

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

利用分子動力模擬

探討石墨烯奈米複合材料機械性質

Investigating Mechanical Properties of Graphene
Nanocomposites by Using Molecular Dynamics Simulation

研究生：許嵩群

指導教授：蔡佳霖 博士

中華民國一百零一年八月

利用分子動力模擬探討石墨烯奈米複合材料機械性質
Investigating Mechanical Properties of Graphene Nanocomposites by
Using Molecular Dynamics Simulation

研究生：許嵩群

Student : Sung-Chiun Shiu

指導教授：蔡佳霖

Advisor : Jia-Lin Tsai

國立交通大學
機械工程學系
碩士論文



A Thesis
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

August 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年八月

利用分子動力模擬探討石墨烯奈米複合材料機械性質

學生：許嵩群

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

本研究主要目的藉由分子動力模擬石墨烯奈米複合材料機械性質，探討聚酰亞胺與樹脂兩種高分子基材中添加三種不同形式之石墨烯，形成群聚、分散與分散表面改質石墨烯奈米複合材料，並研究不同形式下石墨烯奈米複合材料的機械性質，其中機械性質包含了楊氏係數、玻璃轉換溫度以及熱膨脹係數。除了機械性質之外，石墨烯對高分子基材的密度分布及分子結構排列方式的影響亦為本研究重點。結果顯示，當高分子靠近石墨烯周圍時密度較高，遠離石墨烯時密度下降至高分子平均密度，亦觀察到當高分子鏈靠近石墨烯介面時形成緊密壓縮且貼附於石墨烯之情形。此外，在機械與熱性質中，分散石墨烯奈米複合材料相對於群聚石墨烯奈米複合材料呈現較高的楊氏係數、玻璃轉換溫度以及較低的熱膨脹係數。主要原因由分散石墨烯使奈米複合材料中高分子呈現高度的秩序，進而提高了奈

米複合材料的綜合性質。此外在三種石墨烯奈米複合材料中，分散表面改質石墨烯為最佳的補強材料，藉著互動能量的計算了解表面改質石墨烯可有效的提高其互動能量，而互動能量的增強可能改善表面改質石墨烯奈米複合材料的機械性質。



Investigating Mechanical Properties of Graphene Nanocomposites by Using Molecular Dynamics Simulation

Student : Sung-Chiun Shiu

Advisor : Dr. Jia-Lin Tsai

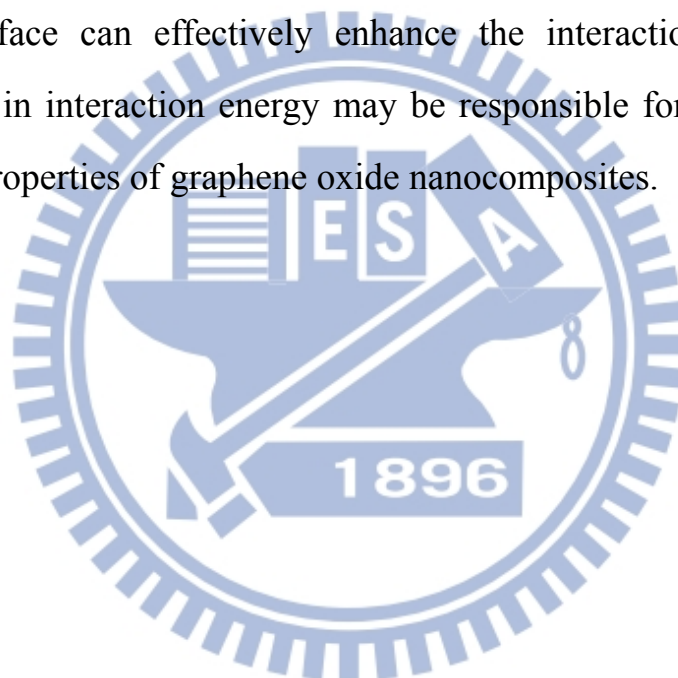
Department of Mechanical Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

The research aims to investigate the mechanical properties of graphene nanocomposites using molecular dynamics (MD) simulation. Three different formats of graphene, i.e., graphene flakes, intercalated graphene and intercalated graphene oxide, were incorporated respectively in polymer matrix to form the graphene nanocomposites. Both polymer systems, i.e. polyimide and epoxy, were considered respectively as matrix in the nanocomposites. The mechanical properties of the nanocomposites including Young's modulus, glass transition temperature (T_g) and coefficient of thermal expansion (CTE), in terms of the different formats of graphene were characterized in this study. In addition to the mechanical properties, the influences of graphene on the morphology, density and order parameter of the polymers were also examined. Results illustrated that the local density in the vicinity of the graphene is relatively high and then decreases to the bulk value as the region is away from the interface. Furthermore, it was found that the polymer chains near the graphene are densely compacted and flattened down parallel to the graphene interface. On the other

hand, for the mechanical and thermal properties, the nanocomposites with dispersed graphene exhibit higher Young's modulus, higher glass transition temperature and lower thermal expansion coefficient than those with graphene flakes. This is because the dispersed graphene leads to high degree of ordered polymer in the nanocomposite and thus enhances the overall properties of the nanocomposite. In addition, the interacted graphene oxide provides the best reinforcement among the three cases of nanocomposites. Based on the calculation of interaction energy, it was validated that the oxide modification on graphene surface can effectively enhance the interaction energy, and such enhancement in interaction energy may be responsible for the improvement of mechanical properties of graphene oxide nanocomposites.



致謝

感謝指導教授 蔡佳霖博士兩年來細心的教誨，並且在研究的過程中不斷的給予建議以及指導，使得論文能夠順利完成，在此致上由衷的感謝。同時感謝清華大學動機系葉孟考教授以及工業研究院邱博士撥冗擔任學生口試委員，並且給予寶貴的建議，使得此篇論文更加完善。

感謝學長曾世華、王泰元、黃健洋、徐正文、洪健峰、黃奕嘉及學姊高菁穗這兩年來研究的建議與協助，使我收穫良多。此外感謝劉少淇、賴彥錕、林子晨、李佳旻、聶奕心，陪伴著實驗室的生活，度過充滿歡笑與辛勞的兩年。

在漫長的求學生涯中，感謝我親愛的家人在背後的支持與鼓勵，讓我順利完成碩士學位，並感謝一路支持我的湯雅，使我倍感衝勁。

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
致謝.....	v
目錄.....	vi
圖表目錄.....	ix
第一章 緒論.....	1
1.1 研究背景與文獻回顧.....	1
1.2 研究目標及方法.....	7
第二章 分子動力學模擬.....	9
2.1 運動方程式與積分演算法.....	9
2.2 勢能函數與截斷半徑.....	10
2.3 週期性邊界條件.....	16
2.4 系綜(Ensemble)之選擇.....	17
第三章 石墨烯奈米複材原子模型.....	19
3.1 石墨烯/聚酰亞胺奈米複合材料模型建構與模擬.....	19
3.1.1 模型 I：不同分散程度石墨烯奈米複合材料模型.....	19
3.1.2 模型 II：表面改質石墨烯抽出模型.....	22

3.1.3 分析方法與計算.....	23
3.2 石墨烯/樹脂奈米複合材料模型建構與模擬	31
3.2.1 建立樹脂分子模型.....	32
3.2.2 模型 I：不同分散程度石墨烯奈米複合材料模型	33
3.2.3 模型 II：表面改質石墨烯抽出模型.....	34
3.2.4 分析方法與計算.....	35
第四章 結果與討論.....	38
4.1 石墨烯/聚酰亞胺複合材料機械/物理性質的討論	38
4.1.1 勢能函數正確性之驗證.....	38
4.1.2 石墨烯的添加對聚酰亞胺高分子幾何和結構的討論	39
4.1.3 石墨烯的分散性與表面改質對複材之機械/物理性質的討論	40
4.1.4 表面改質石墨烯對聚酰亞胺複合材料介面強度之影響	42
4.2 石墨烯/樹脂複合材料機械/物理性質的討論	43
4.2.1 勢能函數正確性之驗證.....	43
4.2.2 石墨烯的添加對樹脂幾何和結構的影響.....	44
4.2.3 石墨烯的分散性與表面改質對複材之機械/物理性質的討論	45
4.2.4 表面改質石墨烯對樹脂複合材料介面強度之影響	47
第五章結論與未來展望.....	48
5.1 結論.....	48

5.1 未來展望.....	49
參考文獻.....	50
附 表.....	56
附 圖.....	62



圖表目錄

表 1 原子代號與原子質量[36].....	56
表 2 凡得瓦勢能參數表[36].....	57
表 3 延展鍵結勢能參數表[36].....	58
表 4 角度勢能參數表[36].....	58
表 5 扭轉勢能參數表[36].....	59
表 6 聚酰亞胺與聚酰亞胺奈米複合材料之機械與熱性質.....	59
表 7 聚酰亞胺高分子與石墨烯之互動能量與相對剪切應力.....	60
表 8 樹脂與樹脂奈米複合材料之機械與熱性質.....	60
表 9 樹脂與石墨烯之互動能量與相對剪切應力.....	61
圖 2.1 鍵結能示意圖：(a)延展鍵結勢能(stretch bond)、(b)角度鍵結勢能 (angle bond)及(c)扭轉鍵結勢能(torsion bond)、(d)反向勢能(inversion bond).....	62
圖 2.2 主胞室與映像胞室示意圖.....	62
圖 3.1 聚酰亞胺單體.....	63
圖 3.2 建構石墨烯示意圖 ((a)石墨烯上視圖 (b)群聚石墨烯前視圖 (c)分散 石墨烯前視圖).....	63
圖 3.3 (a)氫氧基(-OH) (b)環氧基(-O-) (c)氫氧基與環氧基以 10%的比例植	

入石墨烯中之原子結構模型.....	64
圖 3.4 模型 I：石墨烯/聚酰亞胺奈米複合材料平衡結構分子模型 ((a)群聚 石墨烯 (b)分散石墨烯 (c)表面改質分散石墨烯).....	65
圖 3.5 模型 II：石墨烯抽出奈米複合材料平衡結構分子模型.....	66
圖 3.6 聚酰亞胺沿著 Z 方向切割成數個小區塊.....	66
圖 3.7 聚酰亞胺單體上碳原子與氮原子所連結之代表向量示意圖.....	67
圖 3.8 參考向量 Z 軸與 C-N 代表向量所夾角度 ϕ 之示意圖.....	67
圖 3.9 平衡結構施予模擬室單方向應變示意圖.....	68
圖 3.10 溫度與密度關係圖.....	68
圖 3.11 石墨烯抽出分子模型圖.....	69
圖 3.12 (a)單獨石墨烯分子模型圖 (b)高分子基材模型圖.....	69
圖 3.13 (a)硬化劑 TETA [®] (b)樹脂 EPON862 [®] 化學式.....	70
圖 3.14 EPON862 [®] 以及 TETA [®] 構成交叉鍵結樹脂(Cross-linked epoxy)代表 結構.....	70
圖 3.15 模型 I：石墨烯/樹脂奈米複合材料平衡結構分子模型 ((a)群聚石 墨烯 (b)分散石墨烯 (c)表面改質分散石墨烯).....	71
圖 3.16 交叉鍵結樹脂上碳原子與碳原子所連結之代表向量示意圖.....	72
圖 4.1 聚酰亞胺高分子溫度與密度之關係圖.....	73
圖 4.2 聚酰亞胺高分子在群聚石墨烯複合材料中密度分布.....	73

圖 4.3 聚酰亞胺高分子在分散石墨烯複合材料中密度分布	74
圖 4.4 聚酰亞胺高分子在分散表面改質石墨烯複合材料中密度分布	74
圖 4.5 聚酰亞胺高分子在群聚石墨烯複合材料中秩序分布	75
圖 4.6 聚酰亞胺高分子在分散石墨烯複合材料中秩序分布	75
圖 4.7 聚酰亞胺高分子在分散表面改質石墨烯複合材料中秩序分布	76
圖 4.8 聚酰亞胺複材溫度與密度之關係圖((a)群聚石墨烯 (b)分散石墨烯 (c)分散表面改質石墨烯).....	77
圖 4.9 不同抽出距離石墨烯與聚酰亞胺高分子間的互動能量	78
圖 4.10 樹脂高分子溫度與密度之關係圖.....	79
圖 4.11 樹脂在群聚石墨烯複合材料中密度分布.....	79
圖 4.12 樹脂在分散石墨烯複合材料中密度分布.....	80
圖 4.13 樹脂在分散表面改質石墨烯複合材料中密度分布	80
圖 4.14 樹脂在群聚石墨烯複合材料中秩序分布.....	81
圖 4.15 樹脂在分散石墨烯複合材料中秩序分布.....	81
圖 4.16 樹脂在分散表面改質石墨烯複合材料中秩序分布	82
圖 4.17 樹脂複材溫度與密度之關係圖((a)群聚石墨烯(b)分散石墨烯 (c)分 散表面改質).....	83
圖 4.18 不同抽出距離石墨烯與樹脂間的互動能量.....	84

第一章 緒論

1.1 研究背景與文獻回顧

複合材料(Composites)具有高度剛性、高強度、耐腐蝕、質量輕等特性，已廣泛地運用於不同工程領域上如航太工業、汽車工業及運動用品等。傳統複合材料加強材均以纖維為主，例如碳纖維及玻璃纖維，一般的纖維尺度多在微米範圍。近年來隨著奈米科技的發展，藉由分散技術的開發，已將奈米加強材料添加於複材中。因為奈米加強材具有高比表面積 (Specific surface area)的特性，所以與基材有較多的接觸面積；此外，奈米加強材亦具有高剛度及剛強度的特性，所以添加奈米加強材，可明顯改善整體複合材料的機械性質[1-3]。一般以奈米材料為加強材之複合材料，稱為奈米複合材料(Nanocomposites)。常見的奈米加強材料有許多種類，例如管狀的碳管、球狀的奈米粉體及板狀的石墨等。

近年來 Novoselov 等人[4, 5]運用膠布反覆剝開的方法，成功製備出奈米石墨烯(Graphene sheet)。石墨烯[6, 7]係由碳原子以六邊型排列所形成的二維結構，厚度約為 3.4\AA ，經實驗測量其楊氏係數與拉伸強度分別為 1TPa 與 130GPa [8]，熱傳導係數約為 $5000\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ [9]。由於石墨烯是二維的結構，具有高比表面積(Specific surface area)，添加於高分子基材中，可增加與

基材的接觸面積，因此，石墨烯的特性及其奈米複合材料已成為複合材料領域學者研究的重點。

Ramanathan 等人[10]將改質石墨烯(Functionalized graphene sheet)分別添加於聚丙烯腈 PAN (Polyacrylonitrile)基材與聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA (Polymethyl methacrylate)基材中，製成奈米複合材料。實驗結果顯示，當添加 1 wt%的改質石墨烯於聚丙烯腈中，玻璃轉換溫度(Glass transition temperature, T_g)增加了 40°C 。此外，將 1wt%的改質石墨烯加入於聚甲基丙烯酸甲酯基材中，發現其楊氏係數和破壞強度分別提升 80%與 20%。Jang 等人[11]亦將石墨烯添加於聚甲基丙烯酸甲酯基材中，結果發現當添加 0.8wt%的石墨烯，其玻璃轉換溫度提升 10.4°C 。Xu 等人[12]探討添加石墨烯於聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)基材對楊氏係數與破壞強度的影響。他們發現該複材僅添加 3wt%的石墨烯，其楊氏係數提升 129%，破壞強度則提升 72%。Das 等人[13]利用奈米壓痕的技術，探討石墨烯添對聚乙烯醇奈米複合材料，楊氏係數與材料硬度的影響。結果顯示，當添加 0.6wt%的石墨至聚乙烯醇基材中，楊氏係數約提升 35%；此外，材料硬度提升 47%。當石墨添加的比例增加時，聚乙烯醇的結晶度亦提升。Liang 等人[14]亦研究添加石墨於聚乙烯醇基材對機械性質的影響。結果發現該奈米複合材料添加 0.7wt%的石墨，楊氏係數隨著提升 62%，而破壞強度則上升 72%，玻璃轉換溫度亦提升 3.3°C 。

Kai 等人[15]探討以石墨烯為加強材之高性能奈米複合材料，當添加 5wt% 的石墨，可使聚己內酯(Polycaprolactone, PCL)楊氏係數約提升 108%，而破壞強度提升 28.2%。此外結晶溫度亦提升約 7°C。Mack 等人[16]利用鉀離子將石墨拆層成石墨奈米板(Graphite nanoplatelet)，並依照不同比例添加於聚丙烯腈基材。結果發現，楊氏係數隨著加強材料含量的增加而上升，當加強材料的含量為 4wt% 時，其楊氏係數基本上高出基材一倍以上。此外在熱性質方面，藉由熱重分析實驗(Thermal gravimetric analysis, TGA)，當添加了 2 wt% 與 4wt % 的石墨奈米板於聚丙烯腈基材，熱穩定溫度(Thermal stability)分別提升 10°C 與 25°C。Rafiee 等人[17]將石墨奈米板、單壁奈米碳管與多壁奈米碳管三種加強材分別添加於環氧樹脂(Epoxy)中，比較添加不同加強材料之奈米複合材料機械性質，結果發現，當添加相同比例之加強材料時，以石墨奈米板複合材料之楊氏係數與破壞強度具有較好表現。Wang 等人[18]比較添加不同加強材料之奈米複合材料熱傳導效率，結果顯示，當添加 1wt% 石墨於環氧樹脂(Epoxy)中，熱傳導效率優越於以單壁奈米碳管為加強材料之環氧樹脂奈米複材。研究亦指出，添加石墨烯於環氧樹脂，可降低材料之熱膨脹係數(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)，並使玻璃轉換溫度有所提升。Kim 與 Macosko[19, 20]研究石墨烯對聚酯(Polyethylene, PEN)與聚碳酸酯(Polycarbonate, PC)奈米複合材料機械性質與熱性質影響，結果發現添加 4.0wt% 的石墨烯，可使聚酯楊氏係數提升

57%，材料熱膨脹係數降低約 4.1%。石墨烯亦使聚碳酸酯楊氏係數有所提升並降低熱膨脹係數。Steurer 等人[21]探討添加石墨烯於聚碳酸酯與聚丙烯(Polypropylene, iPP)對機械性質與導電性質影響，發現添加 5wt %的石墨烯，使聚碳酸酯與聚丙烯楊氏係數分別提升 52%與 43%，實驗結果亦指出石墨烯可改善材料導電性質。Fang 等人[22]發展以石墨為加強材的高性能奈米複合材料，藉著均勻分散技術，他們發現僅添加 0.9 wt%的石墨，可將聚苯乙烯玻璃轉換溫度提高 15°C，拉伸強度與楊氏係數則分別提升 70%和 57%。Ansari 與 Giannelis[23]探討添加改質石墨烯於聚偏氟乙烯對楊氏係數的影響，實驗結果顯示添加 4wt%的石墨烯可使複材楊氏係數提升 92%。

根據上述眾多學者實驗觀察，我們歸納，將石墨烯添加於高分子基材中，可大幅提升奈米複合材料的楊氏係數、破壞強度及玻璃轉換溫度，並降低熱膨脹係數以及增加熱傳導係數等機械性質；此外為了瞭解加強材料與基材間負載傳遞與補強的效果，目前眾多學者則是藉由原子力顯微鏡 (Atomic force microscopy, AFM)、拉曼波峰偏移法(Raman peak shift)以及奈米抽出試驗等方式了解加強材與基材間之介面強度。

Barber 等人[24]使用原子力顯微鏡對多壁奈米碳管進行抽離基材實驗，結果發現，多壁碳管與基材間剪切應力約為 10MPa 至 90MPa。此外，作者亦說明添加奈米碳管可強化碳管附近高分子基材之機械性質，使其周圍基材能承受較高的應力。Cooper 等人[25]發展以掃描探針顯微鏡技術，了解多

壁奈米碳管與環氧樹脂間介面剪切強度，結果顯示介面剪切的強度隨著碳管的長度與斷面面積有所差異，其剪切應力的範圍 35MPa 至 380MPa 間。Roy 等人[26]使用拉曼波峰偏移法(Raman peak shift)來量測試片介面剪切應力，探討單壁奈米碳管與聚乙醇醇間介面強度，經由實驗觀察其相對剪切強度約 160MPa，並說明改質碳管附載傳遞的能力優越於未改質碳管。Tsuda 等人[27]則是以奈米等級抽出試驗測量不同環境下多壁奈米碳管與聚醚醚酮(Polyether ether ketone)間相對剪切應力，他們發現在常溫下剪切應力落於 3.5-7MPa 之間，若是將試片升溫至 573K 並施予 1MPa 的壓力放置一小時，其介面剪切應力提升至 6-14MPa，此結果指出不同環境造成其介面強度之改變。

目前除了以實驗方式觀察石墨烯奈米複合材料之機械性質以及奈米碳管複合材料介面強度外，有部分學者藉由分子模擬，來研究加強材對於高分子基材在熱性質、機械性質與分子幾何結構方面的影響。Pan 等人[28]使用分子動力學研究改質石墨烯添加至聚乙醇醇高分子中，對玻璃轉換溫度的影響。結果顯示，當添加改質石墨烯於聚乙醇醇，其玻璃轉換溫度從 385K 降至 360K；然而，此模擬結果卻與實驗趨勢相反。Zheng 等人[29, 30]探討不同手性(Chirality)、不同改質比例之單壁碳管與高分子基材間介面強度之影響，藉由單壁碳管抽出模擬，分析互動能量與剪切應力，學者指出以碳管(10,10)與高分子基材間具有較高之互動能量與相對剪切應力，此外模擬

結果亦指出當碳管表面改質比例提升，其剪切應力與互動能量也相對提升。Lv 等人[31, 32]探討表面改質之石墨烯與高分子基材間之介面強度，藉由石墨烯抽出(Pull-out)模擬，分析石墨烯與高分子基材間互動能量(Interaction energy)以及剪應力(Shear stress)。結果顯示，表面改質之石墨烯有效的增加高分子與其接觸面積，當接觸面積增加可使介面間互動能量相對提升。此外，並指出介面剪切強度主要受到兩點因素影響，一為當互動能量越高，結合能量則(Bonding energy)越高，使得介面剪切應力有所提升；二為在改質官能基植入石墨烯造成石墨烯表面有著奈米尺度的粗糙度，當抽出模擬時官能基團與高分子間會有機械互鎖(Mechanical interlocking)的現象，進而提升介面剪切強度，故石墨烯表面改質可有效的改善奈米複合材料中，石墨烯與基材間負載傳遞效率(Load transfer efficiency)。然而，改質石墨烯對奈米複合材料，楊氏係數、機械性質與熱性質方面之影響，在文獻中並無探討。關於分子幾何結構方面，Tsai 與 Gao [33]發現在石墨板周遭，高分子基材的分子鏈會有明顯規則排列，使得高分子局部密度提高，楊氏係數增加。

