

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.05.021

纳米 ZnO 改性聚酰亚胺的分子动力学模拟

李亚莎, 夏睿哲, 黄沛森, 夏晓宣, 尹力立, 谢康, 郭俊昊

(三峡大学电气与新能源学院, 湖北宜昌 443002)

摘要: 聚酰亚胺(PI)以其良好的性能被用于电子制造中关键的绝缘封装材料,但随着电子行业对于高功率密度的追求,对PI的热、力学性能有了更高的要求。基于分子动力学模拟技术,搭建包括纯PI模型,掺杂纳米ZnO (nano-ZnO)质量分数分别为9%、13%、17% (nano-ZnO 团簇半径为4 Å)和质量分数为15% (半径为6 Å)的 nano-ZnO/PI 复合模型,以及掺杂硅烷偶联剂KH590改性 nano-ZnO 质量分数为15%的 nano-ZnO/PI 模型共6种复合模型,然后针对模型结构参数、热学和力学性能进行仿真实验。结果显示,nano-ZnO与PI之间存在较大的相互作用能,表明两者之间具有良好的相容性。掺杂 nano-ZnO 的PI复合模型热学和力学性能得到显著提升,其中KH590改性后的 nano-ZnO/PI 体系提升最为突出,玻璃化转变温度和热导率较纯PI分别提高37 K和50.99%,自由体积分数较未被KH590改性的体系下降3.7%,均方位移明显小于未经改性的PI基体,拉伸弹性模量和剪切模量也得到提高。KH590通过化学键合作用增强 nano-ZnO/PI 界面的作用力,使得PI复合体系保持良好的热、力学性能。上述研究从微观尺度揭示了纳米掺杂与界面改性对PI性能的协同增强机制,为制备适用于高压、高频电力电子场景的高性能PI绝缘材料提供了理论依据与设计方向。

关键词: 分子动力学模拟;聚酰亚胺;纳米ZnO;硅烷偶联剂;热导率;力学性能

中图分类号: TM211, TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)05-0180-10

Molecular dynamics simulation of nanoscale ZnO modified polyimide

LI Yasha, XIA Ruizhe, HUANG Peisen, XIA Xiaoxuan, YIN Lili, XIE Kang, GUO Junhao

(College of Electrical and New Energy, China Three Gorges University, Yichang 443002, China)

Abstract: Polyimide (PI) is widely used as a key insulating encapsulation material in electronic manufacturing due to its excellent properties. However, with the pursuit of high power density in the electronics industry, there are increasingly stringent requirements for the thermal and mechanical properties of polyimide. Based on molecular dynamics simulation techniques, six composite models were constructed, including a pure PI model, nanoscale ZnO (nano-ZnO)/PI composite models with nano-ZnO (mass fractions of 9%, 13%, and 17%) at the cluster radius of 4 Å, a composite model with nano-ZnO (mass fraction of 15%) at a radius of 6 Å, and a nano-ZnO/PI model with nano-ZnO (mass fraction of 15%) grafted with silane coupling agent KH590. Subsequently, simulation experiments on structural parameters, thermal properties and mechanical properties of the models were conducted. The results reveal significant interaction energy between nano-ZnO and PI, indicating good compatibility between the two. The thermal and mechanical properties of the modified PI composite models with nano-ZnO are significantly enhanced, with the most notable improvements observed in the KH590-modified nano-ZnO/PI system. The glass transition temperature and thermal conductivity are increased by 37 K and 50.99% compared with pure PI, respectively, while the free volume fraction is decreased by 3.7% compared with the system without KH590. The mean square displacement is significantly smaller than that of the unmodified PI matrix, and the tensile modulus and shear modulus are also enhanced. KH590 strengthens the interfacial interaction between nano-ZnO and PI through chemical bonding, enabling the PI composite system to maintain excellent thermal and mechanical properties. This study reveals, at the microscopic scale, the synergistic enhancement mechanism of nano-doping and interfacial modification on PI proper-

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,博士研究生导师,主要从事电力系统绝缘老化与电磁场数值仿真计算等研究

收稿日期: 2026-02-25

引用格式: 李亚莎,夏睿哲,黄沛森,等. 纳米ZnO改性聚酰亚胺的分子动力学模拟[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(5): 180-189.

LI Yasha, XIA Ruizhe, HUANG Peisen, et al. Molecular dynamics simulation of nanoscale ZnO modified polyimide[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(5): 180-189.

ties, providing a theoretical basis and design direction for the preparation of high-performance PI insulating materials suitable for high-voltage and high-frequency power electronics applications.

Keywords: molecular dynamics simulation ; polyimide ; nano-ZnO ; silane coupling agent ; thermal conductivity ; mechanical property

聚酰亚胺(PI)具有高度热稳定性、低介电损耗、耐化学腐蚀等特性,是目前已知综合性能较强的聚合物之一^[1]。在电力电子变压器中,高频电力变压器的绝缘包覆通常选用PI薄膜,而油浸式变压器常采用PI油浸纸作为绝缘材料^[2]。

但近年来随着电力电子行业对于单位体积输出功率要求的提升,加剧了设备内部的热量产生,使得绝缘包覆材料长期处于高温环境下,令PI分子链运动加剧,构型改变发生老化,进而又引起内部电场畸变,最终影响设备的使用寿命^[3-4]。传统纯PI材料传导热量的能力较差,其热力学性质受制备过程影响很难满足工程应用的需求^[5]。因此对被用于变压器设备绝缘填充的PI的快速导热性能、高温尺寸稳定性、刚度等,都提出了新的要求。

为了提高PI的性能,研究人员引入纳米掺杂技术对PI进行改性。都书强^[6]采用静电纺丝技术向PI薄膜中掺杂 Al_2O_3 纳米颗粒,增强了薄膜热稳定性。Qiu等^[7]向PI中添加倍半硅氧烷制备的复合材料热稳定性高于纯PI。孙雪^[8]进行阶梯升温热亚胺化处理,使用纳米 SiO_2 和PI制备 SiO_2/PI 复合绝缘纸,与纯PI薄膜相比,复合绝缘纸电导率和热稳定性得到提升。新型无机纳米粒子纳米氧化锌(nano-ZnO),具有化学稳定性好、介电常数低以及热稳定性高等优良性质,被广泛应用于太阳能电池材料、气体传感器,以及电力工业等领域^[9-13]。张鹏飞等^[14]通过溶液催化剂阴离子开环聚合法制备ZnO/PI复合薄膜,显著提升了PI复合绝缘材料的电气性能,从实验的角度证实了nano-ZnO对于PI薄膜的电气性能有一定积极影响。刘东旭^[15]通过界面调控与协同策略,制备填料质量分数35%的 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{BN}/\text{PI}$ 复合膜,热导率相较纯PI显著提升。龚凌风^[16]通过实验得出引入质量分数15%的ZnO时PI材料的拉伸强度提高最大,达到95 MPa,但过量填料会导致力学性能下降,这主要归因于填料团聚引起的局部应力集中。

