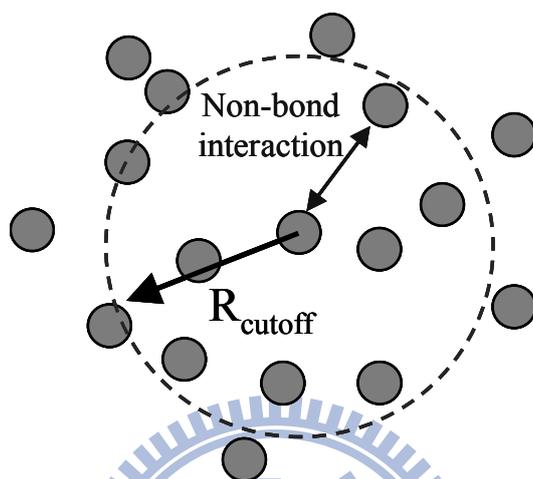


圖 2.2.1 截斷半徑示意圖



- Oxygen
- Nitrogen
- Hydrogen
- Carbon

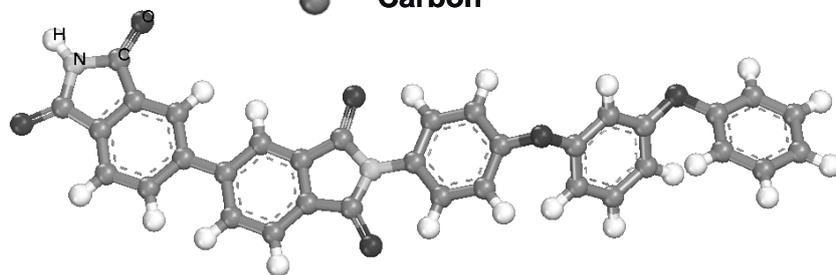


圖 3.1.1 PI 單體

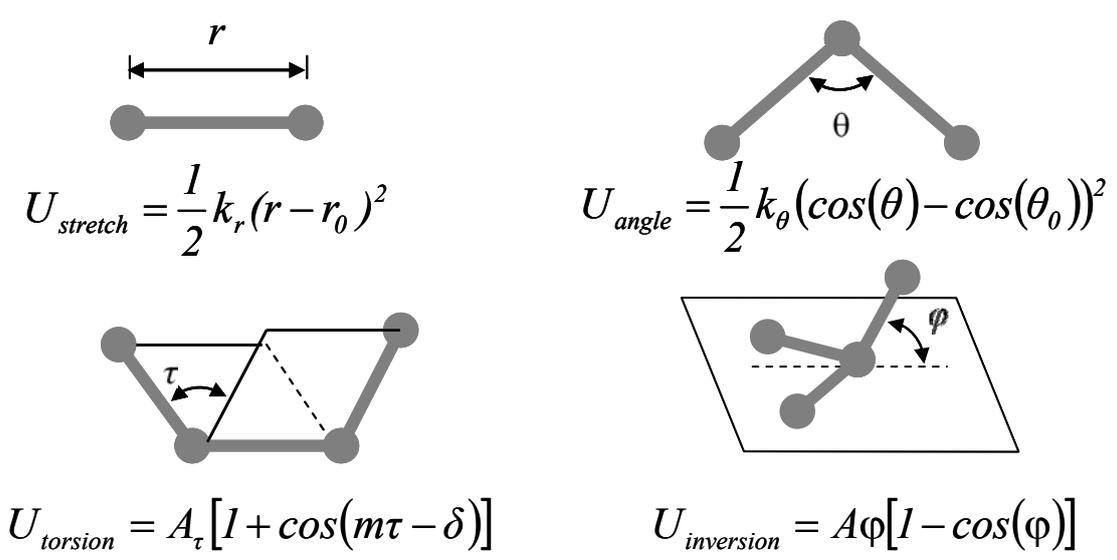


圖 3.1.2 鍵結能量示意圖

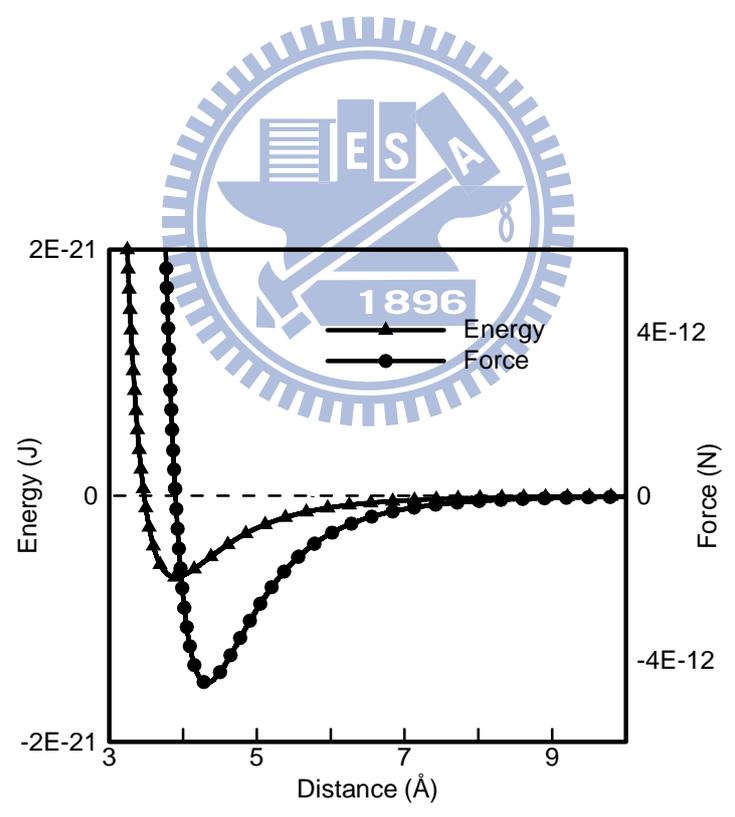


圖 3.1.3 碳原子之凡得瓦勢能與凡得瓦力