從上述文獻回顧，我們發現尚無有系統地探討石墨烯碳板對奈米複合材料機械性質的影響，也因為石墨烯奈米複合材料為新發展的材料系統，所以相關的文獻非常有限。事實上，奈米複合材料的性質主要受到內部奈米加強材的分散性及加強材本身與周遭基材介面特性的影響。分散性和介

面特性同時會影響周遭高分子的排列及結構(morphology)，進而影響到介面的接合能量(bonding-energy)及介面強度。因此，本研究主要探討不同分散程度的石墨烯碳板及添加不同表面改質的石墨烯碳板，對奈米複合材料機械性質的影響。我們考慮奈米複合材料的機械/物理性質包括，楊氏係數、熱膨脹係數、玻璃轉換溫度及在石墨烯周遭高分子基材分子的排列及密度分佈等。透過有系統的分離模擬，我們可以完整瞭解石墨烯在奈米複合材料中扮演的角色。並藉由分析模擬結果來改善奈米複合材料的製程，以期能達到最佳的機械/物理性質。

1.2 研究目標及方法

本研究主要目的藉由分子動力學模擬，探討不同分散程度之石墨烯碳板及三種表面改質之石墨烯碳板對奈米複合材料機械/物理性質的影響。此模擬所使用的加強材料為石墨烯，高分子基材則為聚酰亞胺(Polyimide, PI)與樹酯。

第二章將介紹分子動力學的基本理論，對分子動力學的計算方法進行說明，包含势能函數、截斷半徑、運動方程式、週期性邊界條件及系綜等；第三章介紹聚酰亞胺/石墨烯與樹酯/石墨烯奈米複合材料模型建構的方式、势能函數的選用、結構平衡以及機械與熱性質分析的方法，其中包含楊氏係數、熱膨脹係數、玻璃轉換溫度模擬方式以及奈米複合材料中聚酰亞胺

區域密度(Local density)與區域秩序參數(Local order parameter)計算的方法，最後說明石墨烯抽出模擬時複合材料介面之互動能量(Interaction energy)及剪切應力的計算方式。第四章討論奈米複合材料中不同分散情況的石墨烯以及不同分散情況的改質石墨烯對複合材料楊氏係數、熱膨脹係數、玻璃轉換溫度的計算與以及奈米複合材料中聚酰亞胺的區域密度與區域秩序參數的影響，最後將研究不同官能基植入石墨烯當中，並將石墨烯抽出高分子基材的模擬，比較不同官能基下複合材料互動能量和介面剪應力之差異。第五章將歸納出本論文模擬分析的結論以及未來展望。



第二章 分子動力學模擬

分子動力學(Molecular dynamics, MD)理論於 1950 年由 Irving 與 Kirkwood[34]提出，其主要概念是建立一個系統，以微觀的角度來模擬分子間的物理現象，利用統計力學的方式計算分子間的作用力，接著藉由運動方程式即可得到分子的位置、速度，求得相對應的物理性質及其動態的特性。

2.1 運動方程式與積分演算法

分子動力學主要概念為藉由勢能函數(Potential function)主導各分子間之作用力，並且假設所有分子動力學遵守古典力學之牛頓運動定律如下列方程式所示

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

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， ϕ 為勢能函數，其中勢能函數主導了原子所到的力，對於整個模擬而言是影響結果的重要角色。 r_i 與 r_j 分別為 i 、 j 原子之座標。藉由方程式(2.1.1)中，可得到時間 t 時原子上之受力情況，若已知時間點 t 時之原子座標，即可運用跳蛙演算法 (leap-frog algorithm)[35]。

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

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

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，如方程式(2.1.2)，選定時間步階 Δt ，從 $t - \frac{1}{2}\Delta t$ 時之速度推算出 $t + \frac{1}{2}\Delta t$ 時之速度，進而利用方程式(2.1.3)，由已知 t 時的位置推算出 $t + \Delta t$ 時之位置。

2.2 勢能函數與截斷半徑

分子動力學模擬主要是藉由勢能函數(potential function)來計算分子間的作用力，本研究的勢能函數分別選用 Dreiding 勢能函數[36]描述石墨烯/聚酰亞胺複材分子模型以及 Compass 勢能函數[37, 38]描述石墨烯/交叉鍵結樹脂複材分子模型，選用不同勢能函數描述分子結構的原因主要是在不同勢能下，高分子在機械與物理性質上也有所不同，經由模擬的結果，由 Dreiding 勢能函數下的聚酰亞胺與 Compass 勢能函數下的交叉鍵結樹脂，在楊氏係數以及玻璃轉化溫度與實驗十分接近，其結果在第四章將有詳細的描述。接下來將介紹 Dreiding 勢能函數與 Compass 勢能函數。

分子動力學模擬中，分子間的作用力是藉由勢能函數來描述，勢能函數， Dreiding 勢能函數[36]可表示如下

$$U_{Dreiding} = U_{nonbond-Dreiding} + U_{bond-Dreiding} \quad (2.2.1)$$

其中 $U_{\text{nonbond-Dreiding}}$ 與 $U_{\text{bond-Dreiding}}$ 分別表示 Dreiding 勢能函數中非鍵結勢能與鍵結勢能，本篇所使用之原子代號以及質量列於表 1，在非鍵結勢能選用凡得瓦力(van der Walls force)，採用 Lennard Jones-12-6 (LJ-12-6)勢能函數[39]

$$U_{\text{nonbond-Dreiding}} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.2.2)$$

其中方程式(2.2.2)中，分為前項排斥力(repulsive force)與後項吸引力(attractive force)兩部分，其中 ε_{ij} 為能量參數(Energy well)、 σ_{ij} 為平衡距離、 r_{ij} 為兩原子間的距離；在 L-J 勢能中的參數僅考慮同一種原子間，例如碳與碳間的能量參數 ε_{cc} 為 0.0951 Kcal/mol，平衡距離 σ_{cc} 為 3.473Å，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，則必須藉由結合法則(combination rule)[40]計算得知，計算方法分別如下方程式所示。

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \quad (2.2.3)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})}{2} \quad (2.2.4)$$

藉由方程式(2.2.3)、方程式(2.2.4)可推算出不同原子間的凡得瓦參數；將兩

個不同種類原子 i 與 j 各自平衡距離 σ_{ii} 與 σ_{jj} 相加取平均最為兩種分子間之平衡距離 σ_{ij} ；將兩種不同原子 i 與 j 各自能量參數 ϵ_{ii} 與 ϵ_{jj} 相乘並且開根號，作為此兩種分子間的能量參數 ϵ_{ij} 。藉由結合法則可計算出不同原子間結合能量及平衡距離，本篇所使用之凡得瓦參數列於表 2 中[36]。此外，在本文中的凡得瓦勢能截斷半徑均為 10\AA ，當兩原子的距離大於截斷半徑，凡得瓦勢能視為零。

除了非鍵結勢能之外，還有描述分子內的鍵結勢能，Dreiding 勢能函數的鍵結勢能 $U_{bond-Dreiding}$ 表示如下

$$U_{bond-Dreiding} = U_{stretch} + U_{angle} + U_{torsion} + U_{inversion} \quad (2.2.5)$$

其中 $U_{stretch}$ 表示延展鍵結勢能， U_{angle} 表示角度鍵結勢能， $U_{torsion}$ 表示扭轉鍵結勢能， $U_{inversion}$ 表示反向鍵結勢能，分別表示如下：

1. 延展鍵結勢能(stretch bond):由兩顆原子間距離的變化所產生的能量，可表示為

$$U_{stretch} = \frac{1}{2} k_r (r - r_0)^2 \quad (2.2.6)$$

其中 r 為兩顆原子間的距離，如圖 2.1(a)所示，其勁度常數(stiffness

constant) k_r 與兩顆原子之平衡距離 r_0 如表 3 所列[36]。

2. 角度鍵結勢能(angle bond)：由三顆原子所構成之角度，角度變化所產生的能量，可表示為

$$U_{angle} = \frac{1}{2} k_{\theta} (\cos\theta - \cos\theta_0)^2 \quad (2.2.7)$$

其中 θ 為三顆原子所形成的角度，如圖 2.1(b)所示，其能量參數 k_{θ} 與三顆原子的平衡角度 θ_0 如表 4 所列[36]。

3. 扭轉鍵結勢能(torsion bond)：由四顆相鄰原子所組成的兩個平面，兩平面夾角變化所產生之能量，可表示為

$$U_{torsion} = A_{\tau} [1 + \cos(m\tau - \delta)] \quad (2.2.8)$$

其中 τ 為四顆原子組成兩個平面所夾之角度，如圖 2.1(c)所示，其能量參數 A_{τ} 、參數 δ 與參數 m 如表 5 所列[36]。

4. 反向鍵結勢能(inversion bond)：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，可表示為

$$U_{inversion} = A_{\varphi} [1 - \cos(\varphi)] \quad (2.2.9)$$

其中 φ 為一顆原子與另外三顆原子組成平面所夾之角度，如圖 2.1(d)所

示，其能量參數 A_ϕ 則參照 Dreiding 力場[36]選用 40 Kcal/mol-rad²。

Compass 勢能函數[37, 38]藉由基本原理(ab initio)計算方法，計算分子內的鍵結與分子間非鍵結參數，使用此勢能函數可以在很大的溫度、壓力範圍內精準的預測出各種分子的結構、機械以及物理性質。Compass 勢能函數可表示如下

$$U_{Compass} = U_{nonbond-Compass} + U_{bond-Compass} \quad (2.2.10)$$

其中 $U_{nonbond-Compass}$ 與 $U_{bond-Compass}$ 分別表示 Compass 勢能函數中非鍵結勢能以及鍵結勢能，在非鍵結勢能考慮凡得瓦力(van der Walls force)，採用 Lennard Jones-9-6 (LJ-9-6)勢能函數[41]

$$U_{nonbond-Compass} = \epsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.2.11)$$

其中 ϵ_{ij} 為能量參數(Energy well)、 σ_{ij} 為平衡距離、 r_{ij} 為兩原子間的距離；在 LJ-9-6 勢能若考慮不同原子間時，則藉由六階結合法則(6th order combination rule)[42]計算得知，計算方法分別如下方程式所示。

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{(\sigma_u^6 + \sigma_{jj}^6)}{2} \right)^{1/6} \quad (2.2.12)$$

$$\varepsilon_{ij} = 2\sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \left(\frac{\sigma_{ii}^3 \times \sigma_{jj}^3}{\sigma_{ii}^6 \times \sigma_{jj}^6} \right) \quad (2.2.13)$$

藉由方程式(2.2.12)、方程式(2.2.13)之六階結合法則可推算出不同原子間的結合能量及平衡距離；將兩個不同種類原子 i 與 j 各自平衡距離 σ_{ii} 與 σ_{jj} 帶入方程式(2.2.12)求得平衡距離 σ_{ij} ；將兩種不同原子 i 與 j 各自能量參數 ε_{ii} 、 ε_{jj} 以及平衡距離 σ_{ii} 、 σ_{jj} 帶入方程式(2.2.13)求得兩種原子間的能量參數 ε_{ij} 。

Compass 勢能中鍵結勢能[37, 38]可表示如下

$$\begin{aligned} U_{bond-Compass} = & \sum_b \left[K_2(b-b_0)^2 + K_3(b-b_0)^3 + K_4(b-b_0)^4 \right] \\ & + \sum_\theta \left[H_2(\theta-\theta_0)^2 + H_3(\theta-\theta_0)^3 + H_4(\theta-\theta_0)^4 \right] \\ & + \sum_\varphi \left[V_1(1-\cos\varphi) + V_2(1-\cos2\varphi) + V_3(1-\cos3\varphi) \right] \\ & + \sum_x K_x \chi^2 + U_{cross-coupling} \end{aligned} \quad (2.2.14)$$

其中分別表示延展鍵結勢能、角度鍵結勢能、扭轉鍵結勢能、反向鍵結勢能以及交互耦合勢能 $U_{cross-coupling}$ ，而交互耦合勢能又可表示如下

$$\begin{aligned}
U_{\text{cross-coupling}} = & \sum_b \sum_{b'} F_{bb'}(b-b_0)(b'-b'_0) \\
& + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'}(\theta-\theta_0)(\theta-\theta'_0) \\
& + \sum_b \sum_{\theta} F_{b\theta}(b-b_0)(\theta-\theta_0) \\
& + \sum_b \sum_{\varphi} (b-b_0) [V_1^{b\varphi} \cos\varphi + V_2^{b\varphi} \cos 2\varphi + V_3^{b\varphi} \cos 3\varphi] \\
& + \sum_{\theta} \sum_{\varphi} (\theta-\theta_0) [V_1^{\theta\varphi} \cos\varphi + V_2^{\theta\varphi} \cos 2\varphi + V_3^{\theta\varphi} \cos 3\varphi] \\
& + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} \sum_{\varphi} F_{\theta\theta'\varphi}(\theta-\theta_0)(\theta-\theta'_0)\cos\varphi
\end{aligned} \tag{2.2.15}$$

其中分別表示延展鍵結與延展鍵結、角度鍵結與角度鍵結、延展鍵結與角度鍵結、延展鍵結與扭轉鍵結、角度鍵結與扭轉鍵結、以及角度鍵結與角度鍵結和扭轉鍵結之交互耦合勢能函數，詳細的勢能函數可參考文獻[37, 38]所示。本研究 Compass 勢能使用 Material Studio 軟體[43]來進行分子動力模擬，由於此軟體為商用化軟體，詳細的參數已附加在軟體下尚無對外公開。

2.3 週期性邊界條件

由於分子動力學模擬是探討原子尺度下各種微觀的物理現象，若要模擬系統的真实尺寸，其所包含的原子數量是相當可觀的，如欲模擬真实尺寸的所有原子，對於現今的電腦來說是十分困難的。因此在分子動力學模擬中通常僅選取具代表性的單位晶胞(unit cell)來進行模擬，藉由單位晶胞

周期性的重複排列，達到與真實系統相近的結果，此方法稱為周期性邊界條件(periodic boundary condition)[44]。

分子動力學模擬中，真實模擬的單位晶胞稱為主胞室(primary cell)，在二維的情形下，周圍包含了八個映像胞室(image cell)，圖 2.2 中編號為 5 的即為主胞室，其餘八個則是映像胞室；而在三維的情形下則包含了二十六個映像胞室。當考慮周期性邊界條件時，在計算原子間的作用力時，除了計算主胞室內原子間的作用力外，主胞室與映像胞室內的原子間的作用力必須一併計算，為了避免在計算作用力時產生錯誤，必須找到主胞室與映像胞室內原子之間的最小作用距離進行計算，此即最小映像法則(minimum image criterion) [39]。以圖 2.2 中的系統來說，主胞室內的 j 原子與 k 原子之間的距離已大於截斷半徑，依據截斷半徑的原則，兩者間的作用力應不需計算，但由於周期性邊界條件，主胞室內的 j 原子與其中一個映像胞室內的 k 原子距離小於截斷半徑，因此兩者間的作用力必須納入計算。

2.4 系綜(Ensemble)之選擇

分子動力學模擬中，為維持模擬系統之穩定，在微觀系統中會引入熱力學系統的統計規律性概念，藉由特定的約束條件進行處理。依據控制條件的不同，可分為三種系綜，分別為 NVE、NVT 和 NPT[44]三種。在 NVE 系綜中，系統內的原子數目、體積為定值，藉由能量守恆調節系統總能量，

使能量維持定值。NVT 為固定系統內的原子數目、體積並進行溫度的調節，使系統溫度達到給定的初始值。NPT 為固定系統內的原子數目，並進行壓力及溫度的調節，使其三方向之平均壓力及溫度接近設定的初始值。不同的系綜其代表的意義亦不同，在 NPT 系綜中，可施予壓力與目標溫度可模擬現實環境；而 NVT 系綜中，固定模擬室體積，可觀察在指定目標溫度下分子間的互動。



第三章 石墨烯奈米複材原子模型

3.1 石墨烯/聚酰亞胺奈米複合材料模型建構與模擬

本研究探討不同分散程度之石墨烯以及表面改質石墨烯對奈米複合材料機械性質的影響。首先說明兩組模型建構與模擬的方式，模型 I 研究不同分散程度之石墨烯與表面改質石墨烯造成奈米複合材料中楊氏係數、熱膨脹係數、玻璃轉換溫度以及在石墨烯周遭高分子鏈的排列與密度分佈的改變；此外為了探討表面改質對奈米複材介面性質的影響，我們建置模型 II 進行表面改質石墨烯抽出之模擬，分析表面改質石墨烯與高分子基材間之互動能量及相對剪切應力。

3.1.1 模型 I：不同分散程度石墨烯奈米複合材料模型

為了比較基材中添加石墨烯對機械/物理性質的影響，首先建立單純聚酰亞胺(Pure PI)分子模型做為對照模型，其中聚酰亞胺分子模型為 12 條高分子鏈所組成，每條鏈長均為 20 個重複單體，聚酰亞胺單體如圖 3.1 所示。接著為了瞭解不同分散程度之石墨烯以及不同分散程度之表面改質石墨烯對奈米複合材料機械/物理性質的影響。我們藉由 Materials Studio 軟體[43] 建構石墨烯複材模型，石墨烯 x 方向(Armchair)與 y 方向(Zigzag)之長度分別為 60.50\AA 與 56.08\AA ，其中碳與碳之間距離為 1.42\AA 、鍵結角度為 120 度，根據 Schniepp 等人[45]經實驗觀察石墨烯之邊界接有氫原子，由於本篇選用

有限長度的石墨烯，為了使模擬更貼近實驗結果，我們在石墨烯邊界接上氫原子，圖 3.2(a)為石墨烯上視圖。接著，將上述建構之石墨烯以群聚與分散兩種不同方式放置，群聚石墨烯放置方式如圖 3.2(b)所示，將八層石墨烯以 A-B-A 的方式群聚堆疊成石墨板，相鄰層與層間距為 3.4Å；分散石墨烯放置方式如圖 3.2(c)所示，將三層石墨烯均勻放置於模擬室中，彼此的間距為 18Å，群聚與分散石墨烯所占重量百分比為 18%，且三方向均為週期性邊界。最後分別將 48 條以及 18 條聚酰亞胺分子鏈填滿模擬空間，以建構出初始群聚石墨烯與分散石墨烯奈米複材模型，其中每條分子鏈長均為 20 個重複單體。

此外為了瞭解表面改質石墨烯對奈米複合材料機械性質的影響，在此將建構分散改質石墨烯奈米複材分子模型，經由文獻[21, 45, 46]實驗發現，常見的表面改質石墨烯常接上羥基(Hydroxy group)與環氧基(Epoxy group)，其官能基結構分別如圖 3.3(a)、圖 3.3(b)所示，文獻[46]並指出表面改質石墨烯化學式可能為 $C_2O_{0.77}H_{0.29}$ ，藉此文獻所提供碳氫氧比例，估算羥基與環氧基可能比例為 1:1.5，此外植入官能基團個數則是參考文獻[31]所示，文獻中藉由分子模擬探討不同改質比例對介面強度的影響，指出介面強度隨著表面改質比例的提升有所增加，從文獻中發現當表面改質比例為 10% 時有較高之介面強度，且介面強度在改質比例為 10% 時有所收斂，在此表面改質比例定義為官能基個數除上石墨烯碳原子個數；因此表面改質石墨

烯時將依照實驗所估算羥基與環氧基 1 : 1.5 比例進行建構，並且以亂數的方式植入羥基與環氧基，改質比例為 10%，形成表面改質石墨烯，如圖 3.3(c) 所示。最後將三片表面改質石墨烯均勻放置於模擬室中，使條聚酰亞胺分子鏈填滿模擬空間，藉此建構出分散改質石墨烯奈米複材分子模型。

經由上述步驟，即可建構初始之群聚與分散石墨烯奈米複合材料、分散表面改質石墨烯奈米複合材料及單純聚酰亞胺模型，由於初始分子結構模型的位能(Potential energy)通常很高，導致進行分子動力學模擬運算時產生能量無法收斂的問題，所以在進行分子動力學模擬運算之前，藉著 Materials Studio 軟體中 Discover 模組進行能量最小化，能量最小化的方法則是選用牛頓法(Newton) [47]，牛頓法是藉著二階導數求得能量極小值，並微調奈米複合材料模型的結構，使系統的位势能達到最低且穩定的狀態。

在得到了穩定結構模型之後，我們將結構之原子位置取出，使用 Dreiding 勢能[36]以 DL-POLY 軟體[48]進行模擬，本研究所選用時間步階(Timestep)皆為 1fs(femtosecond, fs)。在此說明分子模型平衡的過程，首先，我們在 NVT 系綜下，將溫度定為 1100K 的環境下，並將石墨烯固定凍結(freeze)，進行 400ps 的平衡時間，接著，將溫度降至 600K，且石墨烯固定凍結，並持續 400ps 之平衡時間。在高溫下進行平衡是為了提供高分子足夠的動能，並且固定模擬室體積，使得高分子能夠均勻分佈在模擬室中；將石墨烯固定凍結是為了避免在高溫的過程中石墨烯皺褶。接著在 NPT 系綜

下，我們將溫度降至 300K，並且讓石墨烯自由運動，進行 400ps 模擬時間。最後，在 NPT 系綜下使溫度達到絕對溫度 0K，且壓力為 0MPa 的平衡結構，圖 3.4 分別為平衡模擬後所得到之群聚、分散以及表面改質分散石墨烯奈米複合材料的結構，並將結構進行分析與討論。

3.1.2 模型 II：表面改質石墨烯抽出模型

為了瞭解表面改質石墨烯對奈米複合材料介面性質的影響，在此，建構石墨烯與表面改質石墨烯奈米複合材料抽出模型，首先，我們使用 Materials Studio 軟體建構有限長度之石墨烯，其中長為 51.12\AA 且寬為 51.66\AA ，並在石墨烯邊界接上氫原子。表面改質石墨烯則是將羥基與環氧基植入石墨烯，改質比例為 10%。接著將單層表面改質石墨烯放置於模擬室中，為了方便模型的建構，我們將模擬室的尺寸設定為 $60\times 60\times 60\text{\AA}^3$ 的正方形結構，且三方向為週期性邊界條件。最後將 12 條聚酰亞胺分子鏈填滿模擬空間，建構石墨烯奈米複合材料之抽出模型。並將此模型進行能量最小化微調模型結構，以得到位勢能最低的初始結構。