为了解决团聚问题,盖广清等^[17]使用硅烷偶联剂KH570改性nano-ZnO,通过扫描电子显微镜(SEM)观测发现改性后的nano-ZnO表面光滑,界限

清晰,呈现颗粒状,有效改善了团聚现象。朱荣法^[18]发现经过硅烷偶联剂KH590改性后的nano-ZnO,其团聚现象得到明显改善,在橡胶基体中的分散性显著提高,从而提高了材料的拉伸强度、撕裂强度和定伸应力等性能。

上述研究验证了纳米粒子对于PI材料性能的提升,但是难以从微观角度理解材料性能变化的原因。分子动力学模拟能够进行原子尺度模拟,探究nano-ZnO对PI性能的内在影响,相较于传统实验方法可以更灵活地调整参数,观察不同条件下nano-ZnO对PI基体的影响,在避免实验风险的同时,大大降低了实验经费和周期。因此本文采用Materials Studio软件进行分子动力学模拟,构建包含纯PI、不同nano-ZnO质量分数和半径的nano-ZnO/PI以及硅烷偶联剂改性nano-ZnO的nano-ZnO/PI复合模型,剖析nano-ZnO对PI热学和力学性能的改性机制,探讨nano-ZnO添加量与改性PI热学和力学性能间的关联,为纳米ZnO在PI复合薄膜的应用提供一定的理论支撑。

1 模型搭建与计算

1.1 模型搭建

为研究掺杂nano-ZnO质量分数对PI绝缘纸热学和力学性能的影响,并找到最佳掺杂比例,本工作利用Materials Studio软件建立了纯PI分子晶胞以及nano-ZnO团簇半径为4 Å且掺杂质量分数分别为9%、13%、17%的ZnO/PI复合模型。

在仿真模拟中发现在质量分数为13%~17%的掺杂比例中可能出现峰值,鉴于团簇只能添加整数个,4 Å半径下无法满足所需掺杂比例,为探寻最佳掺杂比例,使用半径为6 Å团簇,搭建掺杂质量分数为15%的ZnO/PI复合模型。

为研究硅烷偶联剂对团簇的抑制作用,在掺杂质量分数为15%、半径为6 Å的nano-ZnO团簇上接枝4%的KH590建立ZnO/PI复合模型。硅烷偶联剂KH590含有巯基,具有一定的催化作用,可促进PI的聚合反应或交联反应,使得nano-ZnO能够更均匀地分散在PI基体中,从而更有效地发挥其纳米效应。以上共建立6个模型。

具体的模型构建过程如下:PI分子链是由酰亚胺重复单元构成的杂环聚合物,是通过二氨基二苯醚和均苯四甲酸二酐缩聚和脱水环化形成^[19-20]。研究发现聚合度大于10可精确模拟材料的性质^[21],本研究基于6条聚合度为20的PI单链利用Amorphous Cell模块构建PI基体的无定型区模型,并将模型的密度设置为1.2 g/cm³。在构建复合模型时,保持PI分子链数量以及模型密度不变,按照对应的

质量分数将nano-ZnO团簇加入到复合模型中。

为真实展示氧化反应,对ZnO表面进行氢化处理,即不饱和氧原子与氢原子键合,不饱和的锌原子与羟基键合,氢化处理后的ZnO表面共有25个羟基。为了分析硅烷偶联剂KH590对复合材料的性能提升情况,对于6 Å的nano-ZnO团簇,接枝一条KH590到ZnO表面羟基的氧原子上,接枝密度为4%,处理后的ZnO分子结构如图1所示。

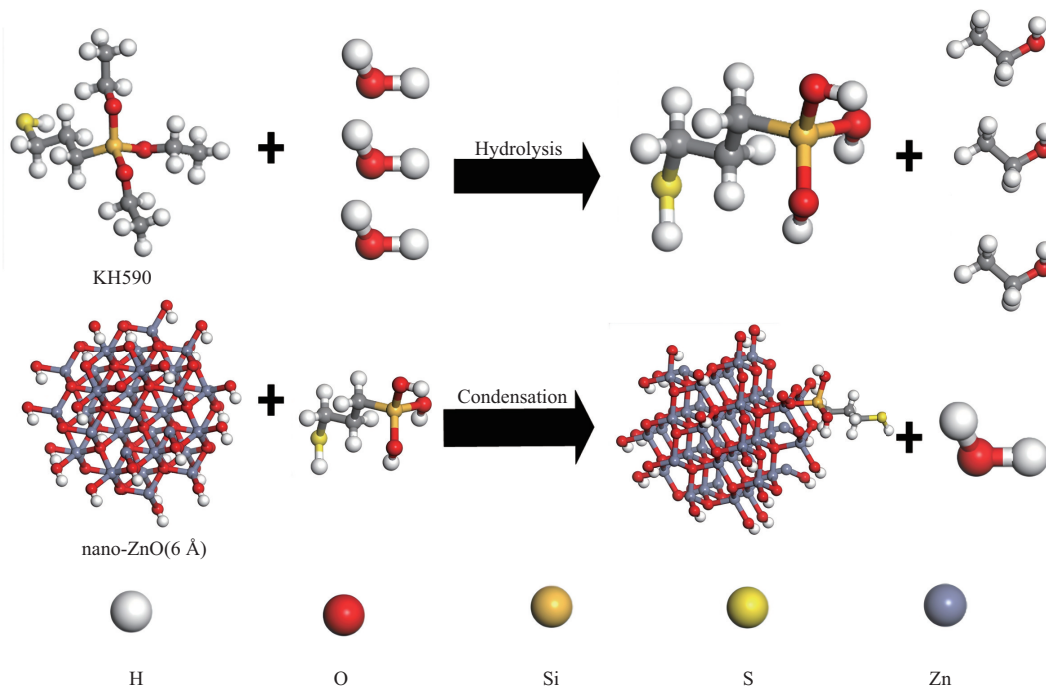


图1 硅烷偶联剂KH590修饰ZnO的过程

Fig. 1 Process of modifying ZnO with silane coupling agent KH590

1.2 模拟细节

建立的复合模型初始状态不够稳定,因此对其进行结构优化和能量最小化处理。以下操作使用Materials Studio软件中的Forcite模块完成。

为了使体系达到平衡状态,依次选择NVT(固定粒子数、固定体积、固定温度)系综和NPT(固定粒子数、固定压强、固定温度)系综对体系进行分子动力学弛豫,模拟时长均为300 ps,温度为300 K,选用一个标准大气压的压强。为了消除体系内局部最小值的势阱以及使晶胞的空穴分布更接近真实材料,选用NVT系综,对复合体系进行300~800 K的5次循环退火处理,退火总时长为500 ps。使用退火处理后能量最低的模型在800 K温度下依次进行300 ps的NVT和NPT分子动力学模拟,形成稳定的构型后,即可对各个模型进行分子动力学模拟。

