

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.05.001

硅烷偶联剂改性纳米 MgO/PP 热力学性能 分子动力学模拟

李亚莎¹, 王福达¹, 王佳敏², 王桂斌¹, 周朝威¹, 吴雕¹

(1. 三峡大学电气与新能源学院, 湖北宜昌 443002; 2. 国家电网有限公司技术学院分公司, 济南 250002)

摘要: 聚丙烯(PP)因具有高击穿强度、低损耗及高耐压等优异性能,被广泛用于金属化薄膜电容器的介电材料。然而在运行过程中,PP薄膜长期承受着高温和机械应力,加剧了薄膜绝缘劣化。因此,为提高PP热力学性能,基于分子动力学模拟方法,构建了纯PP、半径0.4 nm与0.6 nm球形纳米MgO/PP复合模型,以及经三种硅烷偶联剂(KH550, KH560, KH570)修饰的MgO/PP的复合模型。通过计算玻璃化转变温度、热导率、内聚能密度、相互作用能、自由体积分数、均方位移、拉伸弹性模量和体积模量,从原子尺度探讨纳米MgO颗粒及其表面功能化修饰对PP基体热力学性能的调控机制。结果表明,纳米MgO可以改善PP的耐热性能和力学性能,半径0.6 nm的MgO的PP复合体系玻璃化转变温度提升54 K,热导率提高8.96%,拉伸弹性模量和体积模量也有小幅增高。纳米MgO以及KH550, KH560, KH570三种硅烷偶联剂修饰的纳米MgO与PP均有良好的相容性,且KH570修饰的纳米MgO相容性最好。热力学方面,MgO-KH570/PP复合材料具有更优异的热力学性能,其玻璃化转变温度相较于纯PP提升73 K,热导率提高了31.84%,同时自由体积分数减小16.1%,分子链的运动得到抑制,拉伸弹性模量和体积模量也有更明显的提升。该工作对改性纳米MgO在金属化薄膜中的应用及提高PP热力学性能提供了参考。

关键词: 聚丙烯; 纳米MgO; 硅烷偶联剂; 分子动力学; 热力学性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)05-0001-10

Molecular dynamics simulation of thermodynamic properties of nano-MgO/PP modified by silane coupling agent

LI Yasha¹, WANG Fuda¹, WANG Jiamin², WANG Guibin¹, ZHOU Chaowei¹, WU Diao¹

(1. School of Electrical and New Energy, China Three Gorges University, Yichang 443002, China;

2. State Grid of China Technology College, Jinan 250002, China)

Abstract : Polypropylene (PP) is widely used as a dielectric material for metallized film capacitors because of its high break-down strength, low loss and high withstand voltage. However, in the process of operation, PP film has been subjected to high temperature and mechanical stress for a long time, which aggravates the deterioration of film insulation. In order to improve the thermodynamic properties of PP, the composite models of pure PP, spherical nano-MgO/PP with radius of 0.4 nm and 0.6 nm, and MgO/PP modified by three silane coupling agents (KH550, KH560, KH570) were constructed based on molecular dynamics simulation. By calculating the glass transition temperature, thermal conductivity, cohesive energy density, interaction energy, free volume fraction, mean square displacement, tensile elastic modulus and bulk modulus, the regulation mechanism of nano-MgO particles and their surface functionalization modification on the thermodynamic properties of PP matrix were discussed from the atomic scale. The results show that nano-MgO can improve the thermal stability and mechanical properties of PP. the glass transition temperature of the composite system with radius of 0.6 nm MgO increase by 54 K, the thermal conductivity increased by 8.96%, and the elastic modulus and bulk modulus also increase slightly. Nano-MgO and nano-MgO modified by KH550, KH560 and KH570 silane

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51577105)

通信作者: 李亚莎, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为电力系统绝缘老化与电磁场数值仿真计算

收稿日期: 2025-03-02

引用格式: 李亚莎, 王福达, 王佳敏, 等. 硅烷偶联剂改性纳米 MgO/PP 热力学性能分子动力学模拟[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(5): 1-10.

LI Yasha, WANG Fuda, WANG Jiamin, et al. Molecular dynamics simulation of thermodynamic properties of nano-MgO/PP modified by silane coupling agent[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(5): 1-10.

coupling agents have good compatibility with PP, and the compatibility of nano-MgO modified by KH570 is the best. In terms of thermodynamics, MgO-KH570/PP composite has better thermodynamic properties. Compared with pure PP, the glass transition temperature of MgO-KH570/PP composite is increased by 73 K, the thermal conductivity is increased by 31.84%, and the free volume fraction is reduced by 16.1%. The movement of molecular chain is inhibited, and tensile elastic modulus and bulk modulus of PP system are also significantly improved. This work provides a reference for the application of modified nano-MgO in metalized films and improving the thermodynamic properties of PP.

Keywords : polypropylene ; nano-MgO ; silane coupling agent ; molecular dynamics ; thermodynamic property

聚丙烯(PP)作为占据电力电容器市场约70%份额的电介质材料,具有低介电损耗、高体积电阻率及易于加工等优良特征,满足电容器多样化的设计需求,属于新型绿色的环保材料^[1-3]。但是PP薄膜电容器在充放电过程中承受着高脉冲电场作用,加上高温、机械应力等物理场共同作用,使得材料内部容易劣化,甚至击穿,寿命周期大幅衰减^[4]。因此,提高PP在高温、机械应力下的稳定性,对保障电容器安全运行具有重要意义。

为实现PP热、力学性能的提升,科研人员常采用纳米填料进行功能改性^[5]。纳米填料在改善PP的热力学性能方面取得了显著成效^[6]。通过纳米复合技术将PP与其他高性能材料有机结合,充分发挥各自的优势,从而全面提升复合材料的各方面性能。相关研究中,Ismacilimoghdam等^[7]将纳米SiO₂掺杂到PP中,发现低量的纳米SiO₂可以提高PP的力学性能,然而过量的SiO₂会降低复合材料的力学性能,增加吸水率。Hajibeygi等^[8]开展了MgO与纳米羟基磷灰石(HA)颗粒同步增强PP的实验研究,结果表明,MgO颗粒与HA颗粒对PP的阻燃性和热性能具有良好的协同作用;此外,当MgO和HA的质量分数分别为20%和5%时,复合材料的拉伸强度提升至54.1 MPa。操卫康等^[9]研究了纳米MgO/PP空间电荷特性,发现添加MgO后整体的电荷密度下降,击穿场强明显提高,然而随着掺杂的半径不断增大,MgO粒子出现了团聚现象,进而削弱了MgO的改性效果。

