

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.09.006

聚丙烯/富勒烯复合材料热力学性能分子动力学模拟

李亚莎, 陈俊璋, 郭玉杰, 王佳敏, 晏欣悦, 张永衡

(三峡大学电气与新能源学院, 湖北宜昌 443002)

摘要: 为了改善聚丙烯(PP)的热力学性能,使其在高压电缆中得到更好的实际应用,从微观层面探讨掺杂富勒烯(C_{60})对PP热力学性能的影响,采用分子动力学方法建立了纯PP、PP/ C_{60} 及掺杂羟基和氨基修饰的 C_{60} 复合体系(PP/ C_{60} -OH和PP/ C_{60} -NH₂)的4组分子模型,计算了各模型的内聚能密度、溶解度参数、相互作用能、热导率、玻璃化转变温度(T_g)、自由体积分数、不同温度下的弹性模量和体积模量与剪切模量之比。结果表明,富勒烯 C_{60} 、经羟基和氨基修饰的 C_{60} 都与PP有良好的相容性,且均能改善PP的热力学性能。热性能方面,PP/ C_{60} -OH和PP/ C_{60} -NH₂体系的热导率较纯PP体系分别提高了9.18%和15.82%, T_g 从256 K分别提高到279 K和286 K。力学性能方面,复合材料刚性降低,PP/ C_{60} -OH和PP/ C_{60} -NH₂体系的弹性模量较纯PP分别降低了5.99%和9.51%,韧性增强,PP/ C_{60} -NH₂体系的增韧效果最好,PP/ C_{60} -OH体系次之。综合分析四种体系的热力学仿真结果表明,加入经氨基修饰的 C_{60} 改善PP的热力学性能最明显,PP/ C_{60} -NH₂复合材料具有更优异的综合性能,同时为抑制PP热老化及开发环保型电缆材料提供参考。

关键词: 聚丙烯;富勒烯;分子动力学;玻璃化转变温度;力学性能

中图分类号: TMTQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)09-0032-08

Molecular Dynamics Simulation of Thermodynamic Properties of Polypropylene/Fullerene Composites

Li Yasha, Chen Junzhang, Guo Yujie, Wang Jiamin, Yan Xinyue, Zhang Yongheng

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

Abstract : In order to improve the thermodynamic properties of polypropylene (PP) and make it better applied in high-voltage cables, the effect of doped fullerene (C_{60}) on the thermodynamic properties of PP was discussed from the microscopic level. Four molecular models of pure PP, PP/ C_{60} and C_{60} composite systems (PP/ C_{60} -OH and PP/ C_{60} -NH₂) modified with hydroxyl and amino groups were established by molecular dynamics method. The cohesive energy density, solubility parameter, interaction energy, thermal conductivity, glass transition temperature, free volume fraction, elastic modulus and ratio of volume modulus to shear modulus at different temperatures were calculated for each model. The results show that fullerene C_{60} , hydroxyl and amino modified C_{60} has good compatibility with PP, and could improve the thermodynamic properties of PP. In terms of thermal properties, the thermal conductivity of PP/ C_{60} -OH and PP/ C_{60} -NH₂ systems is increased by 9.18% and 15.82%, respectively, compared with pure PP systems, and the glass transition temperature is increased from 256 K to 279 K and 286 K respectively. In terms of mechanical properties, the rigidity of the composite decreases, the elastic modulus of PP/ C_{60} -OH and PP/ C_{60} -NH₂ system decreases by 5.99% and 9.51% respectively compared with pure PP, and the toughness increases. The toughening effect of PP/ C_{60} -NH₂ system is the best followed by PP/ C_{60} -OH system. A comprehensive analysis of the thermodynamic simulation results of the four systems shows that the addition of amino modified C_{60} has the most obvious improvement in the thermodynamic properties of PP, and PP/ C_{60} -NH₂ composite has better comprehensive properties, and provides a reference for inhibiting the thermal aging of PP and developing environmentally friendly cable materials.

Keywords : polypropylene ; fullerene ; molecular dynamics ; glass transition temperature ; mechanical property

基金项目: 国家自然科学基金项目(51577105)

通信作者: 陈俊璋, 硕士研究生, 主要从事高电压绝缘技术与电介质材料方面的研究

收稿日期: 2023-07-02

引用格式: 李亚莎, 陈俊璋, 郭玉杰, 等. 聚丙烯/富勒烯复合材料热力学性能分子动力学模拟[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(9): 32-39.

Li Yasha, Chen Junzhang, Guo Yujie, et al. Molecular dynamics simulation of thermodynamic properties of polypropylene/fullerene composites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(9): 32-39.

