

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.03.003

# 不同官能团修饰碳纳米管填充 PP 复合材料分子模拟

李亚莎<sup>1</sup>, 赵光辉<sup>1</sup>, 曾跃凯<sup>1</sup>, 熊英莹<sup>2</sup>, 田泽<sup>1</sup>, 杨一夫<sup>1</sup>

(1. 三峡大学电气与新能源学院, 湖北宜昌 443002; 2. 山西大学电力与建筑学院, 太原 030006)

**摘要:** 随着光伏发电和海上发电等新型清洁能源的迅速发展, 对薄膜电容器的工作温度提出了更高的要求。然而, 当前使用最泛的双向拉伸聚丙烯(BOPP)电容器薄膜在高温以上时无法胜任应用需求。基于实验与仿真的方法, 对聚丙烯(PP)、碳纳米管及羟基、氨基、羧基功能化碳纳米管(CNTs-COOH)填充 PP 复合体系进行热重试验、玻璃化转变温度、热导率、自由体积分数和均方位移等性能的研究。结果表明, 经羧基修饰的碳纳米管与 PP 复合后的热学性能增加效果最为显著, 氨基、羟基修饰的碳纳米管体系次之。CNTs-COOH 复合材料具有更优异的性能, 其起始热分解温度和玻璃化转变温度分别提高了 76.15°C 和 40.33°C, 热导率较纯 PP 体系提高了 18.27%, 自由体积分数降低至 17.96%。羧基的加入能够有效占据 PP/CNTs 复合体系中的空穴, 减缓复合体系分子链段的移动和降低复合体系的均方位移, 使得 PP 复合体系保持良好的热稳定性。研究结果可为适用于高温条件的 PP 电容器薄膜材料提供参考。

**关键词:** 聚丙烯; 碳纳米管; 热学性能; 热重试验; 分子动力学

**中图分类号:** TMTQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)03-0013-08

## Molecular simulation of PP composites modified by carbon nanotubes with different functional groups

LI Yasha<sup>1</sup>, ZHAO Guanghui<sup>1</sup>, ZENG Yuekai<sup>1</sup>, XIONG Yingying<sup>2</sup>, TIAN Ze<sup>1</sup>, YANG Yifu<sup>1</sup>

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

2. College of Electrical and Architecture, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

**Abstract :** With the rapid development of new clean energy sources such as photovoltaic power generation and offshore power generation, higher operating temperatures are required for film capacitors. However, the most widely used biaxially oriented polypropylene (BOPP) capacitor films are not capable of meeting the application requirements above high temperatures. The properties of PP, carbon nanotubes (CNTs), and PP composites modified by carbon nanotubes with hydroxyl, amino, and carboxyl functional groups were investigated based on experimental and simulation methods, such as thermo gravimetric tests, glass transition temperatures, thermal conductivities, free volume fractions, and mean square displacements. The results show that the carboxyl-modified CNTs composite with PP show the most significant increase in thermal properties, followed by the amino- and hydroxyl-modified carbon nanotubes systems. The CNTs-COOH composites have superior properties, with an increase in onset of thermal decomposition and glass transition temperatures of 76.15 °C and 40.33 °C, respectively, and an increase in thermal conductivity by 18.27% compared to the pure PP system, and the free volume fraction was reduced to 17.96%, while the free volume fraction is reduced to 17.96%. The addition of carboxyl groups can effectively occupy the cavities in the PP/CNTs composite, slow down the movement of the molecular chain segments of the composite system and reduce the mean square displacement of the composite system, so that the PP composite system maintains a good thermal stability. The results of the study can provide a reference for the PP capacitor film materials suitable for high-temperature conditions.

**Keywords :** polypropylene ; carbon nanotubes ; thermal property ; thermo-gravimetric experiment ; molecular dynamics

**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, 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:** 2024-01-20

**引用格式:** 李亚莎, 赵光辉, 曾跃凯, 等. 不同官能团修饰碳纳米管填充 PP 复合材料分子模拟[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(3): 13-20.

LI Yasha, ZHAO Guanghui, ZENG Yuekai, et al. Molecular simulation of PP composites modified by carbon nanotubes with different functional groups[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(3): 13-20.