因此为抑制团聚,增强纳米颗粒与聚合物基体的结合强度,通常使用硅烷偶联剂表面改性的方式来提高纳米颗粒分散性^[10]。孟星光^[11]制备了硅烷偶联剂KH550改性MgO、BN以及KH560改性GF填充尼龙6的复合材料,发现改性后的MgO与基体之间紧密连接,构建了高效的热导网络,在提升复合材料导热系数的同时,也保持着优异的弯曲性能。周垚等^[12]将KH570接枝到纳米MgO颗粒表面,发现

改性纳米MgO在低浓度填充条件下能够良好分散于PP中,当填充量为3%时击穿强度提升29.3%。

可以看出,许多文献通过实验验证了纳米颗粒对PP性能的影响,但由于尺寸有限,难以从分子角度剖析改性的微观机制。近年来,分子动力学(MD)模拟在分子复合材料中取得较大的进展^[13],能够从原子尺度推断材料在宏观上性能的演变机制,同时弥补了传统实验方法在时间和成本上的局限性。Wang等^[14]通过MD模拟构建了三种硅烷偶联剂(KH550, KH560, KH570)接枝的纳米SiO₂/纤维素复合模型。发现硅烷偶联剂的引入形成更多的氢键,增强了SiO₂与纤维素之间的相互作用能,进而提高复合体系的热稳定性。李亚莎等^[15]采用MD的方法探讨了潮湿环境下不同粒径的MgO团簇对聚乙烯(PE)性能的影响,发现纳米MgO的掺杂提高了体系的玻璃化转变温度,且粒径越大,复合体系热稳定性越高。同时纳米MgO还降低了体系中水分子的扩散系数和溶解度参数,抑制了水分子对PE的渗透能力。

鉴于MD模拟在研究材料微观层面的优势,笔者采用分子动力学模拟方法,构建了系列模型体系:1)纯PP基准模型;2)不同半径(0.4, 0.6 nm)MgO/PP复合模型;3)MgO经硅烷偶联剂(KH550, KH560, KH570)修饰的复合模型。通过计算模型的玻璃化转变温度、热导率、相容性及力学性能等关键参数,来分析纳米MgO及改性纳米MgO对PP热力学性能的影响。研究结果从原子尺度揭示了PP热老化过程中微观结构的演化规律,为开发高热力学稳定性、长使用寿命的新型PP薄膜提供了参考。

1 模型构建及MD模拟

PP是一种典型的半结晶聚合物,其微观层面由结晶区与非晶区两相构成。其中非晶区呈无序状态,自由体积较多,热稳定性相对较差^[16]。且易受到氧、水分和紫外线的渗透引发链断裂(如 β -断裂)或氧化降解,是PP薄膜劣化的主要区域。因此笔者将

纳米MgO团簇嵌入到PP的无定形区域进行MD计算。

1.1 模型构建

使用Materials Studio (MS)软件构建六种模型:纯PP晶胞、不同半径球形纳米MgO/PP复合晶胞(0.4 nm-MgO/PP, 0.6 nm-MgO/PP)以及3种改性MgO/PP复合晶胞(KH550-g-0.6 nm-MgO/PP, KH560-g-0.6 nm-MgO/PP, KH570-g-0.6 nm-MgO/PP)。

MgO晶体结构取自MS的内置库,具有立方晶系的岩盐结构(空间群Fm-3m,晶格参数: $a=b=c=4.211\ 2\ \text{\AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$),常温下密度为 $3.58\ \text{g/cm}^3$ 。由于纳米MgO团簇的表面具有高反应性,为模拟实际中的稳定状态,按照文献[17]的处理方法对表面断键的Mg原子接入—OH、断键的O原子接入H原子,形成如图1c所示表面羟基化的MgO团簇结构。此外,考虑到纳米MgO对PP性能的影响可能具有偶然性,因而在PP中设置了两个不同半径(0.4, 0.6 nm)的纳米MgO进行对比分析,各体系模型如图1h~图1i所示。

目前KH550, KH560和KH570等硅烷偶联剂对MgO功能化修饰的应用较多^[18-20]。因此为增强纳米MgO与PP基体之间的表面结合能力,本研究以0.6 nm的MgO为基础,采用三种硅烷偶联剂(氨基型KH550、环氧基型KH560、甲基丙烯酰氧基型

KH570)对其表面接枝处理,接枝率约为8.33%(基于表面羟基密度计算),各分子模型与体系结构如图1d~图1f、图1j~图1l所示。硅烷偶联剂通过水解生成硅醇(Si—OH),与MgO表面的羟基(Mg—OH)发生缩合反应,形成Si—O—Mg共价键,其修饰过程如图2所示。

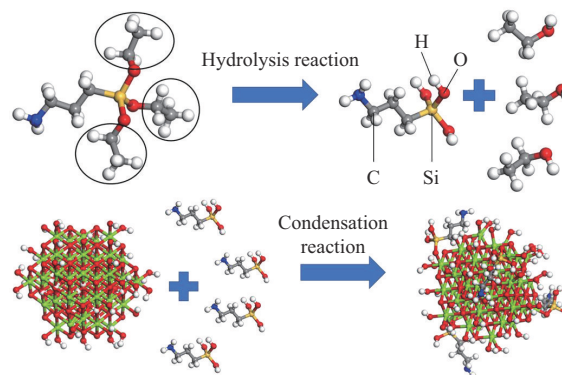


图2 硅烷偶联剂KH550水解及与纳米MgO缩合

Fig. 2 Hydrolysis of silane coupling agent KH550 and its condensation with nano-MgO

以PP为例,首先构建了PP单分子模型。为了平衡计算效率与多链段聚合物的拖尾效应,基于低链数与高聚合度的原则,在Homopolymer模块中建立了聚合度为70的等规聚丙烯(iPP)模型。在Amorphous Cell模块中将5条iPP分子链嵌入到尺寸为 $3.44\ \text{nm} \times 3.44\ \text{nm} \times 3.44\ \text{nm}$ 的无定形结构中。优化后PP体系的密度为 $0.84\ \text{g/cm}^3$,与实验值 $0.89\sim 0.91\ \text{g/cm}^3$ 相比误差较小。其他体系的构建方法均遵循上述流程。

1.2 分子动力学模拟

首先,对构建的模型进行几何优化和分子动力学优化。在Forcite模块中采用COMPASSII力场进行能量最小化处理,设置最大迭代次数为50 000次,步长为1 fs。为了让初始构型得到进一步优化,避免直接施加压力导致的原子速度失控,先在正则系综(NVT)下进行300 ps的预平衡,待到温度与能量初步稳定后,再使用等温等压系综(NPT)进行500 ps的弛豫平衡。其中NVT系综采用Andersen控温方法,温度300 K;NPT系综采用Berendsen控压方法,压强0.1 MPa。