电力电缆是电力系统重要的组成部分,尤其是在高压输电领域具有举足轻重的地位。目前广泛使用的交联聚乙烯(XLPE)绝缘电缆无法回收利用,常见的处理方式是焚烧、裂解和掩埋,既浪费资源,又污染环境^[1],不符合绿色发展理念。与XLPE相比,聚丙烯(PP)熔点高,有优异的电气绝缘性能、力学性能和耐腐蚀性,且制造工艺简单,价格便宜,不需要交联,耗能低^[2]。此外,PP可以回收利用,极大地节省了资源,同时对环境非常友好。因此PP受到广泛关注,成为新型电缆材料研究的热点。但是PP导热能力低、脆性大,低温下耐冲击性能差,由于PP结晶度高呈现较大的刚性,柔韧性差,不利于加工制造^[3]。其次,PP分子链上存在大量不稳定的叔碳原子,热稳定性和热氧稳定性差,容易热降解和老化^[4],很难直接应用于高电压绝缘电缆。

为此,诸多学者通过不同方式对PP改性从而改善相关性能进行了大量研究。赵洪等^[5]利用丙烯-乙烯共聚塑性体改性PP,在受到外应力作用下,弹性体耗散大部分能量,提高体系的冲击强度,增韧效果较好且兼具良好的电气性能。Couderc等^[6]研究发现PP掺杂六方氮化硼后复合材料的热导率明显增加,六方氮化硼颗粒在PP中分散均匀,形成更加致密的结构,削弱了热老化速度。

富勒烯(C_{60})根据碳原子数目不同,分为 C_{20} 、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{80} 等,各种富勒烯结构和性能也有所差异。 C_{60} 由含60个碳原子的12个五元环和20个六元环组成,含有30个碳碳双键,其结构呈笼型,是富勒烯中丰度最高也最容易获得的一种纳米材料,因其高度规整性和特殊的0D笼型结构具有突出的热力学性质和理化性质,在生物医学、化学催化、电学等多个领域应用广泛。Pikhurov等^[7]制备了不同含量的 C_{60} /环氧树脂复合材料,测试表明低含量复合材料的拉伸强度增强了10%,韧性增幅达171%。Dang等^[8]研究发现掺杂少量 C_{60} 可以改善聚合物材料空间电荷分布,提高直流体积电阻率和击穿场强。此外,纳米粒子的功能化使其在聚合物中均匀分散,可以进一步发挥复合材料的性能。目前,羧基($-COOH$)、羟基($-OH$)、氨基($-NH_2$)等基团在纳米粒子功能化中应用较多^[9-10]。

实验是研究纳米复合材料的常用手段,但实验通常成本较高、周期较长,对于微观特性的研究有所不足。而随着技术的发展与进步,分子模拟方法

逐渐完善,在纳米复合材料中的应用越发广泛^[11]。分子模拟方法可以大幅降低成本,节省时间,在材料微观层面的研究具有巨大优势。笔者采用分子模拟的方法,研究了掺杂 C_{60} 以及功能化的 C_{60} 对PP材料的热性能和力学性能的影响。建立了4种模型:纯PP、PP/ C_{60} 、经羟基和氨基修饰的PP/ C_{60} 复合模型,分析了复合材料的相容性、相互作用能、热导率、玻璃化转变温度(T_g)、自由体积分数和力学性能。通过对掺杂前后材料的微观特性研究分析,为PP改性提供新的参考。

1 计算模型及方法

1.1 模型建立

为了研究掺杂 C_{60} 对PP热力学性能的影响,本研究利用Materials Studio 2019分别建立了纯PP、PP掺杂 C_{60} 的复合晶胞(简记为PP/ C_{60})、PP掺杂羟基接枝的 C_{60} 的复合晶胞(简记为PP/ C_{60} -OH)和PP掺杂氨基接枝的 C_{60} 的复合晶胞(简记为PP/ C_{60} -NH₂)四种模型。

根据主链碳原子上甲基排列方式不同,PP可分为等规PP(iPP)、间规PP(sPP)和无规PP(aPP)。iPP分子链的甲基均位于同一侧,sPP上的甲基交替分布在分子链的两侧,而aPP上的甲基无规律地分布在分子链的两侧^[3]。本模拟中构建的PP均为iPP,因为iPP是上述3种PP中最常见的,容易获取,价格相对较低,且具有更高的熔点。

首先,在Visualizer模块建立聚合度为60的PP单链、 C_{60} 单体以及 C_{60} 接枝羟基和氨基的模型,不饱和碳原子加氢饱和,如图1所示。接着采用Smart Minimizer方法对4个模型进行几何优化,使其能量降到最低。然后通过Amorphous Cell模块将5条PP

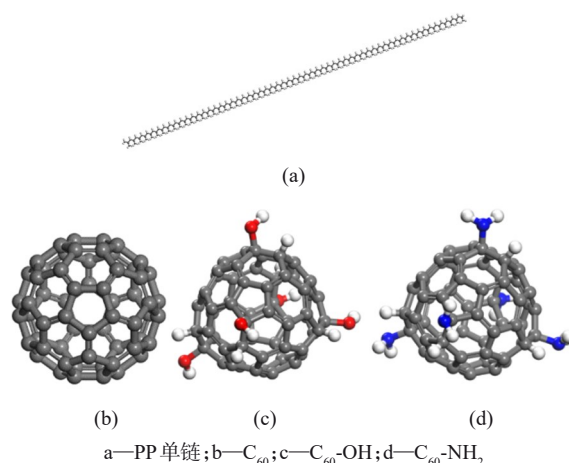


图1 四种组分模型

单链建成无定形的PP基体,其尺寸为3.27 nm×3.27 nm×3.27 nm,初始密度均为0.6 g/cm³。复合体系使用相同方法建立,其中复合体系中C₆₀的质量分数保持在11%左右,C₆₀上接枝羟基和氨基个数均为5,接枝率为8.33%。