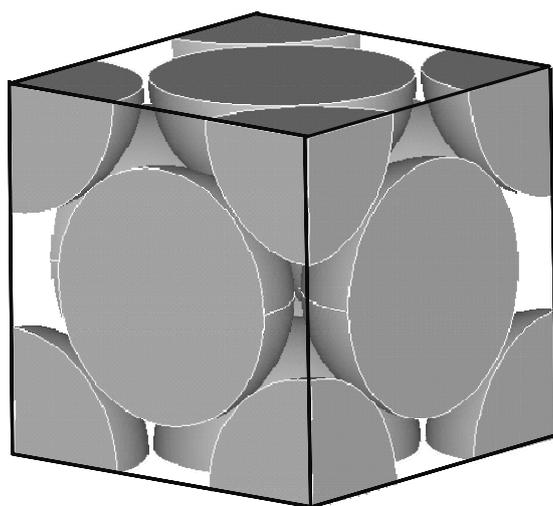


圖 3.1.4 面心立方堆積金屬示意圖

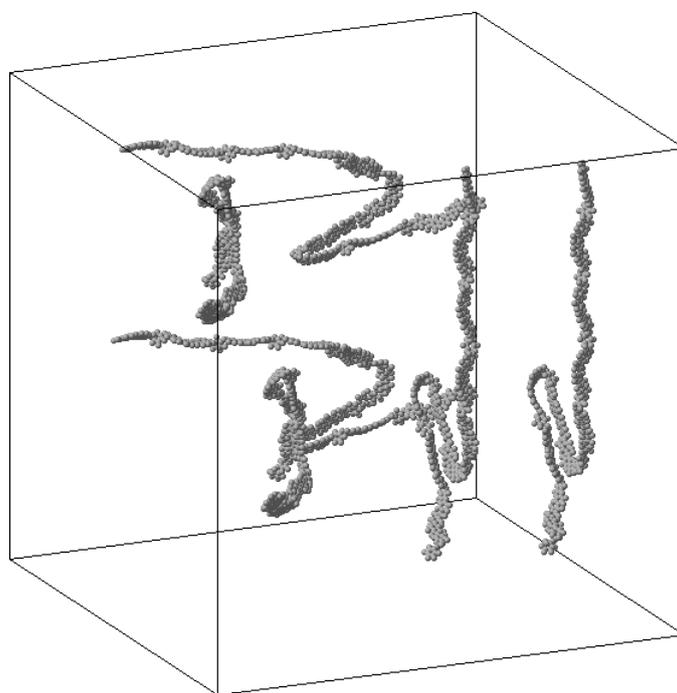


圖 3.2.1 PI 初始結構

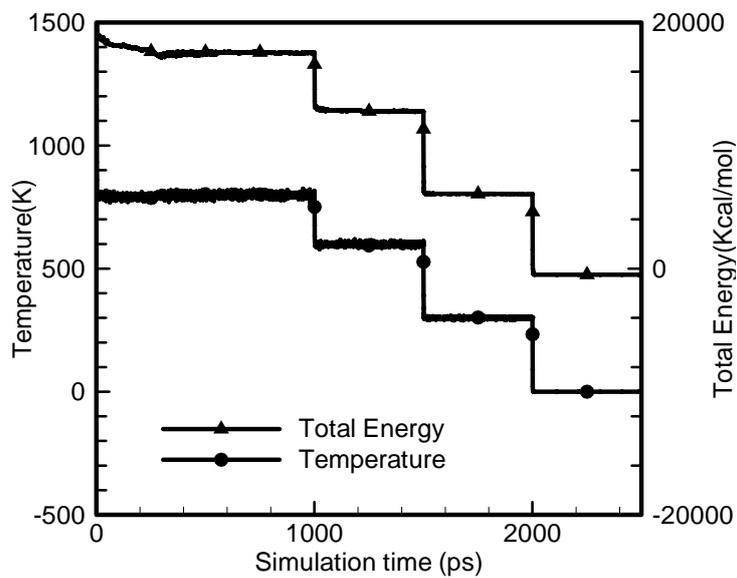


圖 3.2.2 PI 平衡溫度能量圖

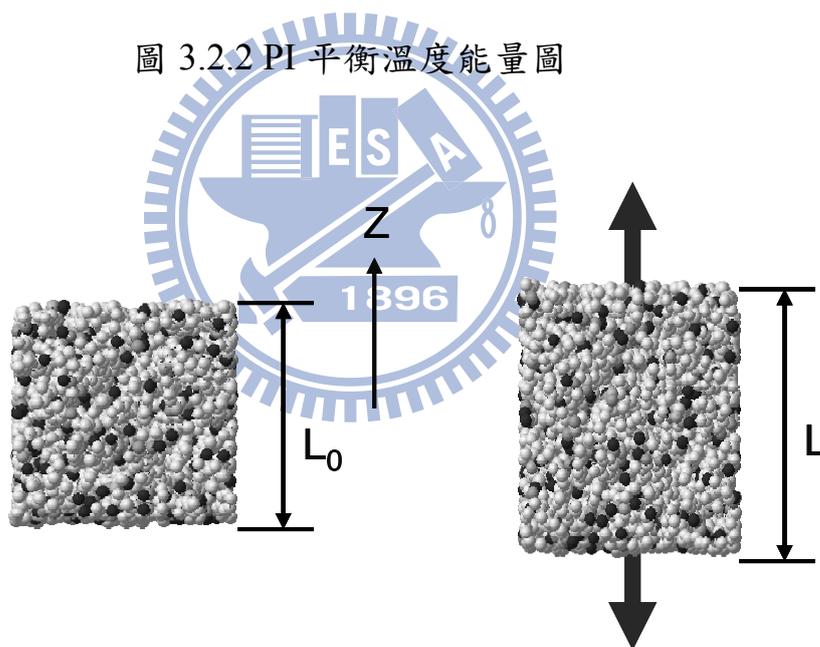


圖 3.2.3 PI 之負載

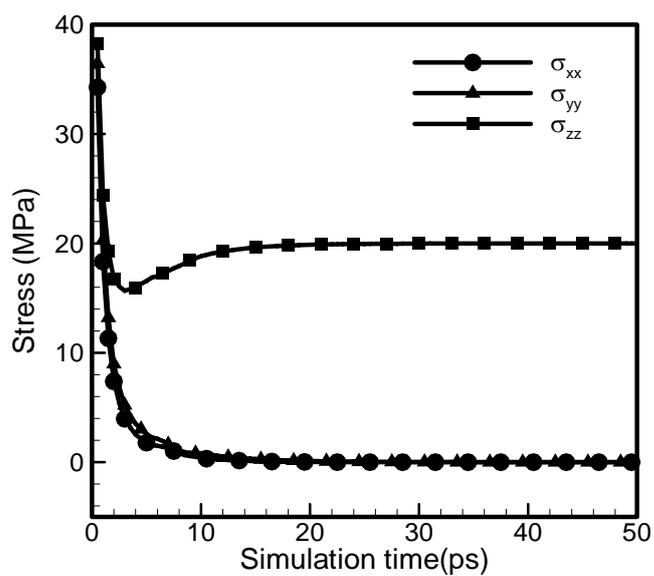


圖 3.2.4 三方向應力與模擬時間圖