选取弛豫后模型,在800 K下先后进行300 ps

的NVT分子动力学模拟和NPT分子动力学模拟。之后将温度降低50 K,取上一个温度的分子动力学模拟结果,重复上述过程,将温度从800 K降低至300 K,记录降温过程中模型的密度、体积等参数,为后续的玻璃化转变温度计算作铺垫。

温度和压强的控制分别采用Andersen热浴法和Berendsen压浴法,使用COMPASSII力场提供原子间作用力,利用牛顿运动方程求解,从而模拟原子/分子的运动轨迹。范德华作用采用Atom-Based方法,静电作用采用Ewald法,通过上述操作后得到如图2所示的6个模型。

2 仿真结果与讨论

2.1 相互作用能

相容性指的是多种物质在分子尺度上能够均匀混合而不发生相分离的能力。对于含有纳米粒子与聚合物基体的复合材料来说,相容性好粒子会

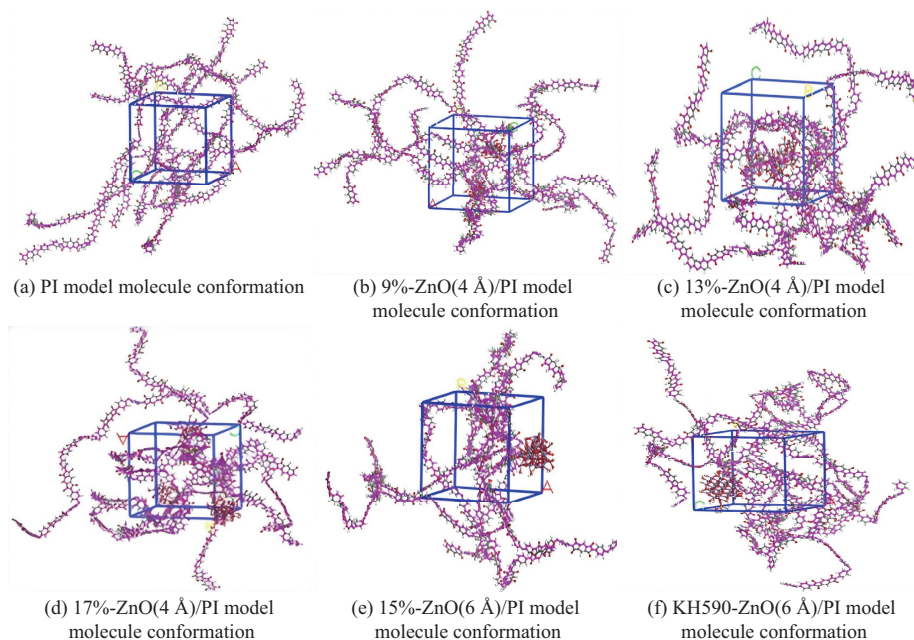


图2 6种模型分子构象

Fig. 2 Six model molecule conformations

以单分散状态存在,而非形成大尺寸团聚体,对应的热、力学性能都会更为理想^[22]。

相互作用能是指分子之间由于各种相互作用而产生的能量。在聚合物体系中,相互作用能决定了复合体系的相容性。相互作用能越大,纳米粒子与基体相互作用越强,则复合体系越稳定^[23]。相互作用能的计算见式(1)。

$$U_{\text{interaction}} = U_{\text{total}} - U_{\text{PI}} - U_{\text{mixture}} \quad (1)$$

式中: $U_{\text{interaction}}$ 为 nano-ZnO 粒子与 PI 基体的相互作用能; U_{total} 为 PI/ZnO 复合材料的总能量; U_{PI} 为复合模型里 PI 的能量; U_{mixture} 为复合模型里除了 PI 以外其他物质的能量。

PI 与 ZnO 在 300 K 时的相互作用能见表 1。

表1 ZnO与PI基体的相互作用能

Tab. 1 Interaction energy between ZnO and PI matrix

System	Interaction energy/(kcal·mol ⁻¹)
9%-ZnO(4 Å)/PI	-321.61
13%-ZnO(4 Å)/PI	-367.73
17%-ZnO(4 Å)/PI	-330.85
15%-ZnO(6 Å)/PI	-317.15
KH590-ZnO(6 Å)/PI	-367.94

使用半径为 6 Å 的 nano-ZnO 掺杂,发现出现了相互作用能下降的现象,这与 nano-ZnO 表面原子占所有原子总量的比例下降有关,虽然 15%-ZnO (6 Å)/PI 的 nano-ZnO 掺杂比例大于 13%-ZnO(4 Å)/PI,但是因为其半径更大,表面相对原子数量降低,

导致化学活性减弱,最终反而降低了相互作用能。经过 KH590 处理之后两者的相互作用能得到提升,其绝对值与 15%-ZnO(6 Å)/PI 相比提升了 50.79 kcal/mol,这是因为 KH590 在 nano-ZnO 与 PI 基体之间起到了分子桥联的作用,将两者紧密地连接在一起,结果说明合适的硅烷偶联剂接枝对复合材料的改性具有重要意义。掺杂 17% nano-ZnO 的基体可能因为团聚现象导致内部原子配位趋于稳定,因而削弱了活性,其相互作用能相对于 13%-ZnO(4 Å)/PI 降低。

2.2 溶解度参数

溶解度参数可以反映分子间相互作用力的强弱。内聚能是 1 mol 分子凝聚在一起所需的能量,两种材料之间内聚能的差值越小证明两种材料之间更容易相互结合,是衡量相容性的一个重要指标^[24]。溶解度参数可通过内聚能密度的平方根函数得到^[25]。内聚能密度是指单位体积内的内聚能^[26],其与溶解度参数的计算方式见式(2)和式(3)。