为获得更接近实际的模型,对弛豫后的体系进行了5次100~600 K的循环退火处理,这里的高温处理有助于避免模型结构陷入局部能量最小构象。提取能量最低的构象,在600 K下分别利用NVT系综和NPT系综进行200 ps的分子动力学模拟,并

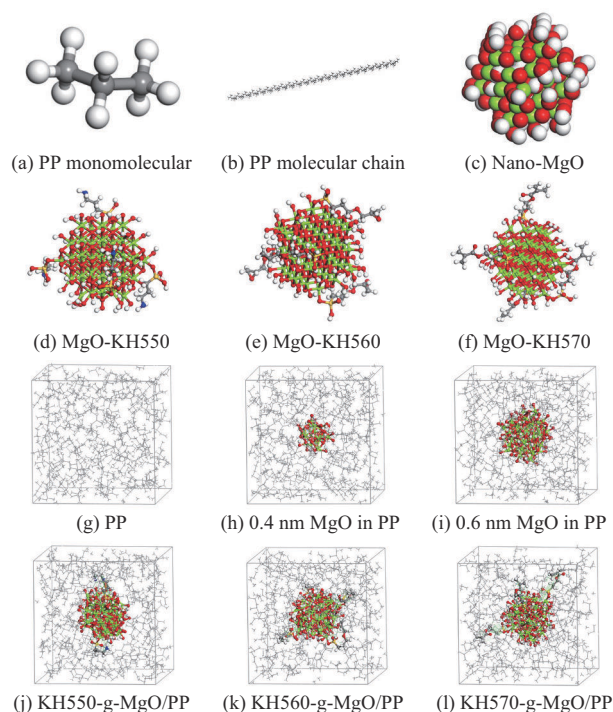


图1 各模型分子结构

Fig. 1 Molecular structure of each model

以 50 K 为温度梯度重复上述过程,直到温度降至 100 K,从而获取不同温度下的弛豫数据用于后续分析。

1.3 体系平衡与结构判定

在 MD 模拟过程中,当温度与能量的波动范围维持在 5% 至 10% 以内,表明体系已达到平衡状态^[21]。图 3 为能量与温度波动曲线。如图 3 所示,纯 PP 体系在 300 K 温度下,能量与温度的波动幅度较小且波动范围较窄,表明该体系在此温度下已处于稳定状态。

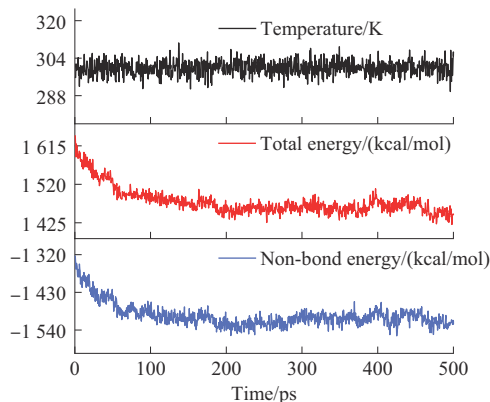


图3 能量与温度波动曲线

Fig. 3 Energy and temperature fluctuation curve

径向分布函数(RDF)定义了距离中心粒子 r 处存在其他粒子的空间分布概率 $g(r)$,其中 r 为径向距离坐标。RDF 能够从微观层面分析材料的结构特征,用来观察材料的有序性,验证无定形区域模型,如图 4 所示。不同温度下纯 PP 的 RDF 具有相似的特征曲线,在 0~0.9 Å 范围内,RDF 因原子间范德华体积排斥作用始终为零,随着温度的升高,1.1 Å 处对应的 C—H 键和 1.5 Å 处对应的 C—C 键的键峰右移,峰值减小,表明 PP 链的微观构象会受温度的影响;1.75 Å 处的峰源自甲基或亚甲基上氢原子之间的距离,后续峰均与非直接相连的原子有关。当 r

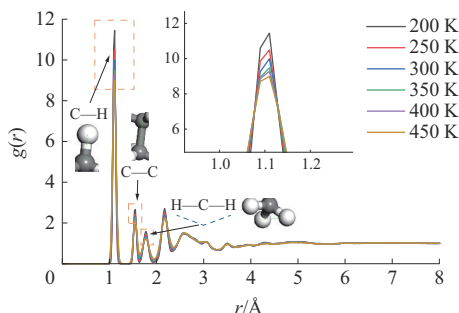


图4 不同温度下径向分布函数

Fig. 4 Radial distribution function at different temperatures

在 4 Å 之后,原子随机性分布,不同温度下 RDF 均不呈现峰值,这一般可认为所建聚合物模型具有无定形结构特征。

2 结果与分析

2.1 玻璃化转变温度

玻璃化转变温度(T_g)是指材料从玻璃态转变为高弹态所对应的特征温度。在 T_g 附近,聚合物分子链的运动能力发生显著变化,热力学性能也会出现明显跃变,是评估聚合物热稳定性的关键参数之一^[22]。在 T_g 附近,模型的比体积会呈现明显的跳变现象,通过对跳变前后的数据进行分段拟合,可以确定两条拟合曲线的交点温度,即为材料的 T_g 值^[23]。各体系的 T_g 计算结果如图 5 和图 6 所示。

由图 5 可知,模拟得到纯 PP 的 T_g 为 284 K,与文献[24]中的仿真结果相差为 3 K,验证了模拟方法的可靠性。引入纳米 MgO 后,复合体系的 T_g 明显提升:0.4 nm-MgO/PP 和 0.6 nm-MgO/PP 体系的 T_g 分别提升至 322 K 和 338 K。 T_g 的提升意味着材料的工作温度点向高温区扩展,因此纳米 MgO 的引入能够改善 PP 的耐热性能。由图 6 可知,不同硅烷偶联剂修饰的纳米 MgO 团簇对复合体系的 T_g 有着进一步的影响,但影响各异。相比之下,KH570 修饰的体系 T_g 最高,为 357 K。这是因为硅烷偶联剂通过有机包覆在 MgO 与 PP 之间构建了界面桥梁,不仅增强了 MgO 与 PP 之间的相互作用能,还通过空间位阻效应抑制了 PP 的链段运动。