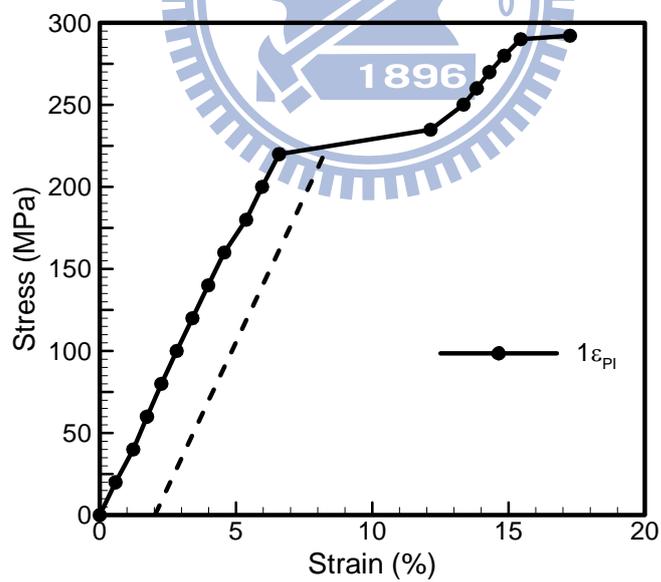


圖 3.2.5 PI 之應力應變圖( $1\epsilon_{PI}$ )

(虛線為 2 % offset method)

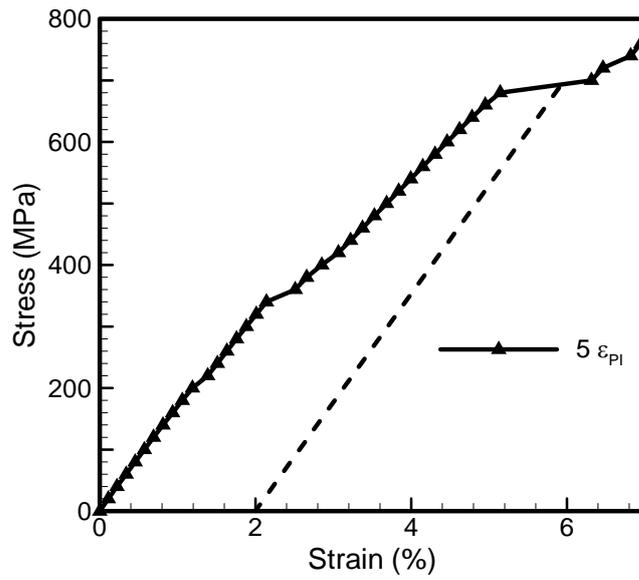


圖 3.2.6 PI 之應力應變圖( $5\epsilon_{PI}$ )

(虛線為 2% offset method)

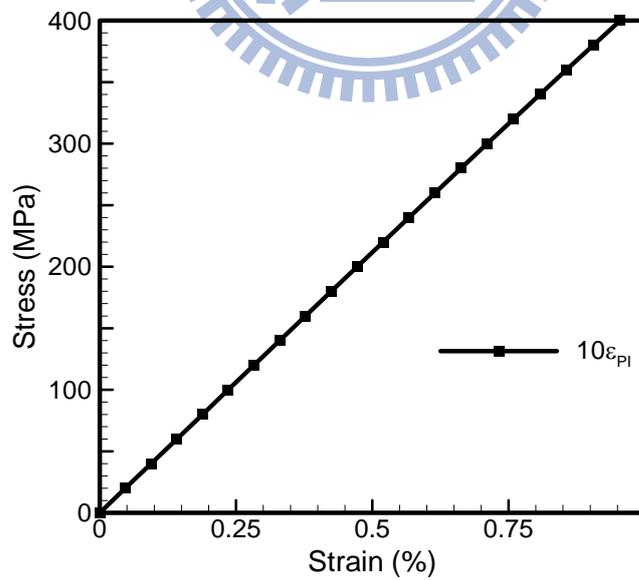


圖 3.2.7 PI 之應力應變圖( $10\epsilon_{PI}$ )