1.2 分子动力学模拟

模型建立后为消除应力需进行几何优化和分子动力学优化。在Forcite模块的Geometry Optimization中采用Smart Minimizer方法进行结构优化和能量最小化,优化过程采用Compass力场,选择Medium精度,最大迭代次数20 000次。接着依次在300 K温度下在NVT[体系中粒子数(*N*)、体积(*V*)和温度(*T*)固定]系综和NPT[体系中粒子数(*N*)、压强(*P*)和温度(*T*)固定]系综下进行500 ps的动力学优化,以便达到平衡状态。四种模型经过分子动力学优化后的结构如图2所示。

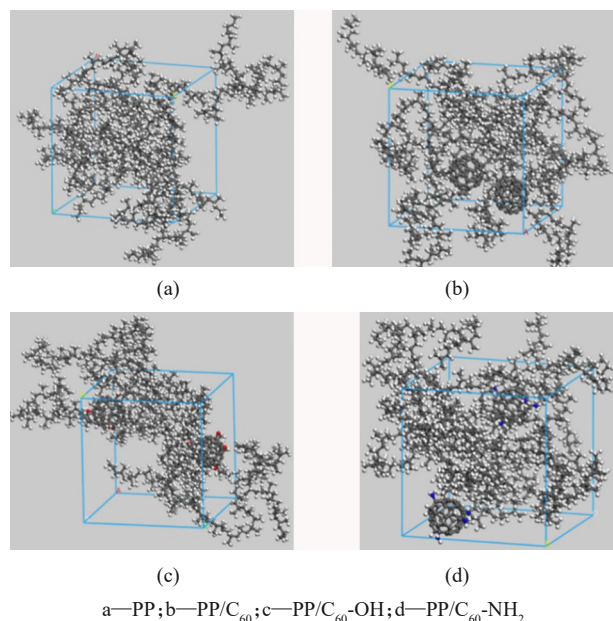


图2 动力学优化后的模型

为了得到更加接近真实材料的模型,在动力学优化之后进行180~480 K的5次循环退火处理,总模拟时长500 ps,系综为NVT,温度间隔50 K。在退火后能量最低的构象基础上进行后续计算。详细步骤为:首先进行300 ps的NVT动力学模拟将模型升温至480 K,接着在相同温度下进行300 ps的NPT动力学模拟,随后用上述方法按30 K的温度梯度依次将模型降温至180 K,记录各温度下模型的数据信息,用于后续分析计算。

整个模拟均采用Compass力场,温度控制选Andersen热浴法,压强控制选Berendsen压浴法,压

强设置为1×10⁻⁴ GPa,截断半径1.25 nm,时间步长取1 fs,对于静电作用和范德华作用分别选Ewald法和Atom Based法。

2 结果与分析

2.1 相容性分析

复合材料的性能不仅取决于组分的性质还取决于各组分间的相容性,相容性会影响组分间的相互作用,对复合材料的结构和性能起重要作用^[12-15]。分子系统中将所有分子分离到无限远距离所需的平均能量称作内聚能,内聚能密度(CED)是指单位体积内的内聚能^[16]。CED与体系分子间相互作用强度呈正相关,体系CED越大,分子间相互作用越强,在热作用下分子受到抑制作用更强,体系热稳定性越好^[17]。内聚能及内聚能密度的计算公式见式(1)和式(2)所示。

$$E_{\text{coh}} = -\langle E_{\text{inter}} \rangle = \langle E_{\text{intra}} \rangle - \langle E_{\text{total}} \rangle \quad (1)$$

$$\text{内聚能密度} = \frac{E_{\text{coh}}}{V} \quad (2)$$

其中,式(1)里 E_{coh} 表示体系的内聚能, E_{inter} 表示分子间总能量, E_{total} 表示体系总能量, E_{intra} 表示分子内的能量, $\langle \rangle$ 表示一个NVT或NPT系综上的平均值。式(2)中 V 代表体系的体积。

Hildebrand溶解度参数 δ 等于内聚能密度的平方根,其计算公式如式(3),它是表征分子间相容性的一个重要指标。溶解度参数在早期常用来预测小分子体系或聚合物体系的相容性,最近几年许多学者将其用于预测含碳材料体系(如石墨烯、碳纳米管、富勒烯和碳纤维等)的相容性并取得一定成果^[18-21]。

$$\delta = \sqrt{\text{内聚能密度}} \quad (3)$$

利用Forcite模块计算了300 K温度下不同体系的CED和 δ ,选取NPT系统下后50帧的数据求平均值,计算后的值见表1。PP的 δ 为14.45 (J/cm³)^{1/2},与实验值16~19 (J/cm³)^{1/2}相比略低,这可能是因为本模拟建立的模型侧重PP无定形部分。对于复合体系,体系间 δ 的差值 $\Delta\delta$ 满足 $|\Delta\delta| < 1.3 \sim 2.1$ (J/cm³)^{1/2},则组分间的相容性较好^[22-23]。显然,表1中的数据满足该条件,说明三种C₆₀与PP之间相容性较好。其中PP/C₆₀-NH₂模型的CED为226.50 J/cm³,是四种模型中CED最大的,相较于纯PP高了17.7 J/cm³,表明加入—NH₂修饰的C₆₀后PP的热稳定性更好。