自“双碳”目标提出以来,我国大力发展可再生能源、特高压输送电网以及新能源汽车,构建了我国能源从高碳的化石能源向低碳的新能源电力转型三位一体的新体系,人们对高温下电能储存和转换的需求日益增加。聚丙烯(PP)薄膜电容器是当下电力电子系统中功率密度最大(兆瓦级)、放电速率最高(微秒级)的电能储存器件,是电子及电力系统中的关键部件<sup>[1-2]</sup>。

PP是一种半结晶非极性聚合物,具有低介电损耗、可靠的自愈能力以及高击穿强度,在加热或者燃烧时不会产生有毒有害气体,是一种新型绿色环保性材料,PP的这些优势使得其成为实际应用中薄膜电容器使用最广泛的介电聚合物<sup>[3]</sup>。新能源汽车电控系统逆变器中,薄膜电容器被用于将电池的直流电转换为驱动电动车所需的交流电。然而,在高温下,PP泄漏电流显著增加,击穿强度和充放电效率急剧下降。目前必须采用主动冷却系统才能保证PP薄膜电容器在该场景下正常运行,但冷却系统的引入增加了制造成本,降低了转换效率<sup>[4-5]</sup>。因此,提升PP薄膜电容器的热学性能是保障其能在新能源汽车中长期稳定工作的关键,对保障国家新能源汽车可持续性发展有重大战略意义。为此,诸多学者通过不同的方式对PP改性从而改善其性能进行了大量研究。

姚忠亮等<sup>[6]</sup>通过熔融挤出法制备了PP/碳纳米管(CNTs)复合材料,实验表明CNTs是PP的 $\alpha$ 晶成核剂, $\alpha$ 晶熔融峰位置随着结晶温度的升高而逐渐向高温移动。郑明胜等<sup>[7]</sup>利用纳米钛酸钡对PP薄膜表面进行改性,在大电流下检测了改性后薄膜电容器的循环寿命,验证了改性后的电容器具有较强的使用稳定性。平江波等<sup>[8]</sup>采用高介电常数纳米颗粒与丙烯酸酯类黏接剂的混合浆料对PP薄膜进行改性,改性后的PP薄膜电容器在20~120℃区间保持良好的介电性能。CNTs是一种具有高拉伸弹性模量、极大的长径比,使其有望成为复合材料的增强体<sup>[9]</sup>。

同时,其优良的热导率、化学稳定性和热稳定性,亦可使复合材料多功能化。王彪等<sup>[10]</sup>采用熔融共混法制备了PP/CNTs复合材料,与纯PP相比,含质量分数为3%的CNTs的PP/CNTs纳米复合材料热降解温度升高了66℃。Tachoon等<sup>[11]</sup>利用CNTs作为绝缘填料来改善常规PP的绝缘性能,当CNTs

用量为0.1份时,复合材料的交流和直流击穿强度(BDS)比纯PP分别提高了9%和29%。然而,针对不同官能团修饰的CNTs对PP热学性能的研究鲜有报道。

笔者以PP为基体,选用不同官能团(—OH, —NH<sub>2</sub>, —COOH)修饰的CNTs为增强体,通过宏观实验和微观仿真两种手段去分析不同功能化的CNTs对PP的热学性能。以期对新能源汽车直流支撑电容器的研究和发展提供指导。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 原材料

等规PP(IPP):白色粉末状,中联塑化公司;

CNTs、羟基化CNTs、氨基化CNTs、羧基化CNTs:黑色粉末状,化学沉积法制备,纯度98%以上,深圳宏达昌公司;

锆珠:深圳市睿欣研磨技术有限公司。

### 1.2 仪器及设备

卧式行星磨:QM-WX4,南京南大仪器有限公司;