自由体积理论是解释 T_g 机制的核心理论之一,对材料的热学和力学性能具有重要影响。该理论将聚合物的总体积分为自由体积(V_{free})和占有体积

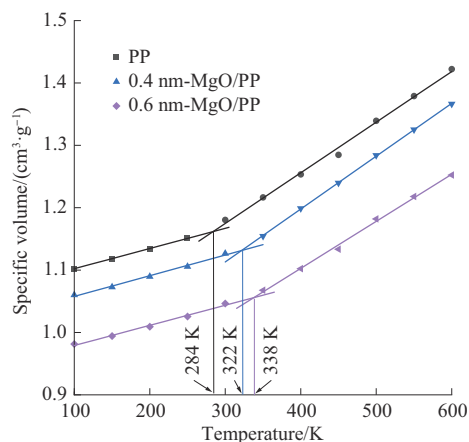
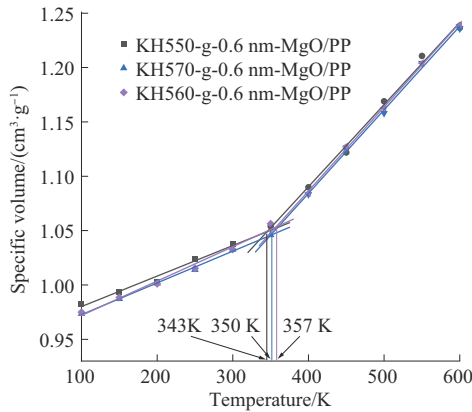


图5 MgO不同半径时PP复合材料的 T_g

Fig. 5 T_g of PP composites with MgO of different particle sizes

图6 不同硅烷偶联剂修饰MgO的PP复合材料的 T_g Fig. 6 T_g of PP composites with MgO modified with different silane coupling agents

(V_{occupied})。其中自由体积为分子链的运动提供了必要空间,并随温度升高而动态变化。在MS软件中,通过 Atom Volumes & Surfaces 功能创建的康诺利(Connolly)表面与原子之间的体积即为材料的自由体积。不同温度下PP与KH570-g-MgO/PP体系的自由体积分布如图7所示,蓝色区域代表自由体积,灰色区域表示占有体积。此外,使用自由体积分数 f 来表示材料内部未占据空间所占的比例,计算式见式(1),计算结果列于表1。

$$f = \frac{V_{\text{free}}}{V_{\text{free}} + V_{\text{occupied}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: V_{free} 为自由体积; V_{occupied} 为占有体积。

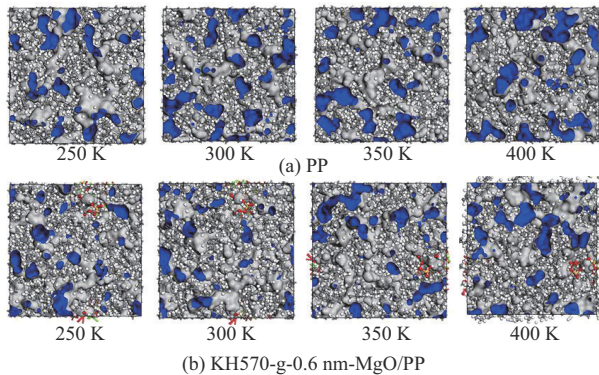


图7 自由体积分布图

Fig. 7 Free volume distribution

表1 300 K下PP及其复合体系的 V_{free} 、 V_{occupied} 和 f 数据Tab. 1 V_{free} , V_{occupied} and f data of PP and its composite system at 300 K

System	$V_{\text{free}}/\text{\AA}^3$	$V_{\text{occupied}}/\text{\AA}^3$	$f/\%$
PP	5 939.22	23 222.73	20.37
0.4 nm-MgO/PP	5 299.61	24 115.86	18.02
0.6 nm-MgO/PP	5 481.57	25 400.30	17.75
KH550-g-0.6 nm-MgO/PP	5 485.91	25 992.31	17.43
KH560-g-0.6 nm-MgO/PP	5 462.12	26 204.85	17.25
KH570-g-0.6 nm-MgO/PP	5 431.63	26 339.54	17.10

纯PP体系的 f 模拟结果与文献[24]数据吻合良好。根据图7和表1分析可得:随着温度升高,PP与各复合体系的自由体积区域逐渐增多;掺杂MgO能够占据部分自由空间,减小各温度下自由区域的体积。300 K温度时纳米MgO颗粒的引入可以使 f 降低,削弱PP的链运动。经硅烷偶联剂改性后 f 降幅进一步增大,其中KH570体系较纯PP降低16.1%,在宏观上可描述为材料抗形变能力更强,因此可认为纳米MgO及改性纳米MgO能够影响到PP的力学强度。

采用截面分析法对PP体系和KH570修饰体系的自由体积分布进行了分析。根据自由体积击穿理论,电介质中的自由电子在自由行程中获得足够的能量克服势垒,从而转化为高能电子。当高能电子密度达到临界阈值时,击穿概率会增加^[25-26]。因此在外电场作用下,孔隙或缺陷区域承受的最大电场强度远低于电介质绝缘材料,局部放电往往优先发生于这些区域。经分析发现,PP基体内部的空穴呈连续分布,容易形成贯穿性放电通道,导致击穿强度降低。引入硅烷偶联剂修饰的纳米MgO粒子后,纳米粒子与PP分子链间的强相互作用诱导PP链在纳米粒子周围聚集,MgO附近的自由体积明显减小,阻断了放电通道的连续性,因此有助于材料绝缘击穿场强的提升,进而延缓PP的老化过程。

均方位移(MSD,简称 M)是表征分子链运动及材料扩散动力学的重要参数, M 可以通过式(2)计算得到。

$$M(\Delta t) = \frac{1}{3N} \sum_{i=0}^{N-1} [R_i(t) - R_i(0)]^2 \quad (2)$$

式中: N 为原子数; $R_i(0)$ 与 $R_i(t)$ 分别为原子 i 在初始时刻及 t 时刻的位移矢量。

图8a和图8b分别为PP及0.6 nm-MgO/PP体系的 M 随温度变化曲线:低温区 M 变化平缓,随着温度的升高,各体系的 M 均逐渐增大,分子链运动变得更加剧烈,从而降低了体系结构的稳定性。在250~300 K和300~350 K区间分别观察到PP和0.6 nm-MgO/PP体系的 M 发生第一次跃变,该区间内,PP无定形部分的链段运动开始明显变化,体系由玻璃态转变为高弹态,自由度增加,分子间相互作用减弱,这与其 T_g 值所在区域吻合。图8c表明,300 K时纯PP的 M 最大,MgO的引入可降低 M ,且经硅烷偶联剂改性后效果更好,不同硅烷偶联剂改性效果由高到低为:KH570>KH560>KH550。 M 与自由体

