

國立交通大學

機械工程研究所

碩士論文

利用多尺度模擬探討奈米複合材料之機械性質

Mechanical Properties of Particulate Reinforced  
Nanocomposites Using Multi-Scale Simulation

研究生：曾世華

指導教授：蔡佳霖 博士

中華民國九十五年七月

# 利用多尺度模擬探討奈米複合材料之機械性質

## Mechanical Properties of Particulate Reinforced Nanocomposites Using Multi-Scale Simulation

研究 生：曾世華

Student : Shi-Hua Tzeng

指 導 教 授：蔡佳霖

Advisor : Jia-Lin Tsai

國 立 交 通 大 學

機 械 工 程 研 究 所

碩 士 論 文 計 畫 書

A Thesis Proposal

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

July 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中 華 民 國 九 十 五 年 七 月

# 國立交通大學

## 論文口試委員會審定書

本校 機械工程 學系碩士班 曾世華 君

所提論文(中文) 利用多尺度模擬探討奈米複合材料之機械性質

(英文) Mechanical Properties of Particulate Reinforced Nanocomposites Using Multi-Scale Simulation

合於碩士資格水準、業經本委員會評審認可。

口試委員：

曾世華

邵衍忠

蔡俊霖

指導教授：

蔡俊霖

系主任：

傅武雄

教授

中華民國 95 年 7 月 21 日

## 摘要

本研究目的是為了表現在聚亞醯胺基材添加二氧化矽奈米顆粒之奈米複合材料的機械性質，於提出連體微觀力學模型。藉由分子動力學建立並且模擬奈米複合材料，可以在奈米等尺寸的內含物以及周遭的基材部分之間發現凡得瓦間距以及非鍵結能量，而正交化非鍵結能量(非鍵結能量除上內含物的表面積)和介面層的鍵結相關，考慮非鍵結間距即為介面層厚度，並且利用線彈簧模型模擬正交化的非鍵結能量進而計算出介面層的剛性，接著利用等效介面層模型，包括內含物，基材以及介面層，利用此模型模擬奈米複合材料的機械性質，將結果與分子動力學分析結果比較，利用等效介面層模型能夠準確的描述奈米複合材料的楊氏模數，另外研究也發現當顆粒大小降低時，奈米複合材料的楊氏模數會上升。

# Abstract

This research aims to propose a continuous micromechanical model for characterizing the mechanical properties of the nanocomposites containing silica nano-particles embedded in polyimide matrix. The molecular structure of the nanocomposites was established through molecular dynamic (MD) simulation, from which the non-bond gap as well as the non-bond energy between the nano-sized inclusion and the surrounding matrix was evaluated. It was postulated that the normalized non-bond energy (non-bond energy divided by surface area of the inclusion) is correlated with the interfacial interaction. Subsequently, a three phase micromechanical model including inclusion, matrix and effective interface was developed, in which the dimension of the effective interface was assumed equal to the non-bond gap and the corresponding stiffness was calculated from the normalized non-bond energy with the assistance of a linear spring model. Comparison of the results calculated from the micromechanical model and the MD simulation indicates that the three phase micromechanical model is capable of describing the Young's modulus of particulate nanocomposites with accuracy. In addition, it was also found that with the reduction of the particulate size, the modulus of the nanocomposites become increasing.

## 誌謝

時光匆匆，兩年前還是個不懂事的毛頭小子，如今已經是為即將畢業的研究生，首先要感謝指導教授 蔡佳霖老師在這兩年來的用心指導與栽培，使學生能夠順利的取得碩士學位，並且能夠繼續留下深造。

接著要感謝我的父母，曾永豐先生以及江鳳珠女士，請原諒兒子在外求學無法回去探望你們，在家計貧困時亦無法提供任何的幫助，既使如此，你們仍在背後默默的之持著，給予關懷以及鼓勵，使得在求學過程中無後顧之憂。

感謝實驗室黃仁傑、王漢偉、郭濬清、陳達翰、許世民學長，在碩士生涯中教導許多研究上以及生活上的事情，同學吳明道，教導許多在職場以及做人處事的道理，學弟鄭伊烈、齊揚楷、陳傑凱、以及蕭宏，陪我走過後半段的研究生活，與齊揚楷到地球的另一半拯救世界是我在碩二下的唯一休閒，另外感謝蔡德新以及許家豪學長在這兩年之內對我的關心以及照顧，此份恩情必永記於心，張桓貞同學一同相互扶持、同甘共苦，走過兩年的碩士生涯，大學好友洪超仁、楊勝元在我煩憂時陪我解悶，願我們友情長久存在。

最後感謝聖慈，陪伴我走過大學及碩士生涯，碩士生涯中無法陪在你身邊是我最大的遺憾，願在此之後我們會有更多相聚的時間，一同牽著手渡過往後的日子，現在我只想對你說：「謝謝你愛我，我也愛你」。

# 目錄

	頁次
中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
圖表目錄.....	vii
第一章 序論.....	1
1-1 簡介以及文獻回顧.....	1
1-2 研究方法.....	7
第二章 分析步驟.....	8
2-1 分子動力學模擬.....	8
2-1-1 建立奈米複合材料模型.....	8
2-1-2 密度分佈.....	12
2-1-3 經向分佈函數.....	13
2-1-4 楊氏模數.....	14
2-2 非鍵結間距.....	17
2-3 非鍵結能量.....	18
第三章 微觀力學模型.....	20

3-1 Mori-Tanaka 模型.....	20
3-1-1 Eshelby's 等值內含物理論.....	20
3-1-2 稀少的 Eshelby 模型.....	23
3-1-3 Mori-Tanaka 模型.....	24
3-2 等效介面層模型.....	26
3-2-1 等值的雙層內含物理論.....	26
3-2-2 稀少的雙層內含物問題.....	31
3-2-3 等效介面層模型.....	31
3-3 有限單元法.....	35
第四章 結果與討論.....	38
4-1 介面層之楊氏模數.....	38
4-2 各種分析方法之比較.....	39
4-3 結果與討論.....	40
第五章 結論.....	45
5-1 結論.....	45
5-2 未來工作.....	46
參考文獻.....	47
附錄.....	52
附錄 1 建立聚亞醯胺單位分子結構.....	52

附錄 2 建立聚亞醯胺分子鏈.....	54
附錄 3 建立二氧化矽奈米粉體.....	56
附錄 4 建立初始奈米複材結構模型.....	59
附錄 5 最小化處理.....	62
附錄 6 分子動力學模擬過程.....	63
附錄 7 等效介面層模型程式.....	67
圖表.....	71



# 圖表目錄

表1-1 A 與 B 材料的機械性質.....	71
表1-2 比較藉由有限單元法分析代表性之體積元素模型的楊氏模數.....	71
表2-1 聚亞醯胺以及PI-SiO <sub>2</sub> 奈米複材進行MD模擬前的特性.....	71
表2-2 分子動力學模擬過程.....	72
表2-3 聚亞醯胺以及PI-SiO <sub>2</sub> 奈米複材進行分子動力學模擬後的特性.....	72
表2-4 PI-SiO <sub>2</sub> 奈米複材介面層的凡得瓦能量.....	72
表4-1 各種材料以及介面層之楊氏模數以及剪力模數.....	73
表4-2 藉由不同方法所得PI-SiO <sub>2</sub> 奈米複材的楊氏模數.....	73
表4-3 不同的凡得瓦間距對楊氏模數造成的影响.....	73
表4-4 各種模擬方法與楊氏模數的比較.....	74
表4-5 比較不同粒徑的SiO <sub>2</sub> 奈米粉體.....	75
表4-6 單位原子結構模型的分子鏈性質.....	76
表4-7 PE-Bucky Ball 奈米複材的幾何以及機械性質.....	76
表4-8 PE 及巴克球的機械性質 .....	77
表4-9 藉由各種方法模擬奈米複材的楊氏模數.....	77
表4-10 比較不同的 PI 分子鏈長度.....	77

圖 1-1 考慮不同顆粒大小但體積比相同的代表性之體積元素模型 ，體積比為 19.6%.....	78
圖 1-2 複合材料之介面層現象.....	78
圖 2-1 聚亞醯胺分子結構式.....	79
圖 2-2 利用 MS 軟體所建立的聚亞醯胺分子結構式.....	79
圖 2-3 分子結構模型.....	80
圖 2-4 聚亞醯胺單位原子結構示意圖.....	81
圖 2-5 計算密度分佈示意圖.....	81
圖 2-6 聚亞醯胺單位原子結構模型之密度分佈.....	82
圖 2-7 聚亞醯胺單位原子結構模型之平均密度分佈.....	82
圖 2-8 PI-SiO <sub>2</sub> 奈米複材結構模型密度分佈示意圖.....	83
圖 2-9 級向分佈函數.....	83
圖 2-10 二氧化矽晶格模型.....	84
圖 2-11 非鍵結間距示意圖.....	85
圖 2-12 繞 z 軸旋轉之非鍵結間距.....	86
圖 2-13 繞 y 軸旋轉之非鍵結間距.....	86
圖 2-14 繞 x 軸旋轉之非鍵結間距.....	87
圖 3-1 Eshelby's 內含物問題.....	87
圖 3-2 Eshelby's 等值內含物問題.....	88

圖3-3 施加 $\varepsilon^A$ 之非均質值內含物的應力及應變關係示意圖.....	88
圖3-4 施加 $\varepsilon^A$ 之均質值內含物的應力及應變關係示意圖.....	89
圖3-5 施加 $\varepsilon^A$ 以及 $\varepsilon^C$ 之均質值內含物的應力及應變關係示意圖....	89
圖3-6 有限長的基材添加內含物的問題.....	90
圖3-7 在有限長的複合材料的等值內含物問題.....	90
圖3-8 等值雙層內含物.....	91
圖3-9 施加特徵應變及相對應位置的總應變示意圖.....	91
圖3-10 在 $\Gamma$ 處施加特徵應變所造成的總應變示意圖.....	92
圖3-11 疊加原理示意圖.....	92
圖3-12 等值雙層內含物問題.....	93
圖3-13 有限長的基材添加雙層內含物的問題.....	93
圖3-14 在有限長的複合材料的等值雙層內含物問題.....	94
圖3-15 軸對稱 RVE 模型模擬奈米複材示意圖.....	94
圖3-16 不考慮介面層之軸對稱 RVE 模型.....	95
圖3-17 考慮介面層之軸對稱 RVE 模型.....	95
圖4-1 模擬介面層示意圖.....	96
圖4-2 單軸受力之構件.....	96
圖4-3 不同二氧化矽奈米粉體半徑對於PI-SiO <sub>2</sub> 奈米複材結構模型的 楊氏模數之預測.....	97

圖4-4 PI-SiO <sub>2</sub> 奈米複材結構模型密度分佈示意圖 .....	97
圖4-5 繞 z 軸旋轉之非鍵結間距 .....	98
圖4-6 繞 y 軸旋轉之非鍵結間距 .....	98
圖4-7 繞 x 軸旋轉之非鍵結間距 .....	99
圖4-8 聚亞醯胺單位原子結構模型之楊氏模數 .....	99



# 第一章 序論

## 1-1 簡介以及文獻回顧

複合材料(Composite)，簡而言之就是由兩種或兩種以上的材料，及加強材(Reinforcement)以及基材(Matrix)之間沒有化學變化所組成的材料，在加強材部分可依照添加的形式而成下列幾種型式的複合材料：

1. 纖維狀複合材料(Fibrous Composite)：由連續或切斷纖維組成，一般採用碳纖維(Graphite fiber)或是玻璃纖維(Glass fiber)當作加強材。

2. 層狀複合材料(Laminated Composite)：由單層或多層的構成要素所組成的複合材料。

3. 粒狀複合材料(Particulate Composite)：由粒子所組成，一般採用金屬氧化物當作加強材。

在基材部分大致可分為：(1) 高分子聚合物(Polymer) (2) 陶瓷材料(Ceramic) 以及(3) 金屬(Metal)材料，其中高分子聚合物價格低廉，重量輕且容易製造，因此一般採用高分子聚合物作為基材，但機械性質普遍不佳，所以需要添加加強材以提升其機械性質，常見的方法便是在高分子聚合物中添加球狀顆粒，一般來說，添加於複合材料的強化顆粒尺寸為微米(Micro)級的尺寸，但是由於奈米科技在近幾年技術的發達以及成熟，使得強化顆粒的尺寸已經能達到奈米(Nanometer)等級並且能夠均勻的分散在高分子基材中，這種複合材料

即為奈米複合材料(Nanocomposite)。在傳統連體力學(Continuum mechanical)的觀點中，假設複合材料的加強材皆為球狀顆粒，且體積比(Volume fraction)也相同，則顆粒大小對於複合材料的機械性質並沒有任何的影響，比較兩個代表性之體積元素(Representative Volume Element, RVE)模型，其中基材以及加強材的機械性質如表 1-1，考慮擁有相同的體積比，但是球狀加強材的大小不相同，如圖 1-1，則藉由有限單元法(Finite element method)計算 RVE 的楊氏模數，結果如表 1-2，以發現這兩個 RVE 模型擁有相同的楊氏模數，藉由上述分析，可以知道添加球狀顆粒於高分子聚合物中，顆粒的大小並不會影響複合材料的楊氏模數。

然而，近年來許多的學者在研究顆粒大小對於複合材料機械性質的影響性中發現顆粒大小對於複合材料的機械性質還是產生一些影響，這項結果和傳統連體力學的結論恰好相反，在這些學者的研究當中，有些實驗結果顯現當顆粒大小降低至奈米尺寸(Nano-scale)時，由於表面接觸的面積增加導致奈米複材的機械性質上升[1-5]。另一方面，有些研究卻發現相反的結果 [6-13]，由上述的結果，可以發現並沒有一個統一的結論來論證添加奈米顆粒對於機械性質是否比添加微米顆粒的機械性質更為優異，或是更差，或是沒有影響。到目前為止，仍然有許多的學者針對此問題作持續的探討。

Chen 和 Sun [1] 以氫氧磷灰石 (hydroxyapatite, HA) 作為加強材的部分，將顆粒狀氫氧磷灰石加入聚己內酯 (poly( $\epsilon$ -caprolactone), PCL) 聚合物中，氫氧磷灰石的顆粒大小分別為 3-8 $\mu$ m 以及 20-80 $\mu$ m，而聚己內酯考慮兩種不同的分子量(Molecular weight)，Chen 和 Sun 發現當氫氧磷灰石的顆粒越小，則和聚己內酯接觸的面積越

大，複合材料的降伏強度(Yield strength)、抗張模數(Tensile modulus)、儲存模數(Storage modulus)以及損失模數(Loss modulus)都會獲得改善，另外藉由示差掃描熱量分析儀(Differential scanning calorimetry, DSC)分析，可以發現聚己內酯的分子量分佈越集中，則會有較強的交互作用。Nazhat 等人 [2] 則是研究將氫氧化鋰顆粒加入聚乙烯(polyethylene, PE)中，氫氧化鋰的顆粒大小分別為  $4.53\text{ }\mu\text{m}$  以及  $7.43\text{ }\mu\text{m}$ ，並且比較體積比分別為 0.1%、0.3% 以及 0.45% 的機械性質而實驗測量溫度分別為  $20^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$ 、 $37^\circ\text{C}$ 、 $45^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$ 、 $80^\circ\text{C}$  以及  $100^\circ\text{C}$ ，研究發現在體積比較低時(0.1% 以及 0.3%)，氫氧化鋰顆粒較小則複合材料的儲存模數較大，但是當體積比為 0.45% 並且溫度高於  $60^\circ\text{C}$ ，則較大氫氧化鋰顆粒的複合材料擁有較高的儲存模數，在這個研究中並沒有針對此現象做一個相關探討，此外，顆粒大小對於針對阻尼比(Damping ratio)的部分並沒有明顯的差別。

Chisholm 等人 [3] 則是研究在環氧樹酯(Epoxy)中添加碳化矽(Silicon carbide, SiC)顆粒，顆粒大小分別為 29nm(奈米尺度)及  $1\mu\text{m}$ (微米尺度)，Chisholm 等人研究發現添加奈米尺度的碳化矽顆粒於環氧樹酯中比添加微米尺度的碳化矽顆粒有較好的抗拉模數、強度以及熱性質，而添加微米尺度的碳化矽顆粒對於複合材料的勁度並沒有任何的提升，另外研究發現當環氧樹酯藉由超音波(Sonication)震盪之後其抗拉模數比沒有震盪過的環氧樹酯要高，對於添加奈米尺度的碳化矽顆粒能夠改善複合材料的機械性質可能是因為奈米尺度的顆粒能夠加強高分子聚合物的結晶度(Crystallinity)以及交聯反應(Cross-linking)，造成表面能量(Surface energy)的增加。Vollenberg 等人 [4, 5] 研究加強材顆粒大小以及顆粒表面的處理對於複合材料的抗拉模數的影響，加強材顆粒分別為氧化鋁珠(Alumina bead)以及玻

玻璃珠(Alumina bead)，顆粒大小分別為  $0.0035\text{ }\mu\text{m}$  至  $100\text{ }\mu\text{m}$ ，研究發現當表面未處理的氧化鋁珠以及玻璃珠加入聚合物中，則楊氏模數(Young's modulus)隨著粒徑降低而增加，原因在於顆粒粒徑降低則表面積增加，因此能夠增加與高分子聚合物的接觸面積，使得顆粒能夠有效的吸附礦物油(mineral oils)以及存在高分子聚合物中低分子量的材料，若能藉由增加的表面積吸附更多的礦物油以及存在高分子聚合物中低分子量的材料，則複合材料的楊氏模數將會提升，然而若加強材顆粒的表面有事先處理，則在加強材顆粒以及高分子聚合物中可能造成非常強或是非常弱的吸附力導致複合材料的楊氏模數不受顆粒的大小影響。

上述所提及的文獻驗證對於加強材顆粒尺寸下降，則複合材料的機械性質會上升，但是有些學者研究中發現尺寸對於複合材料的機械性質並沒有影響甚至使得材料的機械性質下降。Cho 和 Sun [6] 探討將玻璃珠以及氧化鋁珠加入乙烯基酯(Vinyl Ester, VE)中，粒徑大小分別由  $2\text{mm}$  至  $50\text{nm}$ ，研究發現粒徑大小對於楊氏模數並沒有影響，但是破裂強度(Failure strength)隨著粒徑下降而上升，當顆粒尺度在微米尺寸時，破裂的主要原因是由於加強材顆粒以及基材之間的分離造成，而當顆粒尺度達到奈米尺寸，則觀察試片的破裂情形可以發現在基材部分也開始產生裂紋，本篇文獻中並沒有清楚的解釋抗拉強度為何會和加強材顆粒大小有關。Ng 等人 [7] 選擇加強材為二氧化鈦(titanium dioxide,  $\text{TiO}_2$ )顆粒，顆粒尺寸分別為  $32\text{nm}$  以及  $0.24\mu\text{m}$ ，基材部分選擇雙環氧基之環氧樹脂(diglycidyl ether bisphenol A, DGEBA)，比重為  $1.17\text{g/cm}^3$ ，研究發現添加  $32\text{nm}$  以及  $0.24\mu\text{m}$  的二氧化鈦顆粒於雙環氧基之環氧樹脂中擁有相同的楊氏模數，但是添加  $32\text{nm}$  強化顆粒複合材料擁有較好的延展性。Reynaud 等人 [8] 研究

將矽顆粒加入聚酯纖維 6 (Polyamide 6, PA6)中，粒徑大小分別為 17nm、30nm 以及 80nm，研究發現當加強材的粒徑下降時，複合材料的降伏強度會上升，但是 Reynaud 等人也觀測出加強材的粒徑大小對於複合材料的楊氏模數並沒有影響。

Li 等人[9] 探討以低密度的聚乙烯(low density polyethylene, LDPE)為基材，玻璃珠為加強材，粒徑大小由  $4\mu\text{m}$  至  $180\mu\text{m}$ ，研究發現粒徑改變對於複合材料的損失因子(Loss factor)並沒有明顯的影響，觀測中發現粒徑較小的加強材較容易在基材中均勻分散，而粒徑較大的加強材由於密度較高而且表面較光滑，因此不容易在基材中分散均勻。 Cho 等人 [10] 以玻璃珠以及氧化鋁珠為加強材，乙烯基酯為基材，其中玻璃珠的粒徑由  $500\mu\text{m}$  至  $6\mu\text{m}$ ，而氧化鋁珠的粒徑由  $70\mu\text{m}$  至  $15\text{nm}$ ，研究發現粒徑大小在微米尺度時粒徑的改變對於楊氏模數並不會造成影響，但是當粒徑大小達到奈米尺度時，則楊氏模數會由於粒徑大小降低而增加，此外抗拉強度也隨著粒徑大小降低而增加。 Lopez 等人[11]探討以氧化鋁顆粒為加強材，而乙烯基酯為基材，氧化裡粒徑分別為  $3\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$  以及  $1\text{nm}$ ，研究發現當氧化鋁顆粒的粒徑下降，則複合材料的黏滯性(Viscosity)會上升，主要原因在於氧化鋁顆粒以及乙烯基酯之間的離子吸引，導致在這兩者之間的有效鏈長增加，另外也發現當粒徑越小，則複合材料的介電常數(Dielectric constant)增加，其原因在於加強材粒徑越小，時能夠更快速整齊的沿著電場方向排列，此外添加氧化鋁顆粒會造成複合材料的抗拉強度下降。 Adrian 等人[12] 利用分子動力學模擬探討巴克球(Bucky-ball)添加於高分子聚合物的機械性質，研究結果發現當巴克球粒徑越小，則複合材料的機械性質有明顯的上升，另外在高分子聚合物以及巴克球之間的非鍵結力與探討粒徑大小對於複合材料的楊氏

模數的影響有明顯的關係。Odegard 等人[13]利用分子動力學模擬二氧化矽顆粒添加於聚亞醯胺(Polyimide, PI)聚合物中，分別考慮為改質二氧化矽顆粒，表面添加氫族群的二氧化矽顆粒，表面添加苯基酚(Phenoxybenzene)族群的二氧化矽以及在表面加入官能基使能夠與聚亞醯胺聚合物產生鍵結的二氧化矽顆粒，探討不同類型的加強材對於複合材料的楊氏模數影響，結果發現奈米複材除了添加表面加入官能基的二氧化矽顆粒與聚亞醯胺聚合物的楊氏模數相同之外，其他的皆低於聚亞醯胺聚合物的楊氏模數。Jordan 等人 [14] 提供許多關於改善奈米複材的機械性質的文獻，包括改變加強材的顆粒大小、形狀、體積比、分散於基材的程度以及在基材和加強材之間的現象。

最後有關於介面層的研究，Wang 等人[15] 以二氧化矽為加強材，環氧樹酯為基材，探討在二氧化矽顆粒以及環氧樹酯之間的介面層現象，Wang 藉由掃瞄式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)觀察在室溫以及  $115^{\circ}\text{C}$ 下破裂面的情形，常溫時破裂面並沒有發現任何的非彈性變形，另外也沒有看見加強材與基材之間脫層的現象，因此可以確定二氧化矽顆粒與環氧樹酯鍵結的非常好的，主要破裂在於環氧樹酯部分，而在  $115^{\circ}\text{C}$ 時，可以觀察出在基材部分變的非常的柔軟，但是依然可以發現二氧化矽顆粒被一層環氧樹酯包覆住，並沒有脫層的現象，由上述的結果，Wang 認為在介面層部分的鍵結力比基材部分要來的高，另外在壓痕實驗中測得加強材，介面層以及基材的硬度分別為 7.44GPa、1.82GPa以及 0.4GPa，也顯示了介面層的強度大於基材。

Cannillo 等人[16]利用二氧化矽為加強材，聚己內酯為基材，其中加強材粒徑為 100 至 200nm，分別考慮兩種加強材，一為表面改質

二氧化矽顆粒，另一種則是在二氧化矽顆粒表面嫁接(Grafting)氫氧族群，其主要目的為能夠使二氧化矽更容易分散在聚己內酯中以及加強和聚己內酯的鍵結，經由實驗結果和 Halpin-Tsai 方程式以及 Lewis-Nielsen 方程式比較，發現添加有改質的二氧化矽顆粒的複合材料楊氏模數高於理論值以及添加為改質的二氧化矽顆粒的複合材料，並且在加強材以及基材之間可觀測出介面層的存在，Cannillo 等人直接定義介面層的厚度為 0.5nm，楊氏模數則取基材與加強材楊氏模數的平均，為 40GPa，成功的模擬出複合材料的楊氏模數。

Gao 和 Mäder[17]研究將玻璃纖維添加入聚丙烯(polypropylene, PP) 以及環氧樹酯中，玻纖的平均半徑為 13 至  $31\mu\text{m}$ ，如圖 1-2，藉由原子力顯微鏡(Atomic force microscope, AFM)觀測，可觀測出在玻纖以及聚合物之間存在著一介面層，並且此介面層有較高的楊氏模數進而增強複合材料的抗拉強度以及衝擊韌性(Impact toughness)。

## 1-2 研究方法

本文利用分子動力學(Molecular dynamic, MD)模擬當奈米粉體添加於高分子聚合物時的微觀現象以及機械性質，包括密度分佈(Density distribution)，楊氏模數等等，並且探討奈米粉體與高分子聚合物之間的作用關係以及對於楊氏模數的影響性，並且嘗試以傳統連體力學模擬介面層(Interface)的機械性質，進而求得奈米複材的楊氏模數。

## 第二章 分析步驟

本章將介紹如何利用分子動力學模擬合理的聚亞醯胺單位原子結構模型以及聚亞醯胺-二氧化矽奈米複材結構模型，並且分析其複合材料模型密度分佈、徑向分佈函數(Radial distribution function, RDF)以及楊氏模數，並且計算非鍵結間距(non-bond gap)。

### 2-1 分子動力學模擬

#### 2-1-1 建立奈米複合材料模型

首先利用分子動力學，模擬二氧化矽奈米粉體及其周遭聚亞醯胺分子的微結構，我們使用 Material Studio(MS) 4.0 套裝軟體來進行分子動力學的模擬，此軟體具有 Graphical User Interface(GUI)介面，而且內建許多力場，可以直接藉由此軟體模擬分子內原子間及分子間彼此交互關係。奈米複合材料的基本原子分子結構藉由 MS 中的 Amorphous Cell 模組所建立，再利用 Discover 模組進行相關的分子動力學模擬運算以求得最佳的材料微結構模型，並利用此模型計算材料的密度及其楊氏模數。