热重(TG)分析仪:TGA/DSC 3+,瑞士梅特勒-托利多公司。

### 1.3 CNTs/PP复合材料的制备

将CNTs粉末置于真空烘箱中60℃干燥8 h后,采用卧式行星磨分别将上述4种质量分数为2%的CNTs与质量分数为98%的PP混合后再与锆珠按照质量分数为1:1球磨混合5 h。得到不同功能化的CNTs填充PP的复合粉末。

### 1.4 测试与表征

采用TG仪,将7 mg样品在氮气氛围下以10℃/min的升温速率,从室温加热到600℃。达到稳定后,取得其TG-DTG曲线如图1所示。

## 2 结果与分析

表1是从不同功能化的CNTs填充PP复合材料的TG和DTG曲线图中得到的TG参数。从图1和表1可以看出,纯PP体系中的初始热分解温度为323.17℃,在掺杂CNTs后复合材料的初始热分解温度逐渐上升,分解速率明显降低,失重率也有所减少。这是由于CNTs的网状结构为复合体系提供了骨架作用,而功能化基团使两者之间的作用力更加紧密。这些因素都使得PP分子链段更加稳定,大大提高了复合材料的热稳定性<sup>[12]</sup>。

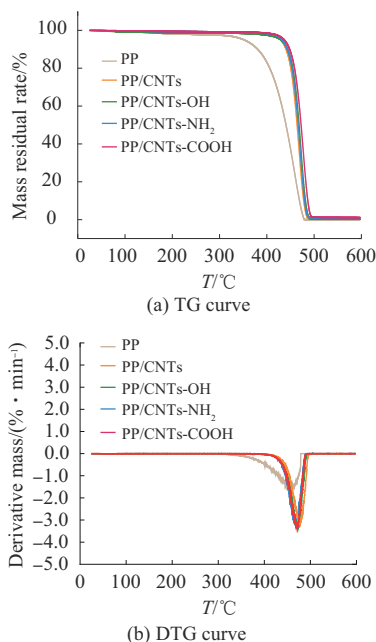


图1 PP及其复合材料TG曲线和DTG曲线

Fig. 1 TG and DTG curve of PP and its composites

表1 PP及其复合材料热重分析曲线参数

Tab. 1 Parameters of thermo-gravimetric analysis curves of PP and its composites

| Sample                   | $T_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{\text{peak}}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{\text{end}}/^{\circ}\text{C}$ | $G/\%$ |
|--------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|--------|
| PP                       | 323.17                              | 458.12                             | 479.35                            | 98.77  |
| CNTs/PP                  | 387.69                              | 468.08                             | 486.81                            | 97.68  |
| CNTs-OH/PP               | 393.16                              | 470.81                             | 494.87                            | 97.24  |
| CNTs-NH <sub>2</sub> /PP | 389.47                              | 469.86                             | 491.32                            | 97.56  |
| CNTs-COOH/PP             | 399.32                              | 476.14                             | 498.43                            | 96.67  |

Notes:  $T_{\text{onset}}$  is onset temperature of pyrolysis;  $T_{\text{peak}}$  is peak pyrolysis temperature;  $T_{\text{end}}$  is pyrolysis end temperature;  $G$  is weightlessness rate.

### 3 模型构建与模拟方法

#### 3.1 模型构建

为进一步探究CNTs表面功能化对PP/CNTs复合材料的热学性能影响的内在机制,笔者基于Materials Studio (MS)软件分别构建了未功能化CNTs (n-CNTs)、羟基化CNTs(CNTs-OH)、氨基化CNTs(CNTs-NH<sub>2</sub>)和羧基化CNTs(CNTs-COOH)接枝PP复合材料的分子动力学模型。利用MS软件perl脚本将官能团随机添加在纳米管外管壁上的C原子上<sup>[13]</sup>,且基团方向垂直于CNTs壁连接点。考虑到模型计算耗时与实际应用,选择建立聚合度为77的IPP单链,并对其进行结构优化得到稳定结构<sup>[13]</sup>。

以建立PP/CNTs复合材料模型为例,首先对CNTs计算质心,建立晶格常数为 $37 \times 10^{-1} \text{ nm} \times 37 \times 10^{-1} \text{ nm} \times 37 \times 10^{-1} \text{ nm}$ 的空晶胞,编辑Fractional XYZ