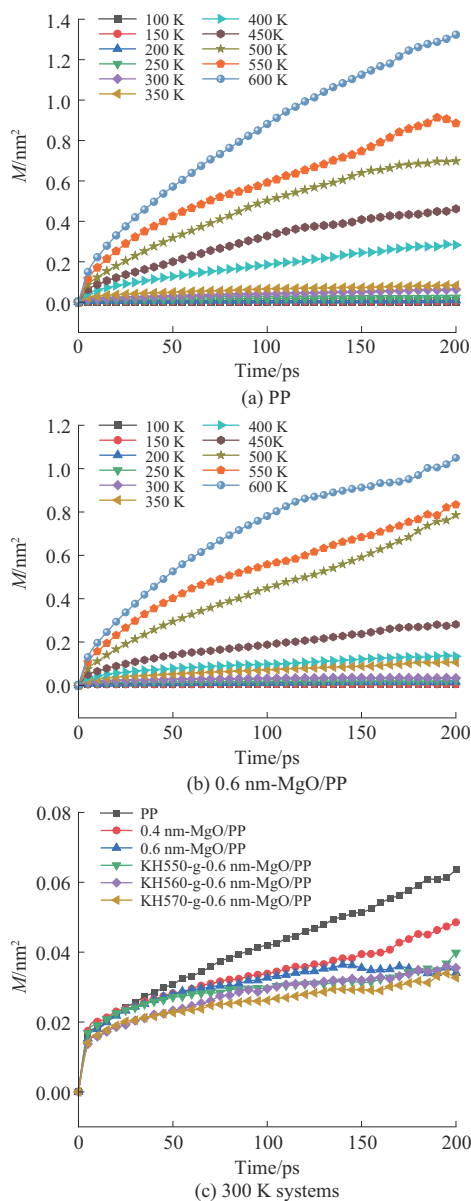


图8 各体系均方位移

Fig. 8 Mean square displacement of each system

积分数的变化趋势一致,表明两者存在相关性,即PP在玻璃态时自由体积较小,分子链运动受限;而高弹态时自由体积增大,分子链运动增强,进而导致 M 升高。

2.2 热导率

热导率(λ)是表征材料热传导性能的关键参数。笔者采用反向非平衡分子动力学(RNEMD)方法计算热导率,该方法收敛速度快,计算精度较高^[27]。计算 λ 的原理如图9所示,将模型沿Z轴划分为40层,两端设置为热层,中间为冷层,通过交换热层最低温粒子与冷层最高温粒子的动能实现能量传递,经多次交换达到热平衡,形成稳态温度梯度和热流^[28]。

其表达式见式(3)。

$$\lambda = -\frac{J}{dT/dZ} \quad (3)$$

式中: J 为Z轴方向的能量通量; dT/dZ 为温度梯度。体系的通量表达式见式(4)。

$$|J| = \frac{1}{2A} \cdot \frac{\Delta E}{\Delta t} \quad (4)$$

式中: A 表示垂直于通量方向的面积; $\Delta E/\Delta t$ 表示能量进出的速率。

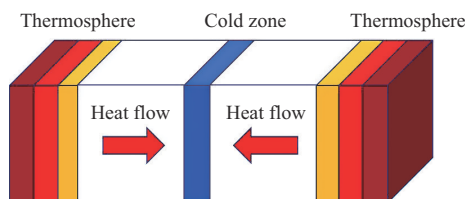


图9 RNEMD原理图

Fig. 9 RNEMD schematic diagram

通过perl脚本计算出各体系300 K温度下的热导率,结果如图10所示。模拟得到纯PP的热导率为0.201 W/(m·K),与文献值[29]的结果相近。在300 K条件下,不同的复合体系较之纯PP体系,热导率均有不同程度的提升。0.4 nm-MgO/PP,0.6 nm-MgO/PP的热导率分别提升了7.96%,8.96%,相比之下0.6 nm的MgO团簇提升效果更好。经过KH550, KH560和KH570接枝后复合体系的热导率增幅更为明显,分别提升了12.94%,17.91%,31.84%。可能的原因是硅烷偶联剂的有机链段与PP基体之间形成了良好的物理缠绕,增强了表面的结合力,降低了界面热阻。同时,硅烷偶联剂改善了MgO团簇在PP中的分散性,使其均匀分布并形成连续的导热路径,进而提高分子链间的热量传递效率。

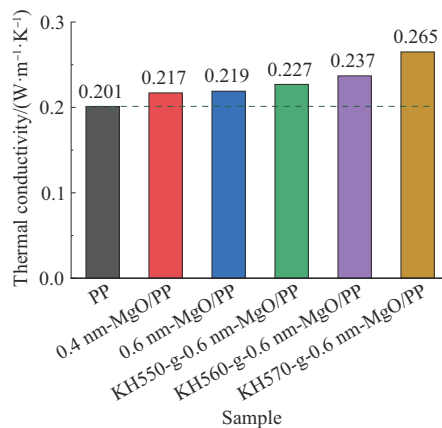


图10 PP及其各体系在300 K下热导率

Fig. 10 Thermal conductivity of PP and each system at 300 K

2.3 相容性分析

在纳米复合材料中,相容性反映纳米改性剂与基体的结合强度,直接影响团簇的分散性以及材料的热力学性能。在MD模拟中采用内聚能密度(CED)、Hildebrand溶解度参数(δ)和相互作用能表征相容性。首先CED反映分子间作用力(包括极性、几何结构和化学键类型等因素)的综合效应,其值越大表明材料结构越稳定,热性能就越优越^[30]。CED由式(5)和式(6)计算得出。

$$U_{\text{coh}} = -\langle U_{\text{inter}} \rangle = \langle U_{\text{total}} \rangle - \langle U_{\text{intra}} \rangle \quad (5)$$

$$\beta_{\text{CED}} = \frac{U_{\text{coh}}}{V} \quad (6)$$

式中: U_{coh} 为模型内聚能; U_{total} 为模型的总能量; U_{inter} 和 U_{intra} 分别表示分子间与分子内的能量; $\langle \dots \rangle$ 表示取平均值; V 为模型的体积; β_{CED} 为内聚能密度。

δ 定义为CED的平方根,是表征分子间相互作用强度的重要参数。该参数最初广泛应用于小分子体系及聚合物体系的相容性预测。近年来,随着纳米材料科学的发展,研究人员逐步将这一理论拓展至含碳材料体系的相容性评估领域,并取得了显著的研究成果^[31-32]。

各体系在300 K温度下的CED与 δ 列于表2。PP的 δ 计算值为 $13.56 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$,低于实验值 $16 \sim 19 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 。这是由于Amorphous Cell所搭建的PP模型为无定形区域,分子间作用力相比于结晶区更弱。对于复合体系,当组分间的差值 $|\Delta\delta| < 1.3 \sim 2.1 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$,可判定其具有良好的相容性^[33]。表2中数据显示,本体系中最大 $|\Delta\delta|$ 差值为 $1 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$,满足上述相容性判定标准。其中KH570-MgO复合体系表现出六个模型中最高的CED,达到 211.94 J/cm^3 ,相较于PP提高了 28.09 J/cm^3 ,表明经KH570表面修饰的MgO与PP基体之间具有最好的相容性。