在分析奈米複材的密度分佈以及楊氏模數之前，我們必須要建立合理的材料分子結構模型，其步驟如下：

1. 建立聚亞醯胺的單位分子結構。由於聚合物是由同一種單位分子所組合而成，所以必須建立聚亞醯胺的單位分子結構才

能進一步的建立聚合物，圖 2-1 為聚亞醯胺單位分子的結構式，利用 MS 軟體的 GUI 介面功能，可以建立聚亞醯胺單位分子結構模型，如圖 2-2 所示，其中白色球體為氫原子，灰色球體為碳原子，紅色球體為氧原子以及藍色球體為氮原子，詳細步驟可以參閱附錄 1。

2. 建立聚亞醯胺分子鏈，聚亞醯胺分子鏈是由許多的聚亞醯胺單位分子結構所組成，利用 MS 軟體建立一條內含 10 個聚亞醯胺單位結構的聚亞醯胺分子鏈，詳細步驟可以參閱附錄 2。
3. 建立二氧化矽奈米粉體，利用 MS 軟體建立二氧化矽晶格結構並在內部截取半徑範圍  $10\text{\AA}$  以內的二氧化矽球體模型，此球體模型中離球心最遠的原子距離為  $9.78\text{\AA}$ ，如圖 2-3(a)，詳細步驟可以參閱附錄 3。
4. 建立初始奈米複材結構模型，利用 Amorphous Cell 模組建立兩種結構模型：
  - (1) 聚亞醯胺單位原子結構模型，此模型由 7 個聚亞醯胺分子鏈所構成，結構模型採用 Compass 力場[18][19]，此力場是第一個將以往分別處理的有機分子體系以及無機分子體系的力場統一個分子力場，不同的體系採用不同的模型，即使對於兩種體系的混合，仍然可以採用合理的模型描述。Compass 力場藉由基本原理(ab initio)計算方法，計算分子內的鍵結參數，同時又採用以液態分子動

力學為基礎的經驗法則預測凡得瓦非鍵結的參數。也就是說除了通常製作分子力場考慮的兩個實驗參照之外，他還採用液態密度作為參數化的實驗標準，從而得到優於其他分子力場的計算結果，使用此力場可以在很大的溫度、壓力範圍內精準的預測出各種分子的結構、振動以及熱物理等等性質。由於二氧化矽奈米粉體屬於無機材料且聚亞醯胺聚合物屬於有機材料，因此我們選擇此力場計算彼此之間的關係，為了引入代表性之體積元素方法模擬奈米複合材料，模型種類選擇週期性模型，初始絕對溫度設定 650K，密度設定 1.33g/cc，邊長設定為 36.37 Å。

(2) PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材結構模型，此模型由 7 個聚亞醯胺分子鏈以及 1 個二氧化矽奈米粉體所構成且二氧化矽球體置於模型中央，採用Compass力場，週期性模型，初始絕對溫度 650K，考慮在聚亞醯胺聚合物部分的密度與聚亞醯胺單位原子結構模型幾乎相同，密度設定 1.433g/cc，邊長設定為 37.39Å。

聚亞醯胺單位原子結構模型以及PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材結構模型如圖 2-3(b)及(c) 所示，初始的幾何特性可以參照表 2-1，詳細步驟可參閱附錄 4。

5. 分子動力學模擬運算，經由上述步驟，初始的奈米複材模型已經被建立，藉由分子動力學模擬出合理的奈米複材模型。由於初步奈米複材模型的位勢能通常很高，導致在進行分子

動力學模擬運算時產生能量無法收斂的問題，所以分子動力學模擬運算之前，藉由 Discover 模組的 Minimizer 方法，些微調整奈米複材模型的結構，使系統的位勢能達到最低且穩定的狀態。詳細步驟可以參閱附錄 5。

6. 之後進行分子動力學模擬運算，其中分析的時間間隔為 0.5 femto-seconds (fs)，且在凡得瓦能量(van der Waals energy)部分考慮 9.5Å 的截斷距離。主要分為二個過程，模擬的過程可以參閱表 2-2：

(1) 為了使聚亞醯胺聚合物能夠均勻的分佈在結構模型中，在模擬過程中施加高溫，使原子能獲得足夠的動能進而達到均勻的分佈在結構模型中。藉由 NVT (原子數(N)、體積(V)及溫度(T)為定值)分析方法控制聚亞醯胺結構模型的體積及溫度，使結構模型的絕對溫度達到 1500K，分析時間為 20 picoseconds (ps)。

(2) 我們希望在分析奈米複材模型時邊界壓力能在 0Pa 且絕對溫度達到 1K，為了使模擬系統在降溫的過程中溫度是緩慢的下降，在此將降溫過程分成兩個步驟：

(a) 利用 NPT (原子數(N)、壓力(P)及溫度(T)為定值)分析方法控制單位原子結構模型邊界上的壓力以及系統溫度，使得結構模型的溫度達到 300K，邊界上的壓力達到 0GPa，分析時間為 15 picoseconds (ps)。

(b) 同樣利用 NPT 分析方法使得結構模型的溫度達到

0K，邊界上的壓力達到 0GPa，分析時間為 20 picoseconds (ps)。詳細步驟可以參閱附錄 6。

最後檢驗收斂過程，包括結構模型的溫度，動能，位能以及壓力，確定分子動力學的模擬過程以達收斂，由上述的模擬過程，更可以確信合理的聚亞醯胺單位原子結構模型以及PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材模型已經被建立，其最終的幾何結果可參閱表 2-3，接下來便是分析結構模型的密度分佈及楊氏模數。

## 2-1-2 密度分佈

對於聚亞醯胺單位原子結構如圖 2-4，A 為一具有週期性邊界條件的聚亞醯胺單位原子結構模型，三邊長分別為 (a, b, c)，在計算密度分佈時，如圖 2-5，取系統 A 的中心為球心，也就是座標位於  $\left(\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \frac{c}{2}\right)$  的位置，並且以 dr 為增量取一球殼，其體積為 dV。我們假設原子的重量集中於一點，不考慮原子的體積，即所謂的點質量 (Point mass) 來計算在此 dV 內所含原子總重量 g，經由密度公式運算

$$dV = \frac{4}{3}\pi[(r + dr)^3 - r^3] \quad (2.1)$$

$$\rho = \frac{g}{dV} \quad (2.2)$$

即可求出在半徑  $r + \frac{dr}{2}$  位置上其密度值。

為了能夠更平均的表示聚亞醯胺單位結構模型的密度分佈，我們分別取A系統另外三邊面上的中心，如圖 2-4，也就是P、Q及R三點，其位置分別為  $\left(a, \frac{b}{2}, \frac{c}{2}\right)$ ， $\left(\frac{a}{2}, b, \frac{c}{2}\right)$  以及  $\left(\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, c\right)$  三點位置為球心，半徑範圍  $0 < r \leq \frac{a}{2}$ ，在這三個位置上計算密度分佈的方法和前述一樣，則密度分佈如圖 2-6，最後，將這四點位置所求得的密度分佈取平均，其結果如圖 2-7。對於PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材結構模型，我們取二氧化矽中心位置為球心，計算其密度分佈如圖 2-8。由圖 2-6 及圖 2-7 可以看出聚亞醯胺結構模型在接近球心的部分其密度有較大的變動，這是因為這個位置時所選取的體積較小所造成的誤差，當距離較大時，密度趨於穩定，其穩定值為 1.31g/cc，這個結果在合理的範圍值內[20]，另外由圖 2-8 也可以看出由這四個位置為球心所求得的密度分佈趨勢一樣，所以可以知道此聚亞醯胺結構模型是一個擁有均質性的結構模型，由圖 2-8 可以看出在聚亞醯胺的密度分佈在接近二氧化矽球體有明顯的增加且在遠離球心部分密度接近 1.31g/cc，因此研判在聚亞醯胺單位原子結構模型中添加二氧化矽球體對於聚亞醯胺密度分佈有明顯的影響。

### 2-1-3 徑向分佈函數 [21]

所謂徑向分佈函數、即局部原子數密度與總系統的原子數密度之比值，用以描述系統內任一原子a在距離r搜尋到原子b的機率，以任意原子a為球心，距離球心r至r+dr的球殼層中發現b原子的數量f<sub>n</sub>除上dr球殼的局部體積即為局部的數密度ρ<sub>n</sub>，則徑向分佈函數可定義為：

$$g(r) = \frac{\rho_n}{\rho_0} = \frac{\frac{3f_n}{4\pi} \left( ndr^3 - (n-1)dr^3 \right)}{\frac{N}{V}} \quad n = 1, 2, \dots, N_{\max} \quad (2-3)$$

其中  $f_n$  為  $(n-1)dr \leq r_{ab} \leq ndr$  範圍內相對兩原子距離  $r_{ab}$  的配對統計數量，分別計算聚亞醯胺單位原子結構模型以及 PI-SiO<sub>2</sub> 奈米複材結構模型對於聚亞醯胺聚合物的徑向分佈函數，如圖 2-9，則可以發現分佈曲線幾乎相通同，因此可以推測對於聚亞醯胺單位原子結構模型以及 PI-SiO<sub>2</sub> 奈米複材結構模型的基材部分的鬆緊程度是相同的，另外由於凡得瓦能量是屬於非鍵結能，也就是說當距離相同時，則凡得瓦能量也應相同，由於基材部分原子分佈的情形相同，所以可以知道在基材部分的非鍵結能量也是相等。

2-1-4 楊氏模數



計算結構模型的楊氏模數可藉由 Discover 模組的 Analysis 方法 [18]，首先施加在結構模型的一個方向施加應變，再計算此時所產生的應力進而求出結構模型的楊氏模數，過程分為四個過程：

1. 將單位原子結構模型做位能最小化的處理，使其位能達到一個穩定值，在此過程中有兩個步驟：
  - (1) 位能的計算，計算出結構模型中所含的位能，位能包括鍵結能和非鍵結能，如 (2.4)、(2.5)和(2.6)式。

$$U_{\text{Total}} = U_{\text{bond}} + U_{\text{non-bond}} \quad (2.4)$$

$$U_{\text{bond}} = U_{\text{stretch}} + U_{\text{angle}} + U_{\text{torsion}} + U_{\text{oop}} + U_{\text{UB}} + U_{\text{crossterm}} \quad (2.5)$$

$$U_{\text{non-bond}} = U_{\text{vdw}} + U_{\text{coulomb}} + U_{\text{hbond}} \quad (2.6)$$

其中  $U_{\text{stretch}}$  、  $U_{\text{angle}}$  、  $U_{\text{torsion}}$  、  $U_{\text{opp}}$  、  $U_{\text{UB}}$  和  $U_{\text{crossterm}}$  為拉伸、彎曲、扭轉、非平面(out of plane)、Urey-Bradley 以及由  $U_{\text{stretch}}$  、  $U_{\text{angle}}$  、  $U_{\text{torsion}}$  、  $U_{\text{opp}}$  互相影響之鍵結能，而  $U_{\text{vdw}}$  、  $U_{\text{coulomb}}$  以及  $U_{\text{hbond}}$  分別為凡得瓦力、庫侖力以及氫鍵所產生之位能。

(2) 構造的調整，藉由調整單位原子結構模型中原子的位置，使整個結構模型的位能達到最穩定的狀態。

2. 對三個方向分別給予拉伸以及壓縮應變(tension/compression strain)和剪應變(shear strain)( $\pm 0.0005$ )，並保持其他方向應變為 0。
3. 再分別對變形後的結構模型作能量的最小化的處理，使其位能達到另一個穩定值。
4. 分別計算變形前與變形後的應力以及應變，應力計算方法採用 Virial 理論[22]，所求得的應力稱為 Virial 應力

$$\sigma = -\frac{1}{V_0} \left[ \left( \sum_{i=1}^N m_i (v_i v_i^T) \right) + \sum_{i < j} r_{ij} f_{ij}^T \right] \quad (2.7)$$

其中  $m_i$  表示各原子的重量， $v_i$  表示各原子的速度， $r_{ij}$  表示原子與原子之間的距離， $f_{ij}$  表示原子間的內力。等號右邊的第一個式子可看做系統的動能，而第二個式子則是系統的位能，由於考慮結構模型溫度處在 1K 的條件下，所以動能部分趨近於 0，於是 Virial 應力可以簡化成

$$\sigma = -\frac{1}{V_0} \left( \sum_{i < j} r_{ij} f_{ij}^T \right) \quad (2.8)$$

藉由應力與應變的關係，我們可以得到勁度矩陣  $C$  以及楊氏模數

$$C_{ij} = \frac{\Delta \sigma_{ij}}{\Delta \epsilon_{ij}} \quad (2.9)$$

聚亞醯胺原子結構模型藉由施加應變方法求得楊氏模數為 3.678GPa，剪力模數為 1.332GPa，浦松比為 0.38，而 PI-SiO<sub>2</sub> 奈米複材結構模型的楊氏模數則為 4.23GPa，剪力模數為 1.615GPa。為了求得二氧化矽的楊氏模數，建立二氧化矽的單位晶格模型，如圖 2-10 (a)，接著分別向 x, y 以及 z 三個方向建立相同的晶格圖 2-10 (b)，接著利用 MS 軟體分析其機械性質，可知二氧化矽的楊氏模數為 83.9GPa，剪力模數為 37.95GPa。

## 2-2 非鍵結間距

PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材結構模型經觀測可發現在二氧化矽奈米粉體以及聚亞醯胺聚合物之間有一間距，在這間距當中沒有任何原子存在，如圖 2-11(a) 所示，此間距是由二氧化矽奈米粉體以及聚亞醯胺聚合物互相作用造成，由於二氧化矽奈米粉體以及聚亞醯胺聚合物的交互作用主要由非鍵結力，所以我們稱此間隔為非鍵結間距，為了要計算出非鍵結間距的厚度，選擇二氧化矽奈米粉體的中心為球心，取一小角度  $\phi$ ，如圖 2-11(b) 所示，約為 20 度，則此角度內可分別發現二氧化矽奈米粉體的原子群以及聚亞醯胺聚合物的原子群，對於二氧化矽奈米粉體的原子群，可以發現距離球心最遠的一顆原子，而此原子距離球心的距離稱為  $r_{\text{SiO}_2}^{\text{max}}$ ，同樣的對於聚亞醯胺聚合物的原子群也可發現距離球心最近的一顆原子，原子距離球心的距離稱為  $r_{\text{PI}}^{\text{min}}$ ，則在此角度內非鍵結間距由離球心最近的聚亞醯胺聚合物的原子距離以及離球心最遠的二氧化矽奈米粉體的原子距離相減

$$r_{\text{non-bond}} = r_{\text{PI}}^{\text{min}} - r_{\text{SiO}_2}^{\text{max}} \quad (2.10)$$

其中  $r_{\text{non-bond}}$  為非鍵結間距，對 z 軸  $\phi$  為間距，約 10 度旋轉一圈並且取平均值，則可得到在二氧化矽奈米粉體以及聚亞醯胺聚合物之間的非鍵結間距大小，結果可參閱圖 2-12，同樣的對 x 軸以及 y 軸旋轉一圈並且取平均值，可得到非鍵結間距大小，結果可參閱圖 2-13 及圖 2-14，將所得到的兩個非鍵結間距值平均，可得到平均的非鍵結間距為 4.3758 Å，藉由此方法，我們可以成功的計算出非鍵結間距的厚度，另外由此方法我們也可得到二氧化矽奈米粉體的半徑為 8.5034 Å。

## 2-3 非鍵結能量

非鍵結能量包含凡得瓦能量以及電位能，其中凡得瓦能量是原子與原子之間的非鍵結力所造成的力量，產生的原因是由於一個原子周圍環繞的電子不是永遠都均勻地分佈，在某一瞬間電子會偏向原子的一邊，讓這邊帶了些許負電，而另一邊則帶了些許正電。當兩個分子靠近時，這些片刻、些許的正負電之間也會互相吸引，因此產生凡得瓦能量。藉由MS軟體，我們可以計算出PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材結構模型的非鍵結能量，PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材結構模型非鍵結能量可看成聚亞醯胺以及二氧化矽擁有的非鍵結能量再加上兩者之間交互作用所產生的非鍵結能量

$$U_{\text{Total}} = U_{\text{PI}} + U_{\text{SiO}_2} + U_{\text{interface}} \quad (2.11)$$

其中， $U_{\text{Total}}$  為PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材結構模型全部的凡得瓦能量，其值為 -16895.301 Kcal/mole， $U_{\text{PI}}$  為聚亞醯胺聚合物的凡得瓦能量，將 PI-SiO<sub>2</sub> 奈米複材單位結構中的二氧化矽奈米粉體移除，再計算能量便可得到聚亞醯胺聚合物部分的能量，其值為 -8328.713 Kcal/mole， $U_{\text{SiO}_2}$  為二氧化矽奈米粉體的凡得瓦能量，同樣的，將聚亞醯胺聚合物部分的原子移除，在計算能量便可得到二氧化矽部分的能量，其值為 -8361.116 Kcal/mole， $U_{\text{interface}}$  為聚亞醯胺聚合物和二氧化矽奈米粉體之間交互作用的凡得瓦能量，我們假設  $U_{\text{interface}}$  是由於非鍵結能量存在於奈米粉體的表面以及聚亞醯胺聚合物的內表面，由(2.12)式可得

$$U_{\text{interface}} = U_{\text{non-bond}} = -205.471 \text{ Kcal/mole} \quad (2.12)$$

$U_{\text{interface}}$  的單位為仟卡/莫耳(Kcal/mole)，其中一莫耳代表  $6 \times 10^{23}$  個數

量，舉例來說，假設有一個氫分子，是由兩個氫原子所組成，其化學式為  $H_2$ ，則一莫耳的氫分子則代表  $6 \times 10^{23}$  個氫分子，但是確有  $12 \times 10^{23}$  個氫原子，而一莫耳原子則代表  $6 \times 10^{23}$  個原子。仟卡為能量單位且 1 卡 = 4.18 焦耳(J)，所以  $U_{\text{interface}}$  是考慮在一莫耳的系統，也就是  $6 \times 10^{23}$  個模擬系統所擁有的能量，考慮在單位面積上的非鍵結能量

$$U'_{\text{non-bond}} = \frac{U_{\text{non-bond}}}{A} \quad (2.13)$$

$$A = 4\pi(r_{\text{SiO}_2})^2 \quad (2.14)$$

結果如表 2-4， $U'_{\text{non-bond}}$  為單位面積上的非鍵結能量即正交化非鍵結能量(Normalized non-bond energy)，由(2.14)式可得單位面積上的非鍵結能量  $U'_{\text{non-bond}} = -1.5754 \text{ J/m}^2$ 。

### 第三章 微觀力學模型

本章節將介紹兩個微觀力學模型，Mori-Tanaka 模型以及等效介面層模型(Effective Interface Model)，Mori-Tanaka 模型主要闡述在一個有限長的基材內部添加一個內含物的複合材料其整體的機械性質，而等效介面層模型除了考慮基材以及內含物，另外也考慮了在這兩者之間介面層的影響，另外利用有限單元法(Finite element method)驗證 Mori-Tanaka 模型以及等效介面層模型，為了簡化問題，採用軸對稱 RVE 模型分析奈米複材的機械行為。

### 3-1 Mori-Tanaka 模型

Mori-Tanaka 模型只考慮複合材料中內含物以及基材部分對整體機械性質的影響，推導如下



#### 3-1-1 Eshelby's 等值內含物理論 (Eshelby's equivalent inclusion theory)

如圖 3-1，考慮一個無限長的物體，其勁度矩陣(Stiffness matrix)為  $C^m$ ，中間橢圓部分稱為內含物，假設在內含物部分獲得均勻的應變(uniform strain)  $\varepsilon^T$ ，值得注意的是此應變並不是由應力所造成，最典型的例子如一個均質的塊材因溫度上升而產生的熱應變。我們稱  $\varepsilon^T$  為特徵應變(eigenstrain)。由於內含物和基材是黏接在一起，所以當內含物施加特徵應變  $\varepsilon^T$ ，複合材料會產生應變場  $\varepsilon^C(x)$ ，假設在基材以及內含物的應力場分別為  $\sigma^m(x)$  以及  $\sigma^f(x)$

$$\sigma^m(x) = C^m \varepsilon^C(x) \quad (3.1)$$

$$\sigma^f = C^m (\varepsilon^C - \varepsilon^T) \quad (3.2)$$

$$C_{11}^m = \frac{E_m}{1 + \nu_m} \frac{1 - \nu_m}{1 - 2\nu_m} \quad (3.3)$$

$$C_{12}^m = \frac{E_m}{1 + \nu_m} \frac{\nu_m}{1 - 2\nu_m} \quad (3.4)$$

$$C_{44}^m = G_m \quad (3.5)$$

$$C^m = \begin{bmatrix} C_{11}^m & C_{12}^m & C_{12}^m \\ C_{12}^m & C_{11}^m & C_{12}^m \\ C_{12}^m & C_{12}^m & C_{11}^m \\ & C_{44}^m & & \\ & & C_{44}^m & \\ & & & C_{44}^m \\ & & & & C_{44}^m \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

其中  $E_m$  為基材的楊氏模數， $\nu_m$  為基材的蒲松比，而  $G_m$  為基材的剪力模數，Eshelby 證明在內含物部分的應變  $\varepsilon^C$  是一個均勻應變，並且和特徵應變有著下面的關係[23]

$$\varepsilon^C = E_{Esh} \varepsilon^T \quad (3.7)$$

其中  $E_{Esh}$  為 Eshelby's 張量，只與內含物的長短軸比(aspect ratio)及基材的勁度矩陣有關，關於 Eshelby's 張量詳細的數學模型可參閱文獻[24]，若為球狀內含物，則 Eshelby's 張量為

$$E_{Esh} = E_{ijkl} \quad (3.8)$$

$$E_{1111} = E_{2222} = E_{3333} = \frac{7 - 5v_m}{15(1 - v_m)} \quad (3.9)$$

$$E_{1122} = E_{2233} = E_{3311} = E_{1133} = E_{2211} = E_{3322} = \frac{5v_m - 1}{15(v_m - 1)} \quad (3.10)$$

$$E_{1212} = E_{2323} = E_{3131} = \frac{4 - 5v_m}{15(1 - v_m)} \quad (3.11)$$

如圖 3-2 所示，考慮兩個無限長的複合材料，圖 3-2(a) 含有非均質的內含物，其勁度矩陣為  $C^f$ ，圖 3-2(b) 含有與圖 3-2(a) 相同幾何形狀均質的內含物，假設在邊界上皆施加一個均勻的應變  $\varepsilon^A$ ，我們希望藉由在圖 3-2(b) 的內含物部分給予特徵應變  $\varepsilon^T$  使得圖 3-2(a) 以及圖 3-2(b) 有相同的應變及應力場。由圖 3-2(a) 我們可以得到在非均質內含物部分的應變  $\varepsilon^f$  及應力  $\sigma^f$

$$\varepsilon^f = \varepsilon^A + \varepsilon^C \quad (3.12)$$

$$\sigma^f = C^f (\varepsilon^A + \varepsilon^C) \quad (3.13)$$

如圖 3-2(b)，為了使均質內含物和非均質內含物兩者的應力及應變相等，我們在均質內含物加上特徵應變  $\varepsilon^T$ ，可以得到在均質內含物部分的應變  $\varepsilon^f$  及應力  $\sigma^f$

$$\varepsilon^f = \varepsilon^A + \varepsilon^C \quad (3.14)$$

$$\sigma^f = C^m (\varepsilon^A + \varepsilon^C - \varepsilon^T) \quad (3.15)$$

其中(3.14)式中的 $\varepsilon^C$ 是由於在內含物部分施加特徵應變而造成，如此一來在兩個複合材料內含物部分的應變相等，圖 3-3 為施加 $\varepsilon^A$ 在基材邊界上所造成非均質內含物部分的應力以及應變關係，圖 3-4 為施加 $\varepsilon^A$ 在基材邊界上所造成均質內含物部分的應力以及應變關係，圖 3-5 為施加 $\varepsilon^A$ 在基材邊界上以及施加特徵應變 $\varepsilon^T$ 於均質內含物上所造成均質內含物部分的應力以及應變關係，考慮圖 3-3 以及圖 3-5 在內含物部分的應力相等，則可得到

$$\sigma^f = C^m (\varepsilon^A + \varepsilon^C - \varepsilon^T) = C^f (\varepsilon^A + \varepsilon^C) \quad (3.16)$$

藉由(3.3)式，則(3.16)式可寫成

$$-[C^m + (C^f - C^m) E_{Esh}] \varepsilon^T = (C^f - C^m) \varepsilon^A \quad (3.17)$$

則我們已經藉由在均質內含物部分給予特徵應變而使得兩個複合材料在內含物部分的應力及應變皆相等。由上面所推導，可以知道當無限長的基材添加一個非均質的內含物，可以藉由特徵應變將此問題轉化成均質的內含物問題。

### 3-1-2 稀少的 Eshelby 模型( Dilute Eshelby model) [25]

考慮無限長的基材的複合材料，則在無窮遠處的均勻應變應等於基材的平均應變 $\varepsilon^0$

$$\varepsilon^A = \varepsilon^0 \quad (3.18)$$

由於在內含物的應變為均勻應變，所以平均應變  $\bar{\varepsilon}^f$  為

$$\bar{\varepsilon}^f = \varepsilon^A + \varepsilon^C = \varepsilon^0 + \varepsilon^C \quad (3.19)$$

由(3.3)、(3.17)、(3.18)及(3.19)式，可以得到  $\bar{\varepsilon}^f$  與  $\varepsilon^0$  的關係

$$\bar{\varepsilon}^f = [I + E_{Esh} S^m (C^f - C^m)]^{-1} \varepsilon^0 \quad (3.20)$$

$$S^m = (C^m)^{-1} \quad (3.21)$$

Eshelby 所提到的是考慮在一個無限長的基材的問題，對於在一個有限長的基材添加內含物的問題，Mori-Tanaka 提出了有效的方法



### 3-1-3 Mori-Tanaka 模型[24][25]

考慮在無限長的基材添加非均質內含物，在一個有限長處將其取出，如圖 3-6，則在虛線邊界上的應變可以看成在虛線以外部分的平均應變  $\varepsilon^1$ ，由於在基材的部分包含了內含物，所以基材的平均應變  $\bar{\varepsilon}^m$  可以看成邊界上的應變加上擾動應變(distribution strain)  $\tilde{\varepsilon}^m$

$$\bar{\varepsilon}^m = \varepsilon^1 + \tilde{\varepsilon}^m \quad (3.22)$$

同樣的，在內含物部分的平均應變  $\bar{\varepsilon}^f$  可以看成  $\bar{\varepsilon}^m$  加上擾動應變  $\tilde{\varepsilon}^f$

$$\bar{\varepsilon}^f = \bar{\varepsilon}^m + \tilde{\varepsilon}^f = \varepsilon^1 + \tilde{\varepsilon}^m + \tilde{\varepsilon}^f \quad (3.23)$$