模块使得CNTs位于晶胞中心位置。然后采用Amorphous Cell模块,packing工作方式下将5条PP单链包裹在CNTs周围,得到PP/CNTs复合材料的无定形分子模型。最后对该模型进行几何优化,进行能量最低化处理,以便对该模型后续的性能计算。按照类似的方法,分别建立添加不同基团复合材料的无定形分子模型,区别在于n-CNTs上分别接枝了—OH,—NH<sub>2</sub>和—COOH官能团。

#### 3.2 复合材料模型的弛豫

得到上述无定形分子模型后,为消除模型的局部内应力,需要对上述得到的分子模型进行动态弛豫优化。弛豫后模型会更加稳定,贴切真实材料。

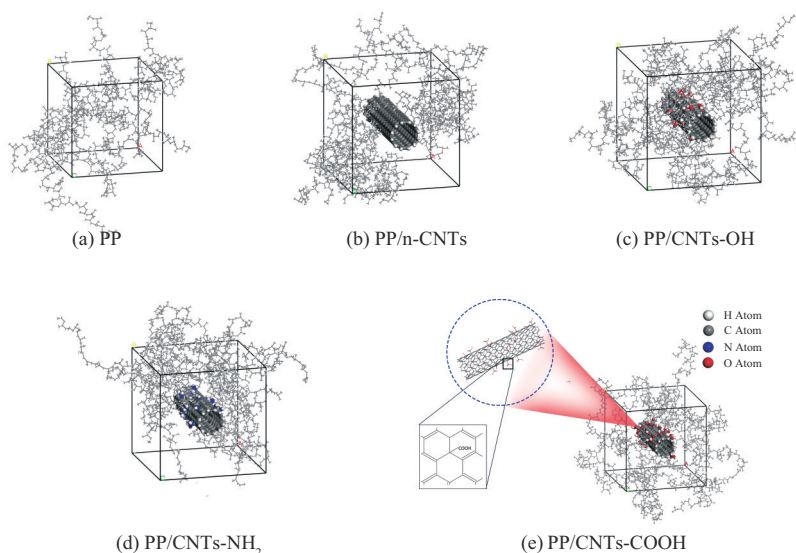
利用MS软件,选用Forcite模块进行分子弛豫优化。笔者选取可以在大范围内准确模拟凝聚态物质各项性能的COMPASS力场,几何优化算法选用smart算法。首先,在Forcite模块中分别采用正则系综(NVT)和等温等压系综(NPT)进行一次分子动力学弛豫优化。其中系综模拟时在常温298 K下以1 fs为时间步长进行200 ps计算,对系统控温方式为Andersen热浴法,控压方式为Berendsen压浴法,压强为1 atm,使模型中的高分子链充分松弛<sup>[15]</sup>。之后为消除模型中小概率和不合理构象,对分子动力学弛豫后的模型进行5次从100 K至600 K的循环退火处理。最终得到稳定且接近真实材料的不同表面功能化CNTs/PP复合模型的构象如图2所示。

对弛豫后的模型在600 K温度下依次进行200 ps的NVT和NPT分子动力学模拟,得到此工况下最后一帧的构象。随后以50 K的温度梯度相继进行200 ps的NVT和NPT分子动力学模拟,直至100 K,记录整个降温过程中密度、体积等参数,以便进行下面的热学性能的计算。

### 4 仿真结果及分析

#### 4.1 复合体系的玻璃化转变温度预测

玻璃化转变温度( $T_g$ )是指非晶态(无定形区)高聚物由玻璃态转化为橡胶态的温度,是高聚物的特征温度之一。玻璃化转变即橡胶态向玻璃态的转变点,也是链段运动冻结过程。低于 $T_g$ 时,材料性质坚硬,称为玻璃态;高于 $T_g$ 时,材料性质柔软,称为橡胶态<sup>[15-19]</sup>。 $T_g$ 能够表示高分子链能够运动的临界温度,在此温度下,高聚物由分子链无法运动的玻璃态转变为链段活跃的橡胶态。目前有很多理