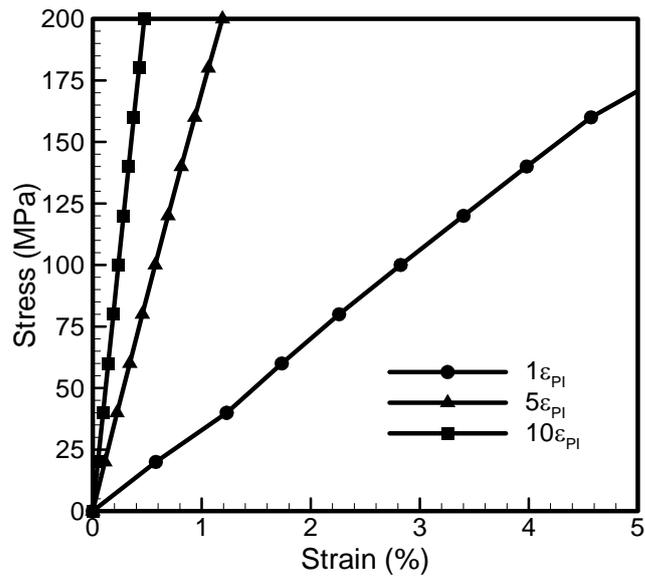


圖 3.2.8 不同凡得瓦力之應力應變比較圖

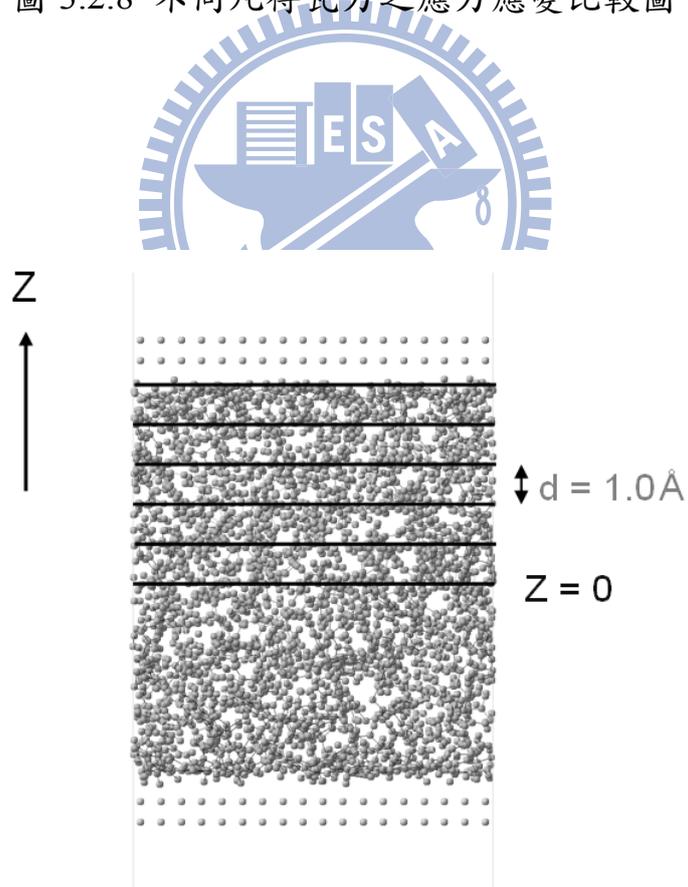


圖 3.3.1 Z 方向密度分佈計算方式示意圖

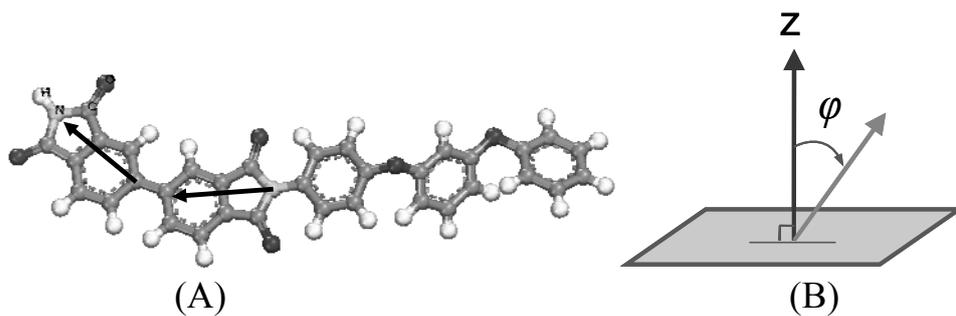


圖 3.3.2 秩序參數向量示意圖：(A) PI 上的代表向量 (B) 參考座標 Z

軸與代表向量所夾的角度

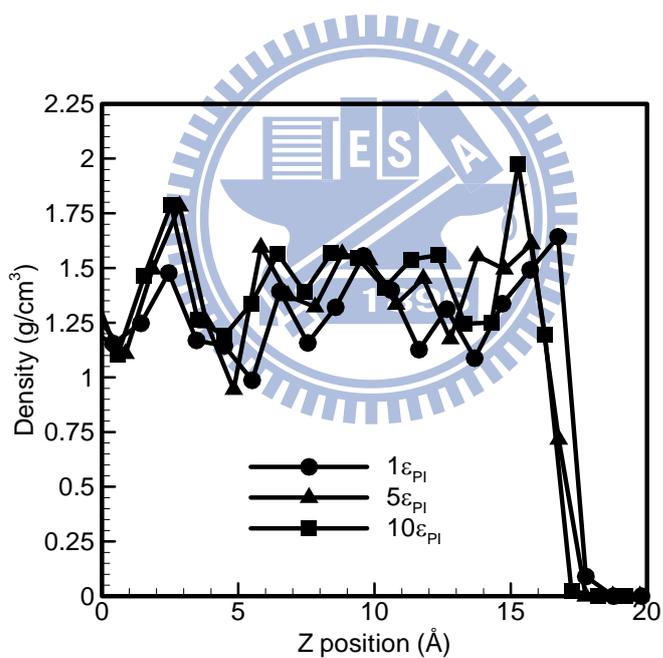


圖 3.3.3 膠合面結構密度 Z 方向分布圖

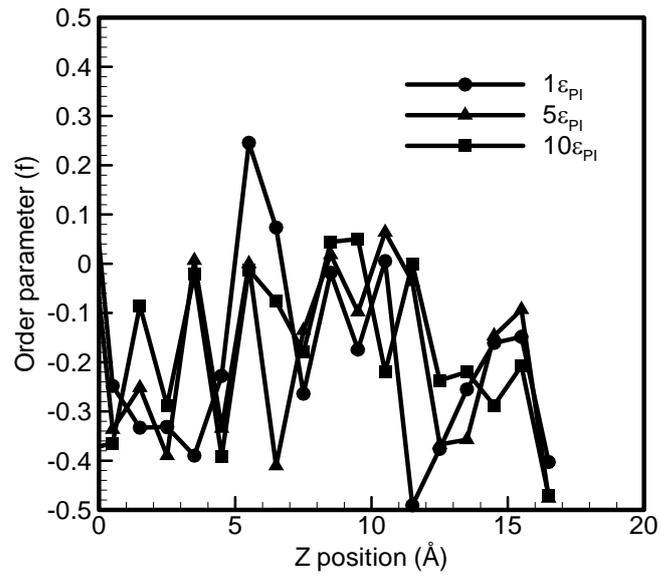