同樣的，如圖 3-7，考慮內含物的應力相等

$$C^f(\varepsilon^1 + \tilde{\varepsilon}^m + \tilde{\varepsilon}^f) = C^m(\varepsilon^1 + \tilde{\varepsilon}^m + \tilde{\varepsilon}^f - \varepsilon^T) \quad (3.24)$$

比較(3.19)式及(3.23)式

$$\varepsilon^A = \varepsilon^1 + \tilde{\varepsilon}^m = \bar{\varepsilon}^m \quad (3.25)$$

而擾動應變  $\tilde{\varepsilon}^f$  及可藉由特徵應變  $\varepsilon^T$

$$\tilde{\varepsilon}^f = E_{Esh}\varepsilon^T \quad (3.26)$$

由(3.18)、(3.20)、(3.25)及(3.26)式可得

$$\bar{\varepsilon}^f = [I + E_{Esh}S^m(C^f - C^m)]^{-1}\bar{\varepsilon}^m = A^{Eshelby}\bar{\varepsilon}^m \quad (3.27)$$

考慮基材及內含物的體積比分別為  $v_m$  及  $v_f$ ，則複合材料的平均應變以及平均應力

$$\bar{\varepsilon} = v_m \bar{\varepsilon}^m + v_f \bar{\varepsilon}^f \quad (3.28)$$

$$\bar{\sigma} = v_m \bar{\sigma}^m + v_f \bar{\sigma}^f \quad (3.29)$$

$$\bar{\sigma} = C^* \bar{\varepsilon} \quad (3.30)$$

其中  $C^*$  為等效勁度矩陣，將(3.28)式帶入(3.27)式，可以得到  $\bar{\varepsilon}^f$  與  $\bar{\varepsilon}$  的關係

$$\bar{\varepsilon}^f = A^{MT} \bar{\varepsilon} \quad (3.31)$$

$$A^{MT} = A^{Eshelby} \left[ (1 - v_f) I + v_f A^{Eshelby} \right]^{-1} \quad (3.32)$$

由(3.28)至(3.32)式，可得

$$C^* = \left( v_f C^m + v_m C^f A^{Eshelby} \right) \left( v_f I + v_m A^{Eshelby} \right)^{-1} \quad (3.33)$$

由(3.30)及(3.33)式，可以得到當非均質內含物加入基材，則整體的有效勁度矩陣可以藉由(3.33)式求得。

### 3-2 等效介面層模型[26][27]

此數學模型考慮複合材料中內含物、基材的機械性質之外，還考慮了在內含物以及基材之間的介面層的機械性質對於複合材料機械性質的影響，推導如下

#### 3-2-1 等值的雙層內含物理論(Equivalent Double Inclusion Theory)

如圖 3-8，在一個彈性常數為  $C^M$  的無限長基材  $M$ ，含有內含物  $V$  並且在  $V$  內部也含有內含物  $\Omega$ ，假設在  $\Omega$  部分獲得特徵應變  $\varepsilon_1^T(x)$ ，即特徵應變隨位置而改變，則在  $\Omega$  部分的總應變

$$\int_{\Omega} \varepsilon_{\Omega}^C dx = \Omega E_{\text{Esh}}^{\Omega} \bar{\varepsilon}_1^T \quad (3.34)$$

$$\bar{\varepsilon}_1^T = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \varepsilon_1^T dV \quad (3.35)$$

則在  $\Omega$  部分的平均應變  $\bar{\varepsilon}_{\Omega}^C$  可藉由(3.35)式

$$\bar{\varepsilon}_{\Omega}^C = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \varepsilon^C dV \quad (3.36)$$

$$\bar{\varepsilon}_{\Omega}^C = E_{\text{Esh}}^{\Omega} \bar{\varepsilon}_1^T \quad (3.37)$$

其中  $E_{\text{Esh}}^{\Omega}$  表示在  $\Omega$  部分的 Eshelby's 張量， $\bar{\varepsilon}_1^T$  表示在  $\Omega$  部分的平均特徵應變。

藉由 Mori-Tanaka[28]的結果，(3.38)式表示當特徵應變施加在  $\Omega$  部分，則對  $\Gamma$  部分所造成的總應變同等於將特徵應變  $\bar{\varepsilon}_1^T$  施加在  $\Gamma$  部分對  $\Gamma$  部分造成的應變再乘上  $\Omega$  部分的體積

$$\int_{\Gamma} \varepsilon_{\Gamma}^C(x) dx = \Omega (E_{\text{Esh}}^V - E_{\text{Esh}}^{\Omega}) \bar{\varepsilon}_1^T \quad (3.38)$$

$$\bar{\varepsilon}_{\Gamma}^C = \frac{1}{\Gamma} \int_{\Gamma} \varepsilon_{\Gamma}^C(x) dx = \frac{f}{1-f} (E_{\text{Esh}}^V - E_{\text{Esh}}^{\Omega}) \bar{\varepsilon}_1^T \quad (3.39)$$

其中  $f$  為  $\Omega$  在  $V$  的體積比， $E_{\text{Esh}}^V$ ， $E_{\text{Esh}}^{\Omega}$  分別表示在  $V$  以及  $\Omega$  部分的 Eshelby's 張量，在  $V$  部分的總應變應為在  $\Omega$  部分的總應變加上在  $\Gamma$  部分的總應變，因此在  $V$  部分的平均應變

$$\begin{aligned}
\bar{\varepsilon}_V^C &= \frac{1}{V} \left( \int_{\Omega} \varepsilon_{\Omega}^C dx + \int_{\Gamma} \varepsilon_{\Gamma}^C dx \right) \\
&= \frac{1}{V} \{ \Omega (E_{Esh}^{\Omega} \bar{\varepsilon}_1^T) \Omega (E_{Esh}^V - E_{Esh}^{\Omega}) \bar{\varepsilon}_1^T \} = f E_{Esh}^V \bar{\varepsilon}_1^T
\end{aligned} \tag{3.40}$$

假設只有在  $\Gamma$  部分獲得均勻的特徵應變  $\varepsilon_2^T$ ，對各個位置所造成的應變可以看成在  $V$  部分加上  $\varepsilon_2^T$  所造成的應變以及在  $\Omega$  加上  $\varepsilon_2^T$  所造成的應變相減的結果，如圖 3-9 及圖 3-10，其中箭號的左邊表示施加特徵應變  $\varepsilon_2^T$  的位置，箭號的右邊則表示在相對應位置產生的總應變，應用疊加原理，如圖 3-10 (a)，可知當  $\Gamma$  部分獲得特徵應變  $\varepsilon_2^T$ ，其各部分的平均應變

$$\bar{\varepsilon}_{\Omega}^C = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \varepsilon_{\Omega}^C dx = (E_{Esh}^V - E_{Esh}^{\Omega}) \varepsilon_2^T \tag{3.41}$$

$$\bar{\varepsilon}_V^C = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon_V^C dx = (1-f) E_{Esh}^V \varepsilon_2^T \tag{3.42}$$

$$\bar{\varepsilon}_{\Gamma}^C = \frac{1}{\Gamma} \int_{\Gamma} \varepsilon_{\Gamma}^C dx = E_{Esh}^V \varepsilon_2^T - \frac{f}{1-f} (E_{Esh}^V - E_{Esh}^{\Omega}) \varepsilon_2^T \tag{3.43}$$

值得注意的是若我們考慮在  $\Gamma$  部分獲得特徵應變  $\varepsilon_2^T(x)$ ，即  $\Gamma$  部分獲得的特徵應變隨位置而改變，則(3.42)及(3.43)式便不會成立，同樣的利用疊加原理，如圖 3-11，假設分別在  $\Omega$  部分得到特徵應變  $\varepsilon_1^T(x)$ ，在  $\Gamma$  部分得到的特徵應變  $\varepsilon_2^T$ ，利用疊加原理可以得到各部分的平均應變

$$\bar{\varepsilon}_{\Omega}^C = E_{Esh}^{\Omega} \bar{\varepsilon}_1^T + (E_{Esh}^V - E_{Esh}^{\Omega}) \varepsilon_2^T \tag{3.44}$$

$$\bar{\varepsilon}_{\Gamma}^C = E_{Esh}^V \varepsilon_2^T + \frac{f}{1-f} (E_{Esh}^V - E_{Esh}^{\Omega}) (\bar{\varepsilon}_1^T - \varepsilon_2^T) \quad (3.45)$$

$$\bar{\varepsilon}_V^C = E_{Esh}^V \varepsilon_3^T \quad (3.46)$$

其中  $\varepsilon_3^T = \{f\bar{\varepsilon}_1^T + (1-f)\varepsilon_2^T\}$ 。如圖 3-12，假設施加均質應變  $\varepsilon^A$  在一無限長，內部含有兩種不同內含物的基材，利用 Eshelby's 等值內含物理論，我們希望在(b)的  $\Omega$  及  $\Gamma$  部分分別施加  $\varepsilon_1^T(x)$  及  $\varepsilon_2^T$ ，使得(a)與(b)有相同的應力及應變場，分別考慮在  $\Omega$  及  $\Gamma$  部分的平均應力相等

$$C^{\Gamma}(\varepsilon^A + \bar{\varepsilon}_{\Gamma}^C) = C^m(\varepsilon^A + \bar{\varepsilon}_{\Gamma}^C - \varepsilon_2^T) \quad (3.47)$$

$$C^{\Omega}(\varepsilon^A + \bar{\varepsilon}_{\Omega}^C) = C^m(\varepsilon^A + \bar{\varepsilon}_{\Omega}^C - \bar{\varepsilon}_1^T) \quad (3.48)$$

將(3.44)至(3.45)式帶入(3.47)及(3.48)式，可得

$$(C^{\Gamma} - C^m)[\varepsilon^A + E_{Esh}^V \varepsilon_2^T + \frac{f}{1-f} \Delta E_{Esh} (\bar{\varepsilon}_1^T - \varepsilon_2^T)] + C^m \varepsilon_2^T = 0 \quad (3.49)$$

$$(C^{\Omega} - C^m)[\varepsilon^A + E_{Esh}^{\Omega} \bar{\varepsilon}_1^T + \Delta E_{Esh} \varepsilon_2^T] + C^m \bar{\varepsilon}_1^T = 0 \quad (3.50)$$

其中  $\Delta E_{Esh} = E_{Esh}^V - E_{Esh}^{\Omega}$ 。由(3.49)及(3.50)式，最後我們可以得到  $\varepsilon^A$  與  $\bar{\varepsilon}_1^T$ 、 $\varepsilon_2^T$  及  $\varepsilon_3^T$  之間的關係

$$\bar{\varepsilon}_1^T = \Phi^{\Omega} \varepsilon^A \quad \varepsilon_2^T = \Phi^{\Gamma} \varepsilon^A \quad \varepsilon_3^T = \Phi^V \varepsilon^A \quad (3.51)$$

$$\begin{aligned}
\Phi^\Omega = & -[(E_{Esh}^\Omega + C^1) \\
& + \Delta E_{Esh} (E_{Esh}^\Omega - \frac{f}{1-f} \Delta E_{Esh} \\
& + C^2)^{-1} (E_{Esh}^\Omega - \frac{f}{1-f} \Delta E_{Esh} + C^1)]^{-1}
\end{aligned} \tag{3.52}$$

$$\begin{aligned}
\Phi^\Gamma = & -[\Delta \Delta_{Esh} \\
& + (E_{Esh}^\Omega + C^1) (E_{Esh}^\Omega - \frac{f}{1-f} \Delta E_{Esh} \\
& + C^1)^{-1} (E_{Esh}^\Omega - \frac{f}{1-f} \Delta E_{Esh} + C^2)]
\end{aligned} \tag{3.53}$$

$$C^1 = (C^\Omega - C^m)^{-1} C^m \quad C^2 = (C^\Gamma - C^m)^{-1} C^m \tag{3.54}$$

$$\Phi^V = f \Phi^\Omega + (1-f) \Phi^\Gamma \tag{3.55}$$

由(3.44)至(3.46)式、我們知道各位置的平均應變  $\bar{\varepsilon}_\Omega^C$ 、 $\bar{\varepsilon}_\Gamma^C$  及  $\bar{\varepsilon}_V^C$  與特徵應變  $\bar{\varepsilon}_1^T$  與  $\varepsilon_2^T$  的關係，由(3.43)至(3.47)式，我們知道特徵應變  $\bar{\varepsilon}_1^T$  與  $\varepsilon_2^T$  和  $\varepsilon^A$  之間的關係，最後我們可以推導出各位置的平均應變  $\bar{\varepsilon}_\Omega^C$ 、 $\bar{\varepsilon}_\Gamma^C$  及  $\bar{\varepsilon}_V^C$  和  $\varepsilon^A$  的關係

$$\bar{\varepsilon}_\Omega^C = (I + \Delta E_{Esh} \Phi^\Gamma + E_{Esh}^\Omega \Phi^\Omega) \varepsilon^A \tag{3.56}$$

$$\bar{\varepsilon}_\Gamma^C = (I + (E_{Esh}^V \frac{f}{1-f} \Delta E_{Esh}) \Phi^\Gamma + \frac{f}{1-f} \Delta E_{Esh} \Phi^\Omega) \varepsilon^A \tag{3.57}$$

$$\bar{\varepsilon}_V^C = (I + E_{Esh}^V \Phi^V) \varepsilon^A \tag{3.58}$$

### 3-2-2 稀少的雙層內含物問題

與稀少的 Eshelby 模型相同，考慮無限長的基材，則在無窮遠處的均勻應變等於基材的平均應變  $\varepsilon^0$

$$\varepsilon^A = \varepsilon^0 \quad (3.59)$$

將(3.59)式帶入(3.56)至(3.58)式，可以得到平均應變與  $\varepsilon^0$  的關係

$$\bar{\varepsilon}_\Omega^C = (I + \Delta E_{Esh} \Phi^\Gamma + E_{Esh}^\Omega \Phi^\Omega) \varepsilon^0 = A_\Omega^{\text{di}} \varepsilon^0 \quad (3.60)$$

$$\bar{\varepsilon}_\Gamma^C = (I + (E^V \frac{f}{1-f} \Delta E) \Phi^\Gamma + \frac{f}{1-f} \Delta E \Phi^\Omega) \varepsilon^0 = A_\Gamma^{\text{di}} \varepsilon^0 \quad (3.61)$$

$$\bar{\varepsilon}_V^C = (I + E_{Esh}^V \Phi^V) \varepsilon^0 = A_V^{\text{di}} \varepsilon^0 \quad (3.62)$$

### 3-2-3 等效界面層模型

與 Mori-Tanaka 模型相同[25]，考慮在無限長的基材添加非均質內含物，在一個有限長處將其取出，如圖 3-13，則在虛線邊界上的應變可以看成在虛線以外部分的平均應變  $\varepsilon^1$ ，由於在基材的部分包含了內含物，所以基材的平均應變  $\bar{\varepsilon}_m^C$  可以看成邊界上的應變加上擾動應變  $\tilde{\varepsilon}^m$

$$\bar{\varepsilon}_m^C = \varepsilon^1 + \tilde{\varepsilon}^m \quad (3.63)$$

同樣的，在  $\Gamma$  部分的平均應變  $\bar{\varepsilon}_\Gamma$  可以看成  $\bar{\varepsilon}_m^C$  加上擾動應變  $\tilde{\varepsilon}_\Gamma$ ，在  $\Omega$  部

分的平均應變  $\bar{\varepsilon}_\Omega$  可以看成  $\bar{\varepsilon}_\Gamma$  加上擾動應變  $\tilde{\varepsilon}_\Omega$ ，值得注意的是  $\bar{\varepsilon}_\Gamma$  以及  $\bar{\varepsilon}_\Omega$  分別表示在  $\Gamma$  及  $\Omega$  部分中全部的平均應變

$$\bar{\varepsilon}_\Gamma = \bar{\varepsilon}_m^C + \tilde{\varepsilon}_\Gamma \quad (3.64)$$

$$\bar{\varepsilon}_\Omega = \bar{\varepsilon}_\Gamma + \tilde{\varepsilon}_\Omega = \bar{\varepsilon}_m^C + \tilde{\varepsilon}_\Gamma + \tilde{\varepsilon}_\Omega \quad (3.65)$$

同樣的，如圖 3-14，分別考慮  $\Gamma$  以及  $\Omega$  部分的應力相等

$$C^\Gamma (\bar{\varepsilon}_m^C + \tilde{\varepsilon}_\Gamma) = C^m (\bar{\varepsilon}_m^C + \tilde{\varepsilon}_\Gamma - \varepsilon_2^T) \quad (3.66)$$

$$C^\Omega (\bar{\varepsilon}_m^C + \tilde{\varepsilon}_\Gamma + \tilde{\varepsilon}_\Omega) = C^m (\bar{\varepsilon}_m^C + \tilde{\varepsilon}_\Gamma + \tilde{\varepsilon}_\Omega - \bar{\varepsilon}_1^T) \quad (3.67)$$

將(3.66)、(3.67)式與(3.47)、(3.49)式比較

$$\varepsilon^A = \bar{\varepsilon}_m^C \quad (3.68)$$

而擾動應變  $\tilde{\varepsilon}_\Gamma$  及  $\tilde{\varepsilon}_\Omega$  可藉由特徵應變  $\bar{\varepsilon}_1^T$  及  $\varepsilon_2^T$  分別施加在  $\Omega$  及  $\Gamma$  部分

$$\tilde{\varepsilon}_\Gamma + \tilde{\varepsilon}_\Omega = E^\Omega \bar{\varepsilon}_1^T + (E^V - E^\Omega) \varepsilon_2^T = \bar{\varepsilon}_\Omega^C \quad (3.69)$$

$$\tilde{\varepsilon}_\Gamma = E^V \varepsilon_2^T + \frac{f}{1-f} (E^V - E^\Omega) (\bar{\varepsilon}_1^T - \varepsilon_2^T) = \bar{\varepsilon}_\Gamma^C \quad (3.70)$$

將(3.68)式及(3.70)式帶入(3.60)至(3.62)式，可以得到在  $\Omega$ 、 $\Gamma$  及  $V$  部分的平均應變  $\bar{\varepsilon}_\Omega^C$ 、 $\bar{\varepsilon}_\Gamma^C$  及  $\bar{\varepsilon}_V^C$  與基材的平均應變  $\bar{\varepsilon}_m^C$  的關係

$$\bar{\varepsilon}_\Omega^C = A_\Omega^{\text{di}} \bar{\varepsilon}_m^C \quad (3.71)$$

$$\bar{\varepsilon}_{\Gamma}^C = A_{\Gamma}^{\text{di}} \bar{\varepsilon}_m^C \quad (3.72)$$

$$\bar{\varepsilon}_V^C = A_V^{\text{di}} \bar{\varepsilon}_m^C \quad (3.73)$$

另外假設基材的平均應變  $\bar{\varepsilon}_m^C$  與整體的平均應變  $\bar{\varepsilon}$  的關係

$$\bar{\varepsilon}_m^C = A_m \bar{\varepsilon} \quad (3.74)$$

其中  $A_m$  為一未知數，將(3.74)式帶入(3.71)至(3.73)式，可以得到在  $\Omega$ 、 $\Gamma$  及  $V$  部分的平均應變  $\bar{\varepsilon}_{\Omega}^C$ 、 $\bar{\varepsilon}_{\Gamma}^C$  及  $\bar{\varepsilon}_V^C$  與全部的平均應變  $\bar{\varepsilon}$  的關係

$$\bar{\varepsilon}_{\Omega}^C = A_{\Omega} \bar{\varepsilon} \quad (3.75)$$

$$\bar{\varepsilon}_{\Gamma}^C = A_{\Gamma} \bar{\varepsilon} \quad (3.76)$$

$$\bar{\varepsilon}_V^C = A_V \bar{\varepsilon} \quad (3.77)$$

同樣的， $A_{\Omega}$ 、 $A_{\Gamma}$  及  $A_V$  皆為未知數。已知全部的平均應變  $\bar{\varepsilon}$  及應力  $\bar{\sigma}$  的關係

$$V_{\Omega} \bar{\varepsilon}_{\Omega}^C + V_{\Gamma} \bar{\varepsilon}_{\Gamma}^C + V_m \bar{\varepsilon}_m^C = \bar{\varepsilon} \quad (3.78)$$

$$V_{\Omega} \bar{\sigma}_{\Omega} + V_{\Gamma} \bar{\sigma}_{\Gamma} + V_m \bar{\sigma}_m = \bar{\sigma} \quad (3.79)$$

$$\bar{\sigma} = C^* \bar{\varepsilon} \quad (3.80)$$

其中  $V_{\Omega}$ 、 $V_{\Gamma}$  及  $V_m$  分別為  $\Omega$ 、 $\Gamma$  及  $m$  的體積比， $\bar{\sigma}_{\Omega}$ 、 $\bar{\sigma}_{\Gamma}$  及  $\bar{\sigma}_m$  分別為  $\Omega$ 、 $\Gamma$  及  $M$  的平均應力。由於  $\bar{\varepsilon}_V^C$  與  $\bar{\varepsilon}_{\Omega}^C$  以及  $\bar{\varepsilon}_{\Gamma}^C$  之間的關係

$$\bar{\varepsilon}_V^C = \frac{1}{V} (\Omega \bar{\varepsilon}_\Omega^C + \Gamma \bar{\varepsilon}_\Gamma^C) \quad (3.81)$$

將(3.75)至(3.77)式帶入(3.81)式

$$A_V = \frac{v_\Gamma A_\Gamma + v_\Omega A_\Omega}{v_\Gamma + v_\Omega} \quad (3.82)$$

將(3.81)式帶入(3.78)式，則可得

$$v_m \bar{\varepsilon}_m^C + (v_\Gamma + v_\Omega) \bar{\varepsilon}_V^C = \bar{\varepsilon} \quad (3.83)$$

(3.83)式中  $\bar{\varepsilon}_V^C$  以(3.73)式帶入，且  $\bar{\varepsilon}$  分別以(3.74)及(3.76)式帶入

$$v_m \bar{\varepsilon}_m^C + (v_\Gamma + v_\Omega) A_\Omega^{\text{di}} \bar{\varepsilon}_m^C = (A_\Omega)^{-1} \bar{\varepsilon}_\Omega^C \quad (3.84)$$

$$v_m \bar{\varepsilon}_m^C + (v_\Gamma + v_\Omega) A_\Omega^{\text{di}} \bar{\varepsilon}_m^C = (A_V)^{-1} \bar{\varepsilon}_V^C \quad (3.85)$$

分別將(3.71)式帶入(3.84)式，(3.73)式帶入(3.85)式則我們可推得  $A_\Omega$  及  $A_V$

$$A_\Omega = A_\Omega^{\text{di}} \left[ v_m I + (v_\Gamma + v_\Omega) A_V^{\text{di}} \right]^{-1} \quad (3.86)$$

$$A_V = A_V^{\text{di}} \left[ v_m I + (v_\Gamma + v_\Omega) A_V^{\text{di}} \right]^{-1} \quad (3.87)$$

將(3.74)至(3.76)式帶入(3.78)式

$$v_\Omega A_\Omega + v_\Gamma A_\Gamma + v_m A_m = I \quad (3.88)$$

將(3.74)至(3.76)式以及(3.78)、(3.79)、(3.88)式帶入(3.80)式，可得到等效勁度矩陣

$$\begin{aligned} C^* &= v_m C^m A_m + v_\Gamma C^\Gamma A_\Gamma + v_\Omega C^\Omega A_\Omega \\ &= C^m + v_\Gamma \{ (C^\Gamma - C^m) A_\Gamma \} + v_\Omega \{ (C^\Omega - C^m) A_\Omega \} \end{aligned} \quad (3.89)$$

將(3.75)至(3.77)式帶入(3.81)式

$$A_V = \frac{v_\Gamma A_\Gamma + v_\Omega A_\Omega}{v_\Gamma + v_\Omega} \quad (3.90)$$

將(3.90)式帶入(3.89)式，則等效勁度矩陣可重新寫成

$$C^* = C^m + (v_\Gamma + v_\Omega) \{ (C^\Gamma - C^m) A_V \} + v_\Omega \{ (C^\Omega - C^\Gamma) A_\Omega \} \quad (3.91)$$

將(3.86)及(3.87)式帶入(3.91)式

$$\begin{aligned} C^* &= C^m + [(v_\Gamma + v_\Omega) \{ C^\Gamma - C^m \} A_V^{\text{di}} \\ &\quad + v_\Omega \{ (C^\Omega - C^\Gamma) A_\Omega^{\text{di}} \}] [v_m I + (v_\Gamma + v_\Omega) \{ A_V^{\text{di}} \}]^{-1} \end{aligned} \quad (3.92)$$