$$\beta_{\text{CED}} = \frac{U_{\text{coh}}}{V} \quad (2)$$

$$\delta = \sqrt{\beta_{\text{CED}}} \quad (3)$$

式中: U_{coh} 是模型的内聚能; β_{CED} 为内聚能密度; V 为模型的体积; δ 为溶解度参数。

300 K 温度下,6 种模型的内聚能密度与溶解度参数如图 3 所示。

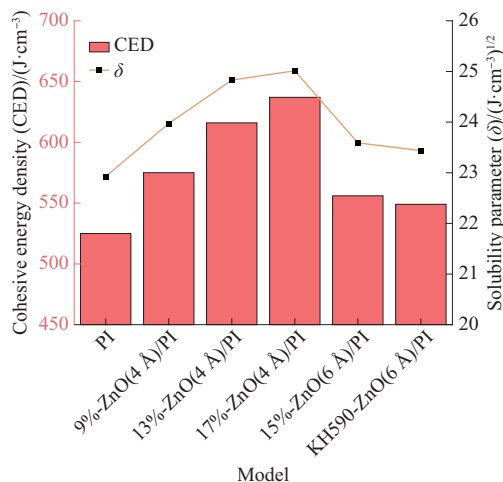


图3 内聚能密度与溶解度参数

Fig. 3 Cohesive energy density and solubility parameter

从图3可以看出,计算得到PI的溶解度参数为 $22.926 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$,与文献中的 $21.17 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 接近,说明本文构建的模型与实际相符。溶解度参数的整体趋势与二者的分子内聚能的变化趋势一致。研究认为当复合模型的溶解度与纯基体的溶解度差值满足 $|\Delta\delta| < 4.1 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$,说明两者之间具有较好的相容性^[27]。本研究中所有掺杂材料的溶解度参数差值都小于 $4.1 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$,这证明了各组分之间可以

相容。接枝KH590的ZnO/PI复合体系的溶解度参数明显低于不接枝硅烷偶联剂的复合体系并且为所有复合体系仿真中的最小值,表明采用硅烷偶联剂对ZnO表面进行修饰,可以提升复合材料的分子间作用力,改善nano-ZnO与PI基体的相容性,使得复合材料更加稳定。综上所述,nano-ZnO与PI基体结合紧密,复合材料性能优越。

2.3 玻璃化转变温度

玻璃化转变温度(T_g)是一种衡量聚合物耐热性的重要参数,在 T_g 下聚合物从玻璃态转变为高弹态^[28]。在实际运用中希望PI的 T_g 尽可能高。PI在电力设备中多运用在高温环境,高 T_g 意味着材料在高温条件下仍能保持其固态特性,不易发生软化或变形^[29]。

在发生玻璃化转变时聚合物的比体积(平均密度的倒数)会发生突变,因此参考膨胀计法测试聚合物的 T_g ^[30]。具体操作方式是记录下各个模型300~800 K区间内以50 K为一温度梯度的NPT分子动力学结果的比体积。通过最小二乘法进行拟合,得到关于比体积和温度的曲线,从而在玻璃态和高弹态下形成2条斜率不同的曲线,这两条曲线的交点即为 T_g ,结果如图4所示。

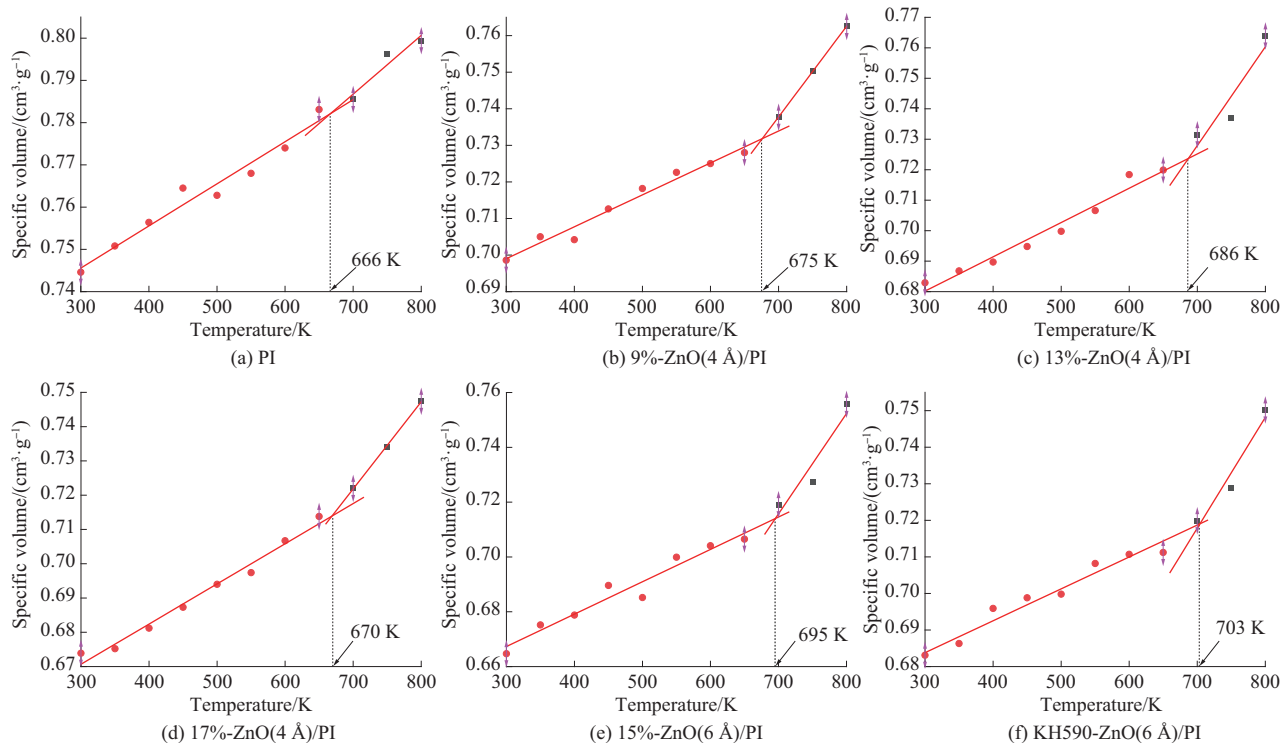


图4 各模型的玻璃化转变温度

Fig. 4 Glass transition temperatures of various models

根据图 4a 可以看出纯 PI 的 T_g 为 666 K, 这与参考数据 657 K 相接近, 因此仿真结果较为准确。掺杂 9%、13%、15% 和 17% nano-ZnO 的体系 T_g 分别提升了 9、20、29 K 和 4 K。出现这种现象的主要原因是掺杂的 nano-ZnO 具有较高的热稳定性, 它的加入可以提高 PI 的整体热稳定性, 间接导致了 T_g 的升高。而接枝 KH590 后的体系 T_g 更是高达 703 K, 提升了 37 K, 并且对比接枝前的同模型提高了 8 K, 这是因为接枝改性减少了填料团聚现象, 提高了填料的分散效率, 进而增强了其对 T_g 的影响。