圖 3.3.4 膠合面結構秩序參數 Z 方向分布圖

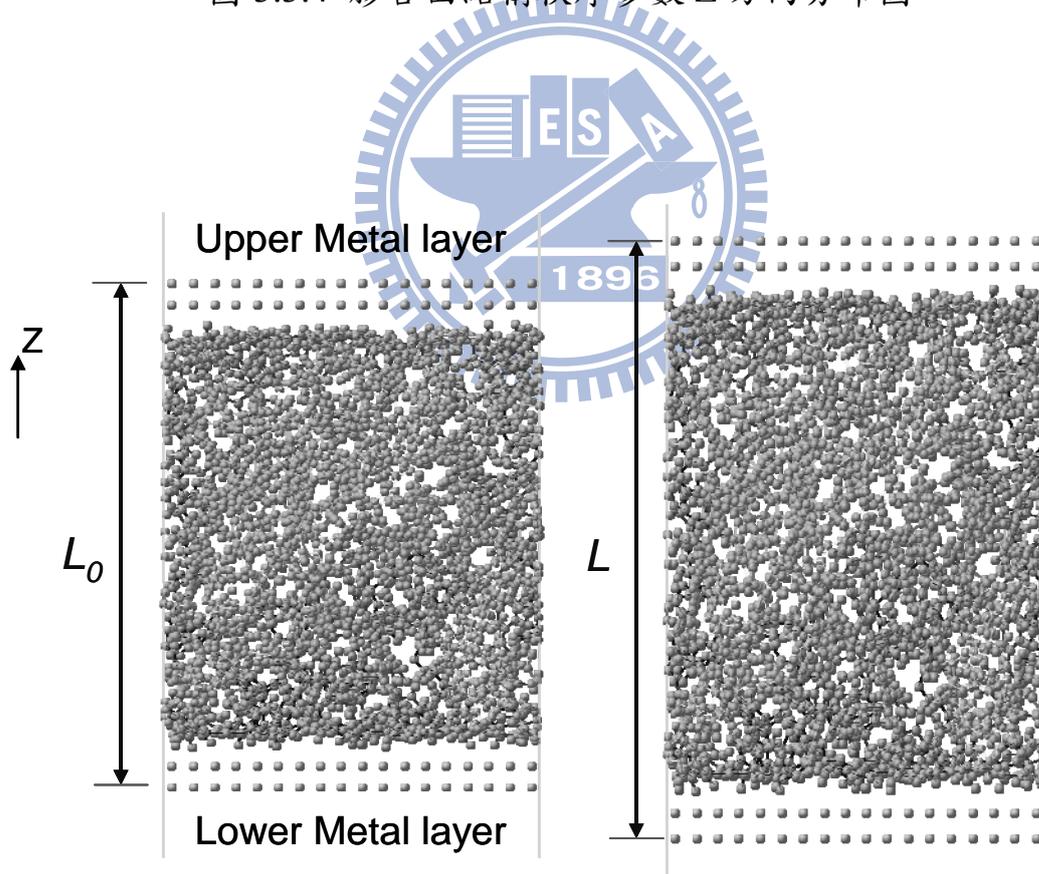


圖 3.3.5 應變定義示意圖

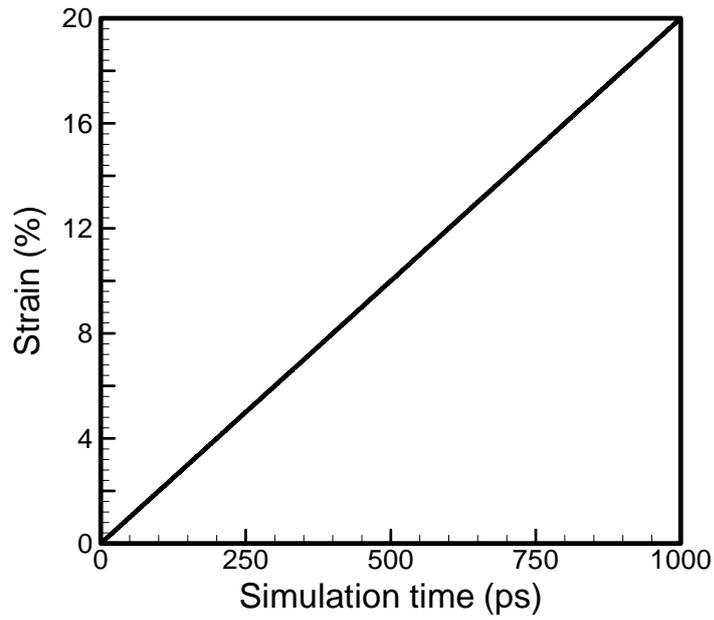


圖 3.3.6 膠合面結構之應變與模擬時間關係圖

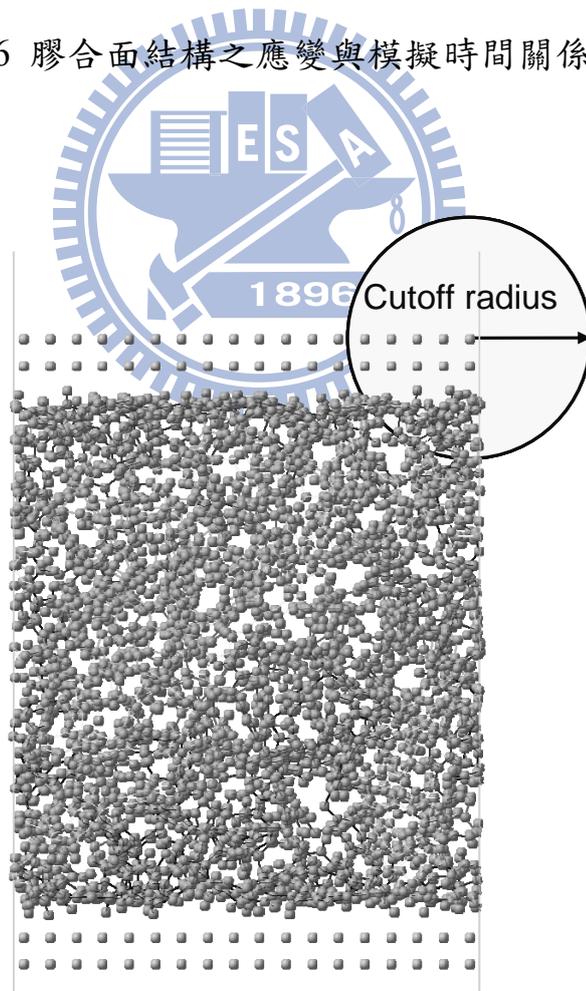


圖 3.3.7 金屬所造成之凡得瓦力計算示意圖

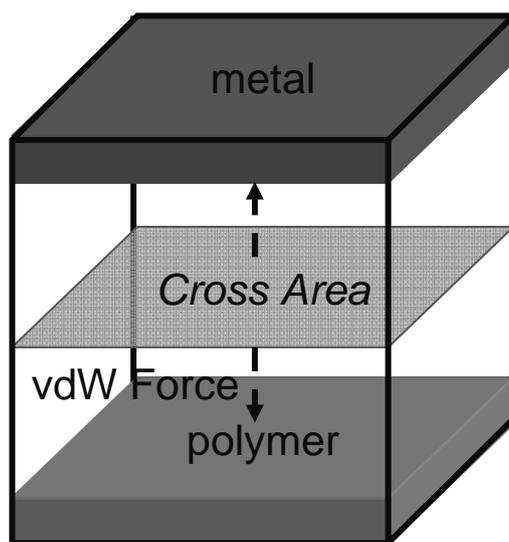


圖 3.3.8 膠合面結構之應力計算示意圖

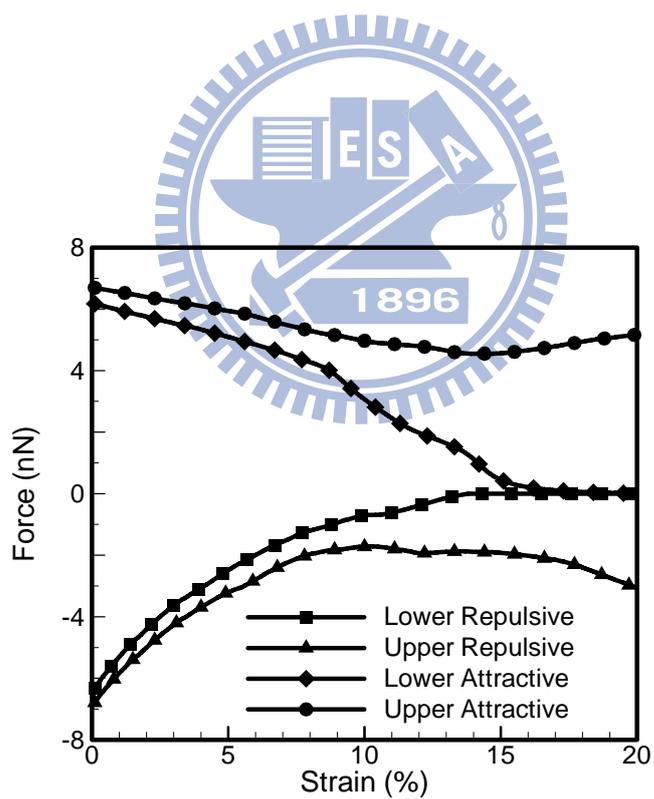