表2 300 K下PP各体系的CED和 δ
Tab. 2 CED and δ of each system at 300 K

System	CED/(J·cm ⁻³)	δ /(J·cm ⁻³) ^{1/2}
PP	183.85	13.56
0.4 nm-MgO/PP	194.63	13.95
0.6 nm-MgO/PP	195.89	14.00
KH550-g-0.6 nm-MgO/PP	202.44	14.23
KH560-g-0.6 nm-MgO/PP	202.61	14.23
KH570-g-0.6 nm-MgO/PP	211.94	14.56

相互作用能是表征分子间作用力强度和性质的关键参数。两种物质混合时,相互作用能为负值则表明分子间存在吸引力,且其绝对值越大,吸引

力越强。通过计算相互作用能,也可以评估两种物质的相容性。计算表达式见式(7)。

$$E_{\text{int}} = E_{\text{AB}} - (E_{\text{A}} + E_{\text{B}}) \quad (7)$$

式中: E_{int} 为各组分之间的相互作用能; E_{AB} 为模型的总能量; E_{A} 和 E_{B} 分别为A和B的能量。

使用Forcite模块的Atom Selection功能将PP与掺杂材料标记为1和2,然后提取各标记及整体的能量,代入式(7)得到PP与纳米团簇之间的相互作用能,结果见表3,0.6 nm-MgO/PP的相互作用能高于0.4 nm-MgO/PP体系,三种硅烷偶联剂接枝后复合体系的相互作用能均呈现较为明显的提升,相较于MgO/PP体系,改性纳米颗粒KH550/MgO, KH560/MgO, KH570/MgO与基体之间的相互作用能分别增加了25.96, 34.96 kcal/mol和70.12 kcal/mol。这是因为经过硅烷偶联剂修饰后的MgO团簇表面缩合形成稳定牢固的Si—O—Mg共价键,且硅烷偶联剂的柔性链段在高聚物基体中可随温度或应力变化调整构象,有效缓解表面应力集中,从而增强复合体系的结合能力。综上, KH570-MgO复合体系的内聚能密度和相互作用能最大,表明KH570-MgO与分子间的作用力最强,内部分子间的吸引力最大,因此相容性最好。

进一步研究发现,纳米MgO与PP之间的相互作用能与两者之间的接触面积有强相关性。表3为300 K下PP复合体系的相互作用能与接触面积。根据表3可知,接触面积越大、相互作用能越大,因此相容性越好。经过KH550, KH560和KH570的接枝修饰增加了表面接触面积,也增加了纳米MgO颗粒与PP基体之间的非键相互作用,提高了体系之间的相互吸引力。由于KH570与PP具有更大的接触面积,因此相互作用更强。此外,硅烷偶联剂的链长对MgO与基体的相容性存在一定的影响,测量发现不同硅烷偶联剂链长关系为: KH570>KH560>KH550,较长的分子链能够在纳米MgO颗粒周围形成更有效的屏障,与PP分子链产生更强的相互作用,进而增强纳米颗粒与基体之间的结合强度。但是, KH570与KH560分子链链长相差很小, KH570/MgO与基体的相互作用能却明显大于KH560/MgO,这可能是因为KH570的末端是与PP相同的甲基,可以与PP链形成强交联,使得KH570能够在纳米颗粒周围形成由甲基组成的分子屏障。因此,较长的链段与末端结构相似性共同作用致使

表3 300 K下PP复合体系的相互作用能与接触面积

Tab. 3 Interaction energy and contact area of PP composite system under 300 K

System	Interaction energy/ (kcal·mol ⁻¹)	Contact area/ Å ²
0.4 nm-MgO/PP	-52.99	434.79
0.6 nm-MgO/PP	-130.89	933.50
KH550-g-0.6 nm-MgO/PP	-156.85	1 247.52
KH560-g-0.6 nm-MgO/PP	-165.85	1 302.51
KH570-g-0.6 nm-MgO/PP	-201.01	1 481.83

KH570改性的MgO/PP体系展现最佳的相容性。

2.4 力学性能计算与分析

PP薄膜的力学性能直接影响其使用寿命。在高温服役环境下,聚合物所承受的应力更大,因此通过提高材料的力学性能可以抑制薄膜的结构变形,从而提升薄膜电容器的运行可靠性。为此采用静态常应变法计算各体系力学参数,对平衡模型体系沿六个方向施加微小应变,并进行能量优化。通过重复该过程后可以构建模型的刚度矩阵,其中各刚度系数 C_{ij} 为势能对应变的二阶导数^[34],表示见式(8)。

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} = \frac{\partial \sigma_i}{\partial \varepsilon_j} = \frac{\sigma_+ - \sigma_-}{2\varepsilon_j} \quad (8)$$

式中: V 为应力体积; U 为势能; ε 为应变; σ 表示应力张量,“+”与“-”分别表示拉伸与压缩。对于各向同性材料,应力与应变可通过一阶拉梅常数(λ)和二阶拉梅常数(μ)来确定,因此可将上述公式简化为矩阵形式见式(9)。

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix} \quad (9)$$

在分子动力学模拟中,PP可以视为各向同性^[35],由此可计算出材料的拉伸弹性模量(E)和体积模量(K),见式(10)和式(11)。

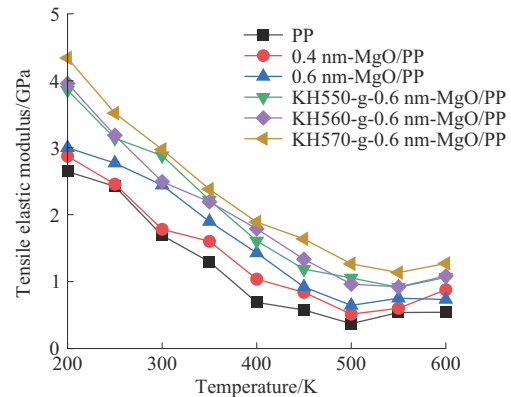
$$E = \mu \cdot \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \quad (10)$$

$$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu \quad (11)$$

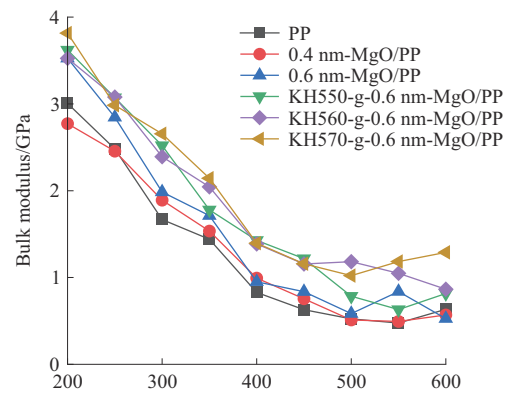
拉伸弹性模量用于描述材料在弹性变形阶段抵抗形变的能力;而体积模量则用于评估材料的体积稳定性,表征材料的不可压缩性。为提高计算精度,基于NPT系统下的模拟结果,选取各体系在