此外,体系中相互作用能的大小也能表征分子

表1 300 K下4种体系的CED和 δ

体系	CED/(J·cm ⁻³)	δ /(J·cm ⁻³) ^{1/2}
PP	208.80	14.45
PP/C ₆₀	214.92	14.66
PP/C ₆₀ -OH	224.10	14.97
PP/C ₆₀ -NH ₂	226.50	15.05

间相容性的好坏,其计算表达式如式(4)。

$$E_{\text{interaction}} = E_{\text{A-B}} - (E_{\text{A}} + E_{\text{B}}) \quad (4)$$

其中, $E_{\text{interaction}}$ 表示不同组分间的相互作用能, $E_{\text{A-B}}$ 表示A、B复合体系的总能量, E_{A} 表示复合体系除去B后单独A的能量, E_{B} 表示复合体系除去A后单独B的能量。利用Forcite模块计算出300 K温度下PP/C₆₀,PP/C₆₀-OH和PP/C₆₀-NH₂三种复合体系的相互作用能,见表2。3种体系的相互作用能均为负值,表示两种组分间呈相互吸引的状态,相互作用能的值越大,说明组分间的相容性越好。从表2中可以看出,PP/C₆₀-NH₂体系的相互作用能最大,说明该体系是三者中相容效果最好的。C₆₀经极性基团—OH和—NH₂修饰后,部分碳碳键由sp²杂化变为sp³杂化,并且原子数量增加,导致范德华力和静电相互作用增强^[21],加强了与PP链之间的相互作用,导致复合体系结合更紧密。

表2 300 K下复合体系的相互作用能

体系	相互作用能/(kcal·mol ⁻¹)
PP/C ₆₀	-129.60
PP/C ₆₀ -OH	-142.83
PP/C ₆₀ -NH ₂	-160.01

2.2 热导率

热导率是衡量材料热传导能力的重要参数之一,文中用 λ 表示。热导率的大小与材料的热性能有密切关系,热导率越大,材料散热能力越好。提高PP的热导率可以降低其工作时的温度,在一定程度上抑制热老化,延长工作寿命。

利用反向非平衡分子动力学(RNEMD)方法计算各体系的热导率。RNEMD方法由Muller-Plathe F提出,该方法计算得到的结果较为准确,且收敛速度快^[24],其计算原理如图3所示。沿 z 轴方向将模型划分为40层,两端为热层,中间为冷层,体系能量交换通过热层中温度最低的粒子和冷层中温度最高的粒子的动能交换实现,在一定次数交换后达到平衡,形成稳定的热流,模型得到稳定的温度梯度^[25]。基于傅里叶定律,热导率计算公式如下:

$$\lambda = -\frac{J}{dT/dz} \quad (5)$$

式(5)中 J 为 z 方向的能量通量, dT/dz 为温度梯度,由于热导率总为正值,而能量通量的方向与梯度相反,所以在前面添加负号。体系中通量施加方式为两个固定层之间每隔 Δt 交换大小为 ΔE 的能量,通量的计算表达式为:

$$J = \frac{1}{2A} \cdot \frac{\Delta E}{\Delta t} \quad (6)$$

其中, A 表示垂直于通量方向的面积,常数2是由周期性边界条件导致的。

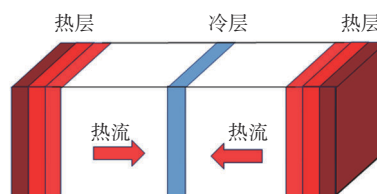


图3 RNEMD原理示意图

利用perl脚本计算了四种模型在270~450 K范围内的热导率,其计算结果如图4所示。模拟得到PP的热导率为0.195~0.212 W/(m·K),和文献[26]的结果比较接近,说明本模拟的结果较为准确。从图4可以看出,随着温度升高,四种体系的热导率均呈现缓慢增长趋势,PP/C₆₀,PP/C₆₀-OH及PP/C₆₀-NH₂三种复合体系的热导率都高于纯PP体系。掺入纳米C₆₀和功能化C₆₀后,PP热导率得到不同程度的提高,在300 K下,PP/C₆₀,PP/C₆₀-OH及PP/C₆₀-NH₂体系热导率相较于纯PP分别提高了5.10%,9.18%和15.82%。可能原因是加入不同C₆₀后,体系变得更加紧密,有利于形成更多的热传导通路,致使复合体系的热导率增大,散热能力优于纯PP体系。