將上述所得初始結構模型之原子位置取出後，以 DL-POLY 軟體[48]進行分子動力模擬。首先，在 1100K 的環境下，將石墨烯固定凍結(freeze)，給定 NVT 系綜的環境，進行 400ps 的平衡時間，接著，將溫度降至 600K 且石墨烯固定凍結，並持續 400ps 之平衡時間。在高溫下進行平衡是為了提

供高分子足夠的動能，使得高分子能夠均勻分佈在模擬室中。接著，我們在 NPT 系綜下，壓力設定為 0MPa，將溫度依序降至 300K 以及 0K，並且讓石墨烯自由運動，進行 400ps 模擬時間。我們可以得到絕對溫度 0K 且壓力為 0MPa 之平衡結構，三邊長度約為 56.38Å，如圖 3.5 所示，並將所得之抽出模型進行分析與討論。

3.1.3 分析方法與計算

模型 I 中，主要目的為瞭解不同分散性石墨烯以及不同分散程度表面改質石墨烯添加在基材中，對於高分子的密度分佈、秩序參數、楊氏係數、熱膨脹係數、玻璃轉換溫度的影響。在此說明模擬分析與計算方法。

1. 密度分佈與秩序參數：為了瞭解添加石墨烯造成高分子鏈之結構與排列方式的改變，在此對平衡之結構進行物理性質的分析，物理性質包含密度分佈以及秩序參數。首先，將結構沿著 Z 方向，亦為石墨烯出平面方向分成許多微小區間，如圖 3.6 所示，區間的厚度為 1Å，藉由將平衡結構之石墨烯出平面(Z 軸)方向切割數個單位區間，以瞭解每個單位區間高分子的密度以及高分子的方向性。區域密度的計算方式為每塊單位區間內高分子原子質量的總和(不考慮石墨烯質量)除以單位區間體積。最後，統計石墨烯出平面(Z 軸)方向不同區間內的密度，進而得到密度分佈的情況。

為了充分瞭解添加石墨烯對高分子鏈排列方向性的影響，本研究使用秩序參數方法量化其結果，選用較為堅硬(幾乎維持平面)的氨基與苯環作為聚酰亞胺代表向量(Representative vector)亦為 C-N 向量，如圖 3.7 所示；石墨烯出平面(Z 軸)方向設定為參考向量(Reference vector)。參照於密度分佈的分析方法，本研究將結構之石墨烯出平面(Z 軸)方向切割數個單位區間，並計算區間內之秩序參數，秩序參數[49]表示如下

$$f = \frac{1}{2}(3\langle \cos^2 \phi \rangle - 1) \quad (3.1.1)$$

其中，角度 ϕ 為代表向量與參考向量之夾角，如圖 3.8 所示。符號 $\langle \rangle$ 定義為單位區間之代表向量與參考向量所夾角度的平均。當秩序參數值為 1 時，表示代表向量平行參考向量；參數值為-0.5 時，表示代表向量垂直參考向量，亦為高分子鏈平貼於石墨烯上；參數值為 0 時，表示代表向量不具方向性，沿著 Z 軸方向統計每個單位區塊內秩序參數，以量化高分子鏈方向性。藉著密度分布及秩序參數兩種分析方法，以利於我們瞭解石墨烯的添加造成奈米複合材料中高分子結構與排列方式的影響。

2. 楊氏係數：本研究將不同分散程度之石墨烯奈米複合材料進行拉伸模擬，

並探討其對於楊氏係數的影響。首先在結構的 X 方向施予 0.5% 之拉伸應變 ε_{xx} ，其餘方向模擬室之長度維持不變，如圖 3.9 所示。應變的定義如下

$$\varepsilon_{ii} = \frac{L_i - L_i^0}{L_i^0}, \quad i = x, y, z \quad (3.1.2)$$

其中 ε_{ii} 為拉伸應變， L_i^0 為平衡結構的原始長度， L_i 為變形後的長度，下標 i 則代表其方向。在 NVT 系綜設定其溫度為 0K，進行 200ps 的平衡達到結構的穩定狀態，並計算三方向的應力，所求得的應力稱為維里應力 (Virial stress) [50]，其定義如下

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{V} \sum_{\alpha} \left(M^{\alpha} v_i^{\alpha} v_j^{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha} F_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta} \right), \quad i, j = x, y, z \quad (3.1.3)$$

其中 α, β 代表系統內所有的分子， σ_{ij} 為系統模擬室的應力張量， V 為系統模擬室體積， M^{α} 為第 α 顆原子質量， v_i^{α} 為第 α 顆原子 i 方向原子速度， v_j^{α} 為第 α 顆原子 j 方向的原子速度， $F_i^{\alpha\beta}$ 為 α 與 β 原子間 i 方向的作用力， $r_j^{\alpha\beta}$ 為 α 與 β 原子間 j 方向的距離。方程式(3.1.3)的第一項為動能項，第二項為原子間距離改變所造成的能量，若模擬的溫度為 0K，則將動能項忽略，於是維里應力簡化成

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{V} \sum_{\alpha} \left(\frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha} F_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta} \right), \quad i, j = x, y, z \quad (3.1.4)$$

將拉伸應變 ε_{xx} 以及所得三方向應力 σ_{xx} 、 σ_{yy} 與 σ_{zz} 帶入應力應變關係 [51]

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{xx} & C_{xy} & C_{xz} \\ C_{yx} & C_{yy} & C_{yz} \\ C_{zx} & C_{zy} & C_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.1.5)$$

求得勁度矩陣(Stiffness matrix)中之 C_{xx} 、 C_{yx} 與 C_{zx} ，接著分別施加 0.1% 應變於 Y、Z 方向，同樣計算在拉伸應變 ε_{yy} 以及拉伸應變 ε_{zz} 下所產生的三方向應力，並帶入方程式(3.1.5)中求得勁度矩陣，柔度矩陣與勁度矩陣的關係可表示如下[51]

$$[S] = [C^{-1}] = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_x} & -\frac{\nu_{yx}}{E_y} & -\frac{\nu_{zx}}{E_z} \\ -\frac{\nu_{xy}}{E_x} & \frac{1}{E_y} & -\frac{\nu_{zy}}{E_z} \\ -\frac{\nu_{xz}}{E_x} & -\frac{\nu_{yz}}{E_y} & \frac{1}{E_z} \end{bmatrix} \quad (3.1.6)$$

其中 E 與 ν 分別表示楊氏係數與泊松比，下標表示其方向。藉著上述的

方法，我們可以探討不同分散程度之石墨烯奈米複合材料在三方向楊氏係數的差異以及添加石墨烯補強材的影響。

3. 玻璃轉換溫度：將分子模型在等壓環境隨著時間降溫，經由溫度變化計算結構密度，藉此求得分子結構之玻璃轉換溫度。首先採用 $N\sigma T$ 系綜 [52]，壓力設定一大氣壓，並將溫度從 700K、680K、660K……每階段溫度減少 20K 直至 320K，在每個溫度下各進行 200ps 的平衡。因為控制系統於指定溫度時，系統溫度會在指定溫度上下 5K 的震盪，此時模擬室的體積隨著溫度震盪有些微改變，所以將每個溫度後 50ps 的體積取平均作為平均體積。將系統質量除以平均體積，即可計算出不同溫度下系統的密度，在藉由兩條線性曲線擬合溫度與密度關係圖，而兩條線性曲線的範圍係計算兩條線性回歸曲線之 R-square [53]，當兩條回歸曲線之 R-square 總和最大時，則定義此範圍為最佳範圍，並藉由所得最佳兩條線性曲線擬合定義其斜率轉折處，此轉折點視為玻璃轉換溫度，如圖 3.10 所示。藉著此模擬步驟可分析純聚酰亞胺、群聚與分散石墨烯奈米複合材料的玻璃轉換溫度，瞭解石墨烯的添加以及石墨烯的分散性對玻璃轉換溫度的影響。

4. 熱膨脹係數：熱膨脹係數模擬的方式與玻璃轉換溫度模擬的方式類似，

採用 $N\sigma T$ 系綜[52]，壓力設定一大氣壓，溫度從高溫降溫至 400K。在此探討結構在玻璃態時熱膨脹係數，並觀察結構溫度 500K 至 400K 時體積之變化，並計算系統體膨脹係數，其公式如下[54]

$$\gamma = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (3.1.7)$$

其中 γ 為體膨脹係數， V_0 為每個溫度階段下系統的平均體積， ΔV 為體積變化， ΔT 為溫度變化。並計算分子模型在玻璃轉換溫度至 320K 時體積變化，將體積變化與溫度變化帶入方程式(3.1.7)，求得體積熱膨脹係數，然而較多實驗文獻所測量之膨脹係數皆為線膨脹係數，因此我們在此將體積熱膨脹係數轉換至線膨脹係數並與實驗進行比較。

由於我們模擬膨脹係數時採用 $N\sigma T$ 系綜[52]，故分子模型之模擬室角度呈現非 90° 情形，因此無法觀察特定方向之長度變化，故在此假設分子模型在溫度變化下其三方向應變量相同，並參考文獻[54]線膨脹係數與體積膨脹係數之關係求得線膨脹係數，其關係如下所示

$$3\lambda = \gamma = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (3.1.8)$$

其中 λ 為線膨脹係數，由方程式(3.1.8)可知體膨脹係數為線膨脹係數的三倍，並可將體膨脹係數轉換求得線膨脹係數。

模型 II 主要藉由石墨烯抽出模擬，瞭解表面改質石墨烯對奈米複合材料介面間之互動能量及剪切應力的影響。首先，取消 X 方向之週期性邊界條件，其餘兩方向仍維持不變，並將石墨烯視為剛體(rigid body)，給予石墨烯 X 方向 0.5Å 之位移，由於石墨烯與高分子基材間具有約 2.71Å 之凡得瓦空隙(vdW gap)，此時石墨烯仍在凡得瓦空隙間，不發生因移動石墨烯造成其穿過高分子鍵結之情況。接著在 NVT 系綜下設定溫度 0K，將石墨烯移動後之奈米複合材料結構，進行 10ps 的平衡時間，平衡過程中讓石墨烯與聚酰亞胺分子自由運動進行位置的調整，當結構達穩定的狀態，計算此抽出距離時奈米複材結構模型的能量。奈米複材結構模型之互動能量可表示如下[55]

$$E_{interaction} = E_{total} - E_{graphene} - E_{PI} \quad (3.1.9)$$

其中 E_{total} 為聚酰亞胺/石墨烯奈米複合材料結構模型全部的能量，如圖 3.11 所示；石墨烯部分的能量 $E_{graphene}$ ，由奈米複合材料單位結構中聚酰亞胺高分子移除後計算得到，如圖 3.12(a)所示；同樣地，將奈米複合材料單位結構中石墨烯部分原子移除，如圖 3.12(b)所示，求得聚酰亞胺高分子部分的能量 E_{PI} ； $E_{interaction}$ 則是聚酰亞胺高分子和石墨烯之間交互作用的凡得瓦能

量，在此稱為互動能量，當互動能量越高時，石墨烯的表面及聚酰亞胺高分子的內表面之間存在非鍵結的能量就越高。最後重複上述模擬過程，直到石墨烯完全抽出與高分子基材分離，便可以求得不同抽出距離時奈米複合材料結構之互動能量。當石墨烯完全抽出時，由於奈米複合材料結構模型的能量等於石墨烯的能量與聚酰亞胺高分子的能量相加，故在石墨烯完全抽出時結構之互動能量為零。

藉著抽出模擬來探討石墨烯與基材間相對剪切應力，首先計算石墨烯抽出能量 $E_{pullout}$ ，其定義如下[56]

$$E_{pullout} = E_{total_2} - E_{total_1} \quad (3.1.10)$$

其中 E_{total_2} 為石墨烯完全抽出時奈米複合材料的能量， E_{total_1} 為石墨烯完全埋至基材時奈米複合材料的能量，兩者能量的差值即為石墨烯抽出能量 $E_{pullout}$ ，亦為石墨烯抽出所做的功，並假設石墨烯抽出時剪切應力 τ_i 為定值。

藉由抽出能量 $E_{pullout}$ 與剪切應力 τ_i 建立一關係[31]如下所示：

$$E_{pullout} = \int_{x=0}^{x=L} A\tau_i dx = \int_{x=0}^{x=L} 2h(L-x)\tau_i dx = h\tau_i L^2 \quad (3.1.11)$$

其中參數 A 表示石墨烯接觸於高分子基材的表面積，h 與 L 分別代表石墨

烯的寬與長。將石墨烯上剪切應力 τ_i 與石墨烯接觸面積 A 相乘即為石墨烯上的作用力，而石墨烯上的作用力與石墨烯抽出的距離進行積分即為石墨烯抽出能量 E_{pullout} ，將方程式(3.1.11)整理後如下所示

$$\tau_i = \frac{E_{\text{pullout}}}{hL^2} \quad (3.1.12)$$

由石墨烯抽出能量 E_{pullout} 帶入方程式(3.1.12)式求得剪切應力 τ_i ，當抽出能量 E_{pullout} 越大時剪切應力也越大。Cheng 等人[31]說明主要有兩個因素會影響介面剪切應力，一為改質石墨烯與高分子基材間之互動能量，當能量越高時，介面間非鍵結能量越高則剪切應力越大；二表面改質的程度使石墨烯在奈米尺度下之不同粗糙程度，進而影響到剪切應力。本研究藉著石墨烯抽出模擬瞭解表面改質石墨烯對相對剪切應力及互動能量的影響，比較石墨烯與表面改質石墨烯添加於高分子基材其機械/物理性質之差異。

3.2 石墨烯/樹脂奈米複合材料模型建構與模擬

在上一節中，我們針對結構較為簡單之聚酰亞胺高分子進行模擬與分析，而本章節進一步分析當分子鏈較為複雜時，其奈米複材的機械/物理性質，此節所選用的高分子為交叉鍵結樹脂(Cross-linked epoxy)，是由硬化劑 TETA[®] 與樹脂 EPON862[®] 兩種分子進行鍵結所構成，其化學式分別如圖

3.13(a)及 3.13(b)所示，補強材方面選用石墨烯。

3.2.1 建立樹脂分子模型

Yu 與 Choi 等人[54, 57]使用了兩種方法來建構樹脂結構，第一種方法在模擬室當中放置 12 條 EPON862[®]樹脂以及 4 條硬化劑 TETA[®]高分子鏈，其中文獻設定當 TETA[®]高分子鏈中標示紅色氮原子，如圖 3.13(a)所示，與 EPON862[®]樹脂中標示紅色的碳原子，如圖 3.13(b)所示，在模擬的過程中，若彼此距離小於 4Å 時兩原子產生鍵結，形成交叉鍵結樹脂，但文獻說明此方法較適用於分子模型較小的情況，當模型較大時模擬較為複雜與耗時；第二種方法是將三條 EPON862[®]樹脂與一條 TETA[®]高分子鏈鍵結在一起，建構出交叉鍵結樹脂代表結構，如圖 3.14 所示，其中紅色線條代表分子樹脂與硬化劑之鍵結，在模擬過程中樹脂彼此間不考慮鍵結問題。此方法較適用於較大原子模型中，本研究參考作者的第二種方法建構出交叉鍵結樹脂代表結構，設定其初始模型大小為 $50 \times 50 \times 50 \text{Å}^3$ 的正方形結構，使 24 條交叉鍵結樹脂代表分子鏈填滿模擬室，且三方向為週期性邊界條件，建構出單純交叉鍵結樹脂分子模型。將此模型使用 Compass 力場[37, 38]進行分子動力學模擬。首先在 1100K 的環境下給定 NVT 系綜，進行 200ps 的平衡時間，接著將溫度降至 600K，並持續 200ps 之平衡時間。在高溫下進行平衡是為了提供高分子足夠的動能，使得高分子能夠均勻分佈在模擬室中。

接著，我們在 NPT 系綜下，壓力設定為 0MPa，將溫度依序降至 300K 以及 1K，分別進行 200ps 模擬時間，即可得到單純交叉鍵結樹脂穩定結構。

3.2.2 模型 I：不同分散程度石墨烯奈米複合材料模型

此小節主要目的在建構石墨烯與樹脂奈米複合材料模型，其建構方法與聚酰亞胺奈米複合材料類似，先建構 x 方向(Armchair)與 y 方向(Zigzag)之長度分別為 26.47Å 與 26.81Å 的石墨烯模型，並於石墨烯邊界接上氫原子，接著將上述建構之石墨烯以群聚與分散兩種不同方式放置，群聚石墨烯放置方式是將八層石墨烯以 A-B-A 的方式群聚堆疊成石墨板，相鄰層與層間距為 3.4Å；分散石墨烯放置則將三層石墨烯均勻放置於模擬室中，彼此的間距為 18Å，群聚與分散石墨烯所占重量百分比為 18%，最後藉由 Amorphous Cell 工具，分別將 96 條以及 36 條分子鏈填滿模擬空間，建構群聚與分散石墨烯奈米複材。

此外為了瞭解表面改質石墨烯對奈米複合材料機械性質的影響，在此將建構分散改質石墨烯奈米複材分子模型，我們將氫氧基團與環氧基團以亂數的方式植入石墨烯，改質比例約為 10%，形成表面改質石墨烯，其中氫氧基團與環氧基團以 1:1.5 之比例植入石墨烯。最後將三片表面改質石墨烯均勻放置於模擬室中，36 條分子鏈填滿模擬空間，藉此建構出分散改質石墨烯奈米複材分子模型。最後將群聚石墨烯、分散石墨烯以及分散改質

石墨烯奈米複材模型進行能量最小化。

將上述結構模型使用 Compass 力場[37, 38]，進行分子動力學模擬。在 1100K 的環境下，將石墨烯固定凍結(freeze)，給定 NVT 系綜，進行 200ps 的平衡時間，接著，將溫度降至 600K 且石墨烯固定凍結，並持續 200ps 之平衡時間。在高溫下進行平衡是為了提供高分子足夠的動能，使得高分子能夠均勻分佈在模擬室中。接著，我們在 NPT 系綜下，壓力設定為 0MPa，將溫度依序降至 300K 以及 1K，並且讓石墨烯自由運動，進行 200ps 模擬時間。我們可以得到溫度 1K 且壓力為 0MPa 之平衡結構，圖 3.15 分別為平衡模擬後所得到之群聚、分散以及表面改質分散石墨烯奈米複合材料的結構，並將結構進行分析與討論。

3.2.3 模型 II：表面改質石墨烯抽出模型

此小節建構石墨烯與表面改質石墨烯奈米複合材料抽出模型，選用有限長度之石墨烯，其中長為 38.34\AA 且寬為 36.9\AA ，並在石墨烯邊界接上氫原子。而表面改質石墨烯則是將羥基與環氧基植入石墨烯，改質比例為 10%。接著將單層表面改質石墨烯放置於模擬室中，模擬室的尺寸設定為 $50\times 50\times 50\text{\AA}^3$ 的正方形結構，且三方向為週期性邊界條件，最後將 24 條樹脂填滿模擬空間，建構單層改質石墨烯奈米複合材料之單元結構。將所得結構進行分子動力模擬，模擬的流程與 3.2.2 小節模擬過程相同，最後即可得到單層

石墨烯與單層表面改質石墨烯奈米複材抽出模型。

3.2.4 分析方法與計算

模型 I 中，主要目的為瞭解不同分散性石墨烯以及不同分散程度表面改質石墨烯添加在基材中，對於高分子的密度分佈、秩序參數、楊氏係數、熱膨脹係數、玻璃轉換溫度的影響。在此說明模擬分析與計算方法。

1. 密度分佈與秩序參數：此分析方法 3.1.3 方法相同。將結構沿著 Z 方向，亦為石墨烯出平面方向分成許多微小區間，區間的厚度為 1\AA ，並計算每個單位區間高分子的密度以及高分子的方向性。區域密度的計算方式為每塊單位區間內高分子原子質量的總和(不考慮石墨烯質量)除以單位區間體積。最後，統計石墨烯出平面(Z 軸)方向不同區間內的密度，進而得到密度分佈的情況。方向性的統計則是用秩序參數方法量化其結果，選用本環上碳原子與碳原子作為交叉鍵結樹脂之代表向量，如圖 3.16 所示；石墨烯出平面方向為參考向量。藉由秩序參數計算每個區間內的方向性，當秩序參數值為 1 時，表示代表向量平行參考向量；參數值為 -0.5 時，表示代表向量垂直參考向量，亦為高分子鏈平貼於石墨烯上；參數值為 0 時，表示代表向量不具方向性。藉著密度分布及秩序參數兩種分析方法，以瞭解石墨烯的添加造成奈米複合材料中高分子結構與排列方式的影響。

2. 楊氏係數：計算結構模型的楊氏模數可藉由 Discover 模組中 Analysis 方法進行分子結構的分析，其分析過程分為四個過程，首先將分析結構進行能量最小化，微調原子結構位置，使整體結構的位能達到最穩定的狀態，第二步驟對三方向分別施予 0.05% 之拉伸應變，並保持其他方向應變為 0，第三步驟將分別對變形後結構做能量最小化之處理，使變形後之結構達到能量穩定的狀態，最終分別計算變形前後的應力與應變，應力計算方式採用維里應力(Virial stress)[50]，將三方向應力與應變帶入方程式(3.1.5)中，即可求得結構的勁度矩陣，並藉著勁度矩陣與柔度矩陣關係[51]，如方程式(3.1.6)所示，求得出結構三方向之楊氏係數。
3. 玻璃轉換溫度：此分析過程與先前模擬過程相同，但由於樹脂的玻璃轉換溫度較聚酰亞胺低，為了節省模擬所需的時間，在此將溫度的範圍設定為 600K 至 200K，在 $N\sigma T$ 系綜壓力設定一大氣壓，溫度從 600K 遞減，每階段溫度減少 20K 直至 200K，在每個溫度下各進行 100ps 的平衡。最後由溫度與密度關係圖找出玻璃轉換溫度，來瞭解石墨烯的添加以及石墨烯的分散性對玻璃轉換溫度的影響。
4. 熱膨脹係數：首先採用 NPT 系綜，壓力設定一大氣壓，高溫降溫並計算 400K 至 300K 時體積之變化，藉著方程式(3.1.7)與方程式(3.1.8)分別