图2 PP, PP/n-CNTs, PP/CNTs-OH, PP/CNTs-NH<sub>2</sub>, PP/CNTs-COOH 模型分子构象局部放大图Fig. 2 PP, PP/n-CNTs, PP/CNTs-OH, PP/CNTs-NH<sub>2</sub>, and PP/CNTs-COOH model molecular conformation localized magnified image

论对这一现象做出了合理的解释,下面将分别从自由体积分数、均方位移和密度三个角度对本文复合体系的  $T_g$  进行预测。

#### 4.1.1 自由体积

自由体积理论是由 Flory 和 Fox 最先提出,该理论指出分子周围除了本身的骨架体积(范德华体积)之外,还有一个自由体积<sup>[20]</sup>。这部分自由体积随温度升高而膨胀,温度降低到一定程度后,自由体积恒定不变。由于 CNTs 表面接枝了不同的基团,会引起与 PP 基体之间的空间位置以及相互作用的不同,从而导致 PP 分子链段运动受到的阻力也不同<sup>[21]</sup>。Connolly 自由体积分数( $\delta_{CVF}$ )能够定量描述 PP 基体间的空间大小,而 PP 分子链段运动又受到空间变化的影响。因此,PP/CNTs 复合体系的  $\delta_{CVF}$  与其  $T_g$  有关。以 PP 和 PP/CNTs-COOH 两个体系为例,使用 Atom Volumes & Surfaces 模块建立 298 K 时的 Connolly 表面结构如图 3 所示,其中灰色区域表示自由体积空间,蓝色部分表示自由体积的截面<sup>[22]</sup>。由于高聚物复合体系的总体积不是固定的,据此采用  $\delta_{CV}$  来表示体系中自由体积  $\delta_{CVF}$  的相对变化,其表达式为:

$$\delta_{CVF} = \frac{V_f}{V_o + V_f} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\delta_{CVF}$  表示自由体积分数; $V_f$  表示自由体积; $V_o$  表示占有体积。

由式(1)计算可得不同体系下的  $\delta_{CVF}$  结果列于表

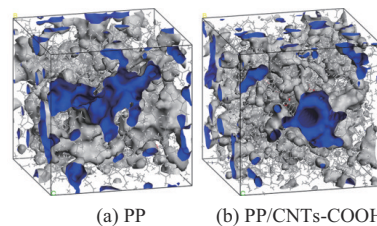


图3 PP 及 CNTs-COOH/PP 体系下自由体积结构图

Fig. 3 Free volume structure under PP and CNTs-COOH/PP systems

2。PP/CNTs 复合材料中  $\delta_{CVF}$  越高,PP 分子链段运动的空间越大,CNTs 对 PP 分子链段的阻碍作用越小,PP 链段运动更容易发生。由表中数据可知,在 298 K 时,CNTs 的加入使得体系中的  $CVF$  减小,CNTs 纳米粒子占据了体系中的空穴,使得 PP 分子链段运动的空间越来越小,而链段运动受阻会延缓对温度做出变化,PP/CNTs 复合材料的  $T_g$  值上升, $\delta_{CVF}$  可以对 PP 以及复合材料的  $T_g$  的高低情况做出初步判断。由此可以得出不同表面功能化 PP/CNTs 复合材料中  $T_g$  大小关系与表中  $\delta_{CVF}$  的变化规律是相反的,即 PP/CNTs 复合材料中的  $\delta_{CVF}$  越大,体系中的  $T_g$  反而越小。

#### 4.1.2 均方位移

由于聚合物的  $T_g$  与高聚物分子链段的运动密切相关,PP 分子的均方位移( $D_{MSD}$ )随温度的变化可以在一定程度上反映复合材料玻璃化转变的发生。由于不同官能团修饰的 PP/CNTs 复合材料的  $\delta_{CVF}$  不同,PP 分子链段的运动能力和可以运动的空间大小不同,体系中分子链段运动能力可以通过体系的