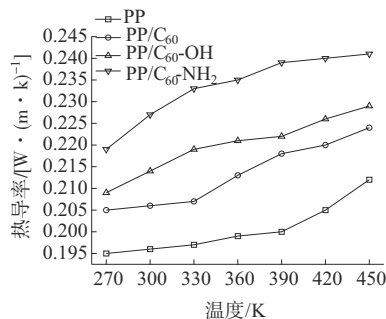
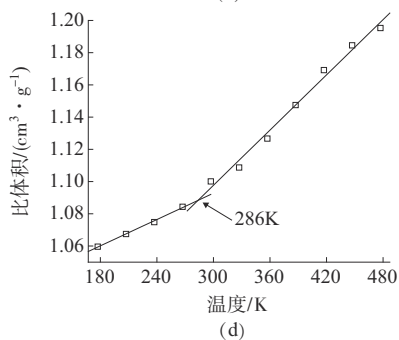
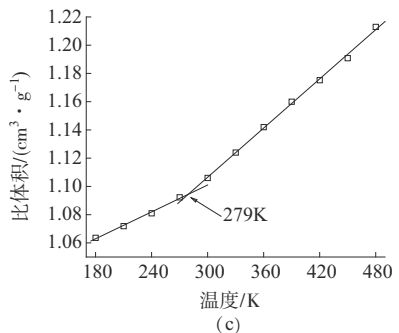
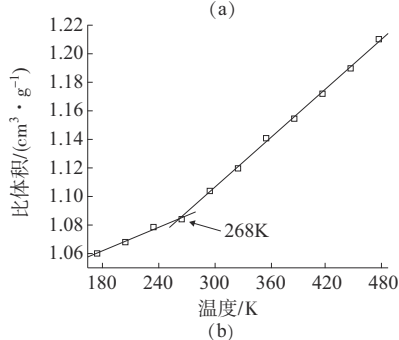
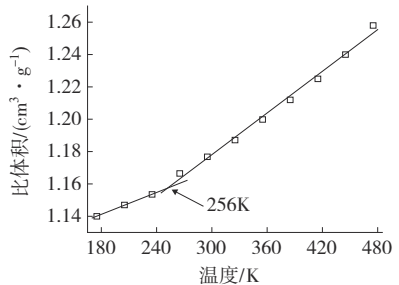


图4 不同温度下各体系热导率

2.3 T_g

聚合物材料在结晶态、非晶态和熔融态等的宏观性能随着微观结构的不同而变化^[27]。 T_g 是评估高分子材料热力学性能的一个重要指标,在 T_g 附近,高聚物材料从玻璃态转变为高弹态,材料的热力学、电气性能等会产生较大变化。聚合物分子链的

运动受温度影响,在 T_g 附近,分子链活性会有明显变化,温度升高,链段运动加剧,导致材料宏观性能变化。采用温度—比体积法获得材料的 T_g ,提取模型在不同温度下后200 ps的比体积(聚合物平均密度的倒数),在 T_g 前后,比体积会有明显跳变,拟合直线的交点即为 T_g ,模拟得到的各模型 T_g 如图5所示。从图5a可以看出模拟得到纯PP的 T_g 为256 K,在实



a—PP;b—PP/C₆₀;c—PP/C₆₀-OH;d—PP/C₆₀-NH₂

图5 各体系 T_g

验值238~266 K范围内^[28],说明建立的模型与实际相符,得到的数据是可靠的。掺杂C₆₀后PP的 T_g 为

268 K,提高了12 K。PP/C₆₀-OH和PP/C₆₀-NH₂模型的 T_g 分别为279 K和286 K,相较于纯PP模型分别提高了23 K和30 K。

T_g 与材料的微观结构密切相关,自由体积理论常被用来解释 T_g 。自由体积理论将材料的体积分为自由体积(V_F)和占据体积(V_O)两部分。自由体积是指材料中未被分子链占据的体积,而占据体积是指被分子链占据的体积^[29]。在对比各体系的自由体积时常采用自由体积分数(FFV),其计算公式为:

$$\text{自由体积分数} = \frac{V_F}{V_F + V_O} \times 100\% \quad (7)$$

笔者利用硬球探针法得到各体系的自由体积和占据体积,表3列出了四种体系在240,270,300 K下的自由体积分数。从表3可以看出,在PP材料中添加纳米C₆₀后,C₆₀占据了复合材料的部分空隙,自由体积减小,使PP链缠绕更加紧密,空间分布更加紧凑,从而限制了PP分子链的运动,因此添加C₆₀后PP的 T_g 提高。在PP/C₆₀-OH和PP/C₆₀-NH₂复合材料中,由于极性基团—OH和—NH₂的存在,分子间作用力增强,材料自由体积进一步减小,C₆₀与PP链结合更紧密,对PP链运动限制作用更强,因此这两个复合体系具有更高的 T_g 。提高PP的 T_g ,能提升耐受外界热应力作用能力,从而增强热稳定性,使其应用场景更加广泛。

表3 不同温度下各体系的FFV

体系	240 K	270 K	300 K
PP	16.28%	17.31%	19.13%
PP/C ₆₀	15.92%	17.28%	18.22%
PP/C ₆₀ -OH	15.81%	16.58%	17.89%
PP/C ₆₀ -NH ₂	15.55%	15.88%	17.63%

2.4 力学性能

力学性能是聚合物材料的重要参量,关乎材料的生产制造和应用等多个方面。笔者在Forcite模块中采用静态恒应变方法计算了四种体系在180~480 K范围内的力学参数,最大应变和应变步数分别设置为0.003和4,统计模拟过程的应变信息用以分析材料的力学性能。

材料的应力—应变关系可以由式(8)定义的广义Hooke定律来阐述:

$$\sigma = C \cdot \varepsilon \quad (8)$$

其中, σ 表示应力向量, C 表示材料的弹性矩阵, ε 表示应变向量。本模拟中,无定形PP看作各向同性材料,弹性矩阵可以写为如下形式:

$$C = \begin{bmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix} \quad (9)$$

其中, λ, μ 为 Lamé 常数。弹性模量 E 、体积模量 K 以及剪切模量 G 可由式(10)~(12)计算得出:

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

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

$$G = \mu \quad (12)$$

弹性模量 E 是材料抵抗弹性形变的物理量, 可以表征材料的刚性, 其值越大, 刚性越强^[30]; 体积模量 K 表征材料的不可压缩性, 剪切模量 G 是材料抵抗剪切应变的物理量; 体积模量与剪切模量的比值即 K/G 值与材料的韧性和延展性呈正相关, 其值越大, 材料的韧性越好。计算得到四种模型的相关力学性能参数如图6和图7所示。

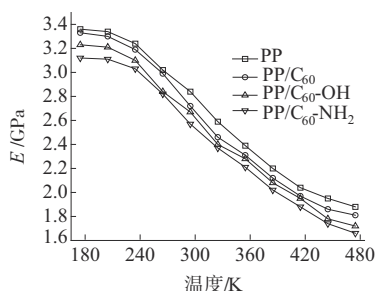


图6 四种体系的弹性模量

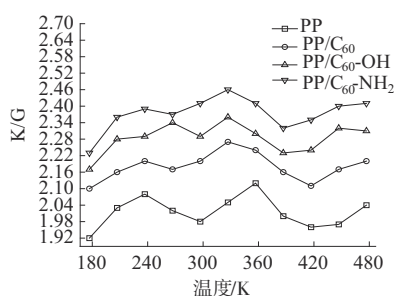


图7 四种体系的K/G值

从图6可以看出, 各体系弹性模量 E 的整体趋势随温度升高逐渐下降, 其原因是在温度较低时, 分子活性较低, PP 链段运动能力差, 自由体积小, PP 链缠绕较紧密, 宏观表现为弹性模量较高; 而当温度达到较高水平, 分子活性增大, PP 链运动加剧, 自由体积增大, 链与链之间分布更加松散, 导致弹性模量降低。对比掺杂前后弹性模量变化发现, 掺杂

C_{60} 会降低 PP 弹性模量, 说明复合材料抵抗弹性形变的能力减弱, 刚性减小, 掺入 $-OH$ 和 $-NH_2$ 修饰的 C_{60} 后, 弹性模量进一步降低。以 300 K 为例, 掺杂 C_{60} 后, 体系的弹性模量从 2.84 GPa 降低到 2.72 GPa, 减小了 4.22%, 而 PP/ C_{60} -OH 和 PP/ C_{60} - NH_2 复合体系的弹性模量分别为 2.67 GPa 和 2.57 GPa, 相较于纯 PP 分别降低了 5.99% 和 9.51%。

另外, 四种体系的弹性模量在 240 ~ 300 K 范围内下降幅度很大, 而各体系的 T_g 就在该温度区间内, 在 T_g 附近, PP 分子链活性显著增加, 运动更剧烈, 导致弹性模量明显减小, 该变化趋势与文献[31]的研究结果吻合。

韧性与材料的塑性形变和断裂过程有密切联系, 塑性形变过程越长以及断裂过程吸收的能量越多, 材料的韧性就越好。图7表明了四种体系在不同温度下的 K/G 值变化, 显然掺杂后体系的韧性得到加强, 其中 PP/ C_{60} - NH_2 模型的增韧效果最好, PP/ C_{60} -OH 次之。根据银纹—剪切带理论^[32], 当复合体系受到外应力时, PP 基体与 C_{60} 间会产生银纹, 同时 PP 发生塑性形变, 吸收部分能量, 另外由于纳米粒子 C_{60} 的加入, PP 分子链规整度下降, 空间结构分布变得相对不规则, 导致应力传播发生偏转, 传递路径变长, 部分能量被耗散, 降低了应力集中, 使得复合体系的韧性得到提高。

3 结论

通过分子模拟从微观层面研究了 PP 及 PP/富勒烯复合材料的热力学性能, 分析得出以下结论:

(1) 复合材料因 C_{60} 的加入, 体系结合更加紧密, 容易形成更多的散热通路, 导热能力得以提高, 削弱了 PP 热老化速率, 其中 PP/ C_{60} -OH 和 PP/ C_{60} - NH_2 体系热导率提升更为明显, 增幅分别为 9.18% 和 15.82%。此外, 富勒烯 C_{60} 的加入会占据体系的部分自由体积, 阻碍 PP 分子链的运动, 从而提高 PP 的 T_g , 耐受外界热作用能力增强, 其中接枝 NH_2 的 C_{60} 效果最好, T_g 提高了 30 K。

(2) 四种体系的刚性均随着温度升高而逐渐降低, 且在 T_g 附近弹性模量降幅较大, PP/ C_{60} - NH_2 体系刚性降低幅度最大, 为 9.51%。韧性随温度变化无明显规律, 但富勒烯 C_{60} 的加入均能达到增韧的效果, 其中 PP/ C_{60} - NH_2 体系的韧性最好。

(3) 通过 δ 、相互作用能和自由体积的分析发现, 富勒烯 C_{60} 和功能化的 C_{60} 与 PP 相容性较好, 增强了

C₆₀与PP之间相互作用,抑制了PP分子链的运动,改善了复合材料的热力学性能,且C₆₀与PP之间的相互作用越强,复合材料的热力学性能越优越。掺杂富勒烯C₆₀,尤其是经氨基修饰后的C₆₀可以显著改善PP的热力学性能,有利于加工制造和实际应用。