計算系統體膨脹係數及線膨脹係數。

模型 II 主要藉由石墨烯抽出模擬，首先取消 X 方向之週期性邊界條件，其餘兩方向仍維持不變，並將石墨烯視為剛體(rigid body)，給予石墨烯 X 方向 0.5\AA 之位移。接著在 NVT 系綜下設定溫度 1K，將石墨烯移動後之奈米複合材料結構，接著在 NVT 系綜下設定溫度 1K，將石墨烯移動後之奈米複合材料結構，進行 5ps 的平衡時間，平衡過程中讓石墨烯與聚酰亞胺分子自由運動進行位置的調整，當結構達穩定的狀態，計算此抽出距離時奈米複材結構模型的能量，接著重複此步驟，直至石墨烯抽離高分子基材，藉著方程式(3.1.9)計算石墨烯在不同抽出距離下的互動能量；相剪切應力則是分析石墨烯抽出所需要的能量並帶入方程式(3.1.12)中求得。藉著石墨烯抽出模擬瞭解表面改質石墨烯對相對剪切應力及互動能量的影響。

第四章 結果與討論

4.1 石墨烯/聚酰亞胺複合材料機械/物理性質的討論

4.1.1 勢能函數正確性之驗證

為了驗證本研究使用 Dreiding 勢能函數描述聚酰亞胺的正確性，在此將模擬聚酰亞胺高分子之機械性質，並與文獻實驗結果進行比較。首先將聚酰亞胺高分子由 3.1.3 小節方法進行拉伸模擬，分析聚酰亞胺楊氏係數，其三方向楊氏係數 E_x 、 E_y 與 E_z 分別為 3.72GPa、3.24GPa 與 3.84GPa，可以發現雖然假設此高分子材料為等向性材料，但是三方向的楊氏係數仍有些許偏差，因此在此將三方向楊氏係數平均視為單純聚酰亞胺之楊氏係數，其平均值為 3.60GPa，實驗文獻[58]聚酰亞胺之楊氏係數約 3.52GPa，此外將單純聚酰亞胺高分子由 3.1.3 小節方法從高溫降溫，模擬出不同溫度下聚酰亞胺的密度，如圖 4.1 所示，圖上兩條線為最佳線性擬合曲線，其交叉點為斜率轉折處，也就是玻璃轉換溫度，可觀察其溫度約為 550K，文獻[59]實驗玻璃轉換溫度值約為 539K，最後計算單純聚酰亞胺高分子線膨脹係數，其線膨脹係數約為 $81.9 \times 10^{-6}/k$ ，文獻[60]實驗聚酰亞胺高分子之熱膨脹係數約為 $80 \times 10^{-6}/k$ ，可以發現，純聚酰亞胺之楊氏係數、玻璃轉換溫度與熱膨脹係數均與實驗值相仿，表示 Dreiding 勢能函數可充分體現聚酰亞胺高分子機械/物理性質，接著我們藉著此勢能函數瞭解石墨烯造成奈米複合材料

中聚酰亞胺高分子鏈的排列方向性及結構的改變。

4.1.2 石墨烯的添加對聚酰亞胺高分子幾何和結構的討論

此小節討論添加石墨烯對聚酰亞胺高分子幾何與結構的差異，首先將群聚石墨烯、分散石墨烯以及分散表面改質石墨烯奈米複材平衡結構進行密度分析，計算沿著 Z 軸聚酰亞胺密度分佈情況，圖 4.2 為高分子鏈在群聚石墨烯複合材料中密度分佈的情況，其中虛線為聚酰亞胺高分子遠離石墨烯時之平均密度 1.29g/cc，與實驗值 1.31g/cc[61]相近，並可觀察當聚酰亞胺高分子鏈接近石墨烯介面時密度約為 2.05g/cc，高於平均密度；圖 4.3 與圖 4.4 分別為分散石墨烯複合與分散表面改質石墨烯複合材料中聚酰亞胺密度分佈的情況，依然可觀察到當聚酰亞胺高分子鏈接近石墨烯時密度高於聚酰亞胺的平均密度，此結果說明添加石墨烯可使石墨烯附近之聚酰亞胺高分子有所密度提升。接著將平衡結構進行方向性的統計，沿著 Z 軸統計聚酰亞胺高分子方向分佈的情況，圖 4.5-4.7 分別為群聚、分散與分散表面改質石墨烯複合材料中分子鏈秩序函數(Order parameter)的分佈情況，可發現聚酰亞胺高分子鏈靠近石墨烯時秩序函數的值接近-0.5，表示其高分子鏈平貼在石墨烯表面；但當高分子鏈遠離石墨烯時所計算的值接近 0，則呈現無序(random)的分佈情況，此結果顯示受到石墨烯的影響，聚酰亞胺高分子鏈較易平貼在石墨烯上。

藉著密度分佈與秩序函數分佈兩種分析方法，發現石墨烯可增加其周

圍高分子鏈的密度與方向性，因此當石墨烯均勻分布於樹脂中，因為表面積比群聚的石墨烯還高，所以導致高密度且規則排列之高分子比例提昇，因而影響分散石墨烯奈米複合材料之機械與熱性質。石墨烯奈米複合材料之機械與熱性質將在下一節進行討論。

4.1.3 石墨烯的分散性與表面改質對複材之機械/物理性質的討論

在此針對群聚、分散以及分散表面改質石墨烯奈米複合材料進行機械性質討論。分別將三組模型進行拉伸模擬，計算三組模型的楊氏係數。本研究目的為討論石墨烯添加對奈米複合材料的影響，由於石墨烯為二維結構，因此分析石墨烯方向也就是 X 方向與 Y 方向楊氏係數的影響，故在此將模擬所得奈米複合材料 X 方向與 Y 方向楊氏係數取平均作為分子模型結構之楊氏係數。其楊氏係數的結果列於表 6，可觀察分散石墨烯奈米複材的楊氏係數為 5.41GPa，群聚石墨烯奈米複材的楊氏係數為 4.93GPa，說明分散石墨烯對奈米複合材料楊氏係數的提升較為明顯，原因可能是當石墨烯均勻分散，石墨烯與基材間接觸的機會較多，導致較多的高分子基材具有較高的密度與方向性，進而影響其楊氏係數；此外表面改質分散石墨烯奈米複合材料的楊氏係數高於分散石墨烯奈米複合材料，其原因為表面改質石墨烯與高分子基材間有較高之互動能量，促使整體結構有較高的楊氏係數，在下一小節將詳細探討有無改質石墨烯對介面間互動能量與剪切強度

的影響。最後我們比較三組石墨烯奈米複合材料與單純聚酰亞胺，可以發現三組石墨烯奈米複合材料的楊氏係數皆高於單純聚酰亞胺高分子鏈，又以分散改質石墨烯複合材料提升最多，提升比率約為 67.5%，表示添加石墨烯可有效提升奈米複合材料之楊氏係數。Chen 等[62]人亦探討添加石墨烯於聚酰亞胺基材對楊氏係數的影響，由實驗觀察該複合材料添加 2wt% 的石墨烯，其楊氏係數提升 30%，此結果與本研究分析有相同趨勢。

第二個部分則是討論群聚、分散、分散表面改質石墨烯奈米複合材料分子模型的熱機械性質，其中熱機械性質包含玻璃轉換溫度與熱膨脹係數，圖 4.8 為三組模型溫度與密度之關係圖，由斜率轉折處判斷結構之玻璃轉換溫度，三組模型之玻璃轉換溫度分別為 560K、570K 以及 570K，結果顯示添加石墨烯於高分子基材中均可提升其玻璃轉換溫度，此外，分散石墨烯奈米複合材料的玻璃轉化溫度高於群聚石墨烯奈米複合材料；然而，表面改質之石墨烯則對奈米複合材料之玻璃轉換溫度沒有明顯的影響。推究其原因可能為，高分子的密度與秩序函數對玻璃轉換溫度的影響較為明顯，然而因表面改質而導致的互動能量增加，則對玻璃轉換溫度之影響，相對較些微。

除了觀察結構的玻璃轉換溫度外，在此也討論熱膨脹係數，模擬結果列於表 6，其中熱膨脹係數包含了體膨脹係數與線膨脹係數，可發現單純高分子熱膨脹係數最高，其餘熱膨脹係數由大至小分別為群聚石墨烯、分散

石墨烯、分散表面改質石墨烯奈米複合材料，由模擬結果顯示群聚石墨烯對奈米複合材料的熱膨脹係數影響較小，而分散改質石墨烯奈米複材有較低的熱膨脹係數，此外模擬結果亦顯示添加了石墨烯最多可降低 21.3% 線膨脹係數，文獻[20]亦發現添加 4.0wt% 的石墨烯可使聚酯材料線膨脹係數降低約 4.1%，說明添加石墨烯可降低奈米複合材料的膨脹係數。

由上述的模擬結果，了解以石墨烯作為補強材料不僅能提升複合材料的楊氏係數、玻璃轉換溫度，還可降低奈米複合材料的熱膨脹係數，此外分散良好的石墨烯奈米複合材料提升結構之機械/物理性質的效果最為顯著。

4.1.4 表面改質石墨烯對聚酰亞胺複合材料介面強度之影響

為了瞭解表面改質石墨烯對奈米複合材料介面性質的影響，在此由 3.1.3 小節之方法進行石墨烯抽出的模擬，並比較單純石墨烯、表面改質石墨烯其介面的相對剪切應力與互動能量，藉著石墨烯抽出的模擬，可統計不同抽出距離下石墨烯、表面改質石墨烯與基材間之互動能量，如圖 4.9 所示，當石墨烯完全埋入高分子中時，有最高之互動能量，隨著石墨烯漸漸的抽離時互動能量逐漸變小，當石墨烯完全抽離高分子時互動能量為零，並觀察表面改質石墨烯在完全埋入時有較高之互動能量，此結果顯示，在表面改質石墨烯上的官能基可增加與高分子間的接觸面積，使其有較高互

動能量，此外抽出模擬也可分析石墨烯與高分子間介面剪切應力，石墨烯奈米複合材料與表面改質石墨烯奈米複合材料之剪切應力分別為 43.69MPa 與 54.24MPa，如表 7 所示，結果說明表面改質石墨烯有較高之剪切應力。Lv 等人[31, 32]亦使用分子動力模擬石墨烯與聚丙烯之剪切應力，結果顯示石墨烯奈米複合材料與表面改質石墨烯奈米複合材料之剪切應力分別為 40MPa 與 58MPa，雖然本研究使用的基材與改質官能基團與文獻不相同，但與文獻比較仍觀察相同趨勢，表面改質石墨烯奈米複合材料具有較大的相對剪切應力。此外數篇碳管抽出基材之文獻[24-26]，其剪切應力強度範圍為 4MPa 至 500MPa。

由上述模擬我們可以歸納出，當石墨烯分散良好時，可使較多的高分子鏈呈現緊密且規則排列之情形，若石墨烯有表面改質時與基材間之互動能量則較高，結合這兩個因素，分散表面改質石墨烯在楊氏係數與熱膨脹係數有較好之表現，而在玻璃轉換溫度上，影響玻璃轉換溫度的變化可能原因是高分子的幾何，互動能量的影響較為薄弱，因此分散石墨烯奈米複合材料與分散表面改質石墨烯奈米複合材料之玻璃轉換溫度相同。

4.2 石墨烯/樹脂複合材料機械/物理性質的討論

4.2.1 勢能函數正確性之驗證

在此使用 Compass 勢能函數描述樹脂，為了確認此勢能函數描述樹脂之正確性，我們模擬樹脂之楊氏係數與玻璃轉換溫度並與文獻實驗結果進行比較。首先進行拉伸模擬，其模擬結果顯示，樹脂三方向楊氏係數 E_x 、 E_y 與 E_z 分別為 3.04GPa、3.36GPa 與 3.08GPa，在此將三方向楊氏係數平均視為樹脂之楊氏係數，其平均值為 3.16GPa，文獻[63]其實驗值約 3.24GPa。接著由 3.2.2 小節方法將此結構進行降溫，記錄不同溫度下樹脂之密度，如圖 4.10 所示，由溫度與密度關係圖之斜率轉折處視為玻璃轉換溫度，可觀察其玻璃轉換溫度約為 380K，文獻[64]實驗值其玻璃轉換溫度約為 377K，最後計算樹脂熱膨脹係數，其模擬結果之熱膨脹係數約為 $123.7 \times 10^{-6}/k$ ，文獻[65]實驗樹脂之熱膨脹係數約為 $122 \times 10^{-6}/k$ ，上述模擬所得之楊氏係數、玻璃轉換溫度與熱膨脹係數均與實驗值十分接近，表示 Compass 力場能準確地描述樹脂之機械/物理性質，故本研究在樹脂中選用 Compass 勢能函數來進行分子動力的模擬分析。

4.2.2 石墨烯的添加對樹脂幾何和結構的影響

此小節討論添加石墨烯對樹脂幾何與結構的差異，首先由將群聚石墨烯、分散石墨烯、分散表面改質石墨烯奈米複合材料沿著 Z 方向進行密度分布的統計，圖 4.11 為樹脂在群聚石墨烯複合材料中密度分佈的情況，其中虛線表示樹脂平均密度，可觀察樹脂在靠近石墨介面時密度出現最大值，

其密度約為 1.8g/cc，當樹脂遠離介面時其平均密度約 1.24g/cc，其圖上虛線代表平均密度，並與實驗密度值 1.23g/cc[63]相近；在分散石墨烯複合材料也有類似情形，圖 4.12、圖 4.13 分別為分散石墨烯複合材料與分散表面改質石墨烯複合材料中樹脂密度分佈的情況，依然可觀察到當高分子鏈接近石墨烯時密度會高於分子鏈的平均密度，顯示添加石墨烯可使介面之樹脂密度提升。接著討論三組平衡結構中樹脂方向性的分布，圖 4.14、圖 4.15 與圖 4.16 分別為群聚、分散與分散表面改質石墨烯複合材料中分子鏈秩序函數(Order parameter)的分佈情況，可發現當樹脂靠近石墨烯時秩序函數的值接近-0.5，這表示高分子鏈平貼在石墨烯表面；但當高分子鏈遠離石墨烯時所計算的值接近 0，呈現無序(random)的分佈情況。此模擬結果與聚酰亞胺複合材料結果類似。當高分子靠近石墨烯時，由於石墨烯的存在使其周圍的高分子鏈介面間的密度所提升，且高分子有較規則的排列，因此分散良好的石墨烯有較大的機會影響其高分子鏈的密度與方向性，以提升其奈米複合材料之機械/物理性質。

4.2.3 石墨烯的分散性與表面改質對複材之機械/物理性質的討論

在此針對群聚、分散以及分散表面改質石墨烯奈米複合材料進行機械性質討論。由 3.2.2 小節分別將三組樹脂奈米複材分子模型進行拉伸模擬，計算三組結構模型的楊氏係數。其結果列於表 8 所示，可發現在不同分散

程度石墨烯之奈米複合材料中，分散石墨烯奈米複材的楊氏係數高於群聚石墨烯奈米複材，此外，在分散石墨烯奈米複合材料中，表面改質石墨烯奈米複合材料的楊氏係數高於未改質石墨烯奈米複合材料。由表 8 可觀察到石墨烯奈米複合材料的楊氏係數皆高於純高分子基材。

第二部分則是討論三組樹脂奈米複材分子模型的玻璃轉換溫度與熱膨脹係數，模型包含群聚、分散、分散表面改質石墨烯奈米複合材料，圖 4.17 為分別三組模型溫度與密度之關係圖，其斜率轉折處為玻璃轉換溫度，表 8 為不同模型之玻璃轉換溫度，可知單純高分子、群聚、分散、分散表面改質石墨烯奈米複合材料玻璃轉換溫度分別為 380K、390K、400K 以及 400K，添加石墨烯可有效的提升玻璃轉換溫度，且當石墨烯分散良好且有表面改質時其玻璃轉換溫度有較明顯之提升。在此，我們也討論熱膨脹係數，模擬結果列於表 8，其中熱膨脹係數包含了體膨脹係數與線膨脹係數，同樣的可發現單純樹脂之熱膨脹係數最高，分散改質石墨烯奈米複材有較低的熱膨脹係數。

由上述的模擬結果，了解以石墨烯作為補強材料可提升複合材料的楊氏係數、玻璃轉換溫度，且降低奈米複合材料的熱膨脹係數，此外，由文獻實驗結果[17, 18, 66-68]，顯示添加石墨烯於樹脂基材中可有效地提升其楊氏係數及玻璃轉換溫度並降低熱膨脹係數，詳細機械性質提升之結果列於表 10。基本上，本研究模擬結果與實驗值具有相同的趨勢。

4.2.4 表面改質石墨烯對樹脂複合材料介面強度之影響

在此由 3.2.3 小節之方法進行石墨烯抽出樹脂之模擬，比較單純石墨烯、表面改質石墨烯其介面的相對剪切應力與互動能量，藉著石墨烯抽出的模擬，可統計不同抽出距離下石墨烯與樹脂的互動能量，圖 4.18 分別比較單純石墨烯與表面改質石墨烯在不同抽出距離下之互動能量，可觀察當石墨烯完全埋入高分子中時，有最高之互動能量，當石墨烯完全抽離高分子時互動能量為零，並觀察表面改質石墨烯有較高之互動能量。此外藉由抽出模擬來分析石墨烯與高分子間介面剪切應力，如表 9 所示，結果說明表面改質石墨烯有較高之剪切應力，當互動能量越高時，使得介面剪切應力有所提升。

在這裡我們可以瞭解到表面改質石墨烯與基材有較高的互動能量，且較高的能量可增強石墨烯與基材介面間負載傳遞效率，進而改善其機械/物理性質。

第五章結論與未來展望

5.1 結論

本研究探討聚酰亞胺與樹脂兩種高分子基材中，添加三種不同形式之石墨烯，包含群聚、分散與分散表面改質石墨烯，並模擬石墨烯奈米複合材料之機械與熱性質，由模擬結果可歸納出以下結論：

1. 在群聚與分散石墨烯奈米複合材料中，發現分散石墨烯奈米複合材料的楊氏係數與玻璃轉換溫度均高於群聚石墨烯奈米複合材料，而熱膨脹係數則低於群聚石墨烯奈米複合材料，因此分散石墨烯奈米複合材料具有較高的熱穩定性。
2. 從高分子的密度分佈與秩序參數分析中發現，在石墨烯周圍的高分子密度較高且有秩序地貼於石墨烯表面。因此，當石墨烯均勻分散時，石墨烯的表面積隨之增加，高密度且規則排列之高分子比例在奈米複合材料中因而明顯提昇，進而增加整體複合材料的熱與機械性質。
3. 在石墨烯與表面改質石墨烯奈米複合材料中，表面改質石墨烯奈米複合材料有較高之楊氏係數以及最低之熱膨脹係數，主要原因當石墨烯進行表面改質時，改質石墨烯與基材間具有較高的互動能量，因此在表面改質石墨烯奈米複合材料在楊氏係數與熱膨脹係數有較

好之表現。此外我們發現石墨烯與改質石墨烯奈米複合材料其玻璃轉換溫度沒有明顯之差異，其原因係由於互動能量對玻璃轉換溫度的影響較為不明顯。

4. 在石墨烯抽出模擬中，表面改質石墨烯有較高之互動能量與相對剪切強度，主要原因是官能基團植入石墨烯上可有效的增加高分子與石墨烯間接觸面積，當接觸面積增加可使介面間互動能量相對提升。介面剪切應力則受到兩點因素影響，一為當互動能量越高，使得介面剪切應力有所提升；二為在改質官能基植入石墨烯造成石墨烯表面有著奈米尺度的粗糙度，結合上述兩個因素，表面改質石墨烯與基材間擁有較高之剪切強度。

5.1 未來展望

在基材中添加石墨烯除了提升奈米複合材料整體之楊氏係數、玻璃轉換溫度與熱膨脹係數等性質外，石墨烯本身具有良好的導電性與導熱性。因此本研究未來將討論高分子的幾何與排列對於奈米複合材料導電性與導熱性之影響。

參考文獻

- [1] J. C. Huang, "Carbon Black Filled Conducting Polymers and Polymer Blends," *Advances in Polymer Technology*, vol. 21, pp. 299-313, 2002.
- [2] M. Moniruzzaman and K. I. Winey, "Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes," *Macromolecules*, vol. 39, pp. 5194-5205, 2006.
- [3] M. Okamoto and S. S. Ray, "Polymer/Clay Nanocomposites," *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, vol. 8, pp. 791-843, 2004.
- [4] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, "Two-dimensional Atomic Crystals," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 102, p. 10451, 2005.
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, vol. 306, pp. 666-669, 2004.
- [6] 李偉立, "碳奈米結構的美," *科學發展*, vol. 462, pp. 54-59, 2011.
- [7] 莊鎮宇, "石墨烯簡介與熱裂解化學氣相合成方法合成石墨烯的近期發展," *物理雙月刊*, vol. 33, pp. 155-162, 2011.
- [8] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," *Science*, vol. 321, pp. 385-388, 2008.
- [9] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, "Superior Thermal Conductivity of Single-layer Graphene," *Nano letters*, vol. 8, pp. 902-907, 2008.
- [10] T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, and R. S. Ruoff, "Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites," *Nature nanotechnology*, vol. 3, pp. 327-331, 2008.
- [11] J. Y. Jang, M. S. Kim, H. M. Jeong, and C. M. Shin, "Graphite Oxide/Poly (methyl methacrylate) Nanocomposites Prepared by a Novel Method Utilizing Macroazoinitiator," *Composites Science and Technology*, vol. 69, pp. 186-191, 2009.
- [12] Y. Xu, W. Hong, H. Bai, C. Li, and G. Shi, "Strong and Ductile Poly (vinyl alcohol)/Graphene Oxide Composite Films with a Layered Structure," *Carbon*, vol. 47, pp. 3538-3543, 2009.
- [13] B. Das, K. Eswar Prasad, U. Ramamurty, and C. N. R. Rao, "Nano-indentation studies on polymer matrix composites reinforced by few-layer graphene," *Nanotechnology*,

- vol. 20, p. 125705, 2009.
- [14] J. Liang, Y. Huang, L. Zhang, Y. Wang, Y. Ma, T. Guo, and Y. Chen, "Molecular Level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites," *Advanced Functional Materials*, vol. 19, pp. 2297-2302, 2009.
- [15] W. Kai, Y. Hirota, L. Hua, and Y. Inoue, "Thermal and Mechanical Properties of a Poly (ε-caprolactone)/graphite Oxide Composite," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 107, pp. 1395-1400, 2008.
- [16] J. J. Mack, L. M. Viculis, A. Ali, R. Luoh, G. Yang, H. T. Hahn, F. K. Ko, and R. B. Kaner, "Graphite Nanoplatelet Reinforcement of Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibers," *Advanced Materials*, vol. 17, pp. 77-80, 2005.
- [17] M. A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z. Z. Yu, and N. Koratkar, "Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content," *ACS nano*, vol. 3, pp. 3884-3890, 2009.
- [18] S. Wang, M. Tambraparni, J. Qiu, J. Tipton, and D. Dean, "Thermal Expansion of Graphene Composites," *Macromolecules*, vol. 42, pp. 5251-5255, 2009.
- [19] H. Kim and C. W. Macosko, "Morphology and Properties of Polyester/exfoliated Graphite Nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 41, pp. 3317-3327, 2008.
- [20] H. Kim and C. W. Macosko, "Processing-property Relationships of Polycarbonate/graphene Composites," *Polymer*, vol. 50, pp. 3797-3809, 2009.
- [21] P. Steurer, R. Wissert, and R. Thomann, "Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites based Upon Expanded Graphite Oxide," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 30, pp. 316-327, 2009.
- [22] M. Fang, K. Wang, H. Lu, Y. Yang, and S. Nutt, "Covalent Polymer Functionalization of Graphene Nanosheets and Mechanical Properties of Composites," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, pp. 7098-7105, 2009.
- [23] S. Ansari and E. P. Giannelis, "Functionalized Graphene Sheet/Poly(vinylidene fluoride) Conductive Nanocomposites," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 47, pp. 888-897, 2009.
- [24] A. H. Barber, S. R. Cohen, and H. D. Wagner, "Measurement of Carbon Nanotube-Polymer Interfacial Strength," *Applied Physics Letters*, vol. 82, pp. 4140-4142, 2003.
- [25] C. A. Cooper, S. R. Cohen, A. H. Barber, and H. D. Wagner, "Detachment of Nanotubes from a Polymer Matrix," *Applied Physics Letters*, vol. 81, pp. 3873-3875, 2002.
- [26] D. Roy, S. Bhattacharyya, A. Rachamim, A. Plati, and M. L. Saboungi, "Measurement of Interfacial Shear Strength in Single Wall Carbon Nanotubes Reinforced Composite Using Raman Spectroscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, pp. 043501-043501-6, 2010.