200~600 K温度范围内最后100 ps的轨迹数据,并对6个体系分别重复计算并取平均值,得到如图11所示的结果。在300 K温度下,纯PP体系的拉伸弹性模量为1.68 GPa,相于文献[36]中实验结果1.523 GPa。随着温度的升高,纯PP及其复合体系的拉伸弹性模量与体积模量均表现出下降的趋势。在升温过程中,PP链运动增强,材料的力学强度降低。同时,体系的拉伸弹性模量和体积模量在各自的 T_g 附近下降幅度更明显。继续升高温度,各复合体系的拉伸弹性模量与体积模量变化不大。除个别温度外,纳米MgO/PP复合体系的模量值要高于纯PP体系,0.6 nm体系优化效果较0.4 nm体系更明显,拉伸弹性模量与体积模量较纯PP分别提高44.38%和19.08%,硅烷偶联剂修饰下各复合体系的模量值又有明显上升。其中纳米MgO接枝KH570的体系在300 K温度下拉伸弹性模量与体积模量分别提高至2.97 GPa和2.65 GPa,整体提升效果较好。上述现象可归纳为两方面:

首先,纳米MgO作为刚性颗粒嵌入PP基体,通



(a) Tensile elastic modulus



(b) Bulk modulus

图11 不同PP体系的拉伸弹性模量和体积模量

Fig. 11 Tensile elastic modulus and bulk modulus of different PP systems

过范德华力和氢键与PP分子链相互作用,限制分子链的局部运动(M 降低),材料的抗变形能力增强,因此模量值增大。

其次,硅烷偶联剂的修饰不仅增入牢固的共价键,还在基体中形成有机官能团。有机链段与PP分子链形成的交联结构抑制分子链与纳米填料的界面滑移,这与相互作用能的结果一致。分子链运动进一步受限,因此,拉伸弹性模量与体积模量升高更明显。

3 结论

通过分子动力学模拟从微观层面研究了纳米MgO及其不同硅烷偶联剂修饰的复合材料热力学性能,分析得出以下结论。

(1) 0.6 nm的MgO对PP性能的优化效果相比于0.4 nm体系更明显,将纯PP的玻璃化转变温度由284 K提高至338 K,热导率增加8.96%,拉伸弹性模量与体积模量分别提高44.38%和19.08%。纳米MgO的掺杂使体系形成导热通路,从而提升复合材料的热导率,同时纳米MgO会占据部分自由体积,限制分子链的运动空间,增强材料的耐受外界热作用能力与力学强度。

(2) 经过KH550, KH560, KH570三种硅烷偶联剂接枝修饰后的MgO增大了复合体系的内聚能密度和相互作用能,增强效果与硅烷偶联剂的链长、表面接触面积及分子结构有关。其中KH570链长最长,且末端具有与PP相似的甲基结构,在纳米颗粒表面形成由甲基组成的分子屏障,因此展现出最佳的相容性。PP与纳米MgO之间的相互作用强度与复合材料的热力学性能呈正相关,通过硅烷偶联剂修饰后,尤其是KH570,可以显著改善PP的热力学性能,其 T_g 较纯PP提升了73 K,热导率增加31.84%,拉伸弹性模量和体积模量也有更为明显的增强。

(3) 纳米MgO及其改性产物的引入一定程度上降低了自由体积的占比和分子链的均方位移,提高了复合体系的抗形变能力。体系的自由体积分数与分子链的运动能力具有正向相关性。

(4) 随着温度升高,各体系的自由体积不断增多,分子链运动加剧,体系的刚性逐渐下降,并且在玻璃化转变温度附近发生较为明显的跃变。硅烷偶联剂修饰的MgO可以改善PP体系在各个温度下的性能衰减。

参考文献

- [1] 宋文兰, 宋文行, 李冰, 等. 电容器用BOPP薄膜在介电和储能性能提高中的研究进展[J]. 中国塑料, 2024, 38(7): 138–143.
SONG Wenlan, SONG Wenxing, LI Bing, et al. Research progress in BOPP films of capacitors for enhancing dielectric and electric energy storage[J]. China Plastics, 2024, 38(7): 138–143.
- [2] 肖萌, 陈毓妍, 赵亦烁, 等. 高压直流金属化薄膜电容器绝缘性能提升方法研究进展[J]. 高电压技术, 2024, 50(6): 2 319–2 331.
XIAO Meng, CHEN Yuyan, ZHAO Yishuo, et al. Research progress in improving insulation properties of HVDC metalized film capacitor[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(6): 2 319–2 331.
- [3] 黄传兵, 祝志东, 邓兆敬. 电容器薄膜用聚丙烯树脂的发展现状[J]. 电力电容器与无功补偿, 2024, 45(1): 27–34.
HUANG Chuanbing, ZHU Zhidong, DENG Zhaojing. Development status of polypropylene resin for capacitor film[J]. Power Capacitor & Reactive Power Compensation, 2024, 45(1): 27–34.
- [4] 张云霄, 张佳瑞, 蔡英健, 等. 多物理场下薄膜电容器用聚丙烯材料劣化及诊断方法研究进展[J]. 电工技术学报, 2024. DOI: 10.19595/j.cnki.1000-6 753.tces.241154.
ZHANG Yunxiao, ZHANG Jiarui, CAI Yingjian, et al. Research progress on degradation and diagnostic methods of polypropylene materials for film capacitors under multiple physical fields[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024. DOI: 10.19595/j.cnki.1000-6753.tces.241154.
- [5] WANG Q Y, LI W H, ZHANG J L, et al. Enhanced flame retardancy and mechanical properties of intumescent flame retardant polypropylene with triazine derivative modified nano-SiO₂[J]. Polymer Science, 2020, 62(3): 306–318.
- [6] 郭文娇, 李娟, 李莹. 纳米复合对聚丙烯高压直流电缆电气性能影响的研究进展[J]. 中国塑料, 2023, 37(12): 135–142.
GUO Wenjiao, LI Juan, LI Ying. Research progress on electric property of polypropylene nanocomposites for HVDC cables insulation material[J]. China Plastics, 2023, 37(12): 135–142.
- [7] ISMAELIMOGLADAM S, SHAMSIAN M, BAYATKASHKOLI A, et al. Effect of chemical modification of wood flour on properties of polypropylene-nano SiO₂ hybrid nanocomposite[J]. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 2015, 30(WINTER4): 674–689.
- [8] HAJIBEYGI M, MOUSAVI M, SHABANIAN M, et al. Design and preparation of new polypropylene/magnesium oxide micro particles composites reinforced with hydroxyapatite nanoparticles: A study of thermal stability, flame retardancy and mechanical properties[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 258. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.12391 7.
- [9] 操卫康, 徐欣, 郑勇. 纳米浓度和表面处理对MgO/PP击穿和介电谱的影响[J]. 电工电气, 2024(10): 61–66.
CAO Weikang, XU Xin, ZHENG Yong. Influence of nano concentration and surface treatment on breakdown and dielectric spectroscopy in MgO/PP[J]. Electrotechnics Electric, 2024(10): 61–66.
- [10] 卜晶, 侯世杰, 刘飞, 等. 表面改性的MgO纳米粒子对LDPE和XLPE力学、热学性能及空间电荷分布的影响[J]. 绝缘材料,