由(3.92)式，我們便可以求得當奈米粉體添加於奈米複材中的等效勁度矩陣。

### 3-3 有限單元法

利用有限單元法模擬複合材料在單軸方向施加拉伸應力並求得

複合材料的楊氏模數，並且將此結果和 Mori-Tanaka 模型以及等效介面層模型結果做一個比較。如圖 3-15，我們假設二氧化矽奈米粉體為一完美球體並且置於六角形的聚亞醯胺聚合物中並且在兩端施加應力  $P$ ，為了簡化問題，引入 RVE 觀念，可藉由取出其中一個複合材料模型模擬整體複合材料的機械行為，如圖 3-15(b)及圖 3-15(c)，令六角形的複合材料模型以及圓柱體複合材料模型體積相等

$$V_A = V_B = 2\pi R_0^3 \quad (3.93)$$

由(3.93)式可算出  $R_0 = 20.584 \text{ \AA}$  則此複合材料模型可更進一步的近似為在軸向施加應力的圓柱體複合材料模型[29][30][31]，此為軸對稱 RVE 模型，因此我們可取其中一對稱面模擬軸對稱 RVE 模型。利用有限元素分析軟體，ANSYS 10.0[32]，建立 RVE 模型並分析其楊氏模數，選擇 Plane42 元素[32]，二氧化矽奈米粉體及聚亞醯胺聚合物材料參數如表二，網格建立如圖 3-16(b)，考慮對稱性，則邊界條件考慮在  $x = 0$  位置

$$u(0, y) = 0 \quad (3.94)$$

其中  $u$  表示在  $x$  方向的位移，考慮週期性邊界條件，則邊界條件在  $x = R_0$  位置

$$u(R_0, y) = \text{constant} \quad (3.95)$$

邊界條件在  $y = 0$  以及  $y = 2R_0$

$$v(x, 0) = \text{constant} \quad (3.96)$$

$$v(x, 2R_0) = \text{constant} \quad (3.97)$$

其中  $v$  表示在  $y$  方向的位移。分別在  $y=0$  以及  $y=2R_0$  處施加拉伸應力  $P$ ，利用應力-應變關係，可以求出此軸對稱 RVE 模型的楊氏模數

$$\epsilon = \frac{\delta}{2R_0} \quad (3.98)$$

$$\text{Young's modulus} = \frac{P}{\epsilon} \quad (3.99)$$

其中  $\delta$  為在  $y$  方向長度的變化量， $\epsilon$  為在  $y$  方向的應變。另外考慮在二氧化矽奈米粉體以及聚亞醯胺聚合物之間存在一介面層，則模型以及網格建立如圖 3-17，同樣的，在分別在  $y=0$  以及  $y=2R_0$  處施加拉伸應力  $P$ ，則楊氏模數可由 (3.98) 式及 (3.99) 式求得。



## 第四章 結果與討論

本章節將定義介面層的楊氏模數，利用線彈簧理論模擬非鍵結間距的楊氏模數，並且將結果分別帶入 Mori-Tanaka 模型以及等效介面層模型，再利用有限單元法驗證，並且將此結果與分子動力學模擬結果做一比較，並且討論非鍵結間距以及採用不同階層的彈簧理論對於介面層的楊氏模數以及奈米複材的楊氏模數的影響性。

### 4-1 介面層之楊氏模數

為了利用連體力學概念來模擬奈米複合材料，必須定義出二氧化矽奈米粉體以及聚亞醯胺聚合物之間交互作用的介面層，透過分子動力學分析的結果的結果，我們知道在二氧化矽奈米粉體以及聚亞醯胺聚合物之間有一非鍵結間距，假設介面層的厚度即為非鍵結間距，如圖 4-1 所示，由於在介面層存在著非鍵結能量，利用線彈性彈簧理論模擬此介面的非鍵結能量，在進一步利用一等效材料模擬此介面的彈簧常數，如此一來非鍵結間距可適用連體力學模型進而描述出整體奈米複合材料的機械行為。藉由表 2-4，我們知道在單位面積上的非鍵結能量  $U'_{\text{non-bond}} = -1.5754 \text{ J/m}^2$ ，接著利用線彈性彈簧理論模擬單位面積上的非鍵結能量

$$U'_{\text{non-bond}} = \frac{1}{2}k(r_{\text{non-bond}})^2 \quad (4.1)$$

其中  $k$  為單位面積上的彈簧常數，由 (4.1) 式可得  $k = 1.6455 \times 10^{19} \text{ N/m}^3$ ，如此一來我們可以成功的藉由線彈簧理論模擬介面層的非鍵結能量，並且將此部分的能量轉換成線性彈簧。假設有一長為  $L$ ，截面積為  $A$ ，楊氏模數為  $E$  的構件，如果在截面積上施加軸向外力  $F$ ，如圖 4-2，考慮以線彈簧理論模擬此構件，可得到彈簧常數  $k = \frac{EA}{L}$ ，若  $A$  為單位面積，則在單位面積上的彈簧常數  $k = \frac{E}{L}$ ，藉由上述關係可將非鍵結間距藉由長為  $r_{\text{non-bond}}$  的構件模擬，而構件的楊氏模數  $E$

$$E = kr_{\text{non-bond}} \quad (4.2)$$

值得注意的是上述的模擬方法僅考慮在軸向施加負載，而等效材料的楊氏模數可由 (4.3) 式

$$E_{\text{int}} = E = kr_{\text{non-bond}} \quad (4.3)$$

$E_{\text{int}}$  為在介面層的等效楊氏模數，經計算其值為  $7.2004 \text{ GPa}$ ，假設蒲松比為  $0.3$ ，則可求得剪力模數為  $2.7694 \text{ GPa}$ 。

## 4-2 各種分析方法之比較

考慮二氧化矽奈米粉體，聚亞醯胺聚合物以及介質層的機械性質，如表 4-1，再分別利用 Mori-Tanaka 模型、等效介面層模型以及有限單元法分析 PI-SiO<sub>2</sub> 奈米複材結構模型的楊氏模數，在 Mori-Tanaka

模型中，二氧化矽奈米粉體以及聚亞醯胺聚合物的體積比分別為 4.7% 及 95.3%，可求得 PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材結構模型的楊氏模數為 4.02GPa，在等效介面層模型中，體積比分別為 4.7%、11.63% 及 83.67%，則可求出 PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材的楊氏模數為 4.362GPa，將有限單元法分析的結果和分子動力學模擬、Mori-Tanaka 模型以及等效介面層模型所得到的楊氏模數比較，如表 4-2，可以發現以下幾點：

1. 有限單元法分析的結果與 Mori-Tanaka 模型以及等效介面層模型的結果非常接近，可以證明 Mori-Tanaka 模型以及等效介面層模型所求得的楊氏模數有足夠的準確性。
2. Mori-Tanaka 模型所得的楊氏模數比分子動力學模擬所得的楊氏模數其值較低，證明在 PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材結構模型中，除了聚亞醯胺聚合物以及二氧化矽奈米粉體對於整體的楊氏模數有貢獻之外，在兩者之間的介面層也應提供了機械性質。
3. 等效介面層模型所的的楊氏模數比分子動力學模擬所得的楊氏模數其值較高，其原因可能因為二氧化矽奈米粉體的晶格結構並不是一個完美的球體，導致在二氧化矽奈米粉體以及聚亞醯胺聚合物之間交互作用下產生的非鍵結間距並不是一個完美的球殼，因此在計算介面層的厚度以及楊氏模數有些許的誤差存在。

### 4-3 結果與討論

假設在單位面積上的非鍵結能量固定，考慮不同的非鍵結間距，如表 4-3，可以發現奈米複材的楊氏模數隨著間距增加而些微降低，而介面層的楊氏模數卻隨著間距減少而明顯增加，主要原因在於改變非鍵結間距的大小，雖然介面層的楊氏模數上升，但是介面層在複合材料中的體積比卻因非鍵結間距減少而下降，所以才會產生此現象。另外，由於在模擬介面層的楊氏模數是採用線彈簧理論，若採用別種方法模擬介面層的機械性質，其結果是否更為接近分子動力學模擬的結果，考慮非鍵結間距固定，採用  $F = kx^n$  模擬介面層的楊氏模數，假設  $n = \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \frac{1}{5}$ ，探討不同的  $n$  對於介面層以及 PI-SiO<sub>2</sub> 奈米複材結構模型的楊氏模數的影響性，結果如表 4-4，可發現當  $n$  越小，則介面層以及奈米複材的楊氏模數皆下降，外再考慮  $n = 1, 2, 3, \dots, 6$ ，結果如表 4-4，可發現當  $n$  越大，則介面層以及奈米複材的楊氏模數皆有明顯的上升，由上述的結果，可以知道定義出非鍵結間距的大小以及選擇適當的模擬方法模擬介面層的楊氏模數是非常重要的關鍵，而選擇適當的模擬方法的影響更大。

在 Adrian 和 Sun [12] 的分析中，可以知道當奈米粉體的半徑增大時，其非鍵結間距幾乎沒有改變，將此結果套用在 PI-SiO<sub>2</sub> 奈米複材結構模型，假設二氧化矽奈米粉體的半徑增大，但體積比不變，並且考慮介面層的厚度固定，探討改變二氧化矽奈米粉體的半徑對 PI-SiO<sub>2</sub> 奈米複材結構模型的楊氏模數影響，如圖 4-3，可以發現當二氧化矽奈米粉體半徑增大，則 PI-SiO<sub>2</sub> 奈米複材結構模型的楊氏模數會下降至 Mori-Tanaka 模型所求得的結果，意味著當二氧化矽奈米粉體半徑增大，介面層對於 PI-SiO<sub>2</sub> 奈米複材結構模型的影響愈見其微，其原因乃在於二氧化矽奈米粉體半徑增大造成介面層的體積比下降，但是當二

氧化矽奈米粉體半徑減少，則因為介面層體積比上升，導致介面層的影響性增加，因此造成奈米複材的楊氏模數上升。

為了驗證二氧化矽奈米粉體粒徑對於奈米複材楊氏模數的影響性，考慮建立另一個PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材結構模型，其中聚亞醯胺分子鏈內含 10 個聚亞醯胺單位結構，而二氧化矽直徑為 16.11Å，此模型由 4 個聚亞醯胺分子鏈以及 1 個二氧化矽奈米粉體所構成，考慮在聚亞醯胺聚合物部分的密度與聚亞醯胺單位原子結構模型幾乎相同，密度設定 1.513g/cc，邊長設定為 30.36Å，同樣的經由分子動力學模擬，模擬過程如表 2-2，最後分析PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材結構模型的密度分佈、非鍵結間距以及計算其楊氏模數，密度分佈如圖 4-4，非鍵結間距如圖 4-5、圖 4-6 及圖 4-7，楊氏模數經計算其值為 4.52GPa，另外利用線彈簧理論進而模擬出介面層的楊氏模數為 10.4GPa，藉由等效介面層模型計算PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材結構模型的楊氏模數，可以發現結果與分子動力學模擬結果相符合，將此結果與添加較大粒徑的二氧化矽奈米粉體的PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材結構模型比較，如表 4-5，可以發現添加粒徑較小的二氧化矽奈米粉體的奈米複材模型其楊氏模數較大，此結果也與之前預測的情形相符合。

另外Adrian和Sun[12]在 2005 年所發表的會議論文，同樣的也是利用分子動力學模擬巴克球(Bucky-ball)添加於聚乙烯聚合物中，其中聚乙烯的單位結構式為(-CH<sub>2</sub>-)，Adrian和Sun考慮三種不同大小的巴克球分別放置於不同的聚乙烯單位原子結構模型，其中巴克球的直徑分別為 7Å、12Å 以及 17Å，體積比分別為 1.22%、1.87% 以及 2.71%，由表 4-6 可知PE單位原子結構模型的分子鏈中含有的單位結構、分子鏈數以及分子量，此分子量為假設有  $6 \times 10^{23}$  條分子鏈的重量，首先將

三種不同的聚乙烯單位原子結構模型模擬出聚乙烯聚合物的本體模數(Bulk modulus)取一平均值，可得本體模數為 2.497GPa，同樣的，將三種不同的聚乙烯單位原子結構模型模擬出聚乙烯聚合物的勁度矩陣的  $C_{11}$  取一平均值，可得  $C_{11}$  為 3.364GPa，經由(4-4)至(4-6)式，可以求出聚乙烯的楊氏模數為 1.79GPa，剪力模數為 0.65GPa

$$C_{11} = \lambda + 2\mu \quad (4-4)$$

$$K = \frac{1}{3}(\lambda + 2\mu) \quad (4-5)$$

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} \quad (4-6)$$



其中  $\lambda$  為藍姆常數(Lame constant)， $\mu$  為剪力模數， $K$  為本體模數，之後再利用分子動力學模擬聚乙烯聚合物的結構添加巴克球的整體機械性質，經由分子動力學模擬結果發現當巴克球的半徑越小，則 PE-Bucky ball 奈米複材結構模型的本體模數以及勁度矩陣的  $C_{11}$  值會上升，表 4-7 為分子動力學模擬的結果。藉由 Adrian 和 Sun 分析的數據，考慮巴克球的楊氏模數為 12.7GPa，剪力模數為 4.7GPa[33]，而聚乙烯的材料常數採用 Adrian 和 Sun 的結果，其詳細資料可以參閱表 4-8，其中正交化的非鍵結能量代表將非鍵結能量除上對應的巴克球原子數量，利用 2-1-3 章節的方法求得介面層的楊氏模數，並且使用等效介面層模型模擬奈米複材的楊氏模數，其中  $C_{60}$ -PEC<sub>180</sub>-PE 以及  $C_{320}$ -PE 模型的介面層楊氏模數經計算分別為 19.9083GPa、

15.1431GPa以及12.0499GPa，結果如表4-9，可以發現在C<sub>180</sub>-PE以及C<sub>320</sub>-PE的模型中，計算出的結果與分子動力學模擬過程的結果相近，但是在C<sub>60</sub>-PE的模型中還是有些許的差距，但是結果仍然可以接受，因此藉由線彈性彈簧理論模擬介面層機械性質的方法仍然可以模擬PE-Bucky ball奈米複材結構模型的楊氏模數。

最後，針對聚亞醯胺單位原子結構模型，考慮不同的分子鏈長度，探討分子鏈長度對於聚亞醯胺單位原子結構模型的楊氏模數的影響，分別考慮內含5、12、以及35個聚亞醯胺單位結構的分子鏈，藉由分子動力學模擬分析，並且比較原子結構模型的楊氏模數，其結果如表4-10及圖4-8，可以知道當聚亞醯胺分子鏈所含的聚亞醯胺單位結構越多，則所建立的聚亞醯胺單位原子結構模型的楊氏模數越高，這主要原因在於當分子鏈的鍊長越長時，較容易發生纏繞的現象，導致楊氏模數增加。



## 第五章 結論

### 5-1 結論

本研究乃藉由分子模擬技術瞭解奈米複材微觀材料結構，並進而推導包含奈米特性的巨觀材料模型，以描述材料本構關係。文中將二氧化矽奈米粉體添加於聚亞醯胺聚合物中，並利用分子動力學模擬複合材料的機械性質，為了應用連體力學理論，藉由非鍵結間距以及介面層的非鍵結能量模擬介面層的厚度以及機械性質，可得到下列結論；

- 
- (1) 介面層的厚度以及剛性皆會影響奈米複合材料的機械性質，而剛性又扮演著更重要的角色。
  - (2) 藉由分子動力學模擬，計算出非鍵結間距，並且考慮介面層厚度即為非鍵結間距，另外在奈米顆粒以及周遭基材部分的正交化非鍵結能量提供了相當程度的訊息，並且利用線彈簧理論計算介面層的楊氏模數。
  - (3) 由於成功的定義出介面層的厚度以及剛性，利用等效介面層理論可以精確計算出奈米則奈米複材的楊氏模數會增加，複合材料的楊氏模數，分析結果顯示當奈米顆粒的粒徑下降，此結果和一些文獻中實驗的結果相符。

## 5-2 未來工作

由於利用分子動力學模擬奈米複材的機械性質需要耗費大量的時間，因此本文中僅針對一種基材以及加強材做探討，未來將會持續的做以下的研究：

- (1) 研究適當的分子動力學模擬過程進而消除初始條件不同而造成不同的結果。
- (2) 考慮不同的奈米粉體以及高分子聚合物所組成的奈米複合材料並且利用等效介面層理論模擬奈米複材的楊氏模數，以確定本研究所探討的正確性。
- (3) 由於目前所模擬的奈米複合材料其整體結構尺寸較小，未來將模擬更大尺寸的奈米複合材料，並且利用粗粒化方法 (Coarse-grain method) 以降低模擬所需時間。



## 參考文獻

- [1] Chen B. and Sun K. 2005 “Poly ( $\epsilon$ -caprolactone)/Hydroxyapatite Composites: Effects of Particle Size, Molecular Weight Distribution and Irradiation on Interfacial Interaction and Properties”, *Polymer Testing*, Vol. 24, No. 1, pp. 64-70
- [2] Nazhat S. N., Joseph R., Wang M., Smith R., Tanner K. E. and Bonfield W. 2000 “Dynamic Mechanical Characterization of Hydroxyapatite Reinforced Polyethylene: Effect of Particle Size”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol.11, No. 10, pp. 621-628
- [3] Chisholm N, Mahfuz H, Rangari V. K., Ashfaq A. and Jeelani S. 2005 “Fabrication and Mechanical Characterization of Carbon/SiC-Epoxy Nanocomposites”, *Composite structures*, Vol. 67, No. 1, pp.115-124
- [4] Vollenberg P. H. T. and Heikens D., 1989 “Particle Size Dependence of the Young’s Modulus of Filled Polymers: 1. Preliminary Experiments”, *Polymer*, Vol.30, No. 9, pp.1656-1662
- [5] Vollenberg P. H. T. de Haan J. W. D., van de Van L. J. M. and Heikens D., 1989 “Particle Size Dependence of the Young’s Modulus of Filled Polymers: 2. Annealing and Solid-state Nuclear Magnetic Resonance Experiments”, *Polymer*, Vol.30, No. 9, pp.1663-1668
- [6] Cho J. and Sun C. T. 2004 “Failure Mechanisms in Polymer Composites

Containing Micro and Nano Particles”, *Proceedings of the American Society for Composites*, OCT 17-20, Atlanta, USA

[7] Ng C. B., Ash B. J., Schadler L. S. and Siegel R. W. 2001 “A Study of the Mechanical and Permeability Properties of Nano- And Micron-TiO<sub>2</sub> Filled Epoxy Composites”, *Advanced Composites Letters*, Vol. 10, No. 3, pp. 101-111

[8] Reynaud E., Jouen T., Gauthier C., Vigier G. and Varlet J., 2001 “Nanofillers in Polymeric Matrix: A Study on Silica Reinforced PA6”, *Polymer*, Vol. 42, No. 21, pp. 8759-8768

[9] Li R. K. Y., Liang J. Z. and Tjong S. C., 1998 “Morphology and Dynamic Mechanical Properties of Glass Beads Filled Low Density Polyethylene Composites”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 79, No. 1-3, pp.59-65

[10] Cho J., Joshi M. S. and Sun C. T., 2003 “Effect of Inclusion Size on Mechanical Properties with Micro and Nano Particles”, *School of Aeronautics and Astronautics Purdue University*

[11] Lopez L., Song B. M. K. and Hahn H.T., “The Effect of Particle Size in Alumina Nanocomposites”, *Mechanical and Aerospace Engineering Department UCLA*

[12] Adrian A., Sun C.T. and Mahfuz H., 2005 “Effect of Particle Size Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites”, *Proceedings of the American Society*

*for Composites*, SEP 7-9, Drexel University, USA

- [13] Odegard G. M., Clancy T.C. and Gatas T. S., 2005 “Modeling of The Mechanical Properties of Nanoparticle/Polymer Composites”, *Polymer*, Vol. 46, pp. 553-562
- [14] Jordan J., Jacob K. I., Tannenbaum R., Sharaf M. A., and Jasiuk I. 2005 “Experimental Trends in Polymer Nanocomposites-A Review”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 393, No. 1-2, pp. 1-11
- [15] Wang Haiying, Bai Yilong, Liu Sheng, Wu Jiali and Wong C. P., 2002 “Combined Effects of Silica Filler and Its Interface in Epoxy Resin”, *Acta Materialia*, Vol. 50, pp. 4369-4377
- [16] Cannillo V., Bondioli F., Lusvarghi L. Montorsi M., Avella M., Errico M. E. and Malnconico M., 2006 “Modeling of Ceramic Partiles Filled Polymer-Matrix Nanocomposites”, *Composites Science And Technology*, Vol. 66, pp. 1030-1037
- [17] Gao S. L. and Mäder E., 2002 “Characterisation of Interphase Nanoscale Property Variations in Glass Fibre Reinforced Polypropylene And Epoxy Resin Composites”, *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, Vol. 33, pp. 559-576
- [18] Material Studio, Ver.4.0. Accelrys Inc., San Diego, C.A.
- [19]<http://www.accelrys.com/doc/materials/cearius40/compass/COMPASSTOC.doc.htm>

ml

[20] Clancy T. C., 2004 “Multi-Scale Modeling of Polyimides”, *Polymer*, Vol. 45 pp.

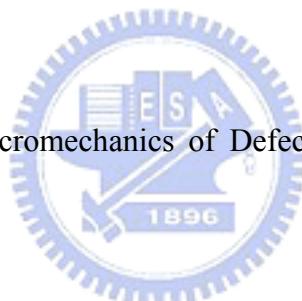
7001-7010

[21] Rapaport D. C., 1995 “The Art of Molecular Dynamics Simulation”, *Cambridge University Press*

[22] Theodorou D. N. and Suter U. W., 1986 "Atomic Modeling of Mechanical Properties of Polymeric Glasses", *Micromolecules*, Vol. 19, pp. 139-154

[23] Eshelby J.D., 1957 “The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems”, *Journal of Applied Physics*, Vol.46, pp.

1875-1883



[24] Toshio Mura, 1982 “Micromechanics of Defects in Solids”, *Martinus Nijhoff Publishers, The Hague.*

[25] Tucker III C. L. and Liang E., 1999 “Stiffness Predictions for Unidirectional Short-Fiber Composites: Review And Evaluation”, *Composites Science And Technology*, Vol.59, pp655-671

[26] Nemat-Nasser S. and Hori M., 1993 “Micromechanics: Overall Properties of Heterogeneous Materials”, *NORTH-HOLLAND*

[27] Hori M., 1993 “Double-Inclusion Model And Overall Moduli of Multi-Phase Composites” *Mechanics of Materials*, Vol. 14, pp. 189-206

[28] Tanaka K. and Mori T., 1972 “Note on volume integrals of the elastic field

- around and ellipsoidal inclusion”, *Journal of Elasticity*, Vol.2, pp. 199-200
- [29] Christman, T., A. Needleman and S. Suresh, 1989 “An Experimental and Numerical Study of Deformation in Metal Ceramic Composites”, *Acta Metallugica*, Vol. 37, pp. 3029-3050
- [30] Bao G., Hutchinson J. W., McMeeking R. M., 1991 “Particle Reinforcement of Ductile Matrices against Plastic Flow and Creep”, *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol. 39, , pp. 1871-1882.
- [31] Steenbrink, A. C., VanderGiessen E., Wu P. D., 1997 “Void Growth in Glassy Polymers”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 45, pp. 405-437
- [32] Ansys Element Reference. 002195. Ten Edition. SAS IP, Inc. 2005
- [33]. Murugavel P., Narayana C., Govindaraj A., Sood A. K. and Rao C. N. R., 2000 “ Brillouin Scattering from C<sub>70</sub> and V<sub>60</sub>Films: A Comparative Study of Elastic Properties”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 331, pp. 149-153

## 附錄

有鑑於 MS 軟體在台灣使用上並不普遍，所以此附錄乃詳細敘述如何利用此軟體建立原子分子結構，並進行分子動力學模擬進而求得模型的機械行為。

### 附錄 1 建立聚亞醯胺單位分子結構

由於聚合物是由同一種單位分子所組合而成，所以必須建立聚亞醯胺的單位分子結構才能進一步的建立聚合物，分為下列步驟：

Step1: 首先建立新檔案，點選 “File” > “New” > “3D Atomistic Document”，接著在 “Project” 視窗下，點選 “3D Atomistic Document.xsd”，單擊滑鼠右鍵之後點選 “Rename”，將此檔案名稱更改為 “imide.xsd”。如此一來，我們可以在此檔案中利用 GUI 介面建立我們所需的分子式。

Step2: 接著建立聚亞醯胺的單位分子結構，圖(2.1)是聚亞醯胺單位結構的結構式，點選 “Sketch Ring”，在此選項內我們可以藉由 GUI 介面選擇建立由五個碳原子所組成的環(5 member)或是由

六個碳原子所組成的環(6 member)，使用滑鼠點選其中一顆原子，在“Properties”視窗下，在“Element Symbol”位置雙擊滑鼠左鍵，則可以修改原子種類，可將在環上的碳原子更改成氮原子，點選“Sketch Atom”，則可以藉由 GUI 介面建立我們所需的氧及氫原子。

Step3: 修改共價鍵數，使用滑鼠點選其中一個共價鍵，再點選“Modify”>“Modify Bond Type”，可以修改共價鍵的鍵數。

藉由上述的方法，我們可以建立聚亞醯胺 單位結構，如圖(2.2)所示，其中白色球體為氫原子，灰色球體為碳原子，紅色球體為氧原子以及藍色球體為氮原子。



## 附錄 2. 建立聚亞醯胺分子鏈

聚亞醯胺分子鏈是由許多的聚亞醯胺單位結構所組成，為了能迅速建立聚亞醯胺分子鏈，藉由複製聚亞醯胺單位結構以達到此目的，首先點選“Build”>“Build Polymers”>“Repeat Units”，接著點選聚亞醯胺單位結構最左上方的氫原子，在“Repeat Unit”視窗下點選“Head Atom”，再點選聚亞醯胺單位結構最右下方的氫原子，在“Repeat Unit”視窗下點選“Tail Atom”，如此一來聚亞醯胺單位結構已經複製。

考慮一個聚亞醯胺分子鏈含有 10 個聚亞醯胺單位結構，點選“Build”>“Build Polymers”>“Homo polymer”，在“Homo polymer”視窗下：

(a) “Polymerize”>“Library”>“Current project”。

(b) “Polymerize”>“Repeat Unit”>“imide”。

步驟(a)以及(b)主要目的在於選擇所複製的聚亞醯胺單位結構。

(c) “Polymerize”>“Chain length”>“10”。

- (d) “Polymerize” > “Number of Chain” > “1”。
- (e) “Advanced” > “Orientation” > “Head-to-Tail” , (f) “Advanced” > “ Initiator” > “None” 。
- (g) “Advanced” > “Terminator” > “None” 。
- (h) 將 Random 處打勾。

步驟(c)至(h)表示建立一個擁有 10 聚亞醯胺單位結構的聚亞  
醯胺分子鏈，其中步驟(c)表示在每一個聚亞醯胺分子鏈擁有 10  
個聚亞醯胺單位結構，步驟(d)表示建立一個聚亞醯胺分子鏈，步  
驟(e)表示偉分子鏈中聚亞醯胺單位結構銜接的方法，步驟(h)表示  
旋轉的角度為隨機分佈，其原因乃是聚亞醯胺聚合物是屬於不規  
則的結構，最後按下“Build”，則聚亞醯胺的分子鏈將會建立在  
“Polyimide.xsd”檔案中。