- [27] T. Tsuda, T. Ogasawara, F. Deng, and N. Takeda, "Direct Measurements of Interfacial Shear Strength of Multi-walled Carbon Nanotube/PEEK Composite Using a Nano-pullout Method," *Composites Science and Technology*, vol. 71, pp. 1295-1300, 2011.
- [28] F. Pan, F. Peng, and Z. Jiang, "Diffusion Behavior of Benzene/cyclohexane Molecules in Poly (vinyl alcohol)-graphite Hybrid Membranes by Molecular Dynamics Simulation," *Chemical Engineering Science*, vol. 62, pp. 703-710, 2007.
- [29] Q. Zheng, Q. Xue, K. Yan, X. Gao, Q. Li, and L. Hao, "Influence of Chirality on the Interfacial Bonding Characteristics of Carbon Nanotube Polymer Composites," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, pp. 044302-1-044302-4, 2008.
- [30] Q. Zheng, Q. Xue, K. Yan, X. Gao, Q. Li, and L. Hao, "Effect of Chemisorption on the Interfacial Bonding Characteristics of Carbon Nanotube-polymer Composites," *Polymer*, vol. 49, pp. 800-808, 2008.
- [31] C. Lv, Q. Xue, D. Xia, M. Ma, J. Xie, and H. Chen, "Effect of Chemisorption on the Interfacial Bonding Characteristics of Graphene- Polymer Composites," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 6588-6594, 2010.
- [32] C. Lv, Q. Xue, D. Xia, and M. Ma, "Effect of Chemisorption Structure on the Interfacial Bonding Characteristics of Graphene-polymer Composites," *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 2077-2082, 2011.
- [33] J. L. Tsai and J. S. Gao, "Investigating Local Mechanical Properties of Graphite/Polyimide Nanocomposites," *The 7th Asian-Australasian Conference on Composite Materials (ACCM-7)*, 2010.
- [34] 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.
- [35] W. Smith, C. W. Yong, and P. M. Rodger, "DL_POLY: Application to Molecular Simulation," *Molecular Simulation*, vol. 28, pp. 385-471, 2002.
- [36] S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. Goddard, "DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, pp. 8897-8909, 1990.
- [37] H. Sun, "COMPASS: An ab Initio Force-field Optimized for Condensed-phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, pp. 7338-7364, 1998.
- [38] H. Sun, P. Ren, and J. R. Fried, "The COMPASS Force Field: Parameterization and Validation for Phosphazenes," *Computational and Theoretical Polymer Science*, vol. 8, pp. 229-246, 1998.
- [39] J. M. Haile, *Molecular dynamics simulation: elementary methods*: John Wiley & Sons, Inc., 1992.

- [40] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*: Clarendon Press, 1989.
- [41] S. Lifson, A. T. Hagler, and P. Dauber, "Consistent Force Field Studies of Intermolecular Forces in Hydrogen-bonded Crystals. 1. Carboxylic Acids, Amides, and the C=O-H-hydrogen Bonds," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 101, pp. 5111-5121, 1979.
- [42] M. Waldman and A. T. Hagler, "New Combining Rules for Rare Gas Van Der Waals Parameters," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 14, pp. 1077-1084, 1993.
- [43] Materials Studio, "User's Manual, Version 1.2," *Accelrys, Inc. San Diego*, 2001.
- [44] 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.
- [45] H. C. Schniepp, J. L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, and I. A. Aksay, "Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 8535-8539, 2006.
- [46] T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, and I. Dekany, "Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides," *Chemistry of materials*, vol. 18, pp. 2740-2749, 2006.
- [47] R. Battiti, "First- and Second-order Methods for Learning: between Steepest Descent and Newton's Method," *Neural Computation*, vol. 4, pp. 141-166, 1992.
- [48] W. Shim and F. TR, "DLPOLY-2.13 user manual," 2001.
- [49] D. Rigby and R. J. Roe, "Molecular Dynamics Simulation of Polymer Liquid and Glass. II. Short Range Order and Orientation Correlation," *Journal of Chemical Physics*, vol. 89, pp. 5280-5290, 1988.
- [50] D. N. Theodorou and U. W. Suter, "Atomistic Modeling of Mechanical Properties of Polymeric Glasses," *Macromolecules*, vol. 19, pp. 139-154, 1986.
- [51] I. M. Daniel, O. Ishai, and I. Daniel, *Engineering mechanics of composite materials* vol. 22: Oxford university press New York, 1994.
- [52] 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.
- [53] A. Colin Cameron and F. A. G. Windmeijer, "An R-squared measure of goodness of fit for some common nonlinear regression models," *Journal of Econometrics*, vol. 77, pp. 329-342, 1997.
- [54] J. Choi, S. Yu, S. Yang, and M. Cho, "The Glass Transition and Thermoelastic Behavior of Epoxy-based Nanocomposites: A Molecular Dynamics Study," *Polymer*, vol. 52, pp. 5197-5203, 2011.

- [55] J. Gou, B. Minaie, B. Wang, Z. Liang, and C. Zhang, "Computational and Experimental Study of Interfacial Bonding of Single-walled Nanotube Reinforced Composites," *Computational Materials Science*, vol. 31, pp. 225-236, 2004.
- [56] K. Liao and S. Li, "Interfacial Characteristics of a Carbon Nanotube-polystyrene Composite System," *Applied Physics Letters*, vol. 79, pp. 4225-4227, 2001.
- [57] S. Yu, S. Yang, and M. Cho, "Multi-scale Modeling of Cross-linked Epoxy Nanocomposites," *Polymer*, vol. 50, pp. 945-952, 2009.
- [58] D. M. Delozier, R. A. Orwoll, J. F. Cahoon, J. S. Ladislaw, J. G. S. Jr, and J. W. Connell, "Polyimide Nanocomposites Prepared from High-temperature, Reduced Charge Organoclay," *Polymer*, vol. 44, pp. 2231-2241, 2003.
- [59] Y. Tong, W. Huang, J. Luo, and M. Ding, "Synthesis and properties of aromatic polyimides derived from 2,2',3,3'-biphenyltetracarboxylic dianhydride," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 37, pp. 1425-1433, 1999.
- [60] M. Koo, J. S. Bae, S. E. Shim, D. Kim, D. G. Nam, J. W. Lee, G. W. Lee, J. H. Yeum, and W. Oh, "Thermo-dependent Characteristics of Polyimide-graphene Composites," *Colloid & Polymer Science*, vol. 289, pp. 1503-1509, 2011.
- [61] M. F. Ashby and D. R. Jones, "Engineering materials 1. An introduction to their properties and applications," 1996, pp. 284-284.
- [62] D. Chen, H. Zhu, and T. Liu, "In Situ Thermal Preparation of Polyimide Nanocomposite Films Containing Functionalized Graphene Sheets," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 2, pp. 3702-3708, 2010.
- [63] S. C. Zunjarrao and R. P. Singh, "Characterization of the fracture behavior of epoxy reinforced with nanometer and micrometer sized aluminum particles," *Composites science and technology*, vol. 66, pp. 2296-2305, 2006.
- [64] N. Mukherjee, D. Wavhal, and R. B. Timmons, "Composites of Plasma Surface Functionalized Barium Titanate Nanoparticles Covalently Attached to Epoxide Matrices: Synthesis and Evaluation," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 2, pp. 397-407, 2010.
- [65] Y. He, Q. Li, T. Kuila, N. H. Kim, T. W. Jiang, K. Lau, and J. H. Lee, "Micro crack behavior of carbon fiber reinforced thermoplastic modified epoxy composites for cryogenic applications," *Composites Part B: Engineering* DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.03.014, 2012.
- [66] X.-J. Shen, Y. Liu, H.-M. Xiao, Q.-P. Feng, Z.-Z. Yu, and S.-Y. Fu, "The reinforcing effect of graphene nanosheets on the cryogenic mechanical properties of epoxy resins," *Composites science and technology* DOI:10.1016/j.compscitech.2012.06.021, 2012.
- [67] M. Martin-Gallego, R. Verdejo, M. A. Lopez-Manchado, and M. Sangermano, "Epoxy-Graphene UV-cured nanocomposites," *Polymer*, vol. 52, pp. 4664-4669, 2011.

- [68] M. Martin-Gallego, M. Hernandez, V. Lorenzo, R. Verdejo, M. A. Lopez-Manchado, and M. Sangermano, "Cationic Photocured Epoxy Nanocomposites Filled with Different Carbon Fillers," *Polymer*, vol. 53, pp. 1831-1838, 2012.



附 表

表 1 原子代號與原子質量[36]

原子種類	原子代號與狀態描述	原子質量
碳(Carbon)	C_2 : 與氧以雙鍵連結	12.011
	C_R : 構成苯環之碳	
氫(Hydrogen)	H_ : 接於碳上的氫	1.008
氧(Oxygen)	O_2 : 與碳以雙鍵連結	15.994
	O_3 : 與碳以單鍵連結	
氮(Nitrogen)	N_3 : 與碳以單鍵連結	14.0067

表 2 凡得瓦勢能參數表[36]

原子種類		ϵ (Kcal/mol)	σ (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)	0.0816	3.1479

表 3 延展鍵結勢能參數表[36]

	K_r (Kcal/mol-Å ²)	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[36]

	K_θ (Kcal/mol)	θ_0 (degree)
XX-N_3-XX	109.000862	106.70
XX-C_R-XX	133.333333	120.00
XX-C_2-XX	133.333333	120.00
XX-O_2-XX	106.697940	104.51
XX-O_3-XX	106.697940	104.51

表 5 扭轉勢能參數表[36]

	A_{τ} (Kcal/mol-rad ²)	δ (degree)	m
XX-N ₃ -C _R -XX	0.125	-180	6
XX-N ₃ -C ₂ -XX	0.125	-180	6
XX-C _R -C _R -XX	1.25	180	2
XX-C _R -C ₂ -XX	1.25	180	2
XX-O ₃ -C _R -XX	0.25	-180	6

表 6 聚酰亞胺與三種不同石墨烯奈米複合材料機械與熱性質之比較

	PI (Exp.)	PI (Simulation)	Nanocomposites		
			Graphene flakes	Intercalated graphene	Intercalated graphene oxide
E (GPa)	3.52[58]	3.60	4.93	5.41	6.03
T _g (K)	539[59]	550	560	570	570
Volumetric CTE (10 ⁻⁶ /K)	240[60]	245.8	226.1	216.3	215.0
Linear CTE (10 ⁻⁶ /K)	80[60]	81.9	75.4	72.1	71.7

表 7 聚酰亞胺/石墨烯與聚酰亞胺/表面改質石墨烯互動能量與剪切應力之比較

	PI/Graphene	PI/Graphene oxide
Shear stress (MPa)	43.69	54.24
Interaction energy (Kcal/mol)	-1322.42	-1646.94

表 8 樹脂與三種不同石墨烯奈米複合材料機械與熱性質之比較

	Epoxy (Exp.)	Epoxy (Simulation)	Nanocomposites		
			Graphene flakes	Intercalated graphene	Intercalated graphene oxide
E (GPa)	3.24[63]	3.16	5.48	5.63	6.36
T _g (K)	377[64]	380	390	400	400
Volumetric CTE (10 ⁻⁶ /K)	366[65]	346.8	290.7	275.9	272.7
Linear CTE (10 ⁻⁶ /K)	122[65]	123.7	103.1	96.6	94.8

表 9 樹脂/石墨烯與樹脂/表面改質石墨烯間互動能量與剪切應力之比較

	Epoxy/Graphene	Epoxy/Graphene oxide
Shear stress (MPa)	50.43	67.86
Interaction energy (Kcal/mol)	-340.25	-460.47

表 10 樹脂與石墨烯奈米複合材料機械性質之實驗文獻

Epoxy			Epoxy nanocomposites				ref
E (GPa)	T _g (K)	CTE (10 ⁻⁶ /°C)	Graphene concentration (wt %)	E (GPa)	T _g (K)	CTE (10 ⁻⁶ /°C)	
2.85	-	-	10.1	3.74	-	-	[17]
2	-	-	0.5	3.1	-	-	[66]
-	409.2	82.0	1.0	-	413.0	72.0	[18]
-	428	-	1.5	-	468	-	[67]
-	425	-	1.0	-	446	-	[68]

附 圖

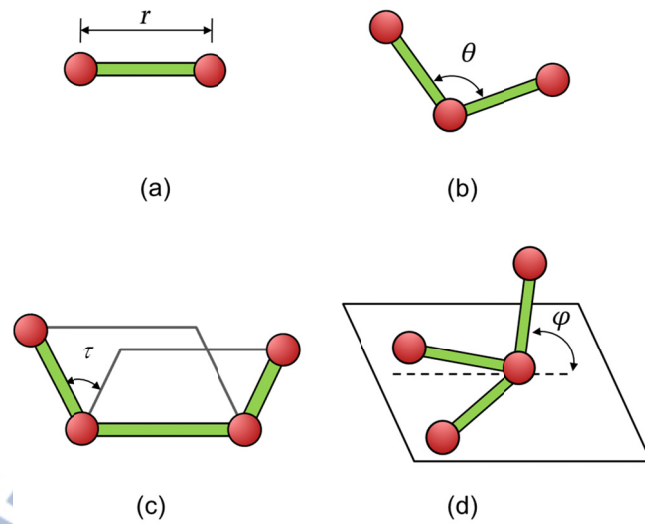


圖 2.1 鍵結能示意圖：(a) 伸展鍵結勢能 (stretch bond)、(b) 角度鍵結勢能 (angle bond) 及 (c) 扭轉鍵結勢能 (torsion bond)、(d) 反向勢能 (inversion bond)

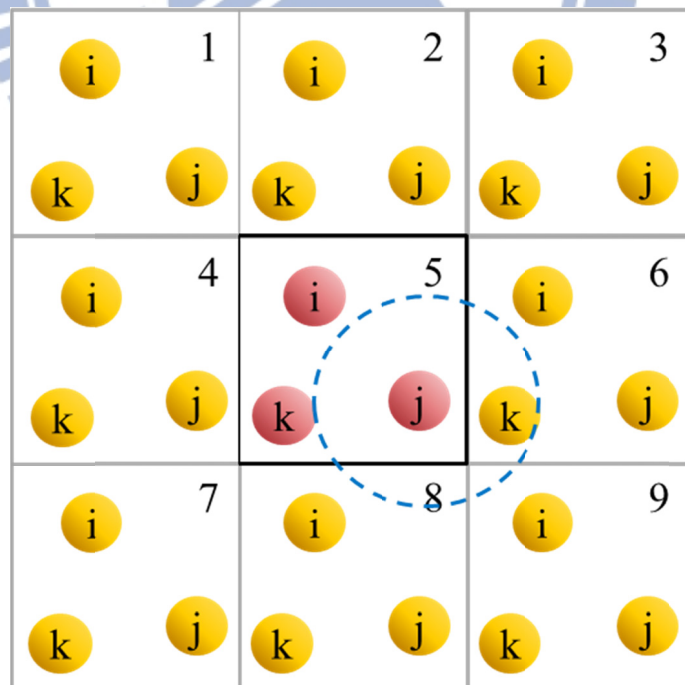


圖 2.2 主胞室與映像胞室示意圖

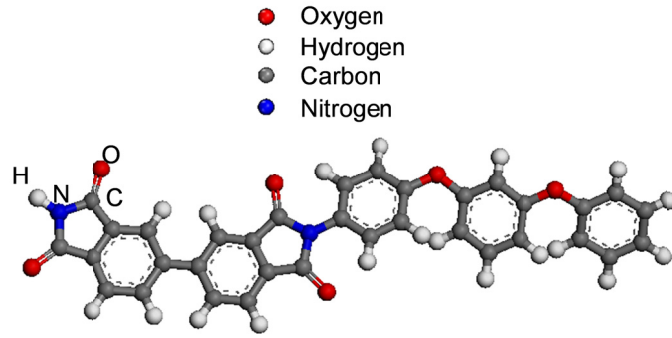


圖 3.1 聚酰亞胺單體

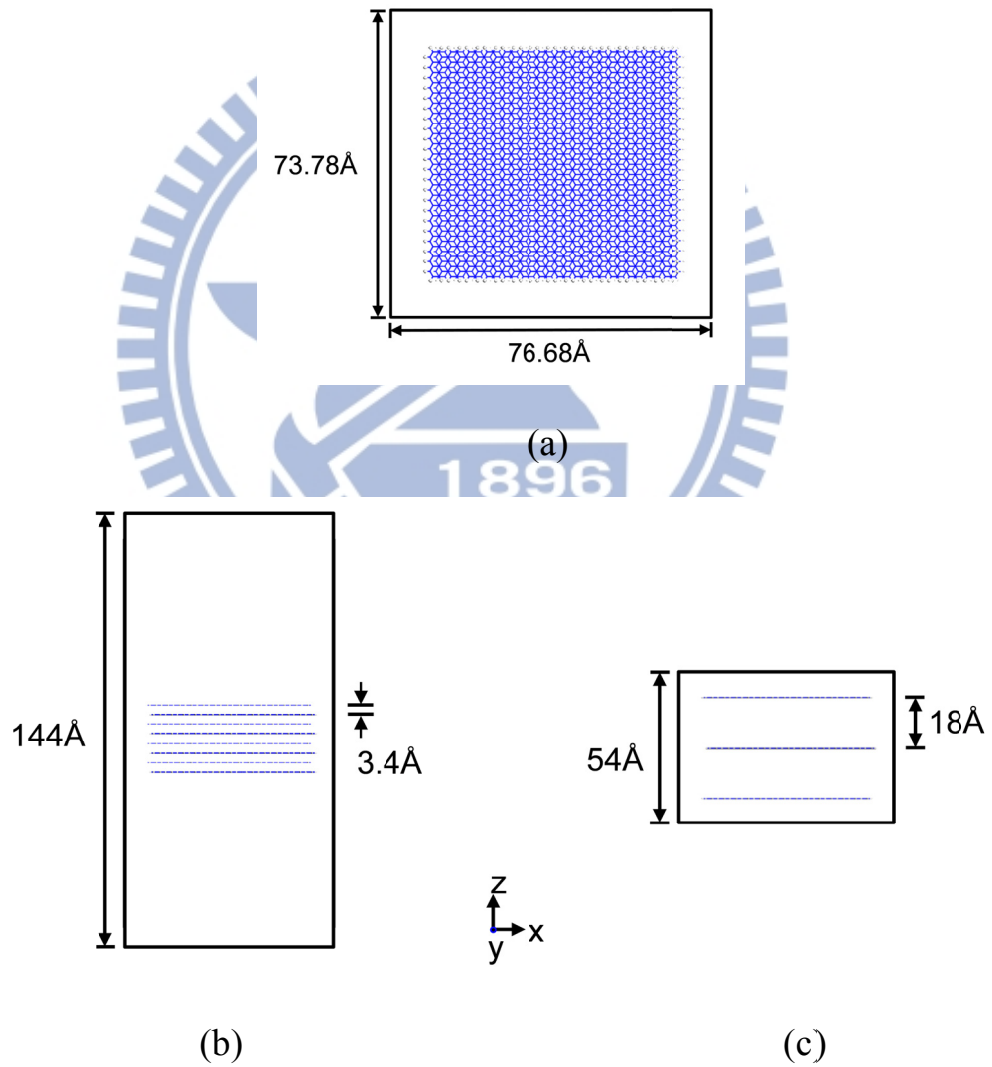


圖 3.2 建構石墨烯示意圖 ((a)石墨烯上視圖 (b)群聚石墨烯前視圖 (c)分散石墨烯前視圖)