2.4 均方位移

均方位移(MSD)描述了分子链在给定时间内位移平方的平均值, 用于量化分子链在特定温度下的扩散行为, 能够表征分子链热运动能力。在相同的时间下, MSD 数值越大, 分子的扩散作用越强^[31]。MSD 计算见式(4)。

$$D = \frac{1}{3N} \sum_{i=0}^{N-1} [r_i(t) - r_i(0)]^2 \quad (4)$$

式中: D 为 MSD; $r_i(0)$ 和 $r_i(t)$ 分别表示体系内第 i 个原子初始时刻和 t 时刻的位置; N 为原子总个数。

在 T_g 以下体系处于玻璃态, 分子链的运动受到严重限制, T_g 以上转变为高弹态, 分子链得到足够的能量进行热运动, 因此当分子的 MSD 发生跳变时意味着达到了 T_g , MSD 曲线和 T_g 曲线可以起到相互印证的作用。

图 5 为不同温度下纯 PI 和接枝 KH590 的 nano-ZnO 改性 PI 的 MSD 曲线。随着温度的升高, 分子链运动能力增强, MSD 上升。从图 5 可知当温度为 600~700 K 时两者的 MSD 曲线发生第一次跳变, 这个范围与前文的 T_g 数值相符合。通过对比图 5 和图 4 可以发现, 纯 PI 的 MSD 数值大于复合体系的 MSD 值, 这是因为掺杂 nano-ZnO 与 PI 基体的强界面之间发生了相互作用(如氢键), 限制 PI 分子链的运动^[31-32]。

2.5 自由体积

一般认为固体的体积由两部分组成, 即被分子占据的体积(称之为占有体积)和未被分子占据的空隙(也就是自由体积)。自由体积越小, 意味着分子链的运动空间越小, 材料的刚性就越强^[33]。

自由体积和 T_g 存在一定的关联, 当温度低于 T_g 时, 分子链的移动几乎完全停止, 自由体积被冻结, 其数值不发生变化; 当温度高于 T_g 时, 自由体积随着温度的升高而升高, 为分子链的移动提供空间。

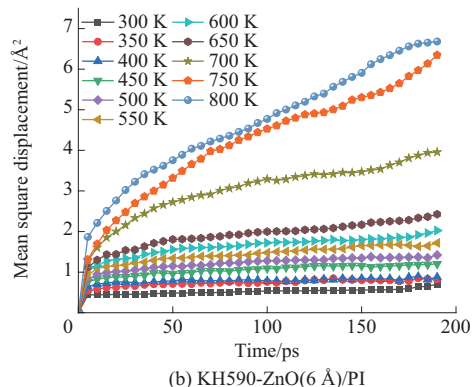
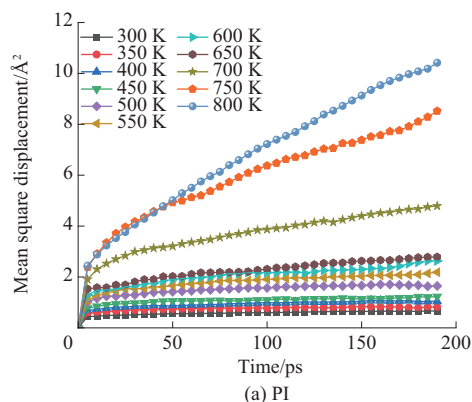


图 5 PI 体系与 KH590-ZnO(6 Å)/PI 体系的 MSD 曲线

Fig. 5 MSD curves of PI system and KH590-ZnO(6 Å)/PI system

因此本文选择低于 T_g 的情况进行自由体积计算, 更具有准确性。

图 6 为在 300 K 温度下, PI 体系的自由体积模型(Connolly 表面结构), 图 6 中灰色区域代表占有体积空间, 蓝色区域代表自由体积空间。

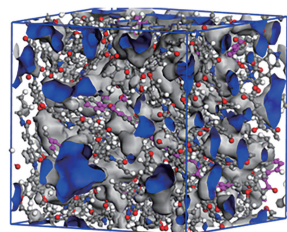


图 6 PI 体系自由体积

Fig. 6 Free volume of PI system

鉴于复合体系的体积受到材料和拟合过程的影响而有所差别, 因此不能直接对各体系的自由体积大小进行比对。本文将引入自由体积分数 F_{fv} 表示自由体积的相对大小。自由体积分数的计算见式(5)。

$$F_{fv} = \frac{V_f}{V_f + V_o} \times 100\% \quad (5)$$

式中: F_{fv} 为自由体积分数; V_o 为占有体积; V_f 为自由体积。

表 2 是 6 组模型在 300 K 下的自由体积分数。从表 2 可以看出,加入 nano-ZnO 模型的自由体积分数大于纯 PI 模型的自由体积分数,从均方位移的结论可以得出 nano-ZnO 能够限制 PI 分子链的滑动或旋转运动,但当分子链运动受阻时,链段间的相对位置固定性增强,但链段本身可能因热振动产生局部膨胀,从而在宏观上表现为自由体积分数的增加。17%-ZnO(4 Å)/PI 体系因为所含纳米粒子量较大,对于分子链的运动限制超过热膨胀带来的影响,因此自由体积分数出现一定的下降。而接枝硅烷偶联剂之后的分子自由体积小于未接枝的,是因为引入了氢键,氢键是一种较强的分子间作用力,化学键合比物理吸附更牢固,从而限制链段的热振动幅度,减少因振动引发的局部膨胀。从而比未接枝时自由体积分数减小了 3.7%。

表 2 不同模型的自由体积分数

Tab. 2 Free volume fraction of different models

Models	300 K		
	$V_f/\text{\AA}^3$	$V_o/\text{\AA}^3$	$F_v/\%$
PI	23 225.96	5 379.41	81.19
9%-ZnO(4 Å)/PI	24 439.17	4 923.50	83.23
13%-ZnO(4 Å)/PI	24 936.96	5 108.57	83.00
17%-ZnO(4 Å)/PI	25 143.75	5 815.00	81.22
15%-ZnO(6 Å)/PI	24 840.95	4 733.95	83.99
KH590-ZnO(6 Å)/PI	24 692.98	5 832.51	80.89

2.6 热导率

在电力电子变压器中 PI 作为绝缘系统的一部分,其可靠性决定着设备的使用寿命。能否快速散出设备运行过程中产生的热量,在一定程度上影响 PI 绝缘纸在设备中的工作寿命。热导率是衡量材料散热性能的重要指标,热导率越高,散热能力就越强。

本实验采用反向非平衡分子动力学(RNEMD)的方法计算模型的热导率。具体方法是指定模型两端最外层为“热源”,如图 7 红色部分所示,中间区域为“冷源”,即图 7 中蓝色部分,通过周期性交换热