- 2016, 49(5):28–35.
- BU Jing, HOU Shijie, LIU Fei, et al. Effect of surface modified MgO nanoparticles on mechanical, thermal properties, and space charge distribution of LDPE and XLPE[J]. *Insulating Materials*, 2016, 49(5):28–35.
- [11] 孟星光. 导热填料/尼龙6(或环氧树脂)复合材料的制备及性能研究[D]. 杭州:浙江大学, 2022.
- MENG Xingguang. Study on preparation and properties of co-compatible PLA/PBAT composite system[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2022.
- [12] 周垚, 党斌, 胡军, 等. 纳米氧化镁颗粒对聚丙烯的性能调控[J]. *中国电机工程学报*, 2016, 36(24):6 619–6 626, 6 914.
- ZHOU Yao, DANG Bin, HU Jun, et al. Effect of magnesium oxide nanoparticles on tailoring the properties of polypropylene [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2016, 36(24):6 619–6 626, 6 914.
- [13] LI Y L, WANG Q, WANG S J. A review on enhancement of mechanical and tribological properties of polymer composites reinforced by carbon nanotubes and graphene sheet: Molecular dynamics simulations[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 160:348–361.
- [14] WANG L H, TANG C, WANG X B, et al. Molecular dynamics simulation on the thermodynamic properties of insulating paper cellulose modified by silane coupling agent grafted nano-SiO₂[J]. *AIP Advances*, 2019, 9(12). DOI:10.1063/1.5131821.
- [15] 李亚莎, 胡豁然, 夏宇, 等. 纳米MgO掺杂聚乙烯微观特性的分子动力学模拟研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2022, 39(2):52–60.
- LI Yasha, HU Huoran, XIA Yu, et al. Molecular dynamics simulation of the microscopic properties of nano-MgO-doped polyethylene[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2022, 39(2): 52–60.
- [16] 付一政, 刘亚青, 张丽燕, 等. 不同构型聚丙烯的玻璃化转变温度的分子模拟[J]. *分子科学学报*, 2009, 25(1):1–4.
- FU Yizheng, LIU Yaqing, ZHANG Liyan, et al. Molecular simulation of the glass transition of different configuration of polypropylene[J]. *Journal of Molecular Science*, 2009, 25(1):1–4.
- [17] SMITH R C, LIANG C, LANDRY M, et al. The mechanisms leading to the useful electrical properties of polymer nanodielectrics[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2008, 15(1):187–196.
- [18] 程子霞, 邢威威, 张云霄, 等. 纳米MgO/环氧树脂复合材料的陷阱特性及对电树枝特性的影响研究[J]. *电工技术学报*, 2022, 37(21):5 562–5 569.
- CHENG Zixia, XING Weiwei, ZHANG Yunxiao, et al. Study on trap properties of nano-MgO/epoxy resin composites and its influence on electrical tree properties[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2022, 37(21):5 562–5 569.
- [19] 杨佳明, 赵洪, 郑昌估, 等. 纳米MgO/LDPE及SiO₂/LDPE复合介质潮气吸附机制及其对直流电导特性的影响[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(7):1 832–1 840.
- YANG Jiaming, ZHAO Hong, ZHENG Changji, et al. Moisture adsorption mechanism of nano MgO/LDPE and nano SiO₂/LDPE composite and its effect on direct current conduction properties[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(7):1 832–1 840.
- [20] MENG X L, ZHANG J, GUO H H, et al. Investigation of mechanical, barrier, and antibacterial properties of PBST composites strengthened with KH-570 silane-coated MgO/Ag nanoparticles[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2025, 206. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2024.106112.
- [21] 于艳春, 朱伟, 肖继军, 等. 四组分高能体系结合能和力学性能分子动力学模拟[J]. *化学学报*, 2010, 68(12):1 181–1 187.
- YU Yanchun, ZHU Wei, XIAO Jijun, et al. Molecular dynamics simulation of binding energies and mechanical properties of energetic systems with four components[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 68(12):1 181–1 187.
- [22] 程伟, 孙伟, 王雯雯, 等. 丙烯酸含量对丁腈橡胶玻璃化转变过程中结构与动力学特性影响的分子模拟[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(11):110–117.
- CHENG Wei, SUN Wei, WANG Wenfei, et al. Molecular dynamics simulation on effect of acrylonitrile content on static and dynamic properties of nitrile rubber during glass transition[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38(11):110–117.
- [23] 凡朋, 周登波, 严海健, 等. 纳米二氧化硅掺杂低密度聚乙烯微观特性的分子模拟[J]. *高电压技术*, 2017, 43(9):2 875–2 880.
- FAN Peng, ZHOU Dengbo, YAN Haijian, et al. Microcosmic properties of LDPE/SiO₂ nano-composite by molecular simulation [J]. *High Voltage Engineering*, 2017, 43(9):2 875–2 880.
- [24] 李亚莎, 王佳敏, 夏宇, 等. 纳米ZnO改性聚丙烯热力学性能分子动力学模拟[J]. *复合材料学报*, 2024, 41(1):485–494.
- LI Yasha, WANG Jiamin, XIA Yu, et al. Molecular dynamics simulation of thermodynamic properties of polypropylene modified by nano-ZnO[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(1):485–494.
- [25] TANG C, LI X, YIN F, et al. The performance improvement of aramid insulation paper by nano-SiO₂ modification[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2017, 24(4): 2 400–2 409.
- [26] LI Z, MIN D M, NIU H, et al. Enhanced DC breakdown strength of epoxy nanocomposites at elevated temperature and its mechanisms[J]. *Journal of Applied Physics*, 2021, 130(6). DOI:10.1063/5.0057048.
- [27] LIU X J, RAO Z H. Molecular dynamics simulations on the heat and mass transfer of hypercrosslinked shell structure of phase change nanocapsules as thermal energy storage materials[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 132:362–374.
- [28] MÜLLER-PLATHE F. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1997, 106(14):6 082–6 085.

(下转第19页)