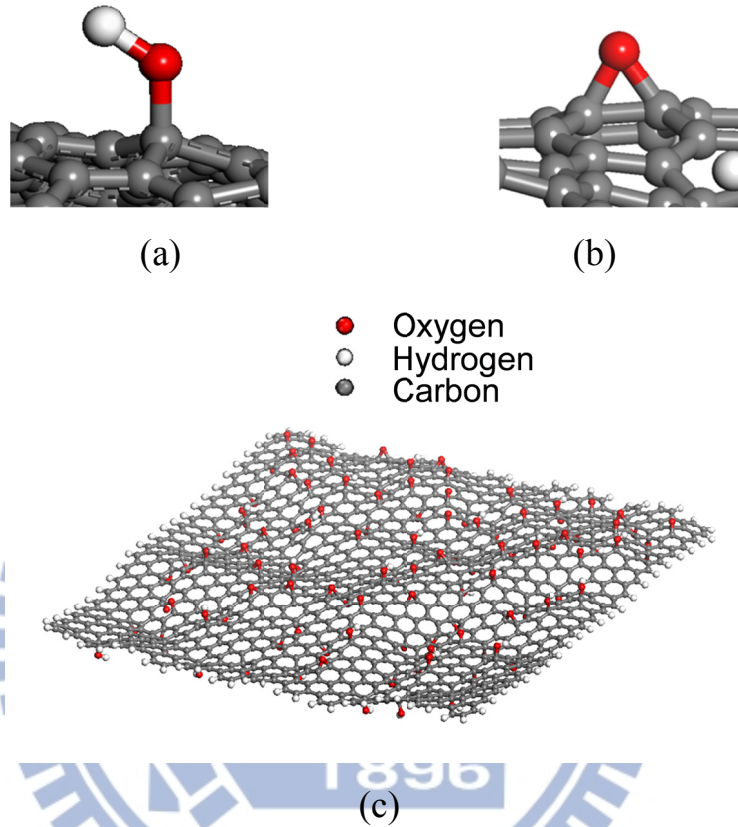


圖 3.3 (a)氫氧基(-OH) (b)環氧基(-O-) (c)氫氧基與環氧基以 10%的比例植入
石墨烯中之原子結構模型

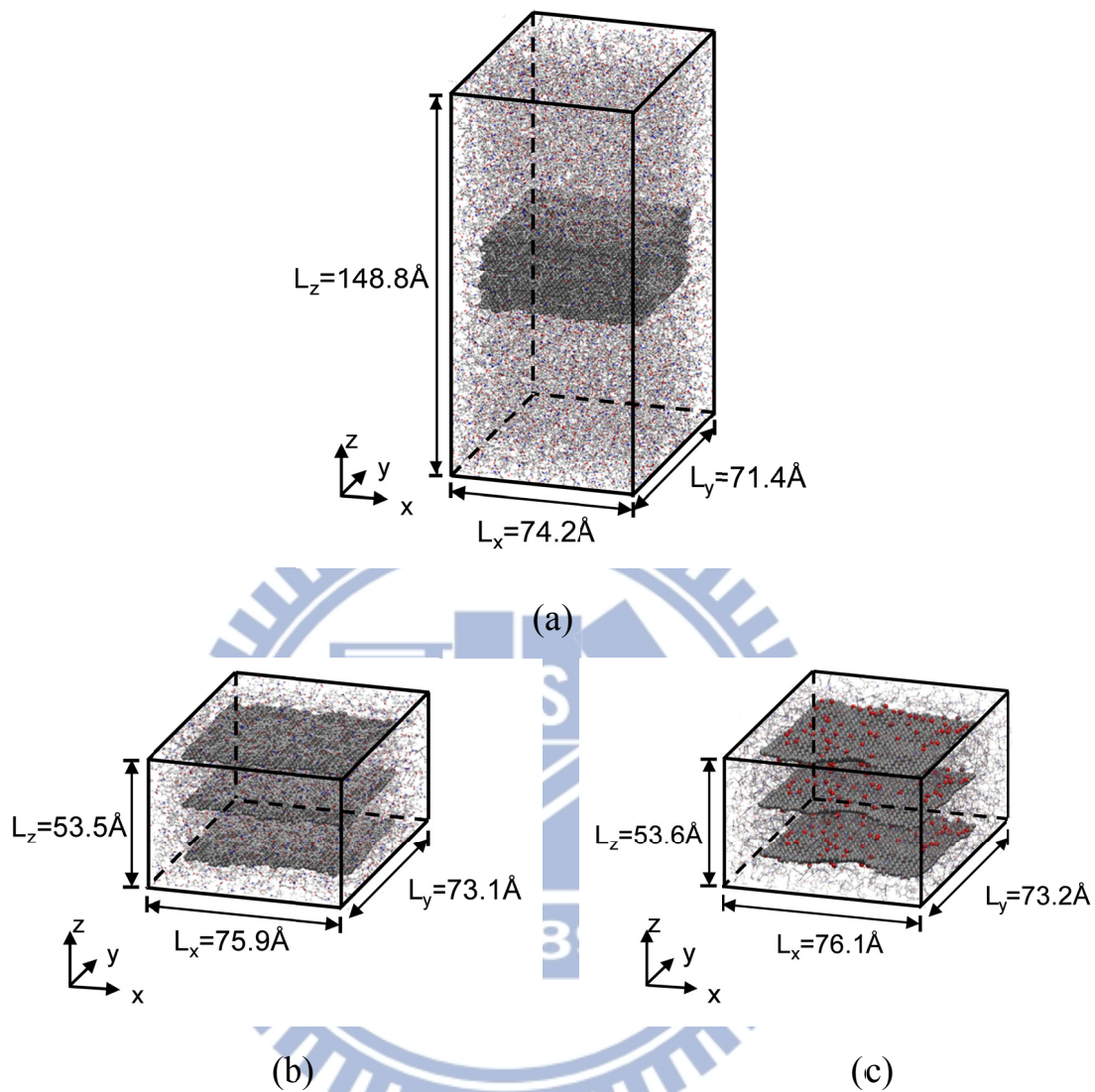


圖 3.4 模型 I: 石墨烯/聚酰亞胺奈米複合材料平衡結構分子模型 ((a)群聚石墨烯 (b)分散石墨烯 (c)表面改質分散石墨烯)

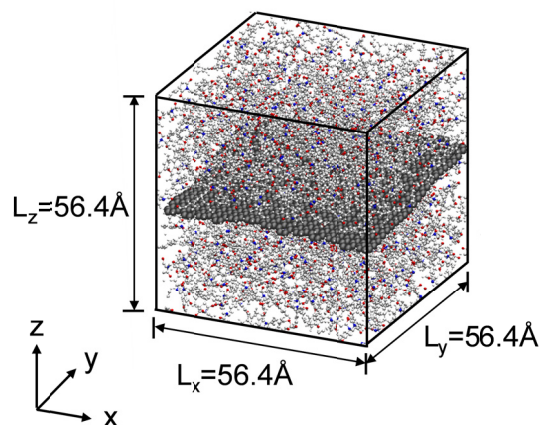


圖 3.5 模型 II：石墨烯抽出奈米複合材料平衡結構分子模型

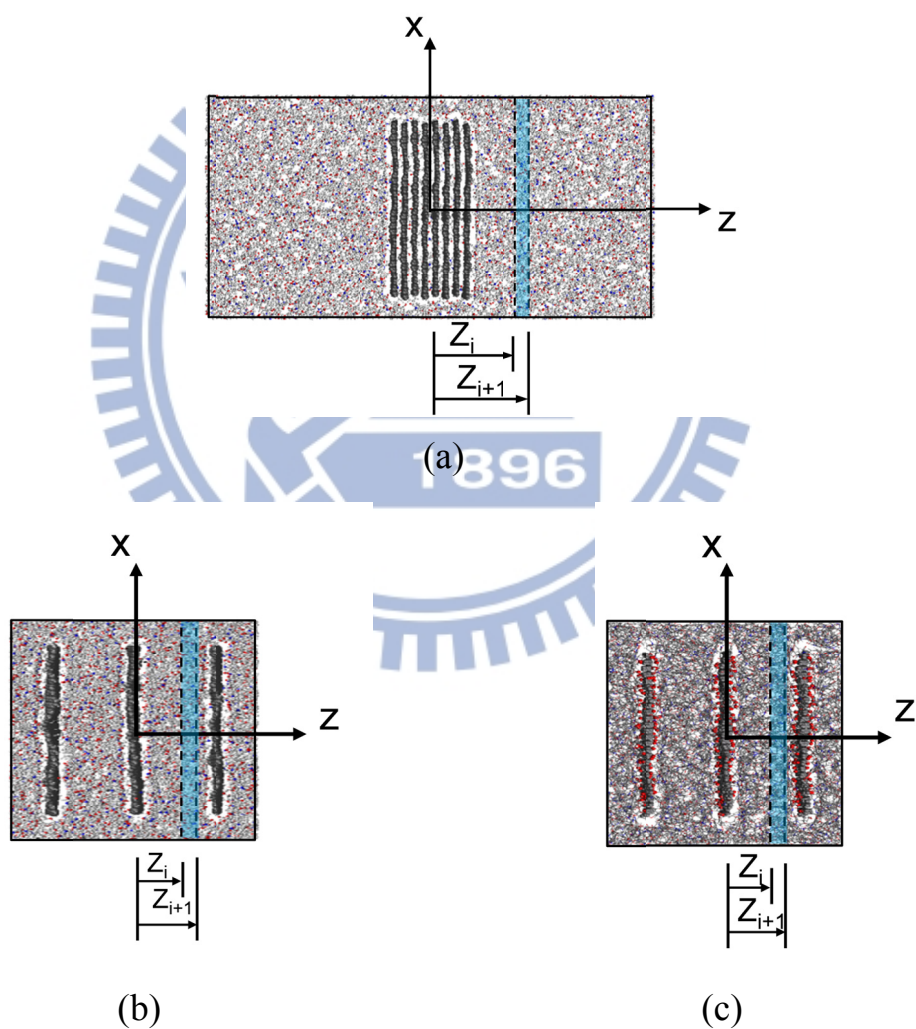


圖 3.6 高分子沿著 Z 方向切割成數個小區塊((a)群聚石墨烯 (b)分散石墨烯 (c)表面改質分散石墨烯)

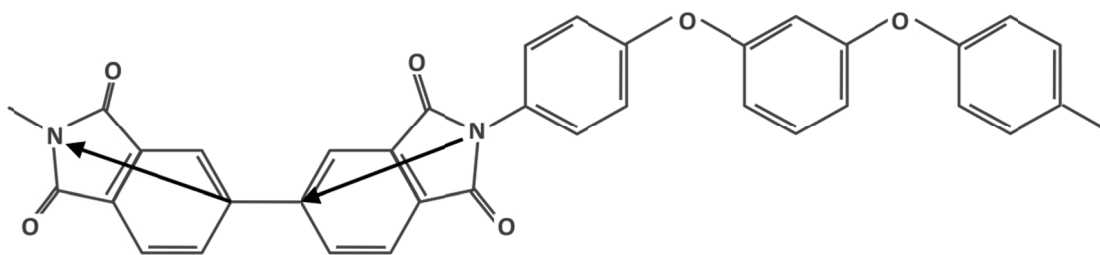


圖 3.7 聚酰亞胺單體上碳原子與氮原子所連結之代表向量示意圖

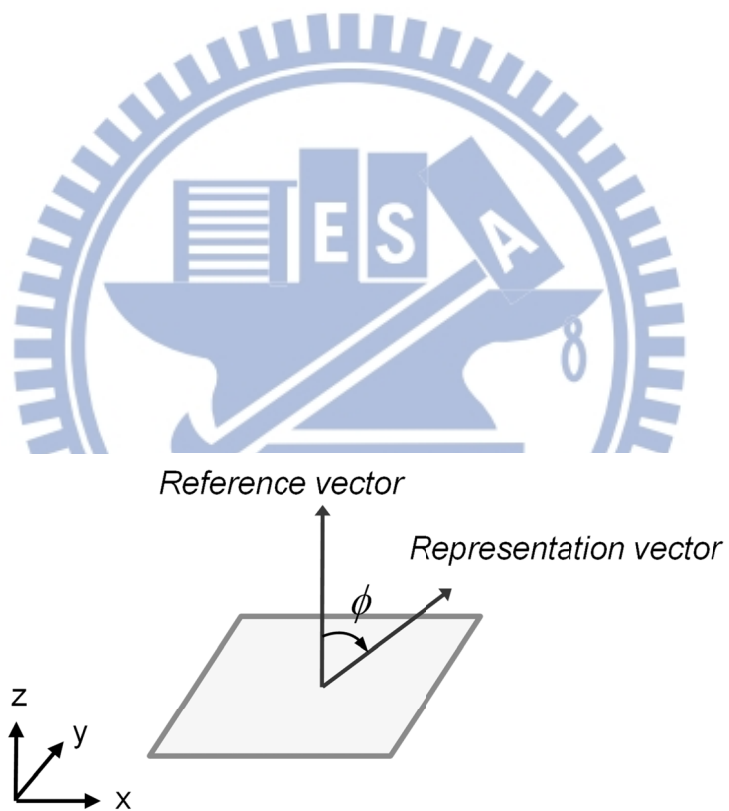


圖 3.8 參考向量 Z 軸與 C-N 代表向量所夾角度 ϕ 之示意圖

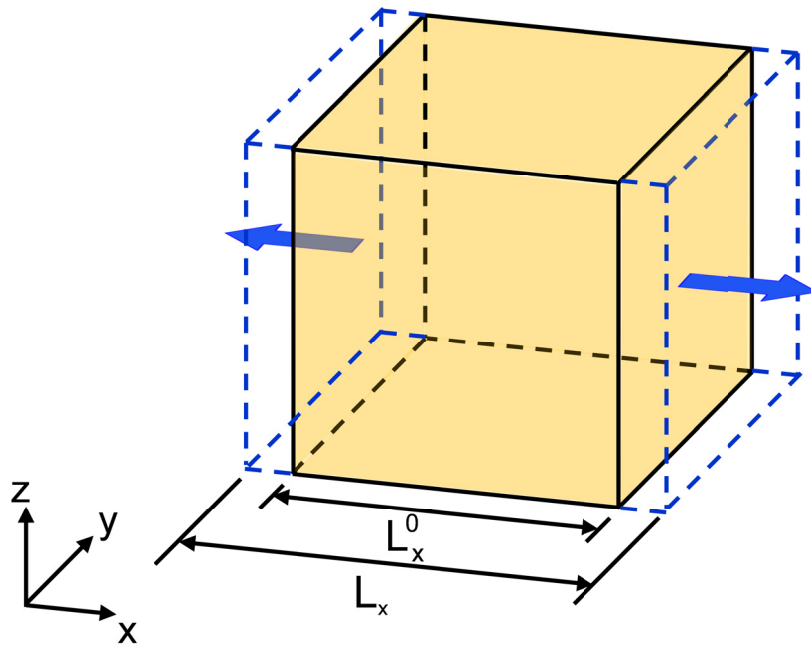


圖 3.9 平衡結構施予模擬室單方向應變示意圖

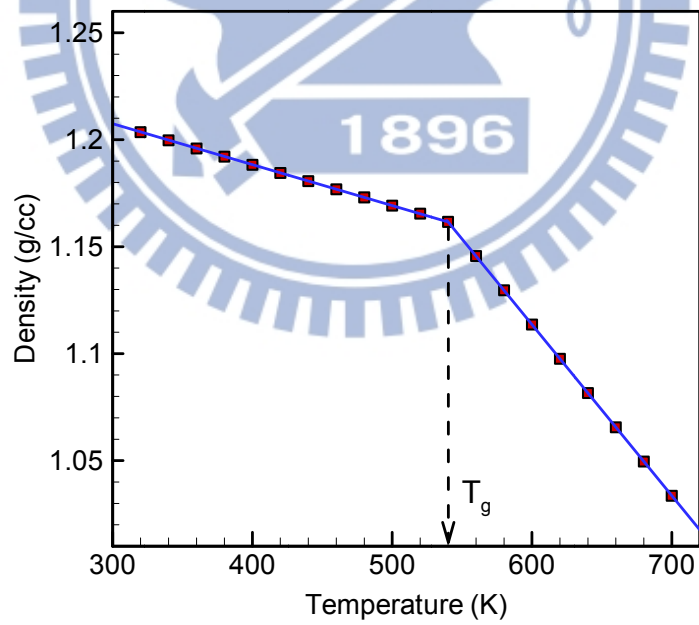


圖 3.10 溫度與密度示意圖

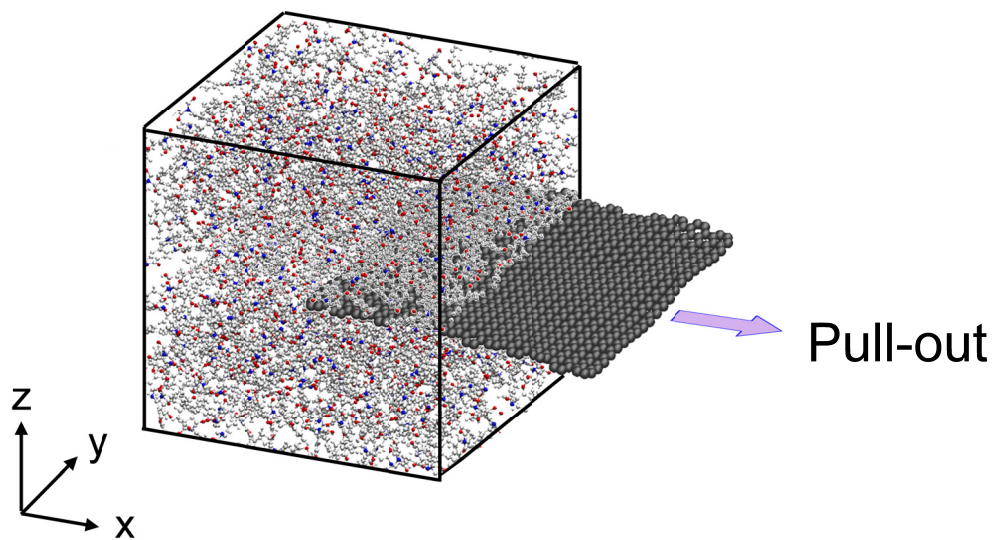


圖 3.11 石墨烯抽出分子模型圖

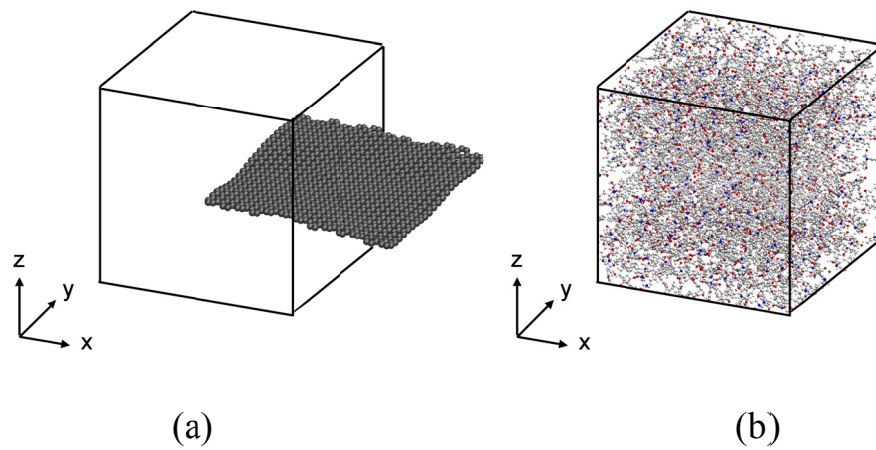
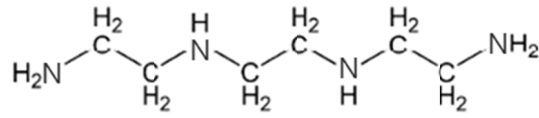
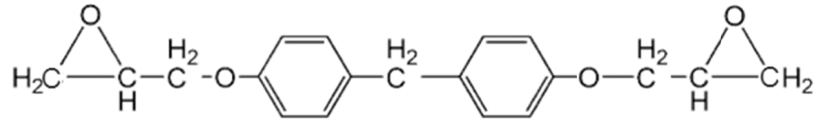


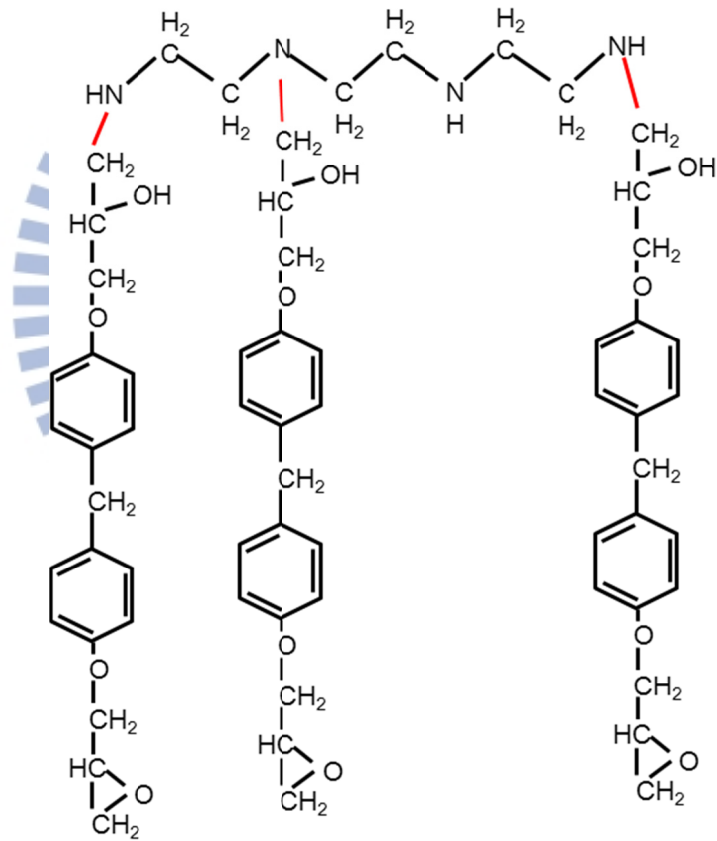
圖 3.12 (a)單獨石墨烯分子模型圖 (b)高分子基材模型圖



(a)



(b)

圖 3.13 (a)硬化劑 TETA[®] (b)樹脂 EPON862[®] 化學式圖 3.14 EPON862[®] 以及 TETA[®] 構成交叉鍵結樹脂(Cross-linked epoxy)代表