表2 298 K温度下PP及其复合材料的自由体积分布

Tab. 2 Free volume distribution of PP and its composites at 298 K

| Sample                   | 298 K                                             |                                                       |                            |
|--------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------|
|                          | $V_{\text{Free}} \times 10^{-3} / \text{nm}^{-3}$ | $V_{\text{Occupied}} \times 10^{-3} / \text{nm}^{-3}$ | $\delta_{\text{CVF}} / \%$ |
| PP                       | 6 111.56                                          | 23399.06                                              | 20.70                      |
| CNTs/PP                  | 8 210.51                                          | 34331.26                                              | 19.30                      |
| CNTs-OH/PP               | 7 840.61                                          | 34739.63                                              | 18.41                      |
| CNTs-NH <sub>2</sub> /PP | 8 189.86                                          | 34689.24                                              | 19.10                      |
| CNTs-COOH/PP             | 7 724.55                                          | 35276.59                                              | 17.96                      |

Notes:  $V_{\text{Free}}$  is free volume;  $V_{\text{Occupied}}$  is occupied volume;  $\delta_{\text{CVF}}$  is free volume fraction

$D_{\text{MSD}}$  来表征。 $D_{\text{MSD}}$  可通过公式(2)计算得到<sup>[23]</sup>:

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

式中: $D_{\text{MSD}}$  为均方位移;  $R_i(t)$  和  $R_i(0)$  分别表示体系内原子  $i$  在  $t$  时刻和初始时刻的位置矢量,  $N$  为体系内原子的总数。

在 PP/CNTs 复合材料中, CNTs 能够影响 PP 分子链段运动, 且 CNTs 表面接枝的基团不同也会对 PP 分子链段运动产生不同的影响。以式(2)为依据, 得到各个单一体系在不同温度下以及同一温度下不同体系的  $D_{\text{MSD}}$  曲线。在较长一段关联的时间内, 数据会产生小幅度的波动, 这是由于分子动力学模拟的数据有一定的统计性, 此波动在误差范围之内。图 4 为不同温度下纯 PP 体系的  $D_{\text{MSD}}$  曲线、CNTs-COOH/PP 体系的  $D_{\text{MSD}}$  曲线。如图 4a、图 4b 可知, PP 及 PP/CNTs-COOH 体系中, 同一时刻,  $D_{\text{MSD}}$  数值会随温度的升高而增大, 分子链段运动加剧。与此同时, 笔者观察到这两个体系分别在 250~300 K 和 300~400 K 发生第一次跃变。在此温度区间内, 分子间相互作用力减弱, 高聚物分子由玻璃态转变为橡胶态。图 5 为 300 K 温度下 PP 及其复合材料的  $D_{\text{MSD}}$  曲线。从图 5 可以看出, 300 K 温度下各体系的稳定性由高到低分别为: PP/CNTs-COOH, PP/CNTs-OH, PP/CNTs-NH<sub>2</sub>, PP/CNTs/PP 以及 PP, 这与自由体积分数变化结果一致, 并进一步地预测了复合体系  $T_g$  的区间范围。这是由于 CNTs 的小尺寸效应可以占据 PP 体系中的空间, 致使 PP 分子链段的运动空间减少, 对 PP 分子链段迁移运动进行了阻碍<sup>[24]</sup>, 且阻碍作用与其接枝基团种类有关, 从而使得 PP 复合体系的热稳定性得到了提高。

#### 4.1.3 密度

在 MD 模拟计算中, 不同体系中的密度随温度的降低而逐渐降低, 并在玻璃化转变区域显现出明

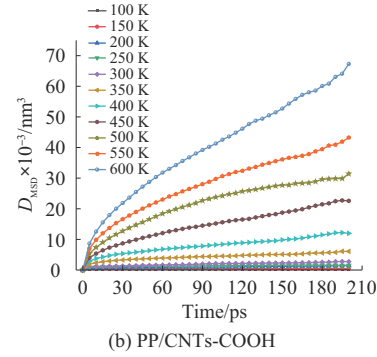
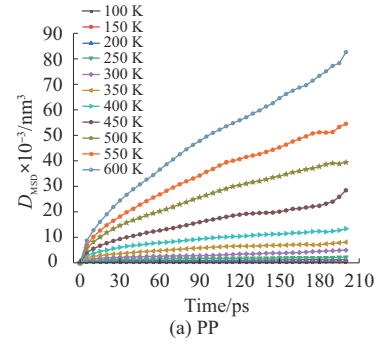