### 附錄 3 建立二氧化矽奈米粉體

建立二氧化矽奈米粉體之前，必須先建立足夠大的二氧化矽晶格結構，同樣的，二氧化矽晶格可由二氧化矽單位晶格產生，在 MS 軟體中已有內建，選擇“File”>“Import”>“Structure”>“metal-oxides”，點選“SiO2\_quartz.msi”之後按下“Import”，則二氧化矽單位晶格已經被建立，接著點選“Build”>“Symmetry”>“Super cell”，再“Super cell”視窗下，“A”>“10”，“B”>“10”，“C”>“10”，此步驟藉由二氧化矽單位晶格分別在 x，y 以及 z 方向映射以建立足夠大的二氧化矽晶格結構，最後按下“Create Supercell”。由於奈米粉體近似球狀，所以我們必須建立球形二氧化矽奈米粉體，點選“Edit”>“Atom Selection”，在“Atom Selection”視窗下：

(a) “Select by property”>“X Coordinate”>“Inclusive Range”，輸入“23.2 To 23.6”，“Selection mode”>“Create a new selection from all visible atoms”，之後按下“Select”。

(b) 接著點選“Select by property”>“Y Coordinate”>“Inclusive Range”，輸入“13.55 To 13.6”，“Selection mode”>“Select from the existing selection”，之後按下“Select”。

(c) 點選“Select by property” > “Z Coordinate” > “Inclusive Range”，輸入“27 To 27.2”，“Selection mode” > “Select from the existing selection”，之後按下“Select”。

步驟(a)至(c)主要目的在於選取二氧化矽晶格結構中心的 Si 原子。

(d) 點選“Select by property” > “Radial Distance” > “Within”，輸入“10”，“Selection mode” > “Create a new selection from all visible atoms”，之後按下“Select”。

步驟(d)為以二氧化矽晶格結構中心的 Si 原子為球心，取半徑  $10\text{\AA}$ ，則我們已經選取建立球形二氧化矽奈米粉體所需的原子，其中離球心最遠的原子距離為  $9.78\text{\AA}$ 。

(e) 點選“Edit” > “Copy”，之後建立新檔案，點選“File” > “New” > “3D Atomistic Document”，接著在“Project”視窗下，點選“3D Atomistic Document.xsd”，單擊滑鼠右鍵之後點選“Rename”，將此檔案名稱更改為“SiO<sub>2</sub>.xsd”，接著點選“Edit” > “Paste”，點選“Build” > “Bonds” > “Calculate”。

步驟(e)的目的在於將步驟(d)所選取的原子建立成球形二氧化矽奈米粉體並儲存，則我們已經初步建立球形二氧化矽奈米粉體，最後我們修改鍵結數，將鍵結數為雙鍵以及三鍵的共價鍵修改成單鍵，則建立出完整的球形二氧化矽奈米粉體結構。



## 附錄 4 建立初始奈米複材結構模型

在MS軟體中，利用Amorphous Cell 模組建立初始奈米複材結構模型，包含聚亞醯胺單位原子結構模型以及PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材結構模型，首先介紹如何建立聚亞醯胺單位原子結構模型，點選“Modulus”>“Amorphous Cell”>“Construction”，如此一來會產生Amorphous Cell construction視窗，在“Project”視窗下，點選“Polyimide.xsd”，接著在Amorphous Cell construction視窗下：

(a) “Construct”>“Constituent molecules”，點選“Add”，接著將Number 位置更改為“7”，如此一來我們可建立擁有 7 條聚亞醯胺分子鏈的聚亞醯胺單位原子結構模型。

(b) “Construct”>“Temperature”>“650”，“Construct”>“Cell type”>“Periodic cell”，“Construct”>“Number of configurations”>“2”，步驟(b)表示以 650K 絶對溫度建立的週期性聚亞醯胺單位原子結構模型，在“Number of configurations”選項表示建立原子結構模型的數量。

(c) “Construct”>“Density”>“Target density of the final configurations”>“1.33”，“Construct”>“Density”>“Ramp

density from an initial value of”>“0.01”，此步驟表示建立的原子結構模型的密度由初始 0.01g/cc 壓縮至 1.33g/cc，其主要目的乃在於若選擇直接建立密度為 1.33g/cc 的原子結構模型因空間過小而導致發生分子鏈穿過環的情形，因此必須先給足夠的空間，所以設定初始密度為 0.01g/cc。

(d) “Setup” > “Energy evaluation” > “Forcefield” > “compass”，此步驟表示建立原子結構模型所使用的力場為 Compass 力場，最後按下 “Construct”，則初始聚亞醯胺單位結構模型已經被建立。



建立聚亞醯胺單位原子結構模型，同樣的點選 “Modulus” > “Amorphous Cell” > “Construction”，在 “Project” 視窗下，點選 “Polyimide.xsd”，接著在 Amorphous Cell construction 視窗下：

(a) “Construct” > “Constituent molecules”，點選 “Add”，接著將 Number 位置更改為 “7”。

(b) 接著在“Project” 視窗下，點選 “SiO<sub>2</sub>.xsd”，之後在 Amorphous Cell construction 視窗下“Construct” > “Constituent molecules”，點選 “Add”，接著將 Number 位置更改為 “1”。

步驟(a)及(b)表示將建立一個擁有 7 條聚亞醯胺分子鏈以及 1 個球形二氧化矽奈米粉體的PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材結構模型。

(c) “Construct” > “Temperature” > “650”， “Construct” > “Cell type” > “Periodic cell”， “Construct” > “Number of configurations” > “2”。

(d) “Construct” > “Density” > “Target density of the final configurations” > “1.423”， “Construct” > “Density” > “Ramp density from an initial value of” > “0.01”。

(e) “Setup” > “Energy evaluation” > “Forcefield” > “compass”，最後按下 “Construct”，則初始PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材結構模型已經被建立。

## 附錄 5 最小化處理

在進行分子動力學模擬運算之前，一般會先執行最小化處理，主要原因在於建立初步奈米複材模型時通常會造成非常大的位勢能存在於模型中導致在進行分子動力學模擬運算時有可能產生能量無法收斂導致計算失敗的問題，點選“Modulus” > “Discover” > “Minimizer”，在 Discover Minimization 視窗下：

(a) 點選 “Method” > “Smart Minimizer”，此步驟表示選擇微調結構的方法，其中方法有 Steepest Descent、Conjugate Gradient 及 Newton 三種，選擇 Smart Minimizer 表示在微調結構時會一同考慮上述之三種方法[1]。

(b) 點選 “Convergence level” > “Customized”，此步驟表示可自己設定收斂所需的計算次數。

(c) 點選 “Maximum iterations” > “2000”，此步驟表示設定計算次數為 2000 次。

最後點選 Minimize，則經由上述步驟，可以將原子結構模型的位勢能降低且達到收斂。

## 附錄 6 分子動力學模擬過程

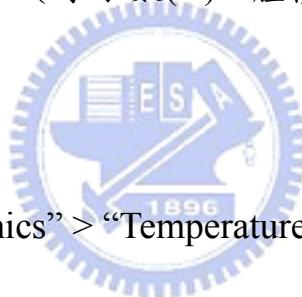
利用分子動力學模擬運算得到合理的奈米複材模型，在此分為兩個過程：

1. 升溫過程，點選 “Modulus” > “Discover” > “Dynamics” ，在

Discover Molecular Dynamics 視窗下：

(a) 點選 “Dynamics” > “Ensemble” > “NVT”，此步驟表示分析

方法採用 NVT ( 原子數(N)、體積(V)及溫度(T)為定值 ) 方  
法。



(b) 點選 “Dynamics” > “Temperature” > “1500”，此步驟表示控  
制溫度在 1500K 絕對溫度。

(c) 點選 “Dynamics” > “Time step” > “0.5”，此步驟表示分析

的時間間隔為 0.5 femto-seconds (fs)。

(d) 點選 “Dynamics” > “Dynamics time” > “20”，此步驟表示分

析時間為 20 picoseconds (ps)。

(e) 點選 “Dynamics” > “Trajectory” > “Save” > “Full”，此步驟

表示儲存原子所有的資料，包括原子位置、速度、溫度及

能量等等。

(f) 點選 “Dynamics” > “Trajectory” > “Frame output every” > “2000”，此步驟表示每計算 2000step 時儲存一次資料。

最後點選 Run，則分子動力學開始運算。

2. 降溫過程，分為兩個階段，第一階段為降溫至 300K 絶對溫度，第二階段為降溫至 1K 絶對溫度。

第一階段降溫點選 “Modulus” > “Discover” > “Dynamics” ，

在 Discover Molecular Dynamics 視窗下：

(a) 點選 “Dynamics” > “Ensemble” > “NPT”，此步驟表示分析方法採用 NVT (原子數(N)、壓力(P)及溫度(T)為定值) 方法。

(b) 點選 “Dynamics” > “Temperature” > “300”。

(c) 點選 “Dynamics” > “Pressure” > “0”，此步驟表示控制壓力在 0GPa。

(d) 點選 “Dynamics” > “Time step” > “0.5”。

- (e) 點選 “Dynamics” > “Dynamics time” > “15”。
- (f) 點選 “Dynamics” > “Trajectory” > “Save” > “Full”。
- (g) 點選 “Dynamics” > “Trajectory” > “Frame output every” > “2000”。

最後點選 Run，則分子動力學開始運算。

第二階段降溫點選 “Modulus” > “Discover” > “Dynamics”，

在 Discover

視窗下：



Molecular Dynamics

- (a) 點選 “Dynamics” > “Ensemble” > “NPT”，此步驟表示分析方法採用 NVT (原子數(N)、壓力(P)及溫度(T)為定值) 方法。

- (b) 點選 “Dynamics” > “Temperature” > “1”。

- (c) 點選 “Dynamics” > “Pressure” > “0”，此步驟表示控制壓力在 0GPa。

- (d) 點選 “Dynamics” > “Time step” > “0.5”。

(e) 點選 “Dynamics” > “Dynamics time” > “15”。

(f) 點選 “Dynamics” > “Trajectory” > “Save” > “Full”。

(g) 點選 “Dynamics” > “Trajectory” > “Frame output every” > “2000”。

最後點選 Run，則開始運算。



## 附錄 7 等效介面層模型程式

```
clear all
```

```
%-----
```

```
% Gm: matrix shear modulus  
% Em: matrix young modulus  
% vm: matrix ratio  
% Gp: particle shear modulus  
% Ep: particle young modulus  
% vp: interface possion ratio  
% Gi: interface shear modulus  
% Ei: interface young modulus  
% vi: interface possion ratio
```

```
%-----
```

```
Gm=1.332;
```

```
Em=3.678;
```

```
vm=(Em/(2*Gm))-1;
```

```
Gp=37.95;
```

```
Ep=83.93;
```

```
vp=Ep/(2*Gp)-1;
```

```
v=vm;
```



```
Ei=7.1455;
```

```
vi=0.3;
```

```
Gi=Ei/(2*(1+vi));
```

```
%-----
```

```
% c1: volume fraction of particle  
% c2: volume fraction of interface  
% c3: volume fraction of matrix
```

```
%-----
```

```
c1=0.0454
```

```
c2=0.1147
```

```
c3=0.8399
```

```
%-----Eshelby for isotropic spherical-----
```

```

% Se: Eshelby tensor
%-----
s11=(7-5*v)/(15*(1-v));
s22=s11;
s33=s11;
s12=(5*v-1)/(15*(1-v));
s21=s12;
s13=s12;
s31=s12;
s23=s12;
s32=s12;
s44=(4-5*v)/(15*(1-v));
s55=s44;
s66=s44;

```

```

Se=[s11,s12,s13,0,0,0
    s21,s22,s23,0,0,0
    s31,s32,s33,0,0,0
    0,0,0,s44,0,0
    0,0,0,0,s55,0
    0,0,0,0,0,s66];

```

```
%-----
```



```
%-----matrix [C]-----
```

```

cm11=Em./(1+vm)*(1-vm)/(1-2*vm);
cm12=(Em./(1+vm))*(vm/(1-2*vm));
cm44=Gm;
cm22=cm11;
cm33=cm11;
cm21=cm12;
cm13=cm12;
cm31=cm12;
cm23=cm12;
cm32=cm12;
cm55=cm44;
cm66=cm44;

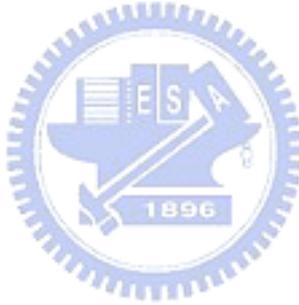
```

```

Cm=[cm11,cm12,cm13,0,0,0
    cm21,cm22,cm23,0,0,0
    cm31,cm32,cm33,0,0,0
    0,0,0,cm44,0,0
    0,0,0,0,cm55,0
    0,0,0,0,0,cm66];
%
```

```

%-----particle [C]-----
cp11=Ep./(1+vp).*(1-vp)./(1-2*vp);
cp12=Ep./(1+vp).*vp./(1-2*vp);
cp44=Gp;
cp22=cp11;
cp33=cp11;
cp21=cp12;
cp13=cp12;
cp31=cp12;
cp23=cp12;
cp32=cp12;
cp55=cp44;
cp66=cp44;
```



```

Cp=[cp11,cp12,cp13,0,0,0
    cp21,cp22,cp23,0,0,0
    cp31,cp32,cp33,0,0,0
    0,0,0,cp44,0,0
    0,0,0,0,cp55,0
    0,0,0,0,0,cp66];
%
```

```
%-----interface [C]-----
```

```

ci11=Ei/(1+vi)*(1-vi)/(1-2*vi);
ci12=Ei/(1+vi)*vi/(1-2*vi);
ci44=Gi;
ci22=ci11;
ci33=ci11;
```

```

ci21=ci12;
ci13=ci12;
ci31=ci12;
ci23=ci12;
ci32=ci12;
ci55=ci44;
ci66=ci44;

```

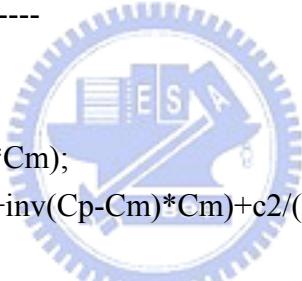
```

Ci=[ci11,ci12,ci13,0,0,0
    ci21,ci22,ci23,0,0,0
    ci31,ci32,ci33,0,0,0
    0,0,0,ci44,0,0
    0,0,0,0,ci55,0
    0,0,0,0,0,ci66];

```

%-----

%-----effective [C]-----



```

I=eye(6);
Tp=I-Se*inv(Se+inv(Cp-Cm)*Cm);
Tpi=I-Se*(c1/(c1+c2)*inv(Se+inv(Cp-Cm)*Cm)+c2/(c2+c1)*inv((Se+inv(Ci-Cm)*C
m)));
Ceoff=Cm+((c1+c2)*(Ci-Cm)*Tpi+c1*(Cp-Ci)*Tp)*inv(c3*I+(c1+c2)*Tpi);

```

```

D=inv(Ceoff);
elastic=1/(D(1,1));

```

表 1-1 A 與 B 材料的機械性質

Material	A	B
Young's modulus (GPa)	3	70
Possion's ratio	0.3	0.3

表 1-2 比較藉由有限單元法分析代表性之體積元素模型的楊氏模數

	RVE 1	RVE 2
Young's modulus (GPa)	4.56GPa	4.56GPa

表 2-1 聚亞醯胺以及PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材進行分子動力學模擬前的特性

	PI	PI-SiO <sub>2</sub>
No. of unit in polymer chain	10	10
No. of chain in polymer model	7	7
No. of SiO <sub>2</sub>	-	1
Radius of particle (Å)	-	9.79
Initial density of composite (g/cc)	1.33	1.433
Forcefield	Compass	Compass
Constructional Temperature (K)	650	650
Initial density of matrix (g/cc)	1.33	1.324
Cubic length (Å)	36.37	37.39

表 2-2 分子動力學模擬過程

Process	1	2	3
Method	NVT	NPT	NPT
Forcefield	Compass	Compass	Compass
Target Temperature (K)	1500	300	1
Time step (fs)	0.5	0.5	0.5
Number of steps	40000	30000	40000
Dynamic time (ps)	20	15	20
Target pressure (GPa)	-	0	0

表 2-3 聚亞醯胺以及PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材進行MD模擬後的特性

	PI	PI-SiO <sub>2</sub>
Radius of particle (Å)		8.5034
Non-bond gap (Å)	-	4.3758
Volume (Å <sup>3</sup> )	48827.6	54796.1
Density (g/cc)	1.31	1.34
Volume fraction (%)	-	4.7

表 2-4 PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材介面層的非鍵結能量

	PI-SiO <sub>2</sub>
Energy(Kcal/mole)	-205.471229
Energy per unit area(J/m <sup>2</sup> )	-1.6116
Non-bond gap(Å)	4.3758

表 4-1 各種材料以及介面層之楊氏模數以及剪力模數

	SiO <sub>2</sub>	Polyimide	Interface
Young's modulus (GPa)	83.9	3.678	7.2004
Shear modulus (GPa)	37.95	1.332	2.7694

表 4-2 藉由不同方法所得PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材的楊氏模數

	MD simulation	Mori-Tanaka method	FEM with two phase	Effective interface model	FEM with three phase
Young's modulus (GPa)	4.23	4.02	4.01	4.362	4.361

表 4-3 不同的非鍵結間距對楊氏模數造成的影响

Non-bond gap (Å)	Interface modulus(GPa)	Model prediction (GPa)
6.5813	4.7637	4.2627
4.3875	7.2004	4.364
2.19375	14.2911	4.257
1.096875	28.5822	4.1581

表 4-4 各種模擬方法與楊氏模數的比較

Force field model	Interface modulus(GPa)	Model prediction (GPa)
$F = k_5 x^{\frac{1}{5}}$	0.8575	3.4872
$F = k_4 x^{\frac{1}{4}}$	1.1165	3.5580
$F = k_3 x^{\frac{1}{3}}$	1.5879	3.6722
$F = k_2 x^{\frac{1}{2}}$	2.6796	3.8819
$F = k_1 x$	7.1455	4.342
$F = k_2 x^2$	21.4366	4.7711
$F = k_3 x^3$	42.87	4.9352
$F = k_4 x^4$	71.45	5.01
$F = k_5 x^5$	107.18	5.051
$F = k_6 x^6$	150.05	5.07



表 4-5 比較不同粒徑的二氧化矽奈米粉體

	PI-SiO <sub>2</sub> (Large)	PI-SiO <sub>2</sub> (Small)
Particle radius (Å)	8.5034	6.5564
Non-bond gap (Å)	4.3758	4.163
Normalized non-bond energy (J/m <sup>2</sup> )	-1.5754	-2.1846
Volume fraction (%)	4.47	3.87
Young's modulus of interface (GPa)	7.2004	10.4945
Young's modulus (GPa) (MD simulation)	4.237	4.52
Young's modulus (GPa) (Effective interface model)	4.352	4.5224

表 4-6 PE 單位原子結構模型的分子鏈性質[13]

	PE-I	PE-II	PE-III
No. of Chains in PE	1	4	7
No. of unit in chain	493	538	527
Molecular Weight (g/mole)	6915	7546	7392

表 4-7 PE-Bucky Ball 奈米複材的幾何以及機械性質[13]

	C <sub>60</sub> -PE	C <sub>180</sub> -PE	C <sub>320</sub> -PE
Particle diameter (Å)	7	12	17
Cubic length (Å)	24.49	36.43	45.6
Non-bond Gap(Å)	3.394	3.436	3.478
Volume fraction	1.22%	1.87%	2.71%
UVDW(kcal/mole)	-74.9	-169.5	-274
Normalized U <sub>non-bond</sub> (kcal/mole-atom)	-1.2483	-0.9416	-0.8562
Young's modulus (GPa) (MD simulation)	2.87	2.4422	2.183

表 4-8 PE 及巴克球的機械性質[12][33]

	PE[12]	Bucky-ball[33]
Young's modulus(GPa)	1.79	12.7
Shear modulus(GPa)	0.65	4.7

表 4-9 藉由各種方法模擬奈米複材的楊氏模數

	C60-PE	C180-PE	C320-PE
Volume fraction	1.22%	1.87%	2.71%
MD simulation (GPa)	2.87	2.4422	2.183
Effective interface model (GPa)	2.1124	2.0233	2.0221

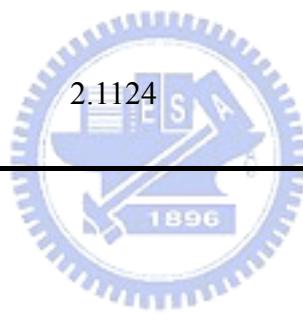


表 4-10 比較不同的 PI 分子鏈長度

	PI-1	PI-2	PI-3	PI-4
No. of unit in PI chain	5	10	12	35
No. of chain in PI model	14	7	10	2
Density (g/cc)	1.33	1.31	1.31	1.31
Young's modulus (GPa)	3.043	3.67	3.95	4.53

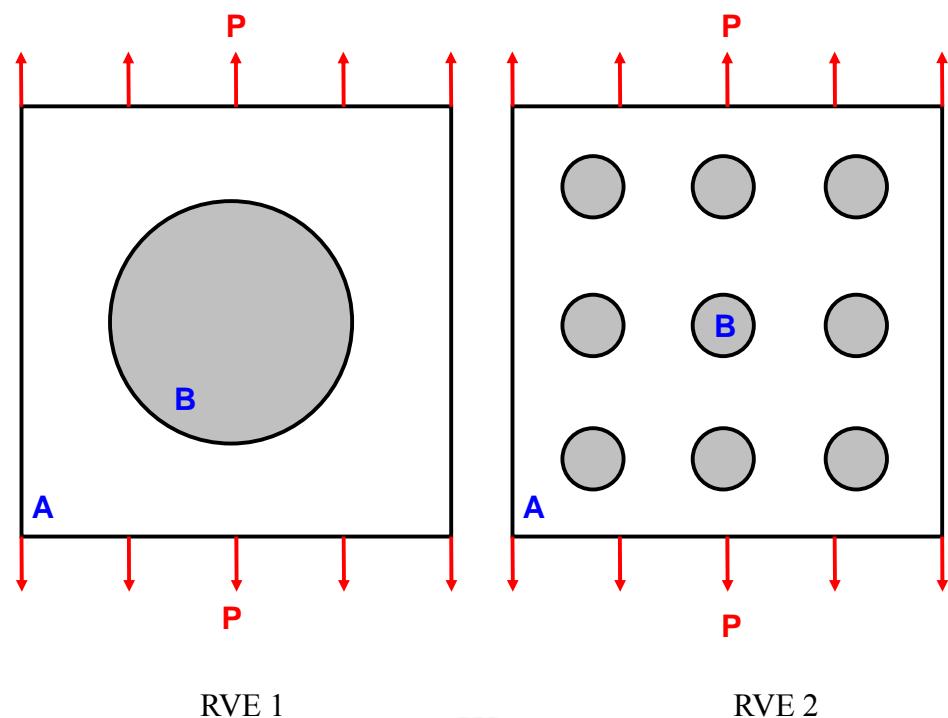


圖1-1 考慮不同顆粒大小但體積比相同的代表性之體積元素模型(representative volume elements ,RVE) ，體積比為19.6%

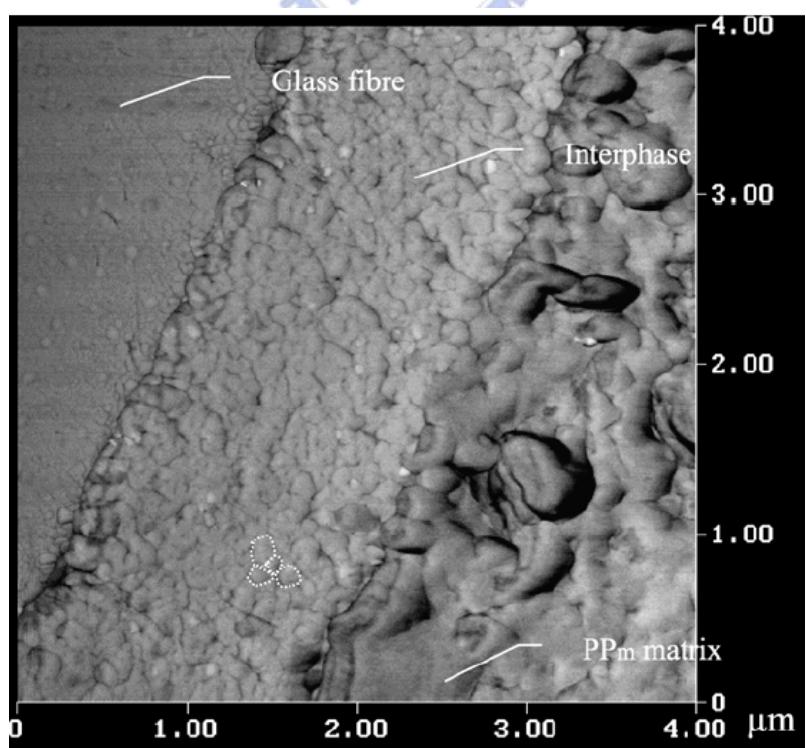


圖 1-2 複合材料之介面層現象[17]