参考文献

- [1] Tazawa S. Recycling of insulated wire and cable and technologies for low environmental impact[J]. The Transactions of the Institute of Electrical Engineers of Japan B, 2003, 123(3):265–268.
- [2] Hu S X, Zhou Y, Yuan C, et al. Surface-modification effect of MgO nanoparticles on the electrical properties of polypropylene nanocomposite[J]. High Voltage, 2020, 5(3):249–255.
- [3] 杜伯学,侯兆豪,徐航,等.高压直流电缆绝缘用聚丙烯及其纳米复合材料的研究进展[J].高电压技术,2017,43(9):2 769–2 780. Du Boxue, Hou Zhaohao, Xu Hang, et al. Research achievements in polypropylene and polypropylene/inorganic nanocomposites for HVDC cable insulation[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(9): 2 769–2 780.
- [4] 陈秋男,方征平,郭正虹.富勒烯与蒙脱土协效作用对聚丙烯热性能及阻燃性能的影响[J].化工新型材料,2021,49(4):161–165. Chen Qiunan, Fang Zhengping, Guo Zhenghong. Influence of C₆₀/MMT synergist on PP thermal property and flame retardancy[J]. New Chemical Materials, 2021, 49(4):161–165.
- [5] 赵洪,袁鑫,杨佳明,等.弹性体/聚丙烯与塑性体/聚丙烯复合材料的力学及介电性能[J].高分子材料科学与工程,2020,36(10): 44–50. Zhao Hong, Yuan Xin, Yang Jiaming, et al. Mechanical and dielectric properties of elastomer/polypropylene and plastomer/polypropylene composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2020, 36(10):44–50.
- [6] Couderc H, Fréchette M, David E. Fabrication and dielectric properties of polypropylene/silica nano-composites[C]//2015 IEEE Electrical Insulation Conference(EIC). Seattle, USA: IEEE, 2015: 329–332.
- [7] Pikhurov D V, Zuev V V. The effect of fullerene C₆₀ on the dielectric behaviour of epoxy resin at low nanofiller loading[J]. Chemical Physics Letters, 2014, 601:13–15.
- [8] Dang B, Hu J, Zhou Y, et al. Remarkably improved electrical insulating performances of lightweight polypropylene nanocomposites with fullerene[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017, 50(45). DOI.10.1088/1361-6463/aa89d9.
- [9] Tachikawa H, Iyama T, Abe S. DFT study on the interaction of fullerene (C₆₀) with hydroxyl radical (OH) [J]. Physics Procedia, 2011, 14:139–142.
- [10] Andreeva N A, Chaban V V. Electronic and thermodynamic properties of the amino-and carboxamido-functionalized C-60-based fullerenes: Towards non-volatile carbon dioxide scavengers[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2018, 116:1–6.
- [11] Tam L H, Wu C. Molecular mechanics of the moisture effect on epoxy/carbon nanotube nanocomposites[J]. Nanomaterials, 2017, 7(10).DOI.10.3390/nano7100324.
- [12] Wang L, Zhang B, Li X, et al. Enhanced adhesion property of aramid fibers by polyphenol-metal iron complexation and silane grafting[J]. The Journal of Adhesion, 2021, 97(4):346–360.
- [13] Zhu H, Wang Z Y, Huang X D, et al. Enhanced comprehensive performance of SSBR/BR with self-assembly reduced graphene oxide/silica nanocomposites[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 175. DOI.10.1016/j.compositesb.2019.107027.
- [14] Hosoya R, Ito M, Nakajima K, et al. Coarse-grained molecular dynamics study of styrene-block-isoprene-block-styrene thermoplastic elastomer blends[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4(4):2 401–2 413.
- [15] 袁晓钦,曹献超,马艳彬,等.天然橡胶/顺丁橡胶共混物相容性的分子模拟研究[J].热带作物学报,2022,43(11):2 215–2 223. Yuan Xiaoqin, Cao Xianchao, Ma Yanbin, et al. Molecular simulation on miscibility of NR/BR blends[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2022, 43(11):2 215–2 223.
- [16] 林家齐,李晓康,杨文龙,等.聚酰亚胺/钽铌酸钾纳米颗粒复合材料结构与机械性能分子动力学模拟[J].物理学报,2015,64(12):343–350. Lin Jiaqi, Li Xiaokang, Yang Wenlong, et al. Molecular dynamics simulation study on the structure and mechanical properties of polyimide/KTa_{0.5}Nb_{0.5}O₃ nanoparticle composites[J]. Acta Physica Sinica, 2015, 64(12):343–350.
- [17] 莫洋.芳纶/天然纤维三层交联结构复合绝缘纸的研制[D].重庆:重庆大学,2021. Mo Yang. Development of aramid/natural fiber three-layer cross-linked composite insulating paper[D]. Chongqing: Chongqing University, 2021.
- [18] Bergin S D, Sun Z Y, Rickard D, et al. Multicomponent solubility parameters for single-walled carbon nanotube – solvent mixtures [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009. 3(8):2 340–2 350.
- [19] Chen J L, Li J X, Zhu J, et al. New insights into the quantitative relationship between surface chemistry of fullerene (C₆₀) and solubility parameters and compatibility with polymers[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2021. 125 (20):5 420–5 433.
- [20] Launay H, Hansen C M, Almdal K. Hansen solubility parameters for a carbon fiber/epoxy composite[J]. Carbon, 2007, 45(15): 2 958–2 865.
- [21] Konios D, Stylianakis M M, Stratakis E, et al. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 430:108–112.
- [22] 赵贵哲,冯益柏,付一政,等.端羟基聚丁二烯/增塑剂共混物相容性的分子动力学模拟和介观模拟[J].化学学报,2009,67(19): 2 233–2 238.