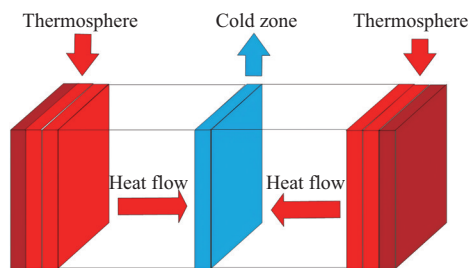


图 7 RNEMD 方法原理图

Fig. 7 Schematic of RNEMD method principle

源与冷源区域原子的能量,间接驱动热量从高温区向低温区传递,形成稳定的温度分布场,然后通过能量分布计算获得温度分布梯度。热流通过内部能量在分配机制下进行计算,在确保系统总能量守恒的同时实现定向热流。最终结合傅里叶定律表达式由热流密度与温度梯度的比值计算出热导率,见式(6)。

$$\lambda = -\frac{J}{\partial T/\partial z} \quad (6)$$

式中: λ 为热导率; J 为 Z 轴方向的热流密度; T 为温度; z 表示热流方向。

在具体操作过程中,利用 perl 脚本计算 300 K 温度下分子动力学模拟的 NPT 结果,选择 Z 轴为热流方向,为保证热传导过程中的一维稳态条件,热流流动方向应该比垂直方向大三倍及以上,因此将 NPT 结果的 Z 轴扩大三倍进行计算,计算结果见表 3。

表 3 不同模型的热导率

Tab. 3 Thermal conductivity of different models

Models	Thermal conductivity/[W·(m·K) ⁻¹]
PI	0.233 0
9%-ZnO(4 Å)/PI	0.267 2
13%-ZnO(4 Å)/PI	0.343 3
17%-ZnO(4 Å)/PI	0.335 0
15%-ZnO(6 Å)/PI	0.346 6
KH590-ZnO(6 Å)/PI	0.351 8

表 3 仿真结果中,PI 的热导率在 300 K 时为 0.233 W/(m·K) 与文献[34]的数值 0.2 W/(m·K) 接近,在实际条件下 PI 材料存在内部孔隙或纤维取向等复杂结构,但在建模中进行理想化处理而忽略了这些结构,导致运算过程中热阻减少,热导率略大于实际热导率。

观察表 3 能够发现添加 nano-ZnO 的 PI 基体热导率高于纯基体,表明 nano-ZnO 可以提高 PI 的热导率。这是因为纳米颗粒的均匀分散可实现各向同性导热,提高散热能力,以及 nano-ZnO 自身具有高导热能力。当 nano-ZnO 质量分数分别达到 9% 和 13% 时,体系热导率比纯 PI 基体提升了 14.68%、47.34%。当使用质量分数为 15% 的 6 Å nano-ZnO 团簇进行掺杂时,体系热导率达到最大值为 0.346 6 W/(m·K),相较于纯 PI 提升了 48.75%。

而在 nano-ZnO 质量分数达到 17% 后,体系热导率比纯 PI 基体提升了 43.78%,相较于 15% 掺杂时下降,可能是因为纳米粒子出现团聚现象,导致材料

内部形成局部高浓度掺杂区,破坏晶格周期性,导致传热的声子在传播过程中发生强烈散射,降低热导率。对 6 Å nano-ZnO 团簇接枝之后,体系热导率相较于未接枝提升 1.5%,相比纯 PI 体系提升 50.99%,为所有掺杂中提升最高的,这是因为通过接枝提高了 nano-ZnO 与基体之间的相容性,打破团聚,促进纳米材料的均匀分布。

2.7 力学性能

PI 薄膜作为变压器绕组的绝缘纸时,可能因为运行时绕组的机械振动产生周期性应力,当绕组固定不牢或者结构设计不合理时,可能会导致薄膜出现微裂纹或者分层。这种裂纹可能会导致局部放电,造成变压器短路故障,甚至引发火灾。因此对 PI 薄膜力学性能的提升有重要意义^[35]。

在仿真阶段,对 300~800 K 经过 NVT 系综平衡后的体系,在 Forcite 中选用 Mechanical Properties 任务,默认最大应变(材料在外力作用下发生的形变程度)为 0.003,运用恒定应变法(Constant strain)方法推算刚度矩阵。

在模型的 6 个方向上依次施加 4 个应变,反映出四组对应的应力(材料内部抵抗外力的“内力”),应变和应力关系通过拉梅常数 λ 和 μ 来确定,基于这两个参数,得到刚度矩阵 C_{ij} 见式(7)^[36]。

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix} \quad (7)$$

矩阵中 λ 和 μ 的计算方法见式(8)和式(9)。由 λ 和 μ 可计算得到拉伸弹性模量和剪切模量,见式(10)和式(11)。

$$\lambda = \frac{1}{6}(C_{12} + C_{13} + C_{21} + C_{23} + C_{31} + C_{32}) \quad (8)$$

$$\mu = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (9)$$

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

$$G = \mu \quad (11)$$

式中: E 为拉伸弹性模量, G 为剪切模量。

拉伸弹性模量反映了材料的“刚度”——拉伸弹性模量越大,材料的抗变形能力越强;剪切模量表征材料抵抗剪切变形的能力,高剪切模量可以减

少因剪切外力导致的变形。

PI 及其复合体系力学性能如图 8 所示。

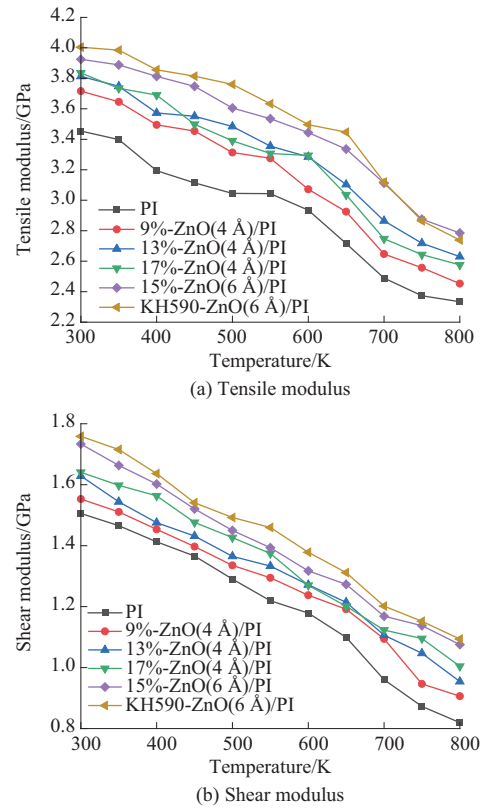


图 8 6 组模型的力学性能

Fig. 8 Mechanical properties of 6 groups of models

将 300 K 温度下 PI 拉伸弹性模量模拟值 (3.5 GPa) 与实验值 (3.2 GPa) 对比可以看出,模拟结果与实验值比较接近,略微的偏差可能是在实际应用中因为材料存在非均匀性导致的,这并不影响结果的定性分析。从图 8 可以看出,模型的拉伸弹性模量和剪切模量都随着温度的升高呈现出下降的趋势,这是因为高温会导致材料内部微观缺陷在应力作用下沿特定方向滑移^[37]。