圖 3.3.9 上下層金屬板之凡得瓦吸斥力與應變之關係圖

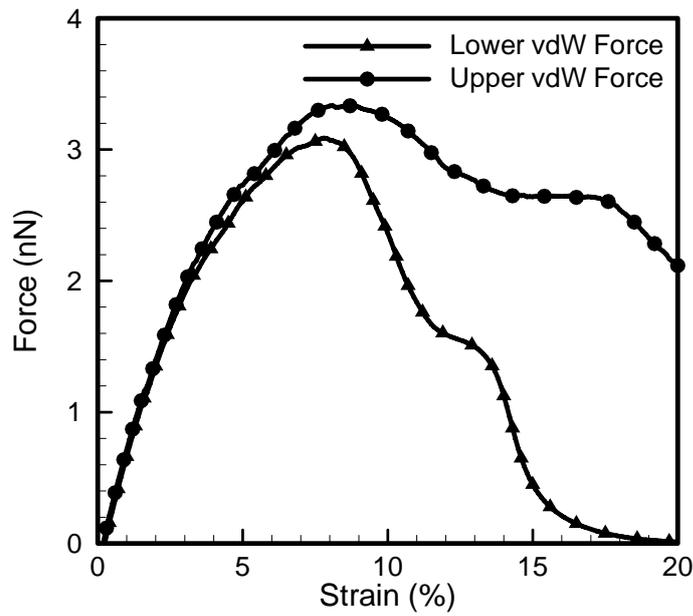


圖 3.3.10 上下層金屬板之凡得瓦力與應變之關係圖

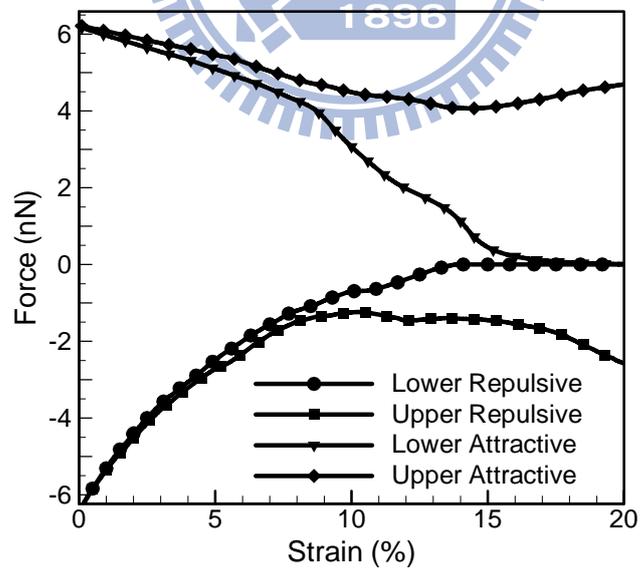


圖 3.3.11 平移後之上下層金屬板吸斥力與應變關係圖

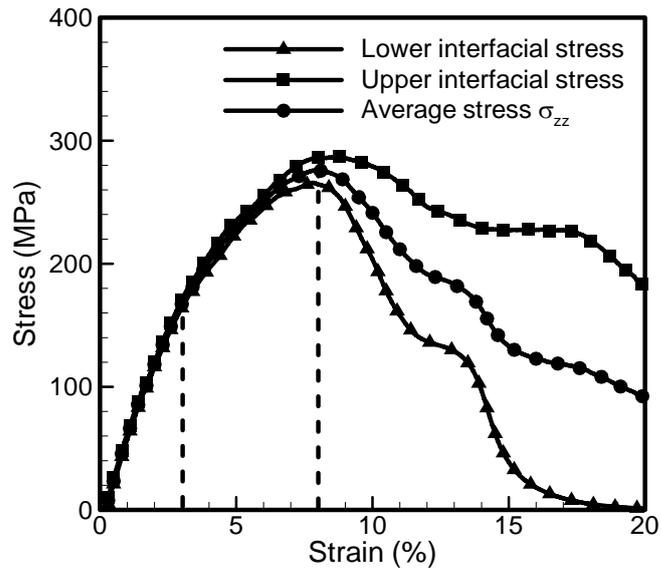


圖 3.3.12 正常凡得瓦力之應力應變關係圖

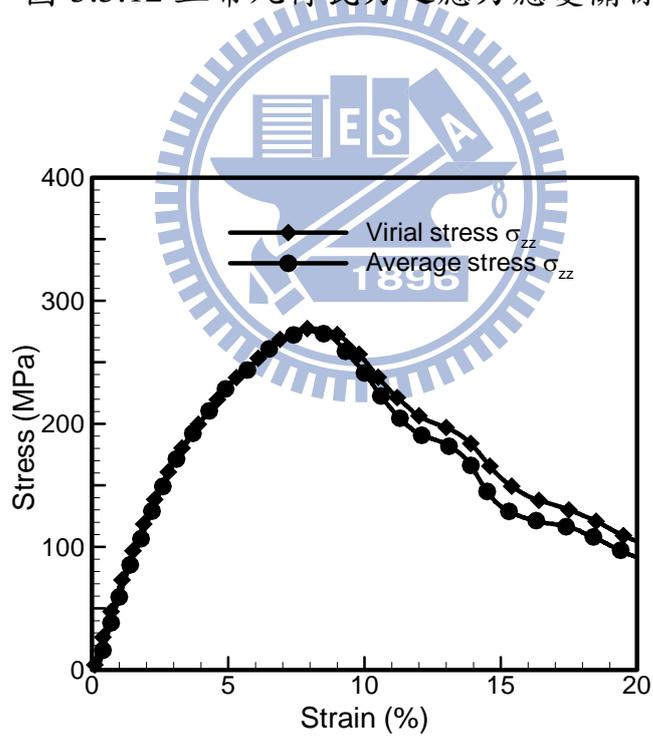


圖 3.3.13 正常凡得瓦力之平均應力與 Virial Stress 比較圖