- Zhao Guizhe, Feng Yibo, Fu Yizheng, et al. Molecular dynamic simulations and mesoscopic dynamic simulations on the compatibility of HTPB/plasticizer blends[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67(19):2 233–2 238.
- [23] 王生辉, 巨荣辉, 罗一鸣, 等. DNTF与高聚物相容性的分子动力学模拟[J]. *含能材料*, 2023, 31(1):61–69.
- Wang Shenghui, Ju Ronghui, Luo Yiming, et al. Molecular dynamics simulation of the compatibility of DNTF with polymers[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2023, 31(1):61–69.
- [24] 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.
- [25] Muller-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.
- [26] Fukuyama Y, Senda M, Kawai T, et al. The effect of the addition of polypropylene-grafted SiO₂ nanoparticle on the thermal conductivity of isotactic polypropylene[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014, 117(3):1 397–1 405.
- [27] Zhou Z, Yang W, Yan D, et al. Temperature dependence of polypropylene configurations[J]. *Macromolecular Theory and Simulations*, 2014, 23(2):76–83.
- [28] 付一政, 刘亚青, 兰艳花. 聚丙烯玻璃化转变温度的分子动力学模拟[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(10):53–56.
- Fu Yizheng, Liu Yaqing, Lan Yanhua. Molecular simulation on the glass transition of polypropylene[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2009, 25(10):53–56.
- [29] Yin F, Tang C, Li X, et al. Effect of moisture on mechanical properties and thermal stability of meta-aramid fiber used in insulating paper[J]. *Polymers*, 2017, 9(10). DOI.10.3390/polym9100537.
- [30] 张松, 唐超, CHEN G, 等. 纳米 Al₂O₃ 对变压器绝缘纸纤维素热稳定性的影响及其机理分析[J]. *中国科学: 技术科学*, 2015, 45(11):1 167–1 179.
- Zhang Song, Tang Chao, CHEN G, et al. The influence and mechanism of nano Al₂O₃ to the thermal stability of cellulose insulation paper[J]. *Science and Technology of China*, 2015, 45(11):1 167–1 179.
- [31] Jeyranpour F, Alahyarizadeh G, Minuchehr A. The thermo-mechanical properties estimation of fullerene-reinforced resin epoxy composites by molecular dynamics simulation-a comparative study[J]. *Polymer*, 2016, 88(4):9–18.
- [32] Wang D, Xuan L, Han G, et al. Preparation and characterization of foamed wheat straw fiber/polypropylene composites based on modified nano-TiO₂ particles[J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2020, 128. DOI. 10.1016/j.compositesa.2019.105674.

(上接第 31 页)

- [8] Song Jianwei, Chen Chaoji, Yang Zhi, et al. Highly compressible, anisotropic aerogel with aligned cellulose nanofibers[J]. *Acs Nano*, 2018, 12(1):140–147.
- [9] Song Yiheng, Wu Tao, Bao Jiangkai, et al. Porous cellulose composite aerogel films with super piezoelectric properties for energy harvesting[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 288. DOI.10.1016/j.carbpol.2022.119407.
- [10] Wang Yue, Kanie Kei, Toshiaki Takezawa, et al. Bi-layered carboxymethyl cellulose-collagen vitrigel dual-surface adhesion-prevention membrane[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 285. DOI.10.1016/j.carbpol.2022.119223.
- [11] Chen Yang, Du Pan, Lyu Guozhong. A meta-analysis examined the effect of oxidised regenerated cellulose/collagen dressing on the management of chronic skin wounds[J]. *International Wound Journal*, 2023, 20(5):1 544–1 551.
- [12] Dilamian Mandana, Noroozi Babak. Rice straw agri-waste for water pollutant adsorption: Relevant mesoporous super hydrophobic cellulose aerogel[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 251. DOI. org/10.1016/j.carbpol.2020.117016.
- [13] Pei Ying, Yang Juan, Liu Pan, et al. Fabrication, properties and bioapplications of cellulose/collagen hydrolysate composite films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(2):1 752–1 760.
- [14] Li Songtao, Cai George, Wu Songze, et al. Sustainable plant-based biopolymer membranes for pem fuel cells[J]. *Int J Mol Sci* 2022, 23(23).DOI.10.3390/ijms232315245.
- [15] Paula Rodrigues Fontes de Sousa Moraes, Sybele Saska, Hernane Barud, et al. Bacterial cellulose/collagen hydrogel for wound healing[J]. *Materials Research*, 2016, 19(1):106–116.
- [16] Zhang Fengteng, Wang Chunhua, Mu Changdao, et al. A novel hydrophobic all-biomass aerogel reinforced by dialdehyde carboxymethyl cellulose for oil/organic solvent-water separation [J]. *Polymer*, 2022, 238. DOI.10.1016/j.polymer.2021.124402.