結構

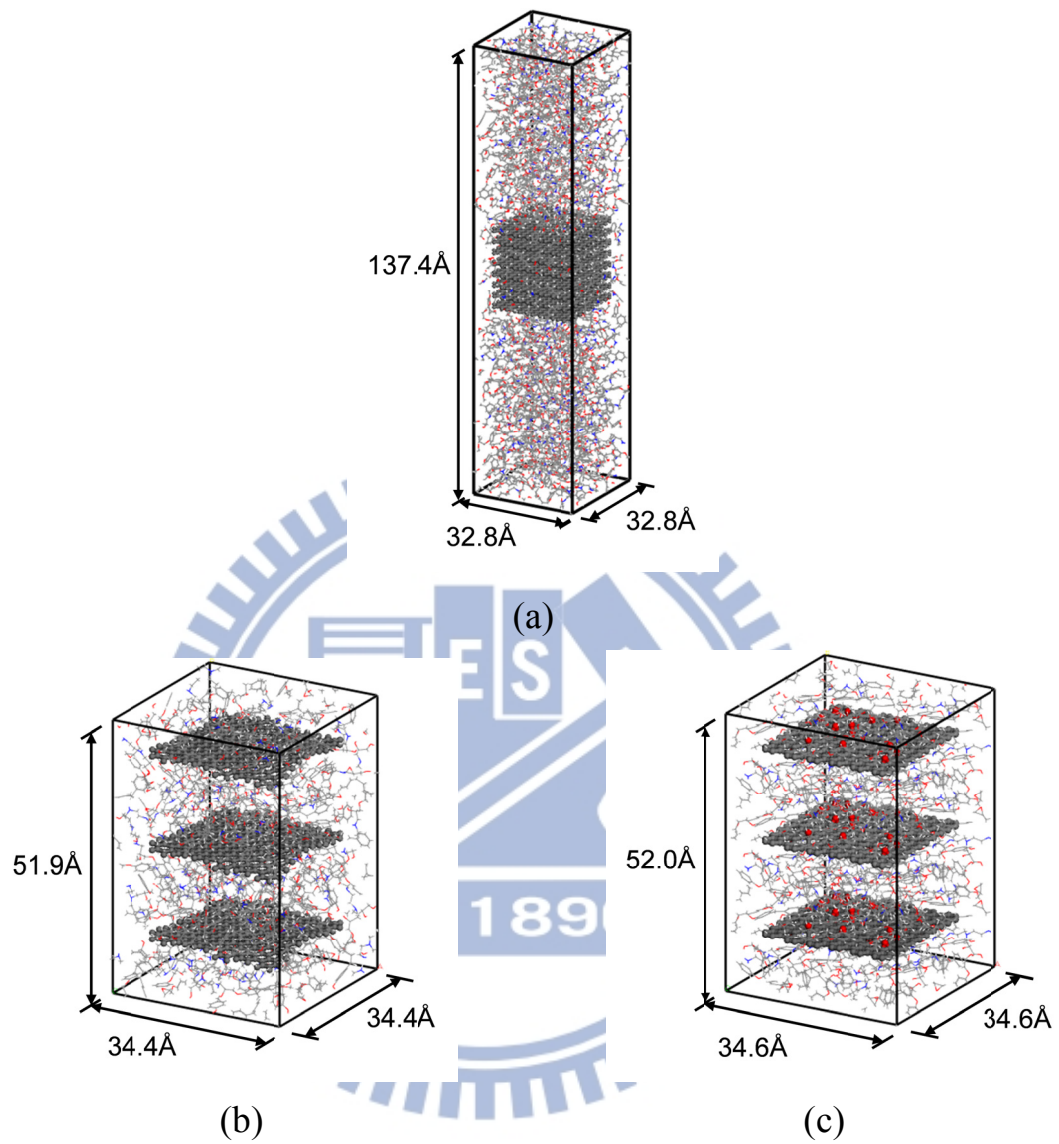


圖 3.15 模型 I：石墨烯/樹脂奈米複合材料平衡結構分子模型 ((a)群聚石墨烯 (b)分散石墨烯 (c)表面改質分散石墨烯)

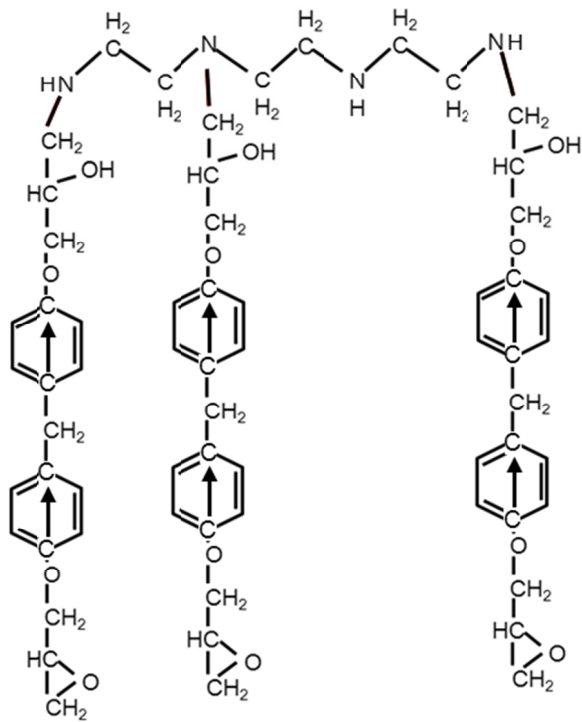


圖 3.16 交叉鍵結樹脂上碳原子與碳原子所連結之代表向量示意圖



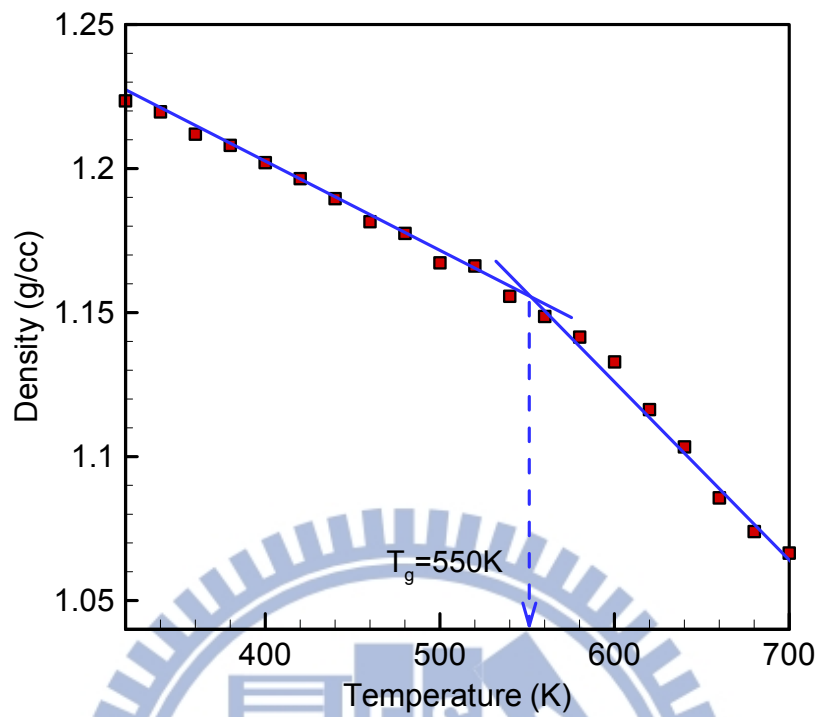


圖 4.1 聚酰亞胺高分子溫度與密度之關係圖

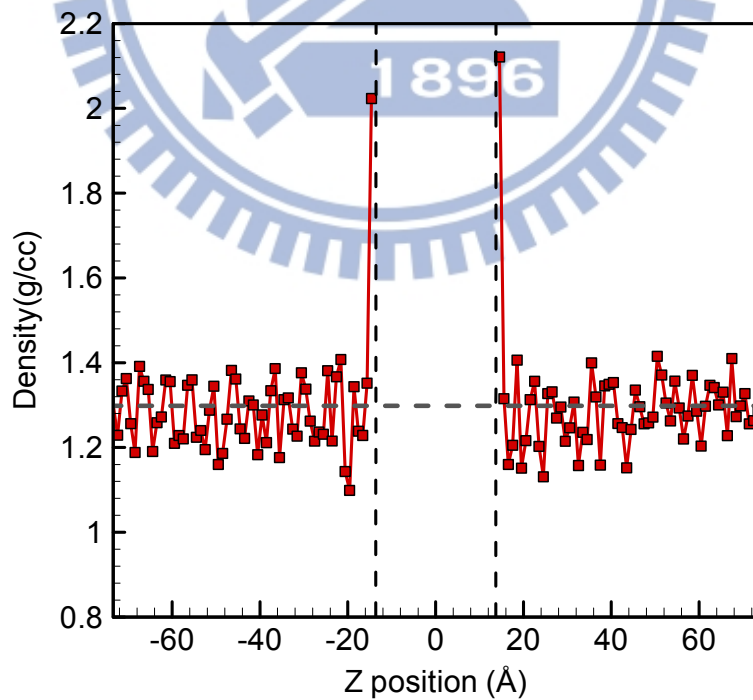


圖 4.2 聚酰亞胺高分子在群聚石墨烯複合材料中密度分布

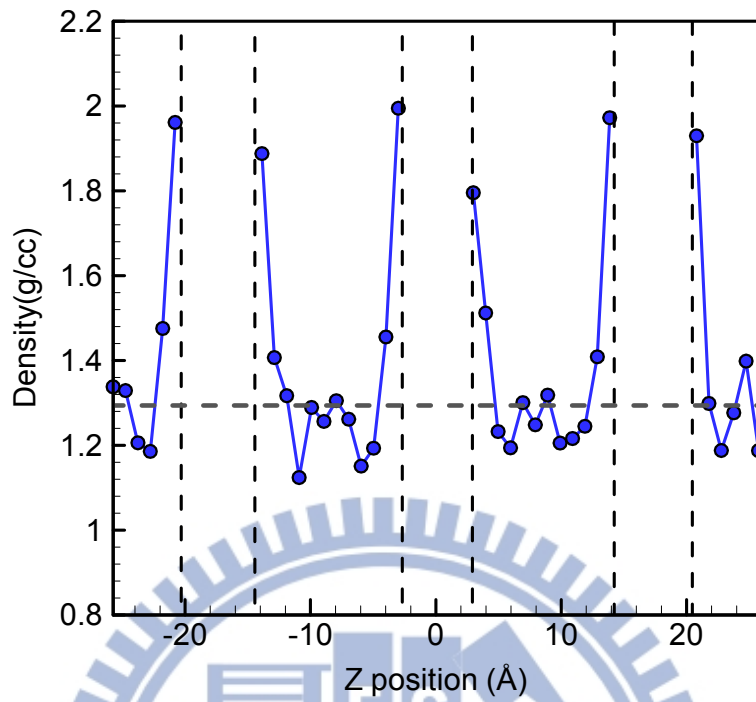


圖 4.3 聚酰亞胺高分子在分散石墨烯複合材料中密度分布

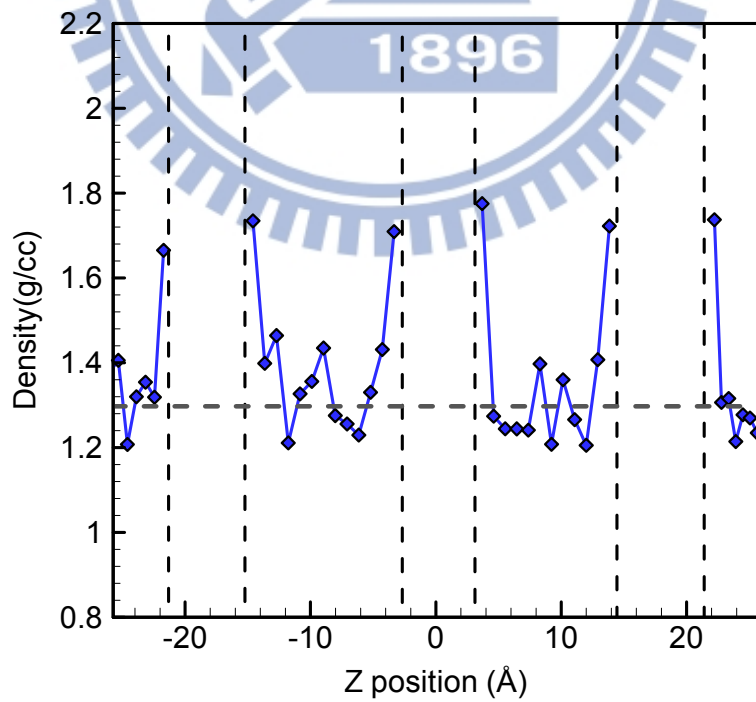


圖 4.4 聚酰亞胺高分子在分散表面改質石墨烯複合材料中密度分布

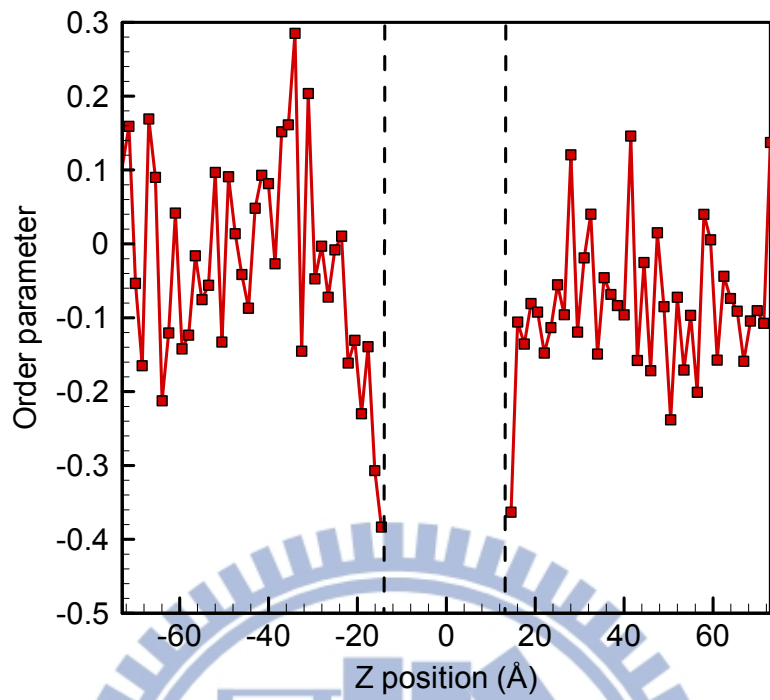


圖 4.5 聚酰亞胺高分子在群聚石墨烯複合材料中秩序分布

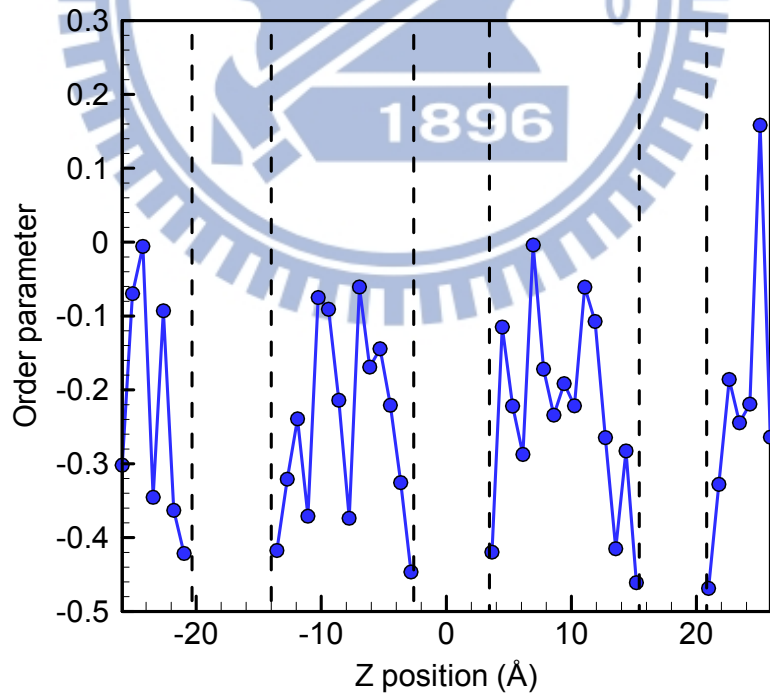


圖 4.6 聚酰亞胺高分子在分散石墨烯複合材料中秩序分布

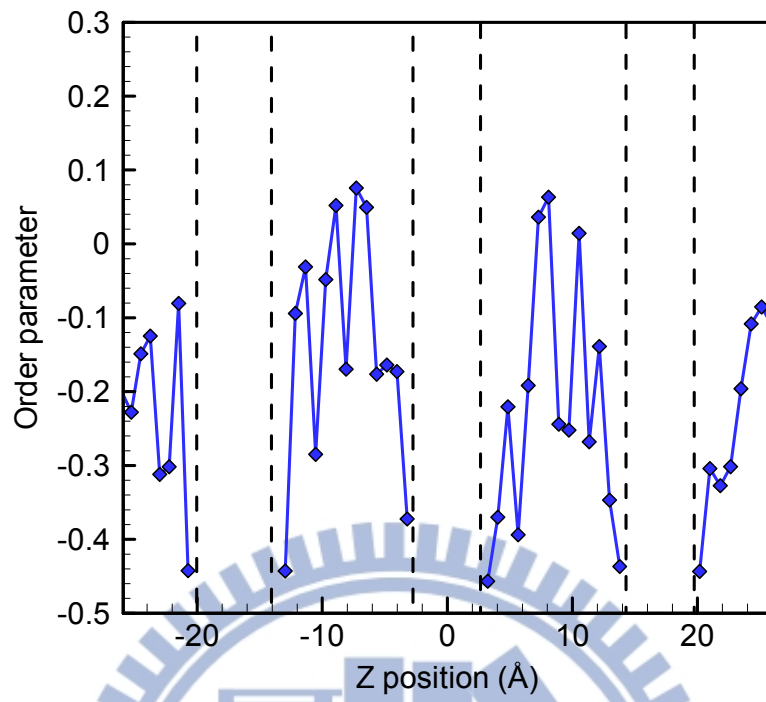
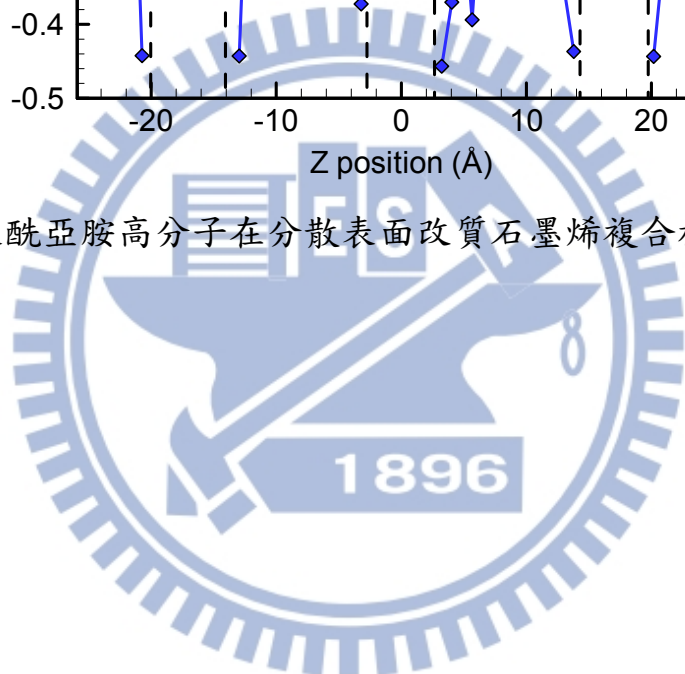
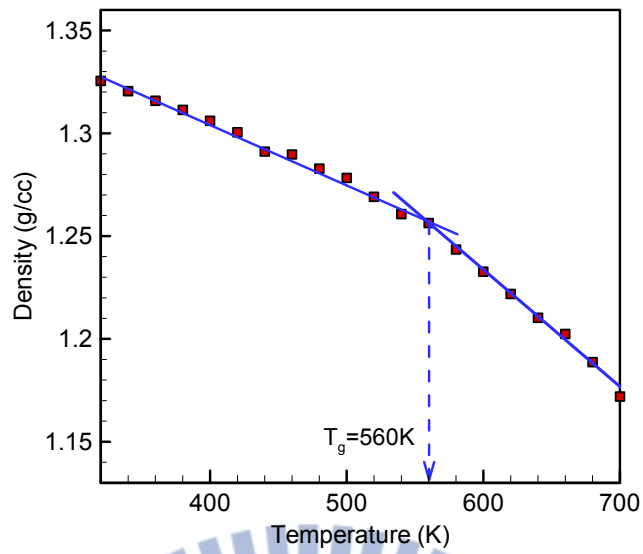
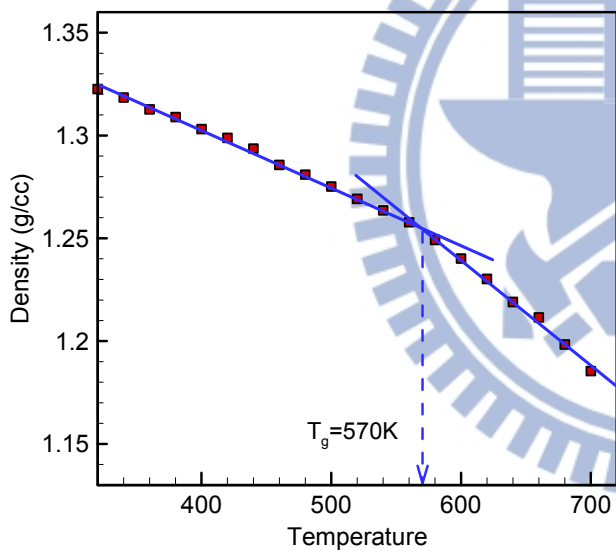


圖 4.7 聚酰亞胺高分子在分散表面改質石墨烯複合材料中秩序分布

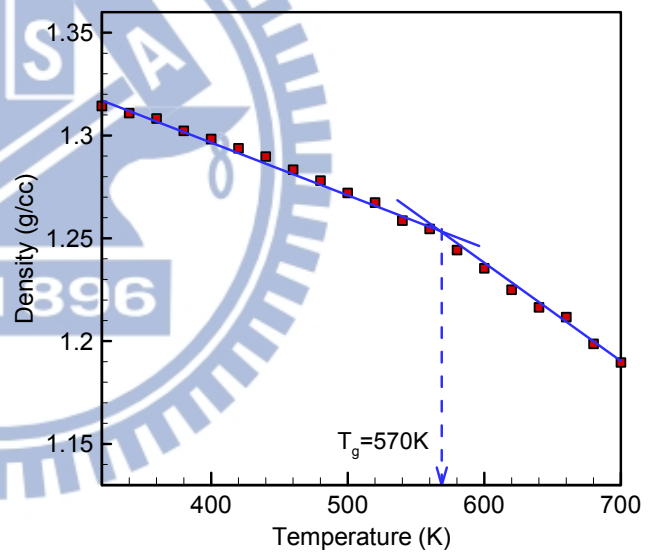




(a)



(b)



(c)

圖 4.8 聚酰亞胺複材溫度與密度之關係圖((a)群聚石墨烯 (b)分散石墨烯 (c)

分散表面改質石墨烯)