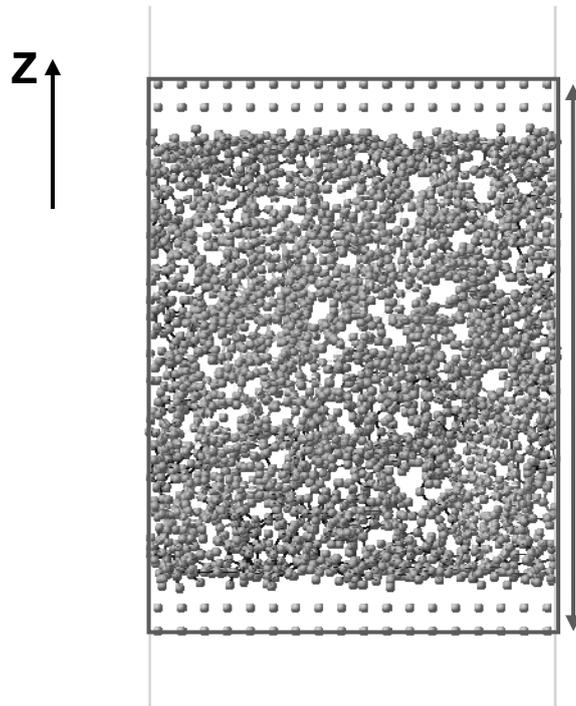


圖 3.3.14 計算 Virial Stress 時 Z 方向有效長度示意圖

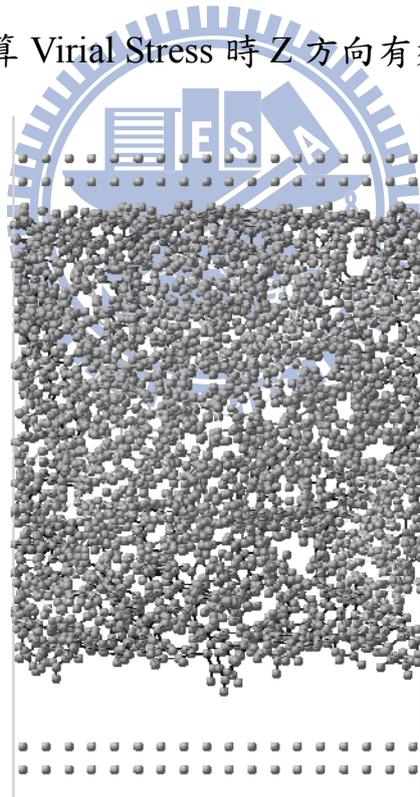


圖 3.3.15 膠合面結構之拉伸試驗表面破壞圖

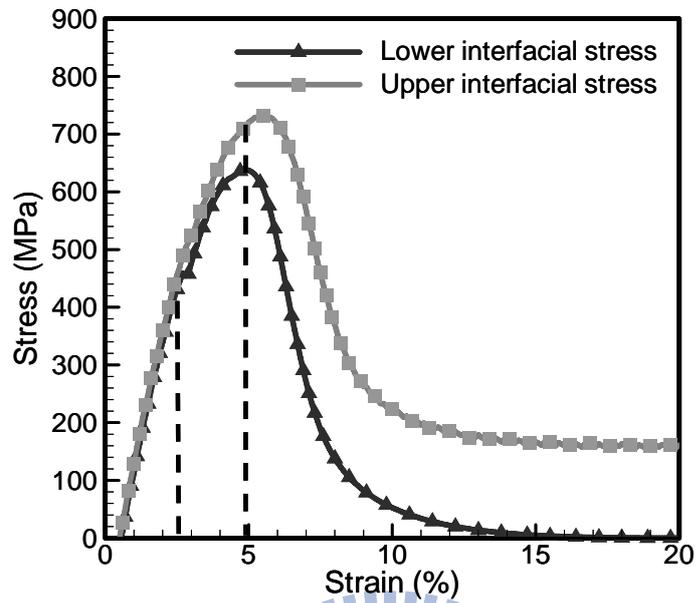


圖 3.3.16 介面強度破壞過程與應變關係圖(5ε<sub>PI</sub>)

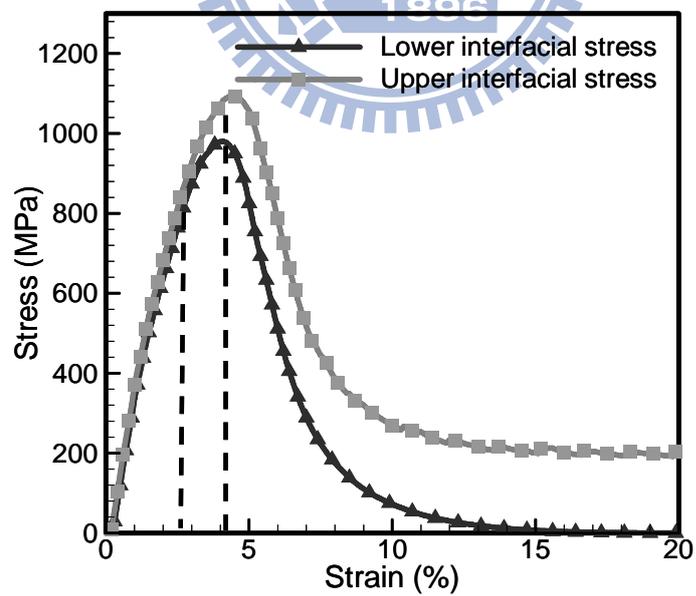


圖 3.3.17 介面強度破壞過程與應變關係圖(10ε<sub>PI</sub>)