对几组模型之间进行相互对比发现,在相同的温度下,纯 PI 的模量始终最低,这说明掺杂 nano-ZnO 可以改善材料的力学性能。原因是 nano-ZnO 自身具有较高的刚度,当它均匀分散在基体中时,可以作为刚性骨架有效限制分子链的滑移。而 17%-ZnO(4 Å)/PI 模量下降是因为大颗粒导致的应力集中效应增强,增大了局部应力,从而降低了整体材料的刚度^[38]。使用 KH590 对 nano-ZnO 表面进行处理,其化学键可以承受更强的应力,进一步提升材料的力学性能,相比于 15%-ZnO(6 Å)/PI, KH590-ZnO(6 Å)/PI 的拉伸弹性模量和剪切模量都

得到进一步的提高。

3 结论

(1)利用分子动力学模拟的方法从微观层面研究了 nano-ZnO 含量及表面改性对 PI 薄膜模型的结构参数,以及热学、力学性能的影响,发现 nano-ZnO 和 PI 可以较好地融合,从分子间的相互作用力、内聚能和溶解度三种参数综合衡量, KH590-ZnO (6 Å)/PI 具有最好的相容性。

(2)向 PI 基体里掺杂 nano-ZnO, 因为 nano-ZnO 自身具有较强导热能力,所以明显提升了复合材料的热导率, nano-ZnO 质量分数为 9%、13%、15% 和 17% 时,热导率分别提升了 14.68%、47.34%、48.75% 和 43.78%。 nano-ZnO 质量分数达到 15% 时热导率的提升达到最大,质量分数高于 15% 之后部分区域 nano-ZnO 浓度过高出现团聚现象破坏晶格周期性,导致热导率下降。采用硅烷偶联剂 KH590 对质量分数为 15% 的 nano-ZnO 表面进行处理,可提高 nano-ZnO 与 PI 之间的相容性,热导率再次提升 1.5%。

(3)比较 6 个模型的玻璃化转变温度,掺杂 nano-ZnO 的体系 T_g 都大于纯 PI 基体,其中 KH590-ZnO (6 Å)/PI 体系因为接枝 KH590 打破团簇从而得到明显提升,达到最大值 703 K,相比纯 PI 基体的 T_g 提高了 37 K。

(4)nano-ZnO 加入后,因为分子间相互作用力、氢键等因素的作用使得分子链的运动减小,从而降低了复合体系的 MSD 参数和自由体积分数,其中接枝 KH590 的体系自由体积分数与未接枝时相比下降达到 3.7%。

(5)所有体系的力学性能随着温度的升高出现下降的趋势,因为 nano-ZnO 自身具有较强的刚度,所以相同温度下掺杂 nano-ZnO 之后复合体系的拉伸弹性模量和剪切模量都高于纯 PI 基体。

参考文献

- [1] 丁现朋. 高性能聚酰亚胺胶体和薄膜的制备及其应用展望[J]. 中国轮胎资源综合利用, 2025(10):137-139.
DING Xianpeng. Preparation and application prospects of high-performance polyimide colloids and films[J]. China Tire Resources Recycling, 2025(10):137-139.
- [2] 刘春晖. 聚酰亚胺绝缘纸孔隙结构对浸渍及介电特性的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2024.
LIU Chunhui. Effect of pore structure on impregnation and dielectric properties of polyimide insulating paper[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2024.
- [3] 刘杰, 杨军, 江乾, 等. h-BN/PI 高导热复合材料制备及其性能表征[J]. 绝缘材料, 2025, 58(5):49-54.
LIU Jie, YANG Jun, JIANG Qian, et al. Synthesis and performance characterization of h-BN/PI high thermal conductive composites[J]. Insulating Materials, 2025, 58(5):49-54.
- [4] BOUKEZZI L, RONDOT S, JBARA O, et al. A time-resolved current method and TSC under vacuum conditions of SEM: Trapping and detrapping processes in thermal aged XLPE insulation cables[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2017, 394: 126-133.
- [5] 张世伟, 陈功, 杨海霞, 等. 高频低介电耐高温聚酰亚胺复合材料化学结构与性能[J]. 航空材料学报, 2026, 46(2):26-35.
ZHANG Shiwei, CHEN Gong, YANG Haixia, et al. Chemical structure and properties of high frequency low dielectric high temperature resistant polyimide composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2026, 46(2):26-35.
- [6] 都书强. Al₂O₃/PI 复合绝缘纸的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2022.
DU Shuqiang. Preparation and properties of Al₂O₃/PI composite insulating paper[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2022.
- [7] QIU J J, XU S, LIU N, et al. Organic-inorganic polyimide nanocomposites containing a tetrafunctional polyhedral oligomeric silsesquioxane amine: Synthesis, morphology and thermomechanical properties[J]. Polymer International, 2018, 67(3):301-312.
- [8] 孙雪. SiO₂/PI 复合绝缘纸的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2022.
Sun Xue. Preparation and performance study of SiO₂/PI composite insulating paper[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2022.
- [9] 程振宇, 孟浩楠, 朱亚楠, 等. 氧化锌纳米材料制备方法研究进展[J]. 化工新型材料, 2026, 54(1):219-222, 227.
CHENG Zhenyu, MENG Haonan, ZHU Yanan, et al. Recent advances in synthesis methods for zinc oxide nanomaterials[J]. New Chemical Materials, 2026, 54(1):219-222, 227.
- [10] DINESH A, CHANDRASEKAR L B, SUNDARAM P S, et al. Structural, optical and electrochemical properties of Sn-doped ZnO nanoparticles: Effect of doping concentration[J]. Semiconductors, 2026, 60(3):309-320.
- [11] 王东杰, 王静静, 胡强, 等. 基于羧基化氧化锌@纳米金修饰金刚石电极检测肉制品中磺胺嘧啶[J]. 化学研究与应用, 2026, 38(2):410-416.
WANG Dongjie, WANG Jingjing, HU Qiang, et al. Detection of sulfadiazine in meat using carboxylated zinc oxide@gold nanoparticle-modified diamond electrode[J]. Chemical Research and Application, 2026, 38(2):410-416.
- [12] 黄俊刚, 方艺梅, 江银河, 等. 硫掺杂氧化锌纳米线电子性质和光学性质的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2025, 74(18): 239-249.
HUANG Jungang, FANG Yimei, JIANG Yinhe, et al. First-