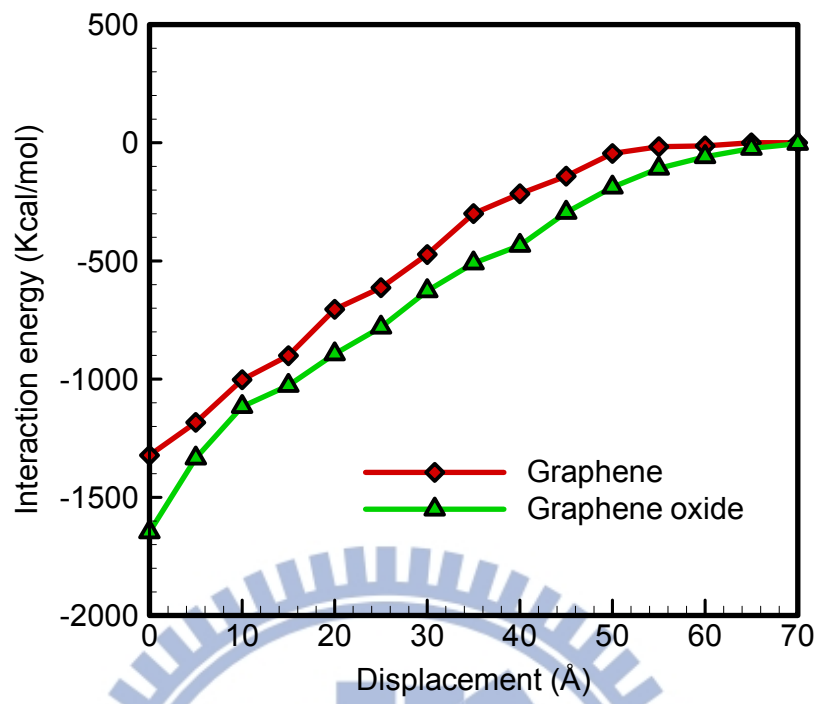
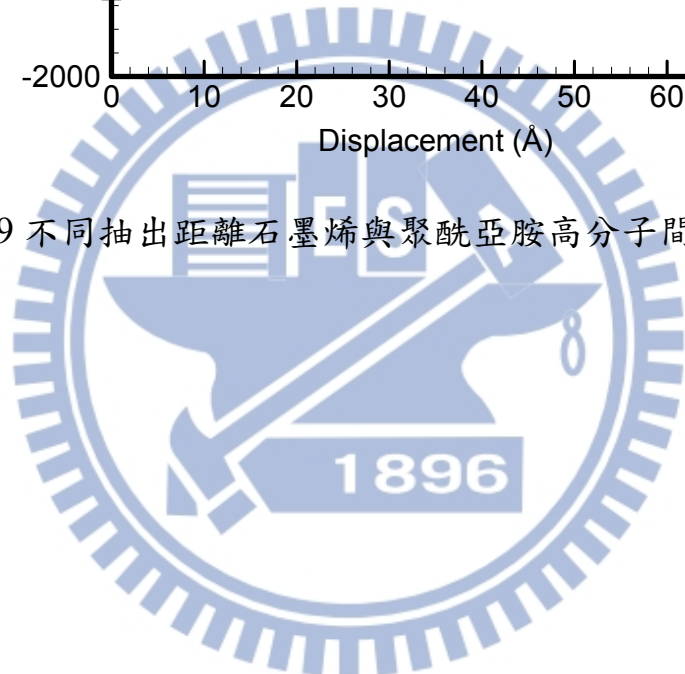


圖 4.9 不同抽出距離石墨烯與聚酰亞胺高分子間的互動能量



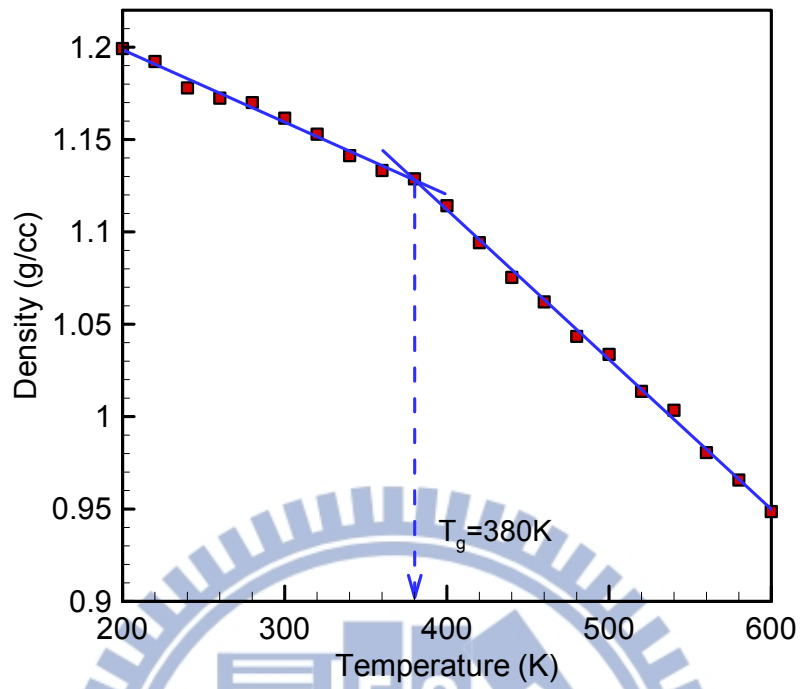


圖 4.10 樹脂高分子溫度與密度之關係圖

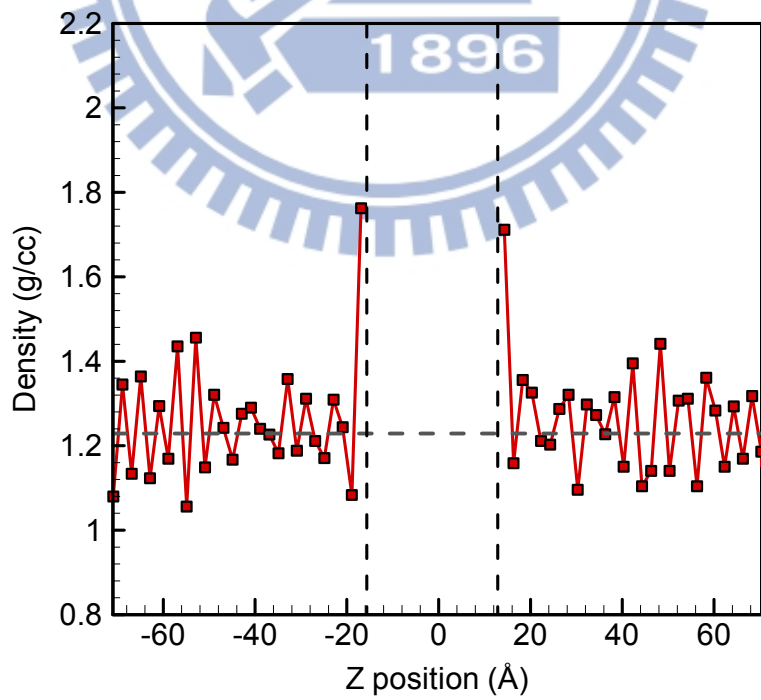


圖 4.11 樹脂在群聚石墨烯複合材料中密度分布

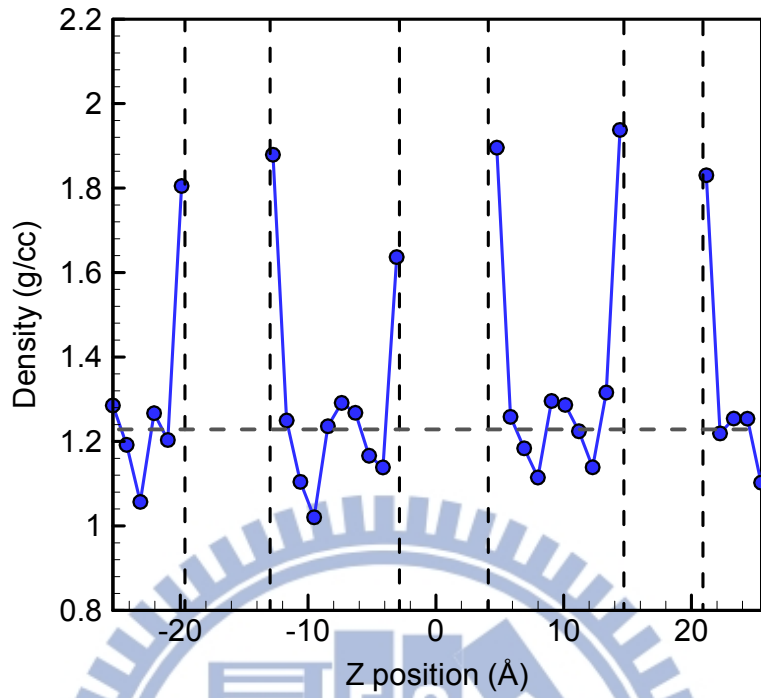


圖 4.12 樹脂在分散石墨烯複合材料中密度分布

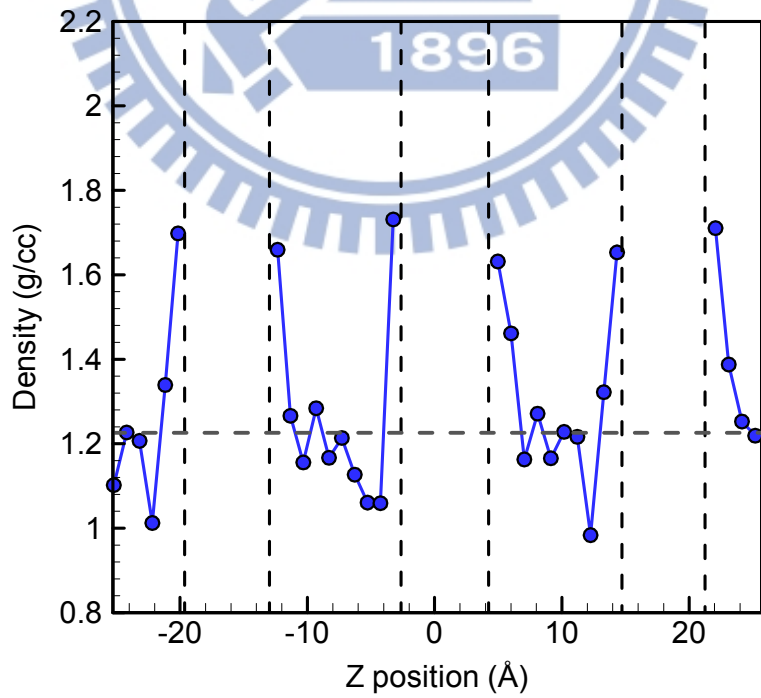


圖 4.13 樹脂在分散表面改質石墨烯複合材料中密度分布

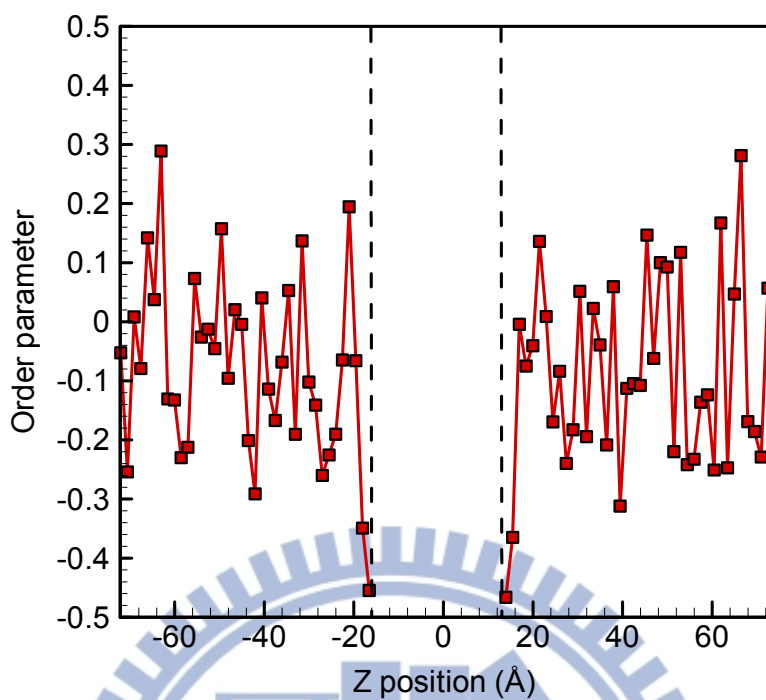


圖 4.14 樹脂在群聚石墨烯複合材料中秩序分布

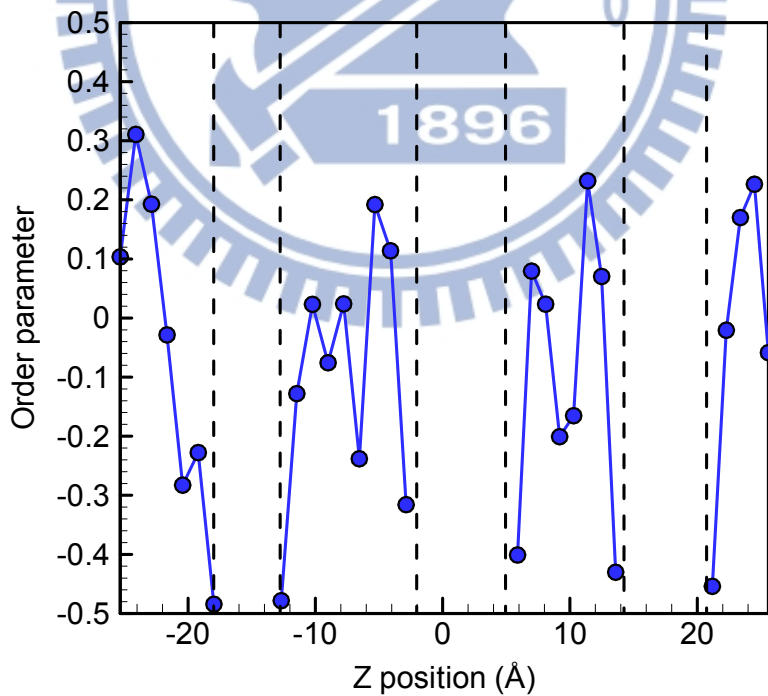


圖 4.15 樹脂在分散石墨烯複合材料中秩序分布

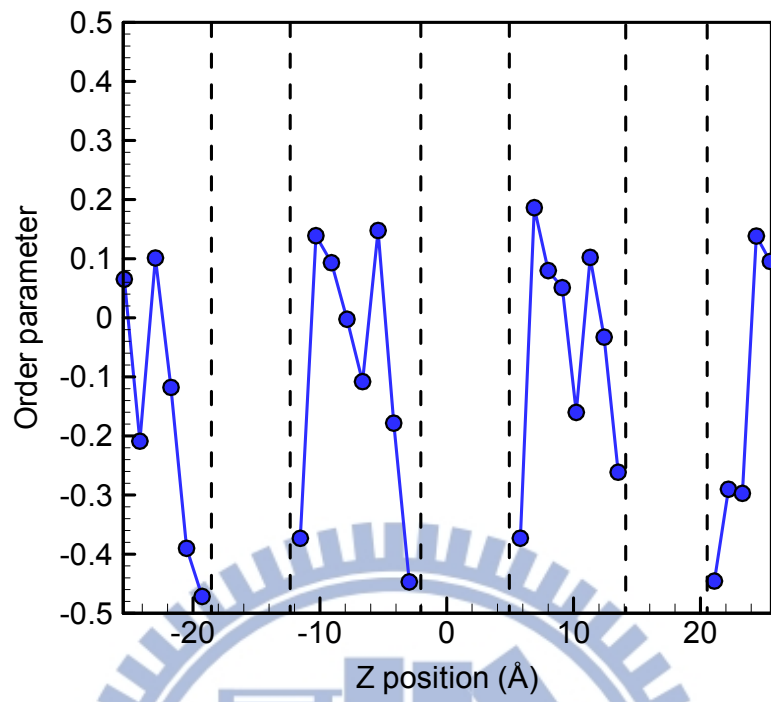
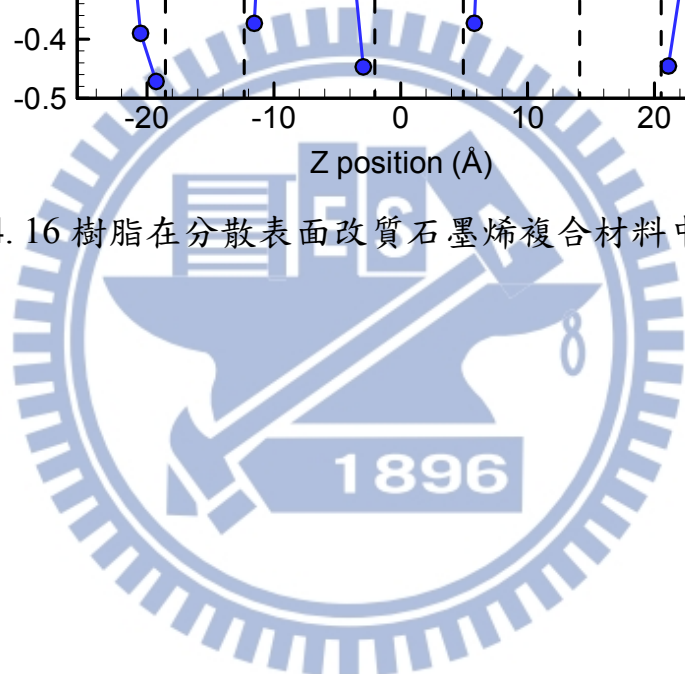
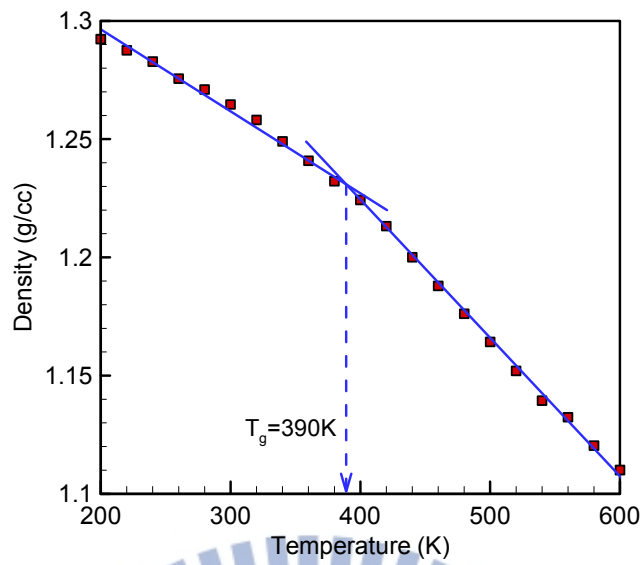
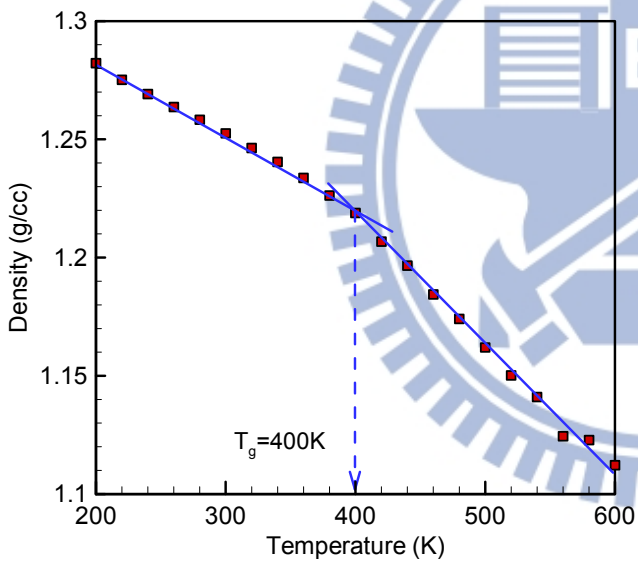


圖 4.16 樹脂在分散表面改質石墨烯複合材料中秩序分布

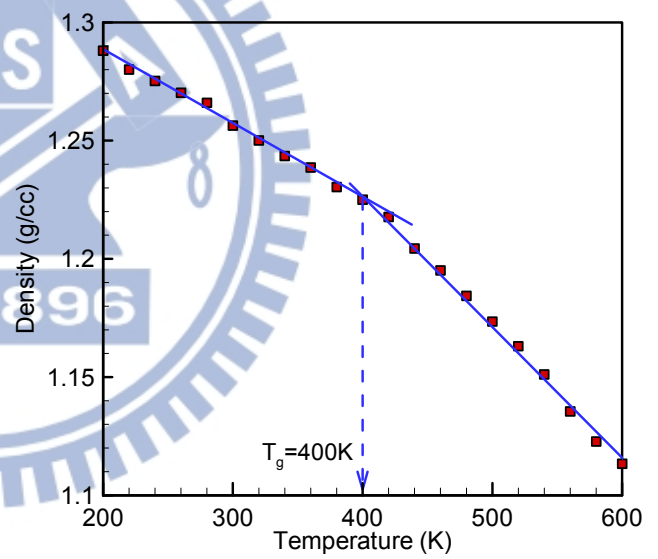




(a)



(b)



(c)

圖 4.17 樹脂複材溫度與密度之關係圖((a)群聚石墨烯(b)分散石墨烯 (c)分

散表面改質)

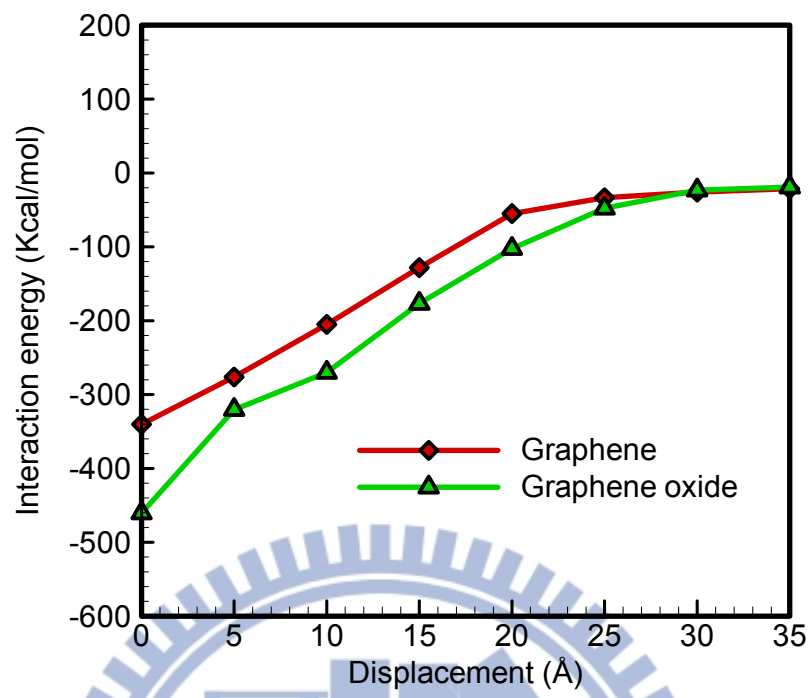


圖 4.18 不同抽出距離石墨烯與樹脂間的互動能量