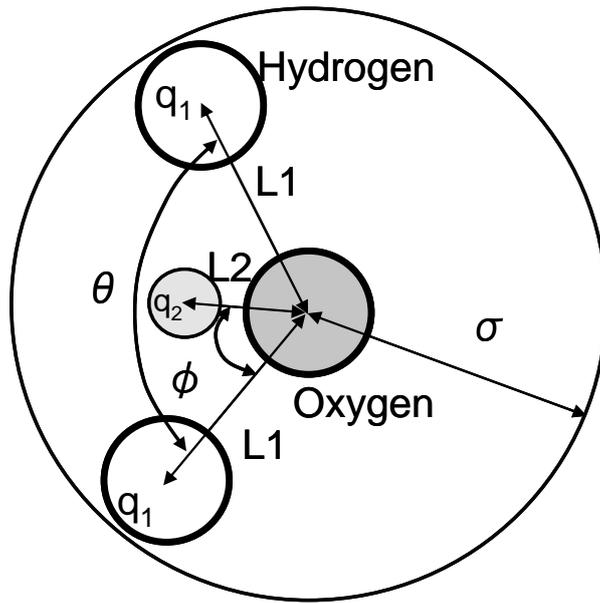


圖 4.1.1 TIP4P/2005 水分子模型

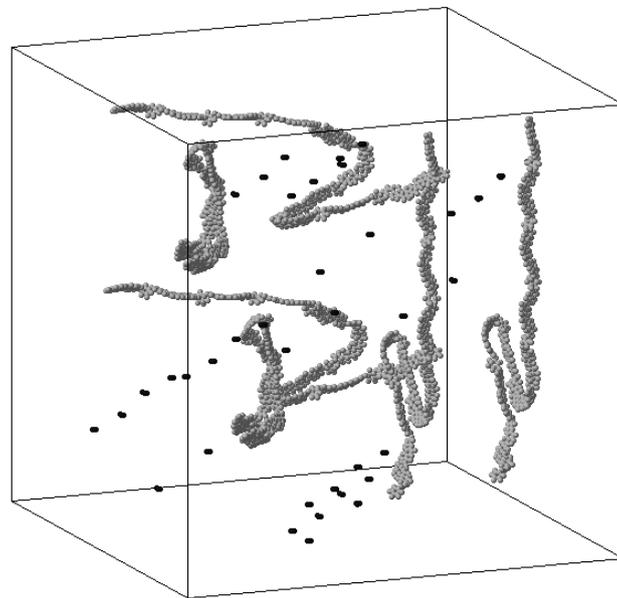


圖 4.2.1 含水 PI 初始結構

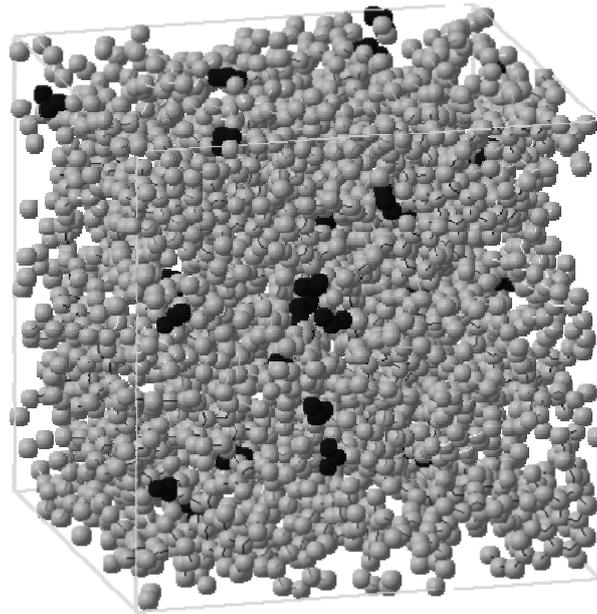


圖 4.2.2 含水 PI 平衡結構

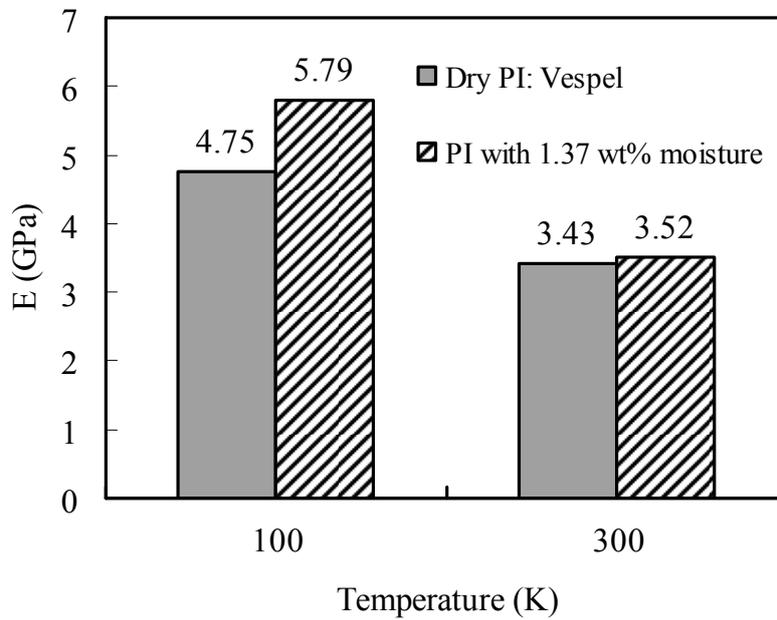


圖 4.2.3 實驗之 PI 水氣效應與溫度關係圖[5]

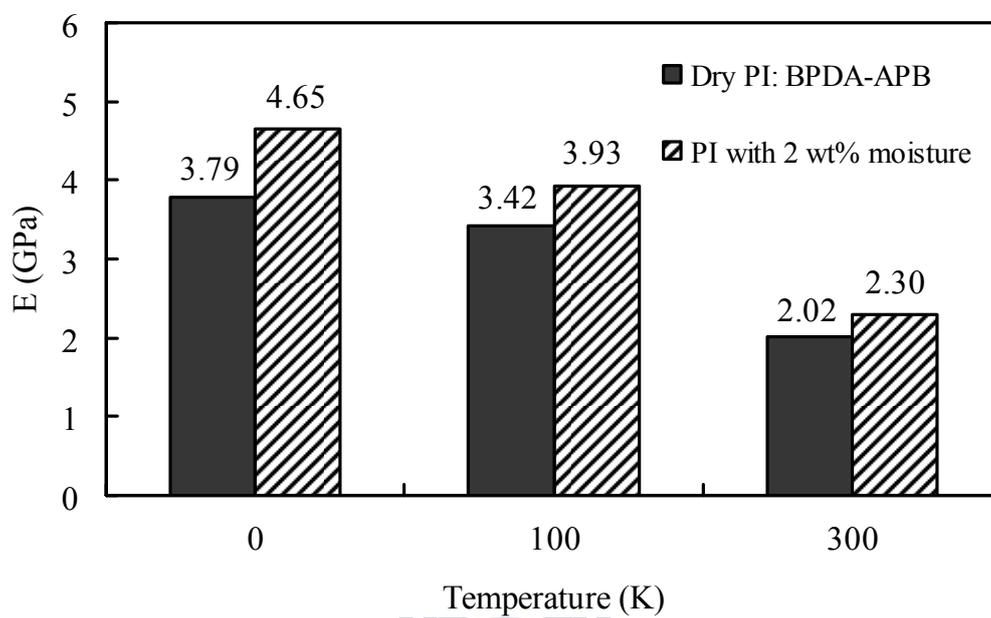


圖 4.2.4 本篇模擬之 PI 水氣效應與溫度關係圖