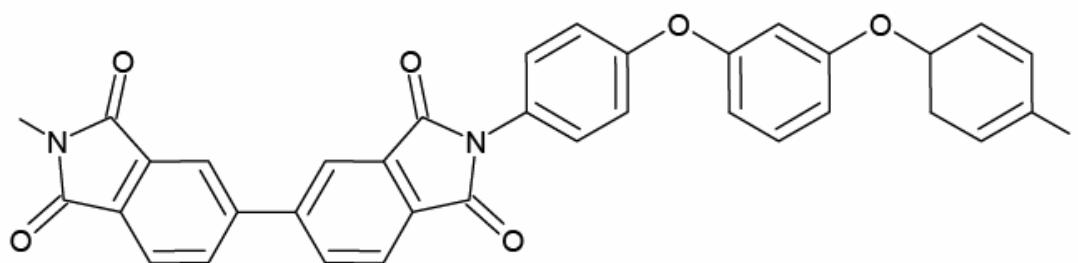


圖 2-1 聚亞醯胺分子結構式

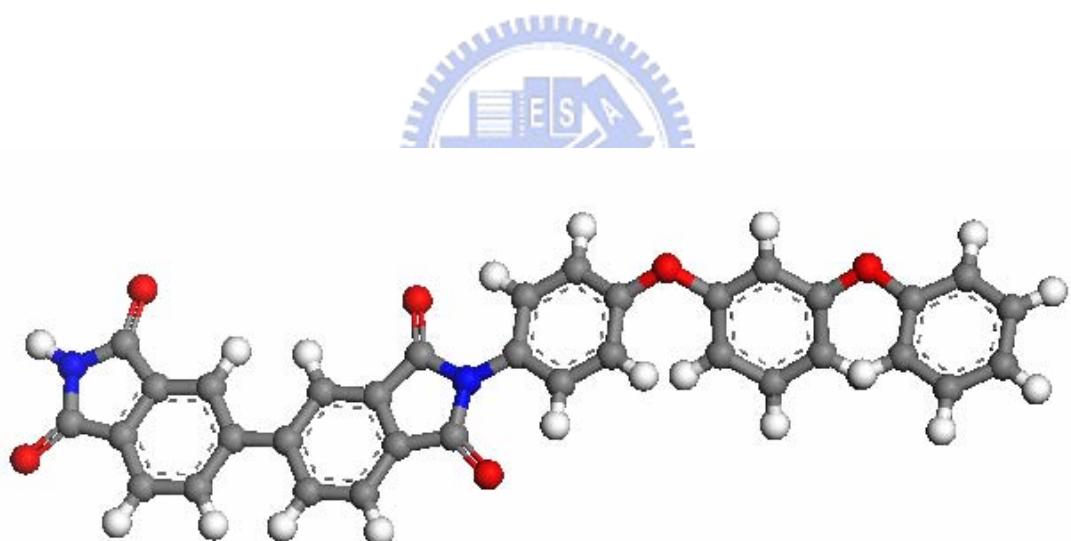
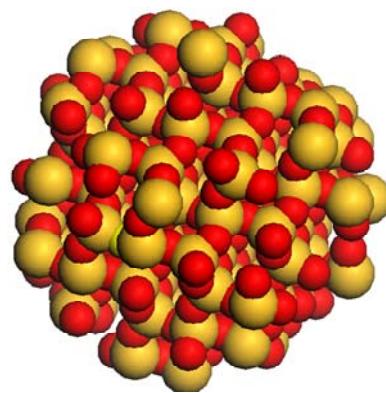
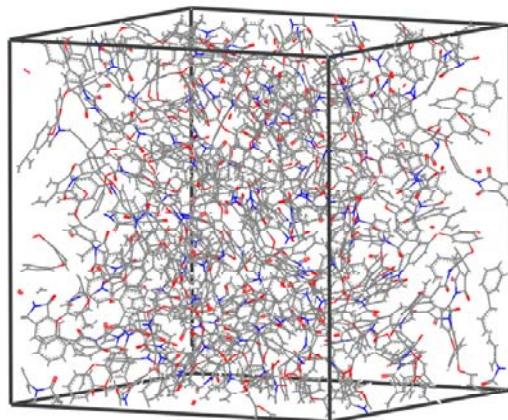


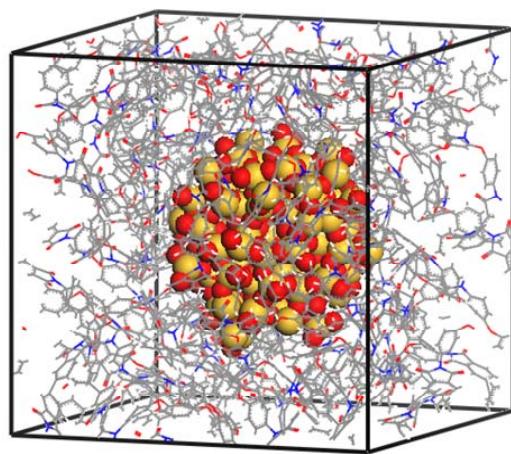
圖 2-2 利用 MS 軟體所建立的聚亞醯胺分子結構式



(a)



(b)



(c)

圖 2-3 分子結構模型 (a) 二氧化矽奈米粉體 (b) 聚亞醯胺單位原子結構模型 (c)  
PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材結構模型

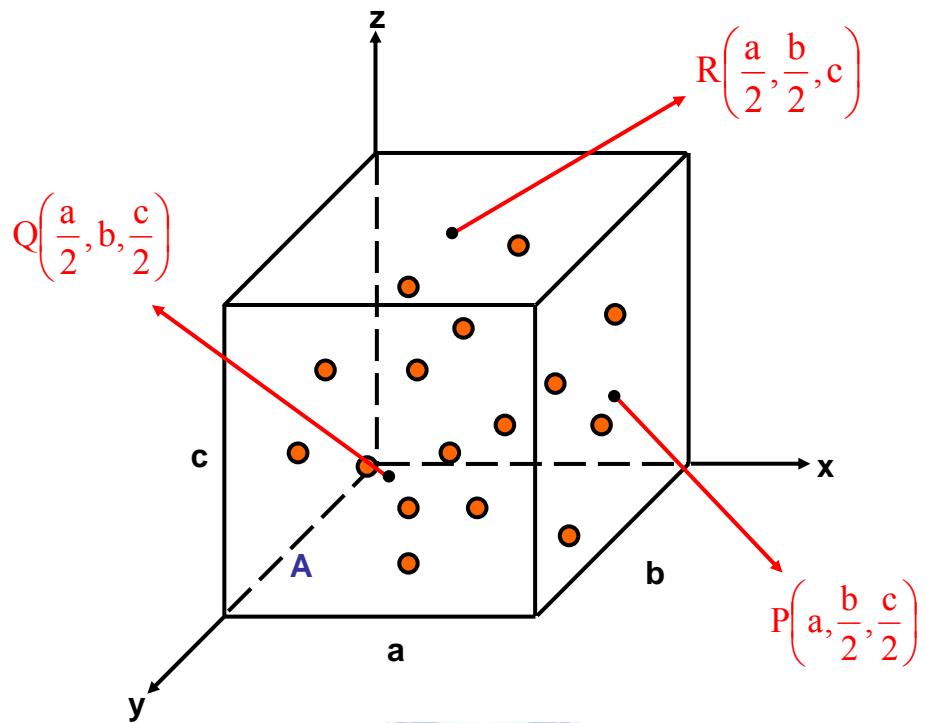


圖 2-4 聚亞醯胺單位原子結構示意圖

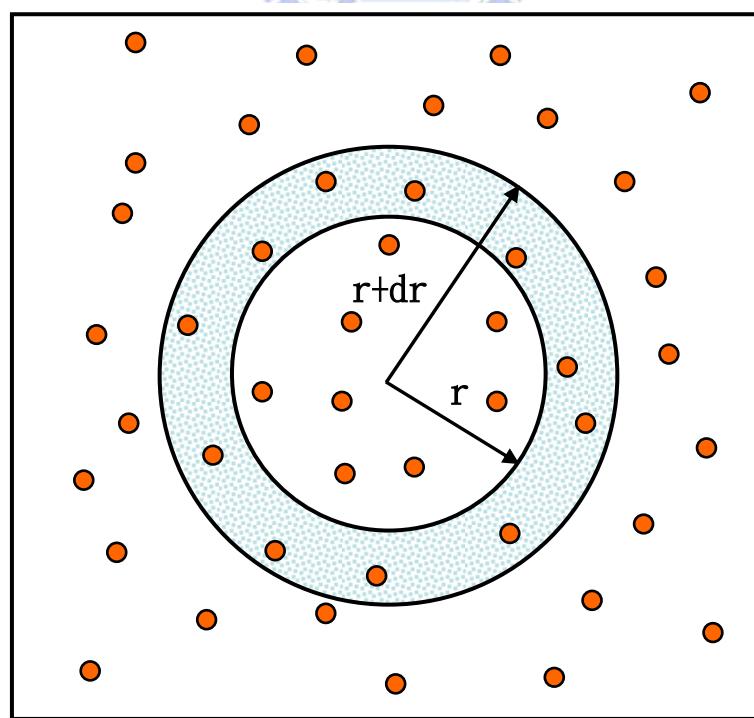


圖 2-5 計算密度分佈示意圖

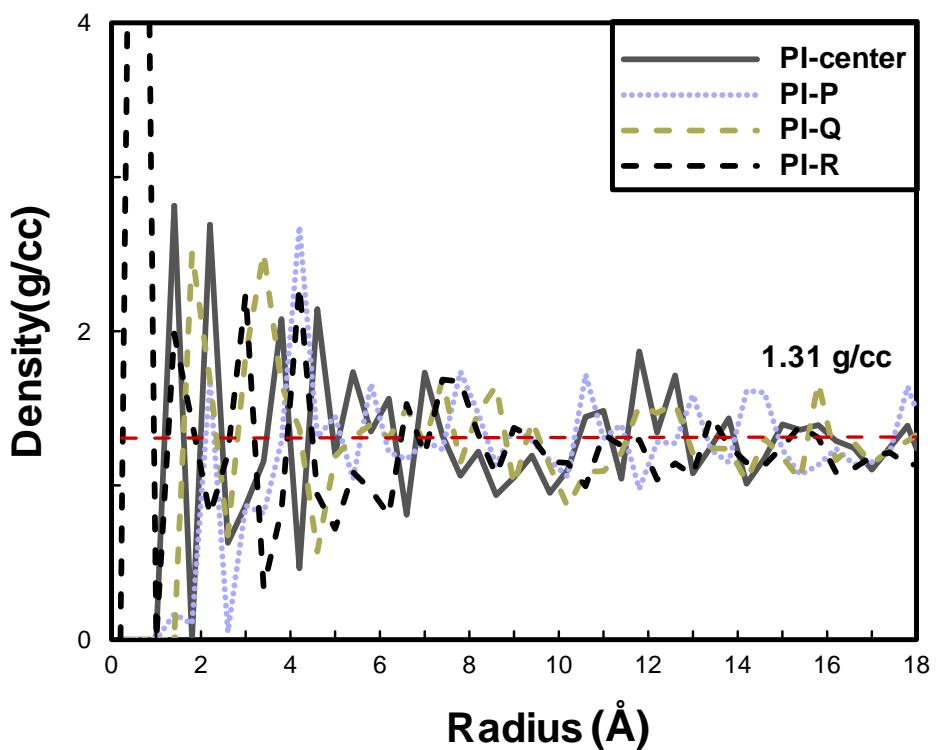


圖 2-6 聚亞醯胺單位原子結構模型之密度分佈

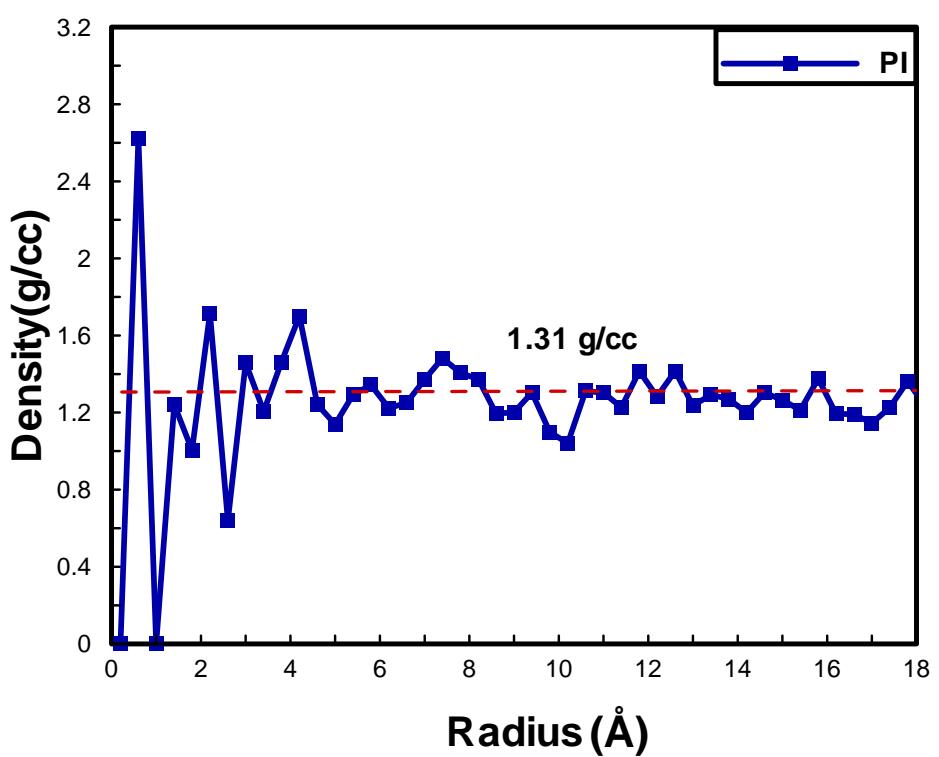


圖 2-7 聚亞醯胺單位原子結構模型之平均密度分佈

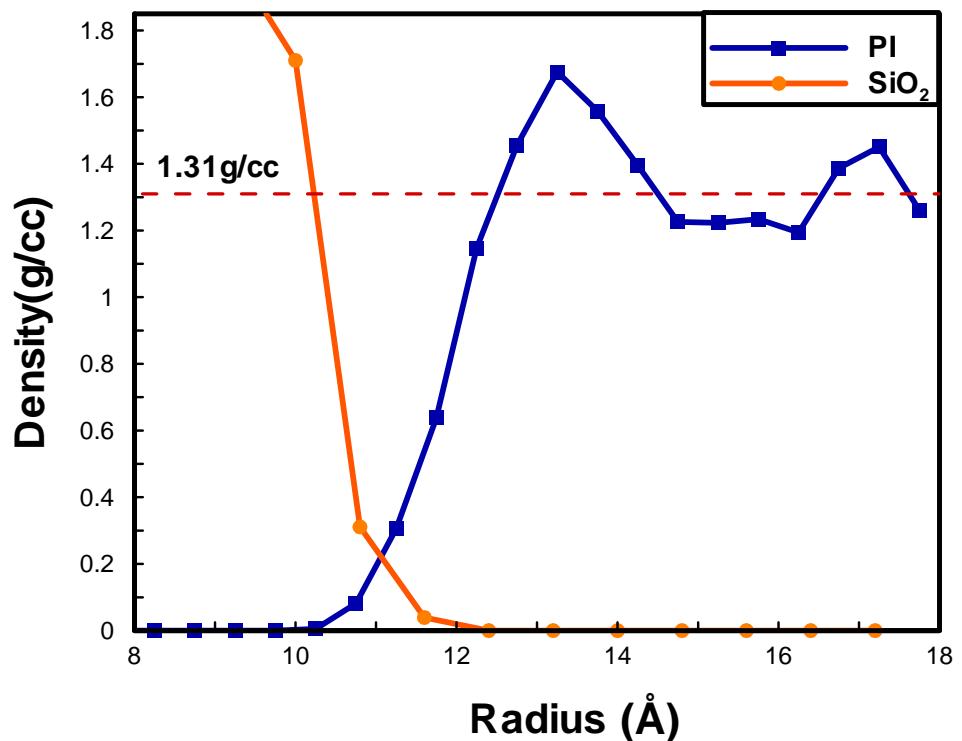


圖 2-8 PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材結構模型密度分佈示意圖

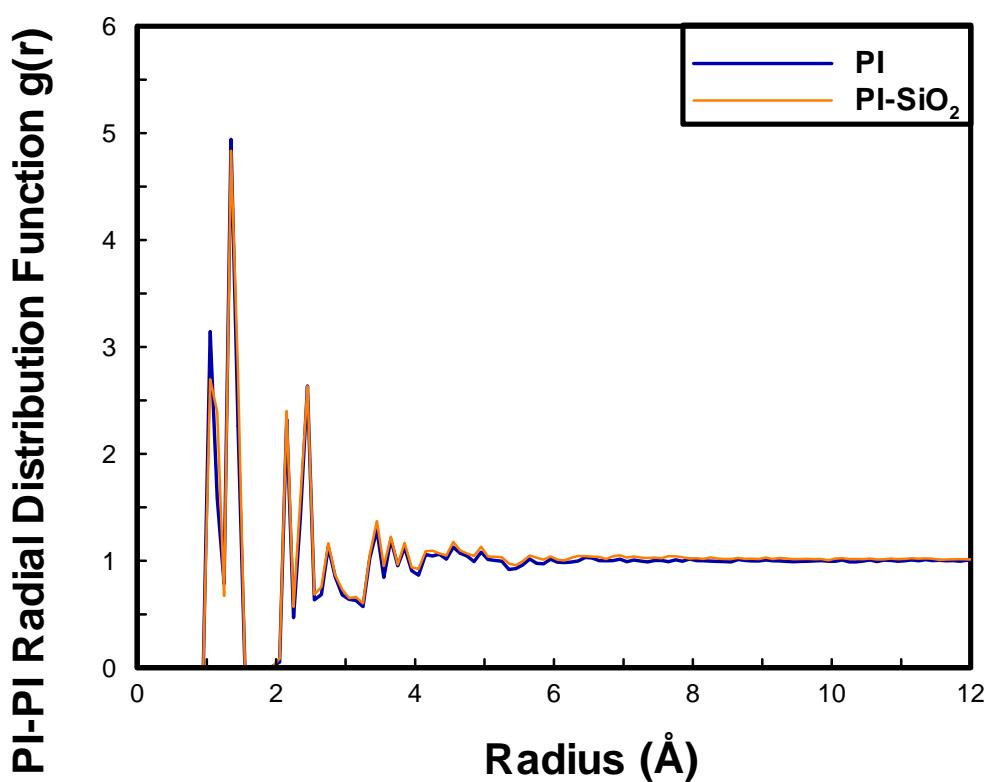


圖 2-9 經向分佈函數

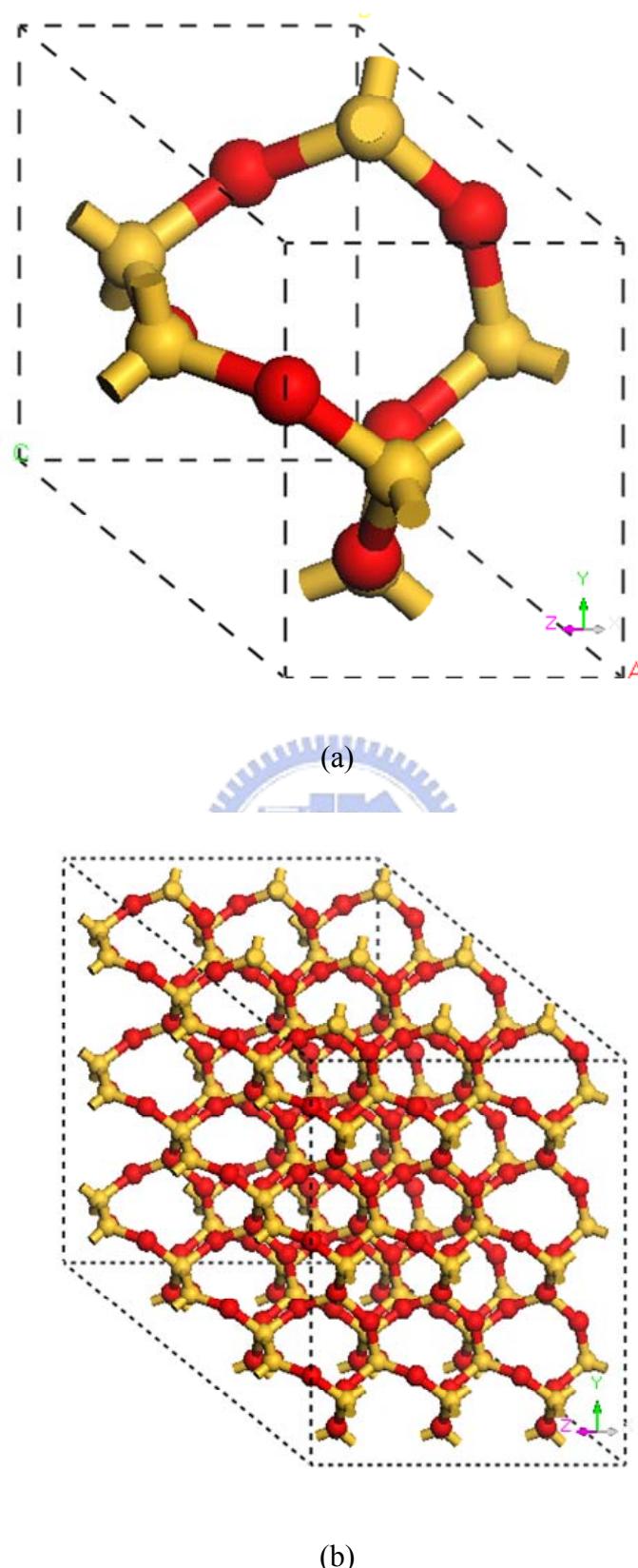
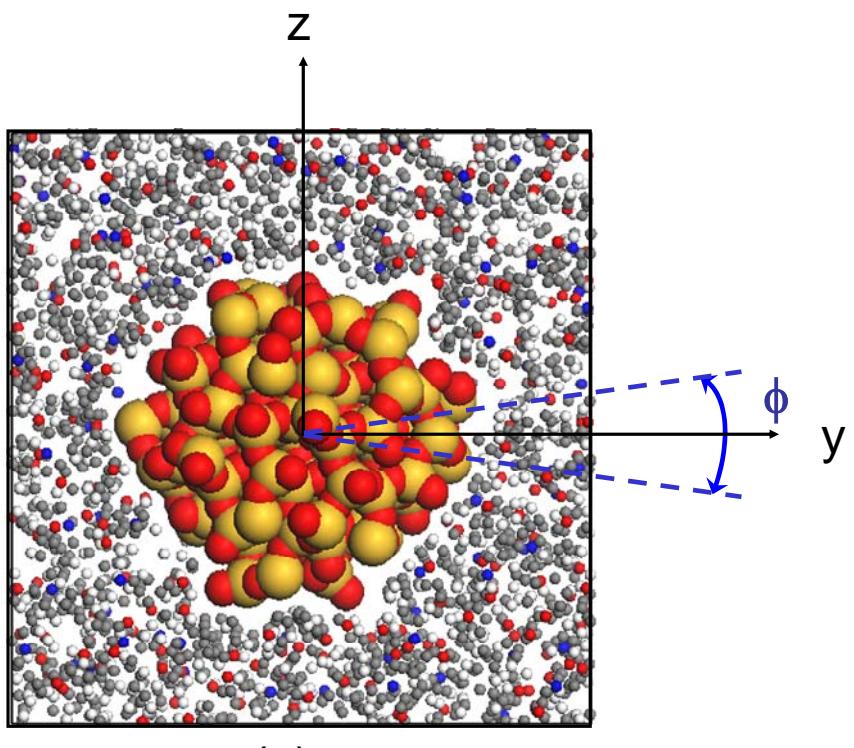
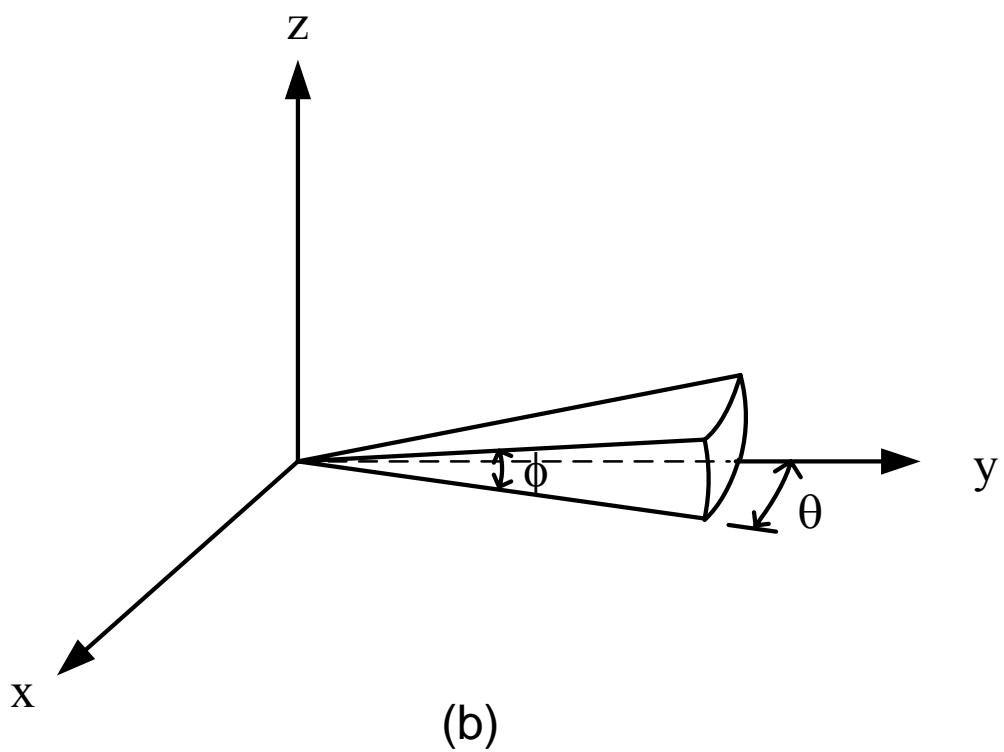


圖 2-10 二氧化矽晶格模型 (a)單位晶格 (b)分析的晶格模型



(a)



(b)