- principles study of electronic and optical properties of sulfur-doped zinc oxide nanowires[J]. *Acta Physica Sinica*, 2025, 74(18): 239–249.
- [13] 宋瑞娜,施佳丽,冯云豪,等.基于PVDF/GO/ZnO纳米复合薄膜的柔性压电传感器[J]. *传感器世界*, 2025, 31(12):23–30.
- SONG Ruina, SHI Jiali, FENG Yunhao, et al. Flexible piezoelectric sensor based on PVDF/GO/ZnO nanocomposite films[J]. *Sensor World*, 2025, 31(12):23–30.
- [14] 张朋飞,张保康,张玉苹,等. ZnO/PI 复合薄膜的制备及电气特性表征[J]. *塑料*, 2025, 54(1):58–62, 80.
- ZHANG Pengfei, ZHANG Baokang, ZHANG Yuping, et al. Preparation and electrical characterization of ZnO/PI composite films[J]. *Plastics*, 2025, 54(1):58–62, 80.
- [15] 刘东旭. 界面调控与协同作用增强的氮化硼/聚酰亚胺导热复合材料研究[D]. 桂林:桂林电子科技大学, 2021.
- LIU Dongxu. Interface modification and synergism enhancement of boron nitride/polyimide thermally conductive composites[D]. Guilin:Guilin University of Electronic Technology, 2021.
- [16] 龚凌风. 氧化锌/聚酰亚胺复合材料非线性电导特性研究[D]. 南宁:广西大学, 2024.
- GONG Lingfeng. Study on nonlinear conductance properties of zinc oxide/polyimide composites[D]. Nanning:Guangxi University, 2024.
- [17] 盖广清,钟媛. 硅烷偶联剂对纳米氧化锌表面的改性研究[J]. *吉林建筑大学学报*, 2022, 39(6):51–55.
- GAI Guangqing, ZHONG Yuan. Modification of ZnO nano surfaces by silane coupling agents[J]. *Journal of Jilin Jianzhu University*, 2022, 39(6):51–55.
- [18] 朱荣法. 橡胶低锌活性助剂改性预处理技术及其应用[D]. 北京:北京化工大学, 2020.
- ZHU Rongfa. Modified pretreatment technology of rubber low zinc active additive and its application[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [19] 李亚莎,瞿聪,夏宇,等. 电热作用下聚酰亚胺绝缘的电荷陷阱及微观特性[J]. *高电压技术*, 2023, 49(12):4 890–4 899.
- LI Yasha, QU Cong, XIA Yu, et al. Charge traps and microscopic properties of polyimide under effects of electric field and temperature[J]. *High Voltage Engineering*, 2023, 49(12):4 890–4 899.
- [20] 李亚莎,宋鹏,谢昊,等. 硅烷偶联剂改性对 SiO₂/PI 复合材料热力学与介电性能的影响[J]. *绝缘材料*, 2023, 56(2):110–117.
- LI Yasha, SONG Peng, XIE Hao, et al. Effect of silane coupling agent modification on thermomechanical and dielectric properties of SiO₂/PI composite[J]. *Insulating Materials*, 2023, 56(2): 110–117.
- [21] WANG X B, TANG C, WANG Q, et al. Selection of optimal polymerization degree and force field in the molecular dynamics simulation of insulating paper cellulose[J]. *Energies*, 2017, 10(9). DOI:10.3390/en10091377.
- [22] 许桂承. 纳米 SiO₂ 颗粒掺杂改性聚乙烯材料力学性能的分子动力学模拟研究[D]. 武汉:武汉工程大学, 2024.
- XU Guicheng. Molecular dynamics simulation of mechanical properties of polyethylene doped with nano-SiO₂ particles[D]. Wuhan:Wuhan Institute of Technology, 2024.
- [23] 杨申欢. SiCp/Al 基复合材料界面稳定性的分子动力学模拟[D]. 西安:西安工业大学, 2023.
- YANG Shenhuan. Molecular dynamics simulation of interfacial stability of SiCp/Al matrix composites[D]. Xi'an:Xi'an Technological University, 2023.
- [24] 陈烨. 基于分子动力学模拟的不同 S/B 比 SBS 聚合物环氧无车辙沥青结合料相容性分析[J]. *福建交通科技*, 2025(6):34–39.
- CHEN Ye. Analysis of compatibility of SBS polymer epoxy rutting-resistant asphalt binders with different S/B ratios based on molecular dynamics simulation[J]. *Fujian Traffic Science and Technology*, 2025(6):34–39.
- [25] 刘佳祥,王雯娟,李继香. 聚氨酯结构和溶解度参数的分子模拟[J]. *化学工程*, 2025, 53(5):31–35, 70.
- LIU Jiaxiang, WANG Wenjuan, LI Jixiang. Molecular simulation on structure and solubility parameter of polyurethane[J]. *Chemical Engineering*, 2025, 53(5):31–35, 70.
- [26] 王家伟. 基于分子动力学模拟的泡沫沥青冷再生胶结料界面黏聚性研究[D]. 大连:大连海事大学, 2024.
- WANG Jiawei. Research on interfacial cohesion of foamed asphalt cold recycling binder based on molecular dynamics simulation[D]. Dalian:Dalian Maritime University, 2024.
- [27] LI C X, FAN S Y, XU T. Method for evaluating compatibility between SBS modifier and asphalt matrix using molecular dynamics models[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2021, 33(8). DOI:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003863.
- [28] 丁飒飒,赵鹏飞,马中森,等. 高玻璃化转变温度和高透明生物基聚酯酰胺[J]. *塑料工业*, 2025, 53(3):43–49.
- DING Sasa, ZHAO Pengfei, MA Zhongsen, et al. Bio-based poly (ester-amide) with high glass transition temperature and high transparency[J]. *China Plastics Industry*, 2025, 53(3):43–49.
- [29] 陆金水. 基于柔性基团结构的聚酰亚胺的合成及其性能研究[D]. 广州:广东工业大学, 2024.
- LU Jinshui. Synthesis and properties of polyimide based on flexible group structure[D]. Guangzhou:Guangdong University of Technology, 2024.
- [30] 范吉昌,徐亚娟. 膨胀计法测聚合物玻璃化转变温度实验关键问题分析[J]. *高分子通报*, 2024, 37(10):1 499–1 502.
- FAN Jichang, XU Yajuan. Analysis of key issues in the experiment of measuring the glass transition temperature of polymers using dilatometer[J]. *Polymer Bulletin*, 2024, 37(10):1 499–1 502.
- [31] 张旭敏. 新型纳米填料/橡胶复合材料结构和性能的分子动力学模拟与实验研究[D]. 南京:南京理工大学, 2023.
- ZHANG Xumin. Molecular dynamics simulation and experimental study on structure and properties of novel nanofiller/rubber composites[D]. Nanjing:Nanjing University of Science and Technology, 2023.