圖 2-11 非鍵結間距示意圖 (a) 平面圖 (b) 計算間距示意圖

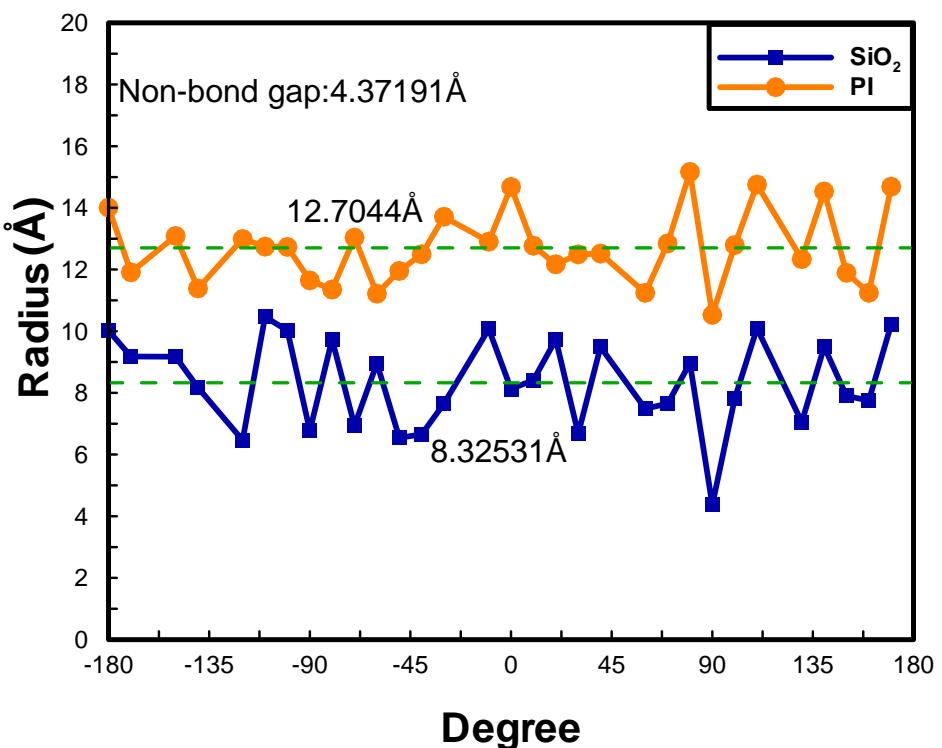


圖 2-12 繞 Z 軸旋轉之非鍵結間距

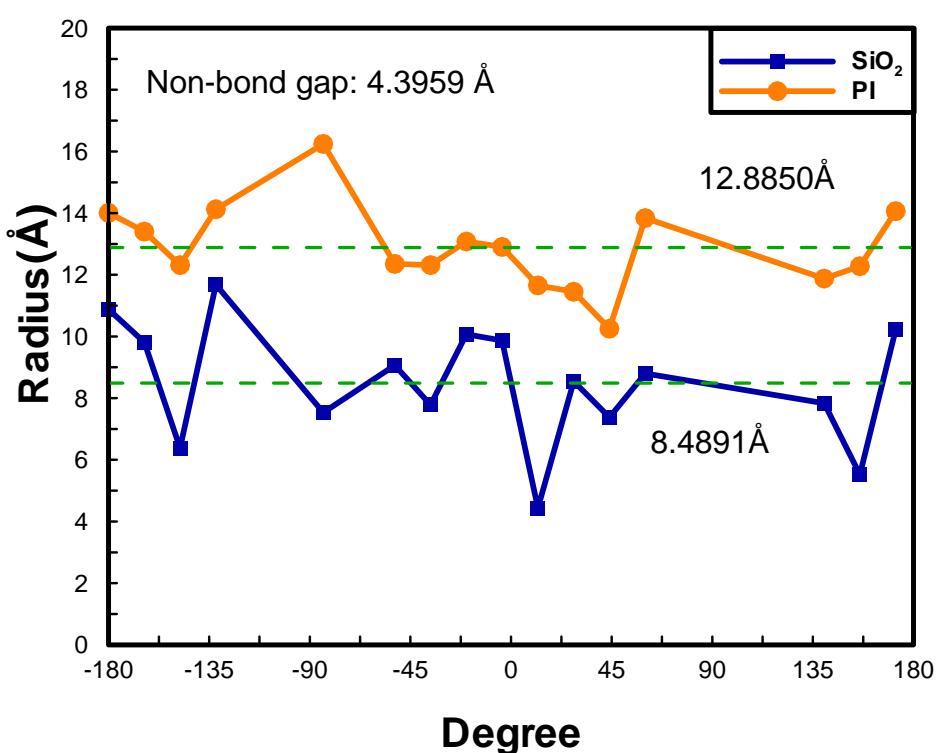


圖 2-13 繞 y 軸旋轉之非鍵結間距

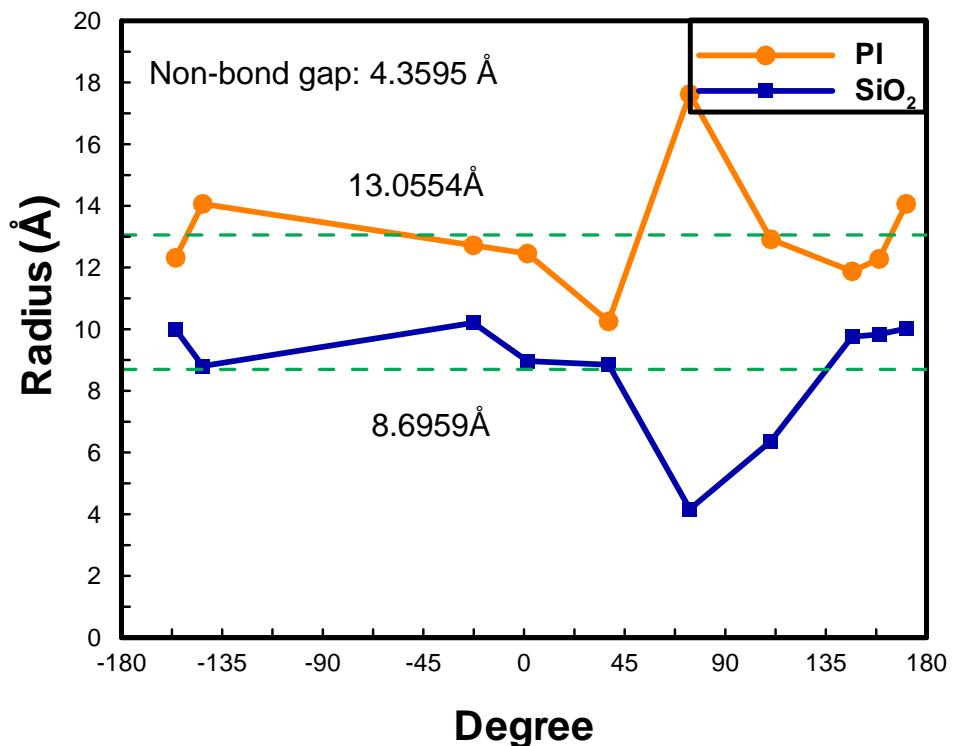


圖 2-14 繞 x 軸旋轉之非鍵結間距

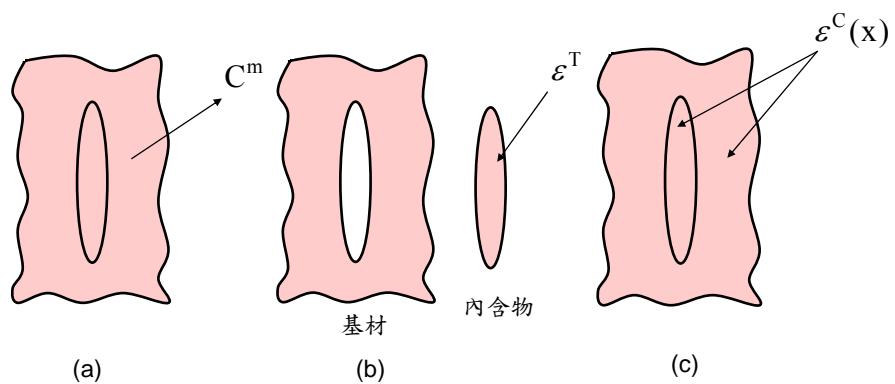


圖 3-1 Eshelby's 內含物問題( Eshelby's inclusion problem) (a).無施加應力的基材

(b)在內含物施加特徵應變 (c) 基材和內含物產生應變場

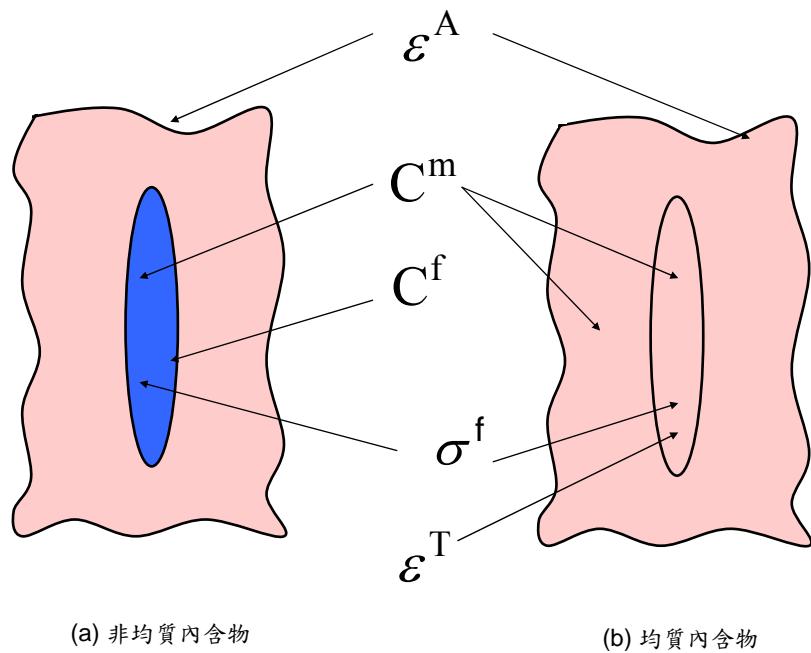


圖 3-2 Eshelby's 等值內含物問題(Eshelby's equivalent inclusion problem)

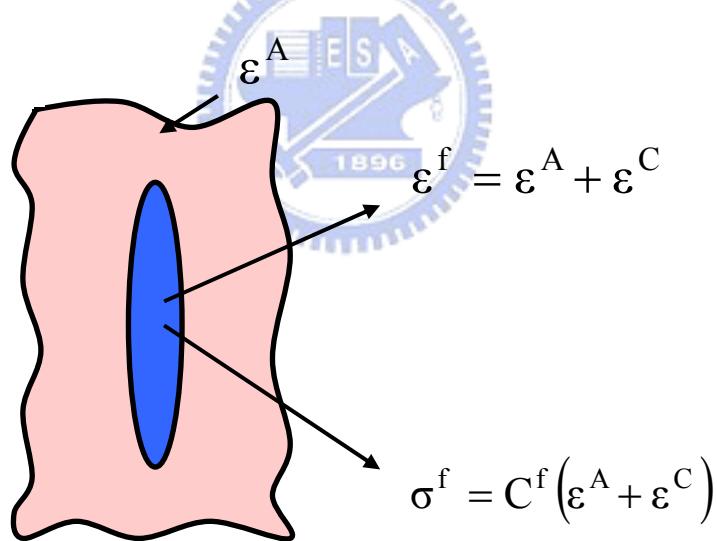


圖 3-3 施加  $\varepsilon^A$  之非均質值內含物的應力及應變關係示意圖

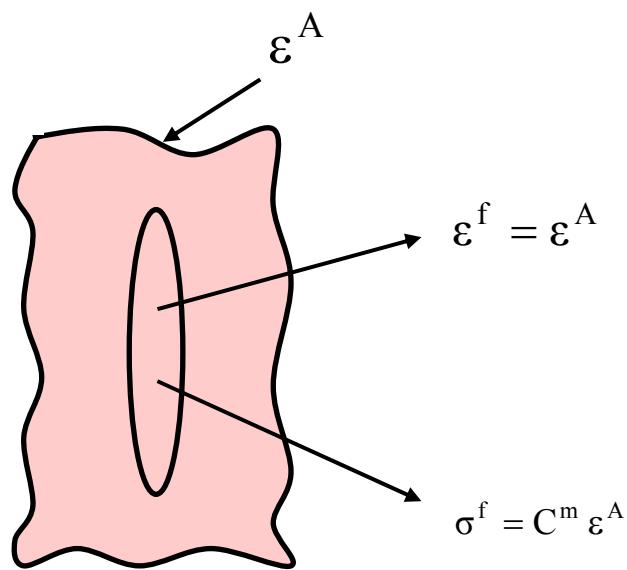


圖 3-4 施加  $\varepsilon^A$  之均質值內含物的應力及應變關係示意圖

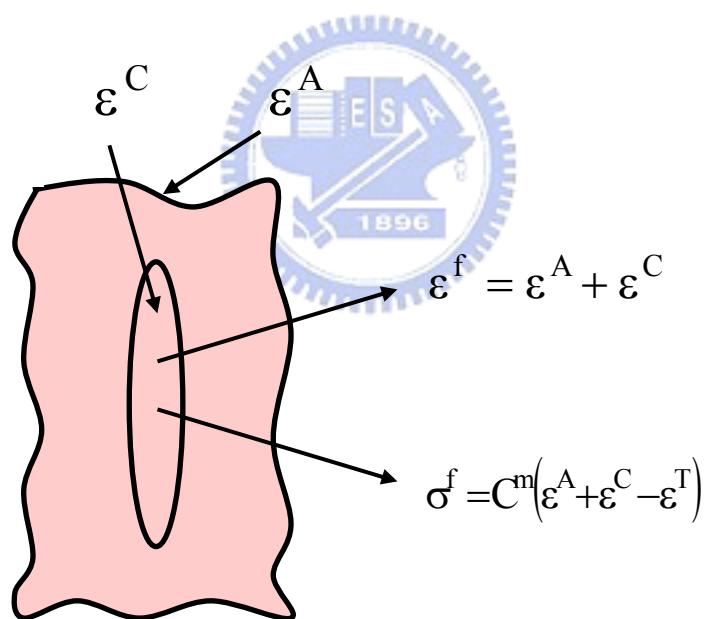


圖 3-5 施加  $\varepsilon^A$  以及  $\varepsilon^C$  之均質值內含物的應力及應變關係示意圖

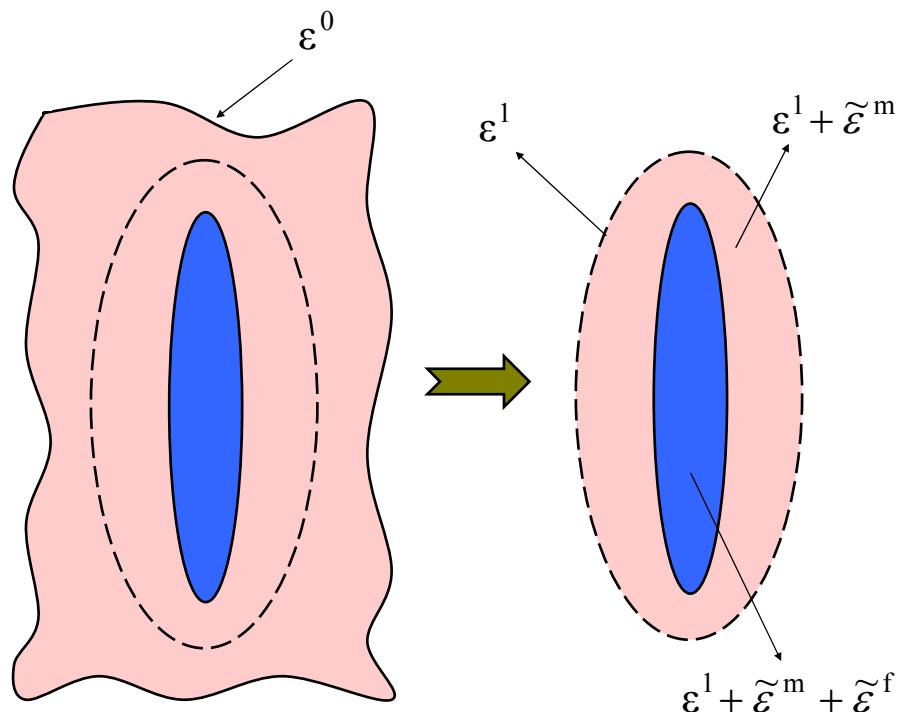


圖 3-6 有限長的基材添加內含物的問題

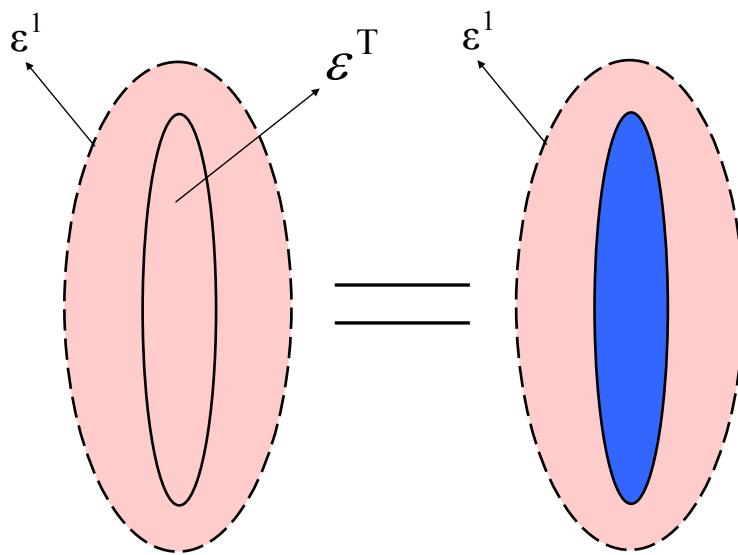
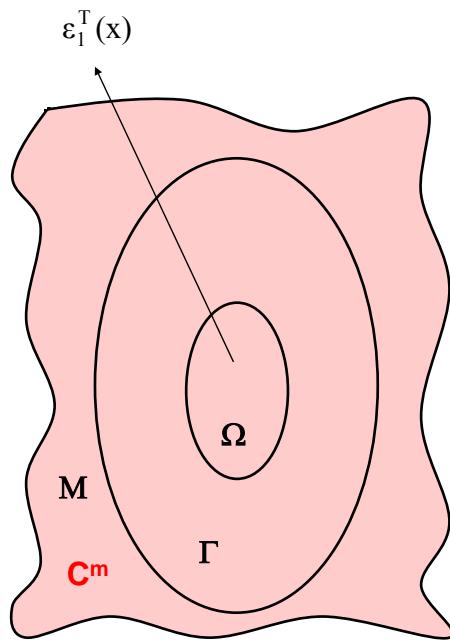


圖 3-7 在有限長的複合材料的等值內含物問題



$$V = \Omega + \Gamma$$

圖 3-8 等值雙層內含物(equivalent double inclusion)

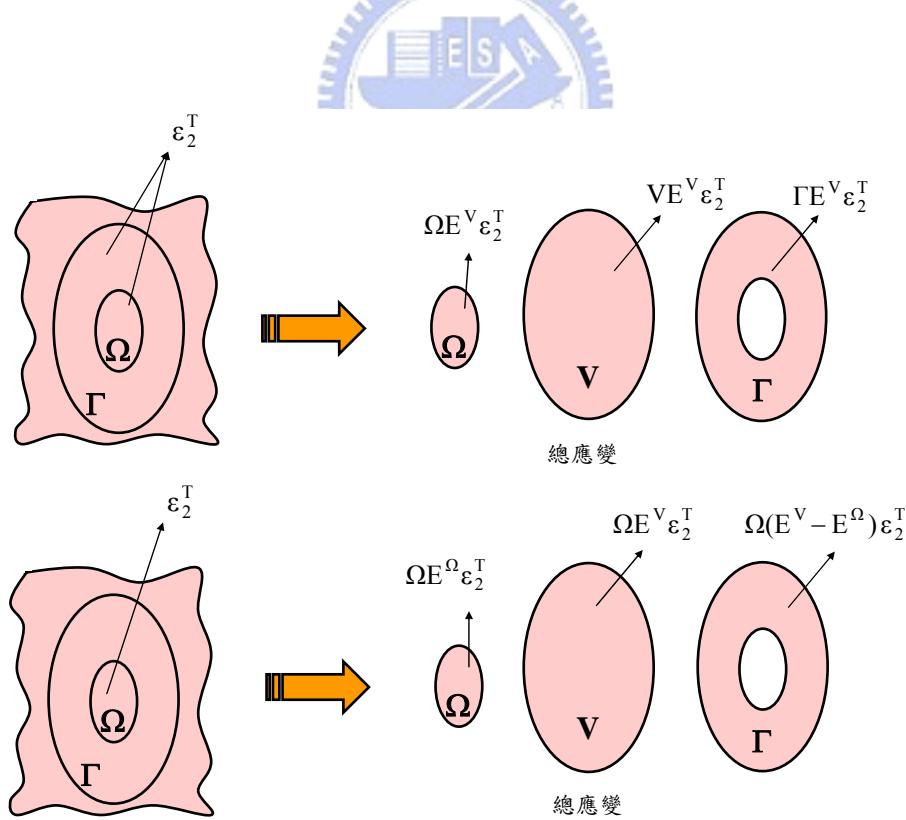


圖 3-9 施加特徵應變及相對應位置的總應變示意圖 (a) 施加特徵應變於  $\Omega$  及  $\Gamma$  處所造成的總應變 (b) 施加特徵應變於  $\Omega$  及處所造成的總應變

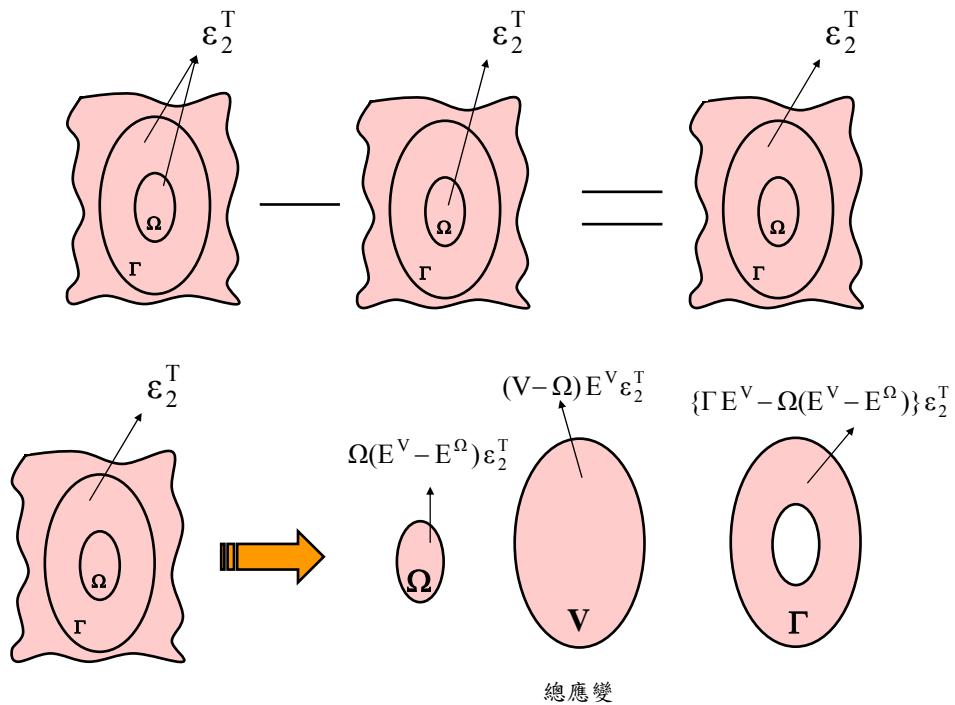


圖 3-10 在  $\Gamma$  處施加特徵應變所造成的總應變示意圖 (a) 疊加原理示意圖 (b)

施加特徵應變於  $\Gamma$  處所造成的總應變

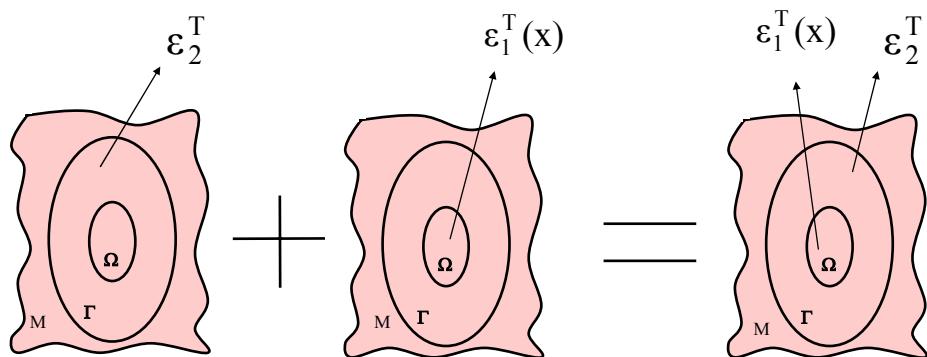


圖 3-11 疊加原理示意圖

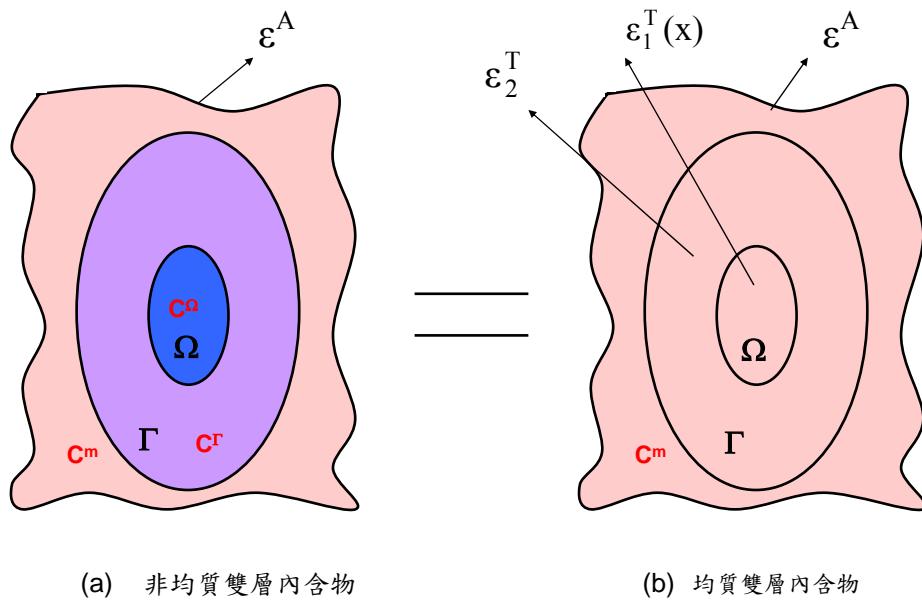


圖 3-12 等值雙層內含物問題(equivalent double inclusion problem) (a) 非均質之  
雙層內含物 (b) 均質之雙層內含物

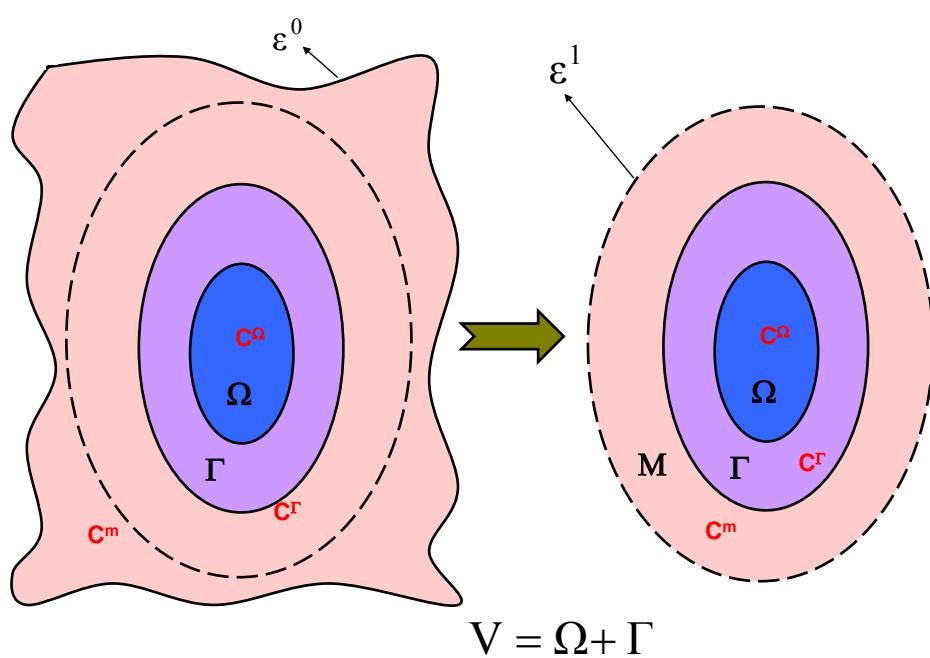


圖 3-13 有限長的基材添加雙層內含物的問題

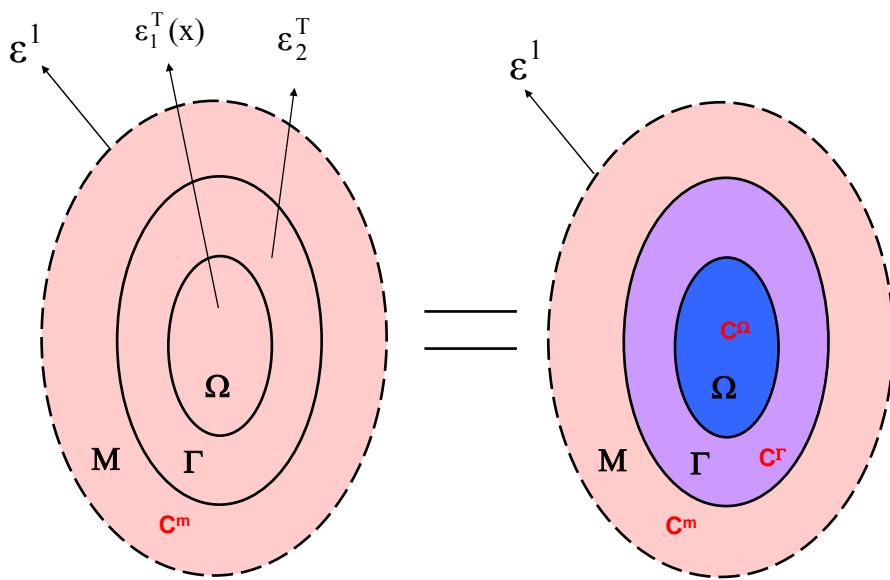


圖 3-14 在有限長的複合材料的等值雙層內含物問題

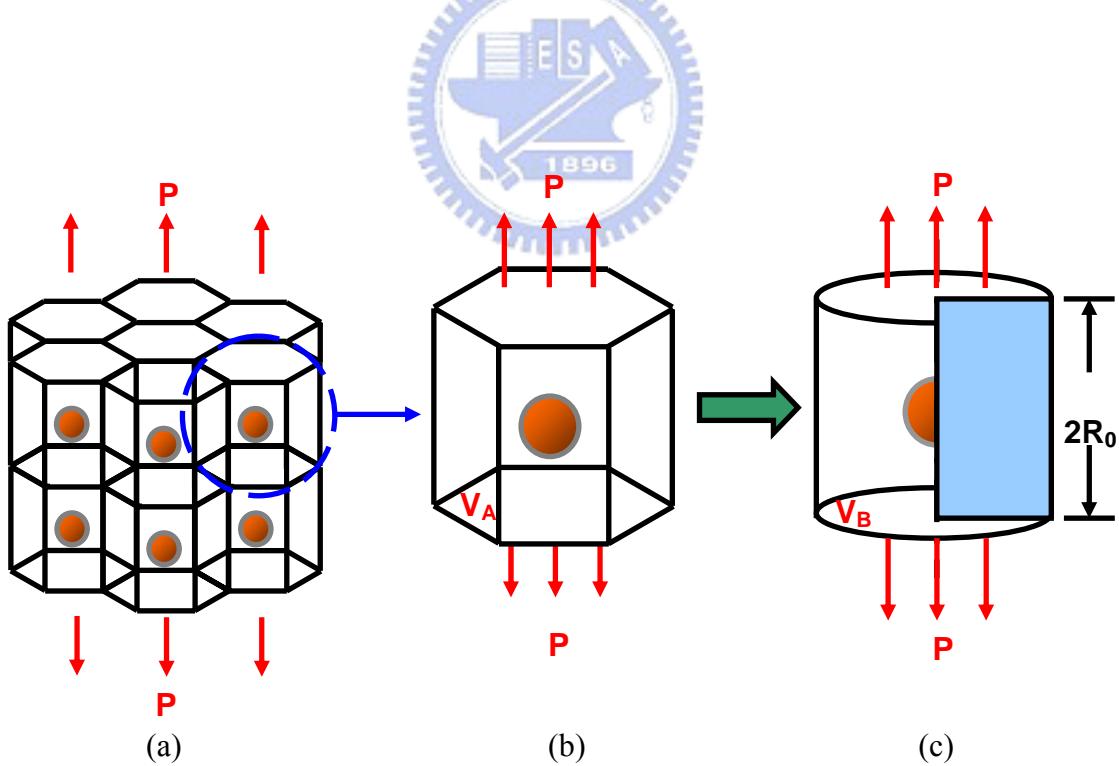


圖 3-15 軸對稱 RVE 模型模擬奈米複材示意圖 (a) 六角形奈米複材模型 (b)考慮 RVE 之六角形奈米複材模型 (c)軸對稱 RVE 模型

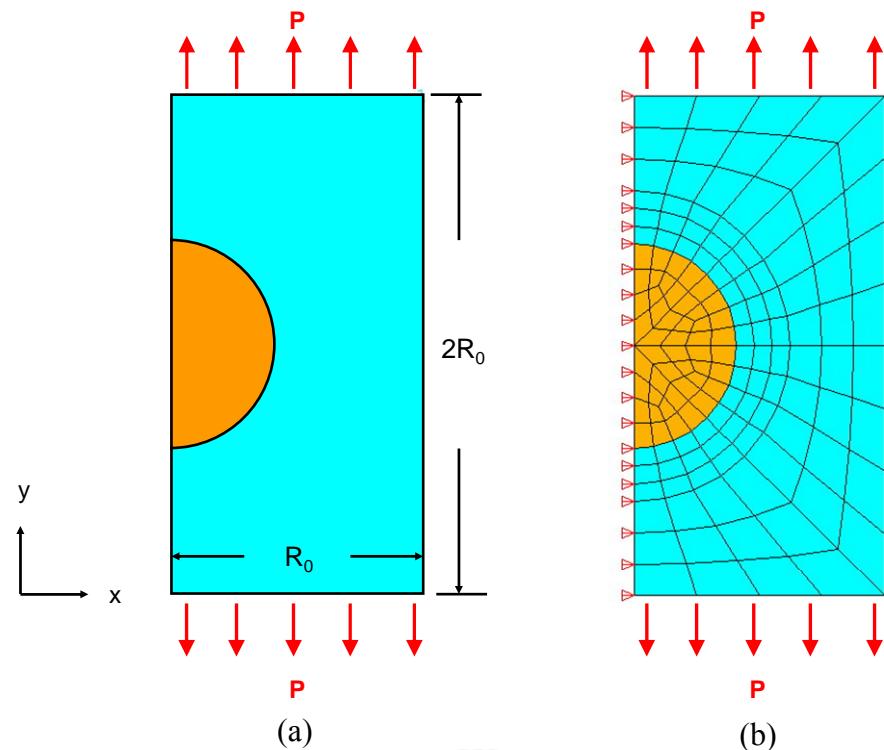


圖 3-16 不考慮介面層之軸對稱 RVE 模型 (a) 軸對稱 RVE 模型 (b) 有限單元法

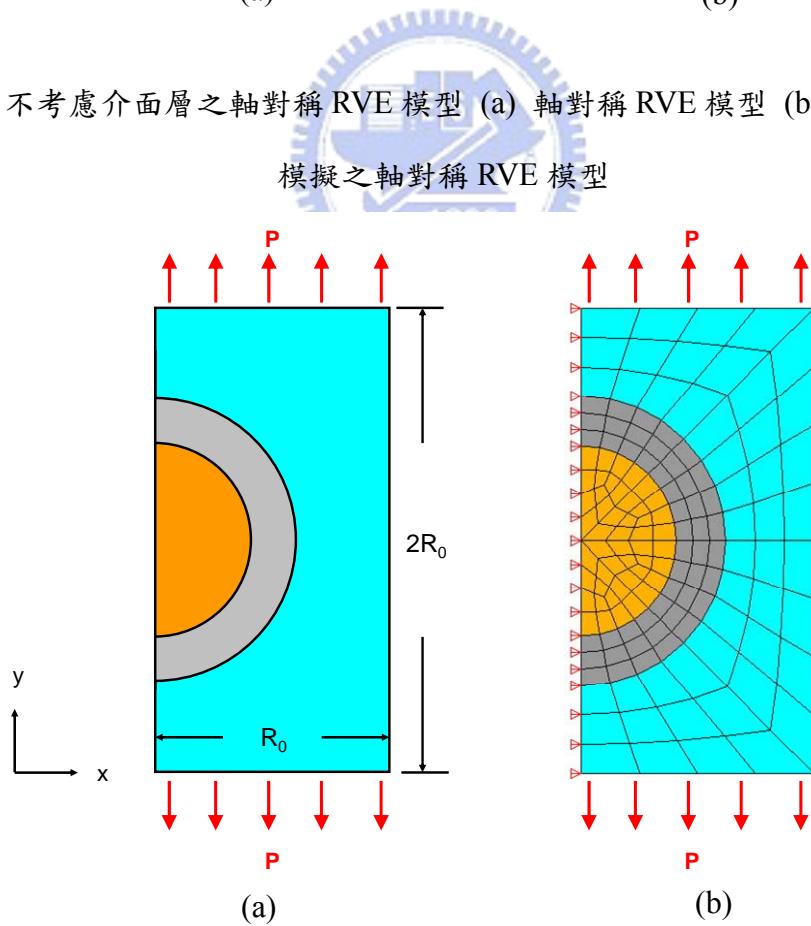


圖 3-17 考慮介面層之軸對稱 RVE 模型 (a) 軸對稱 RVE 模型 (b) 有限單元法

模擬之軸對稱 RVE 模型

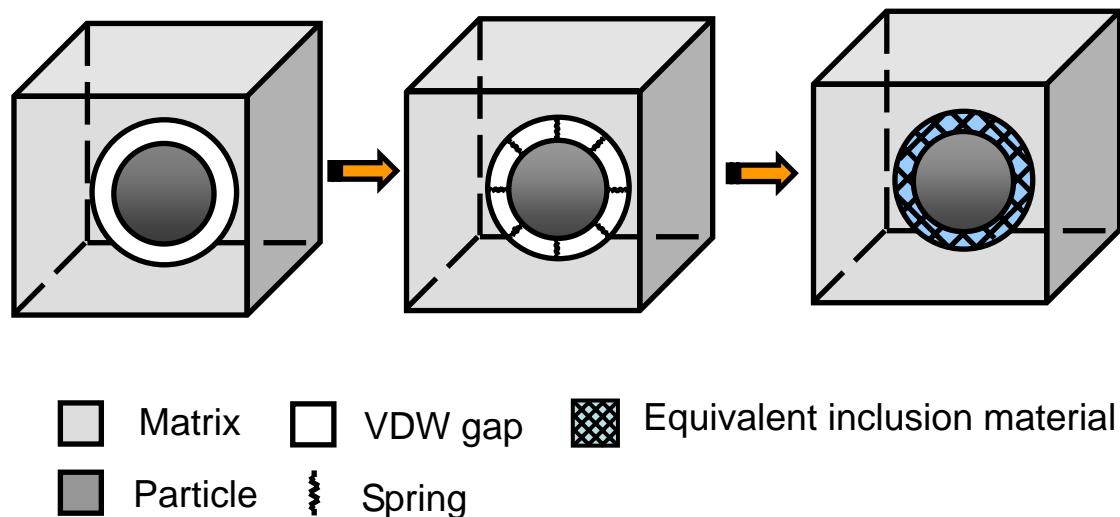


圖 4.1 模擬介面層示意圖

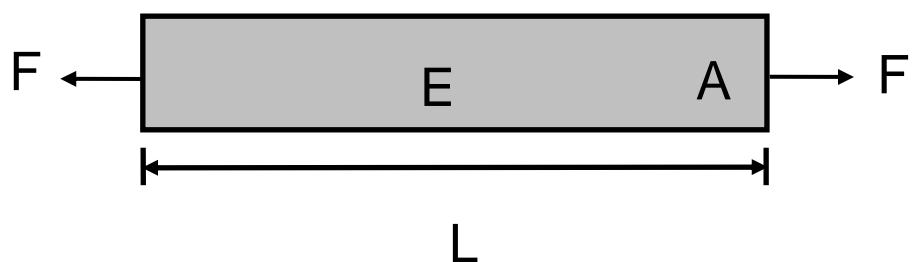


圖 4.2 單軸受力之構件

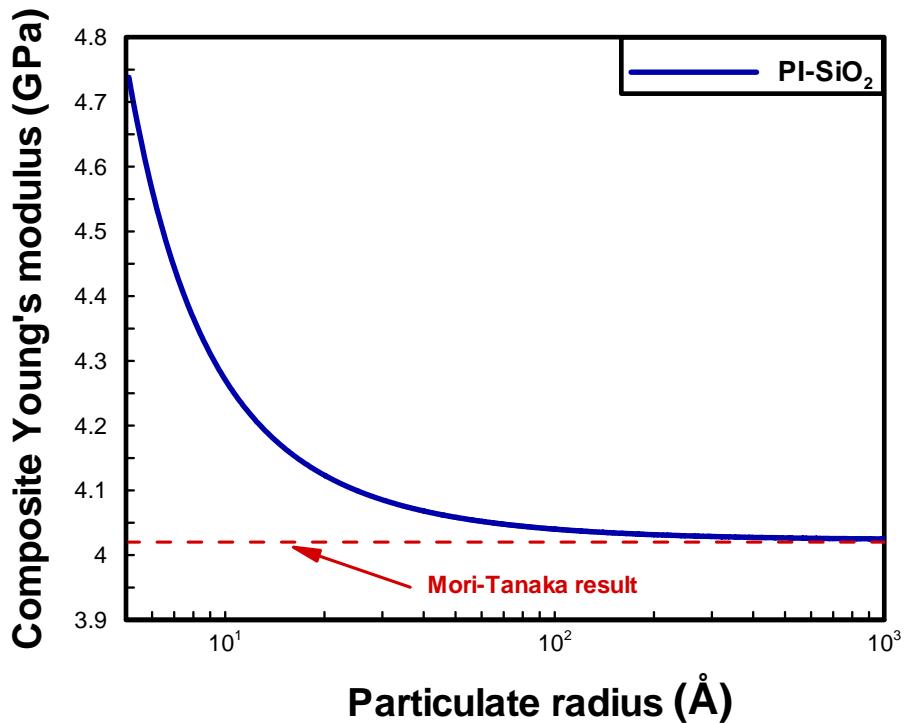


圖 4-3 不同二氧化矽奈米粉體半徑對於PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材結構模型的楊氏模數之預測

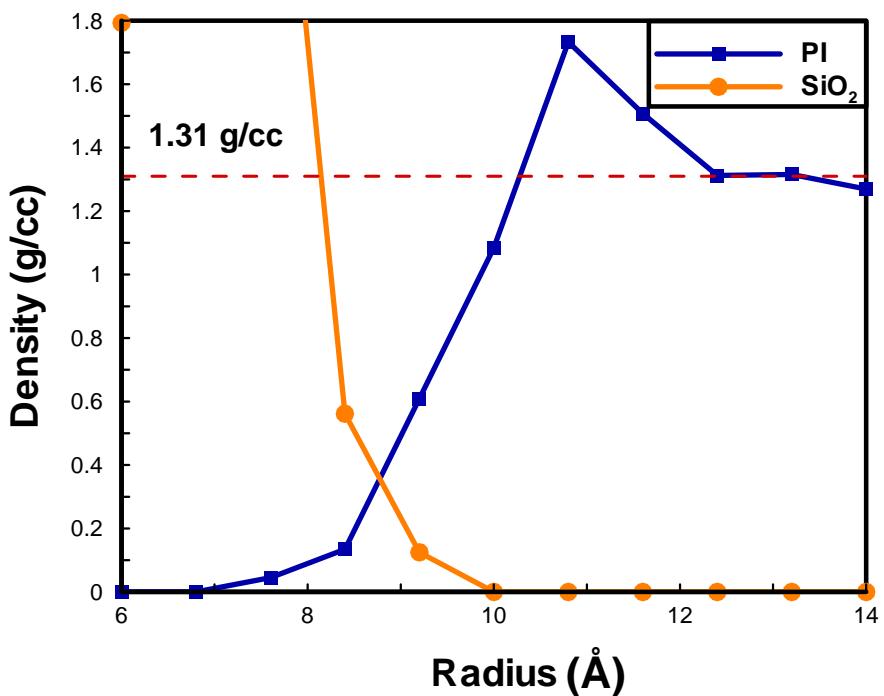


圖 4-4 PI-SiO<sub>2</sub>奈米複材結構模型密度分佈示意圖

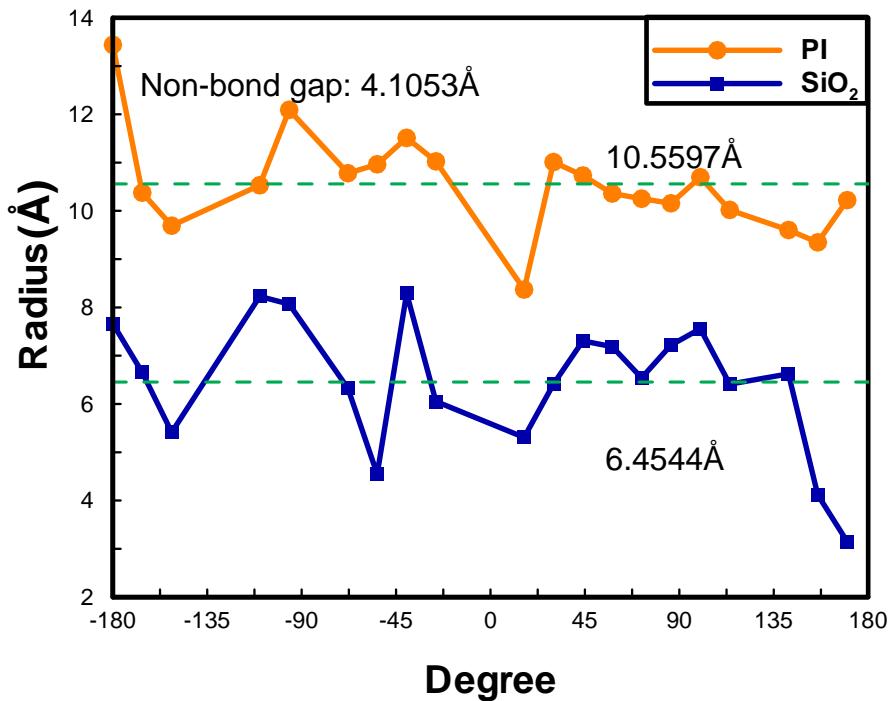


圖 4-5 繞 z 軸旋轉之非鍵結間距

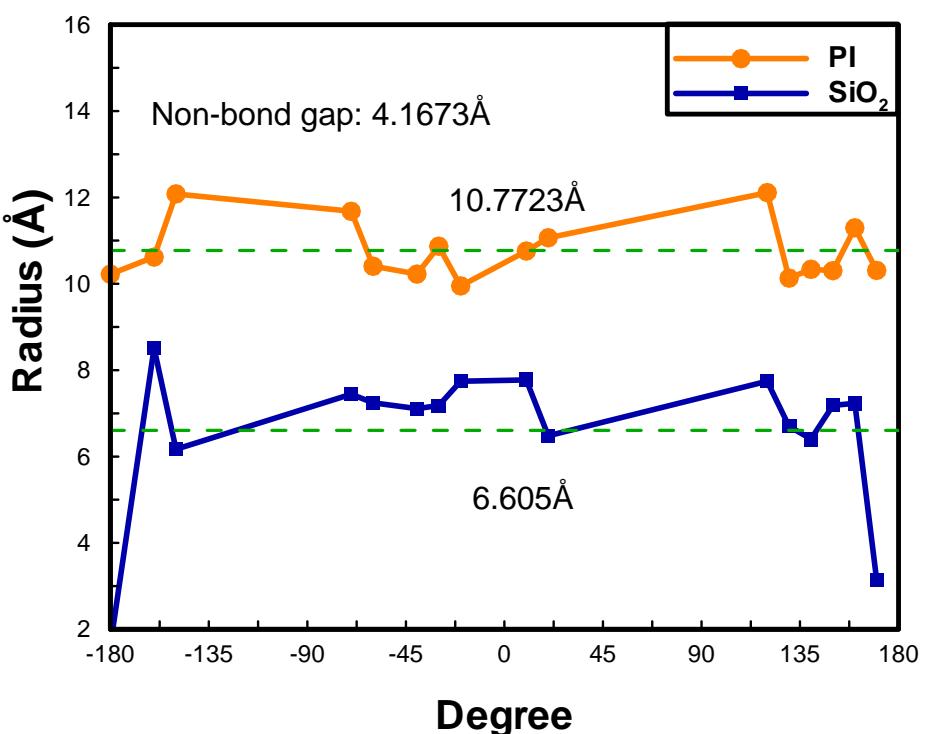


圖 4-6 繞 y 軸旋轉之非鍵結間距

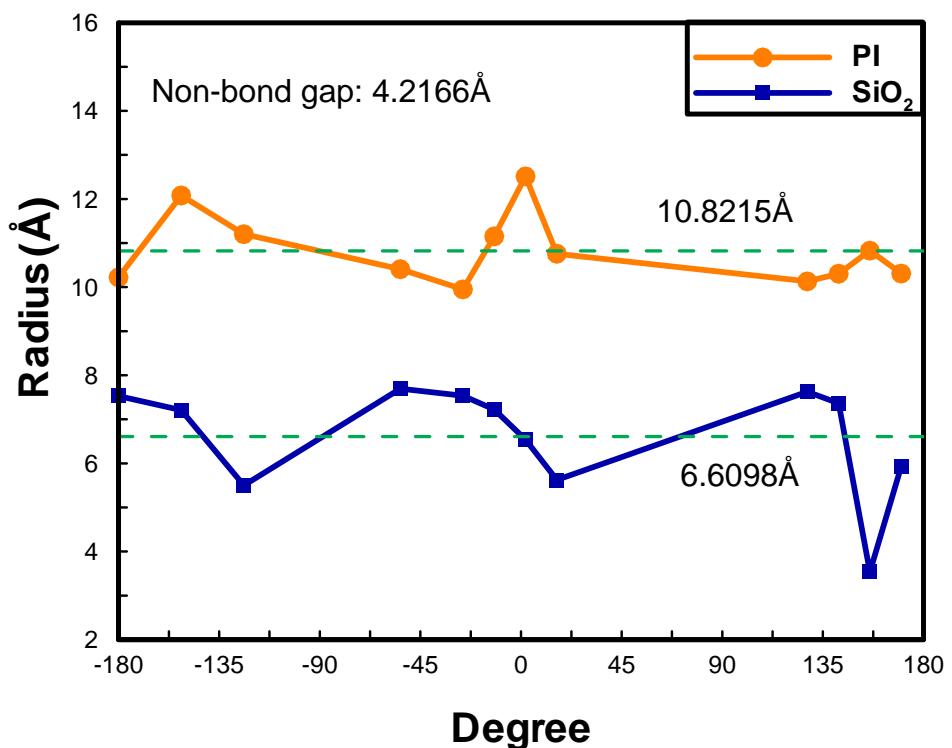


圖 4-7 繞 x 軸旋轉之非鍵結間距

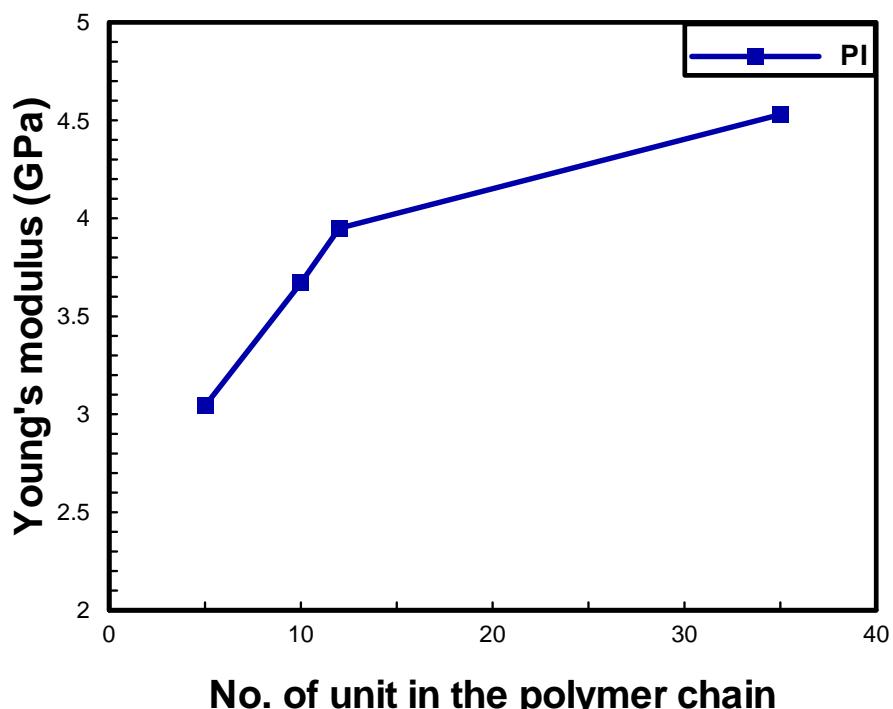


圖 4-8 聚亞醯胺單位原子結構模型之楊氏模數