图 4 不同温度下纯 PP 的  $D_{\text{MSD}}$  曲线、PP/CNTs-COOH 复合材料的  $D_{\text{MSD}}$  曲线

Fig. 4  $D_{\text{MSD}}$  curves of pure PP at different temperatures and PP/CNTs-COOH composite

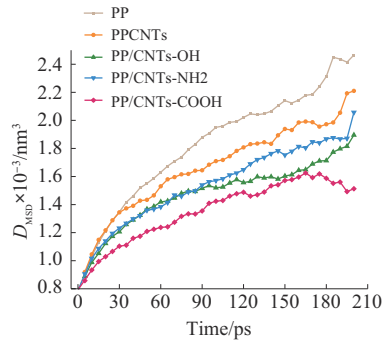


图 5 300 K 温度下 PP 及其复合材料的  $D_{\text{MSD}}$  曲线

Fig. 5  $D_{\text{MSD}}$  curves of PP and its composites at 300 K temperature

显的转折点。为更方便展示其效果, 笔者采用比体积(密度的倒数)-温度曲线法, 提取每一温度梯度下的密度值, 取其平均值的倒数作为此温度梯度下的比体积值。然后对随温度变化的比体积曲线做最小二乘法拟合得到两条曲线, 两条曲线的相交处即为  $T_g$ <sup>[25]</sup>。不同体系下比体积-温度曲线如图 6 所示。

由图 6 可知, 纯 PP 的  $T_g$  为 272.55 K, 这与文献[26]中 IPP 的  $T_g$  相差 9.55 K, 这是由于 MD 模拟弛豫时间和退火过程差异所导致的, 该差异具有合理性。从图 6 可以看出, 未功能化、羟基化、氨基化和羧基化 PP/CNTs 复合材料的  $T_g$  分别发生在 294.2, 304.78, 297.16 K 和 312.88 K, 此结果与上文自由体

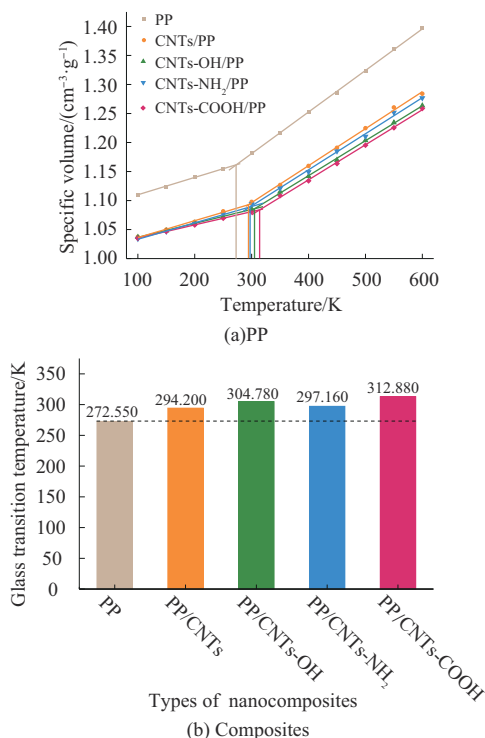


图6 PP及其复合材料的比体积-温度曲线  
Fig. 6 Specific volume-temperature curves and glass transition temperatures of PP

积初步预测以及  $D_{\text{MSD}}$  进一步预测的结果一致。结果表明,在不同表面功能化的体系中,CNTs的尺寸一致, $T_g$ 变大的原因主要归因于CNTs表面接枝的不同基团。由于CNTs表面官能团的存在,使得CNTs更容易跟PP分子链聚集在一起,使得CNTs与PP的相互作用力距离减小,限制了PP分子链的运动空间,减缓了链段运动对温度的响应,使得PP/CNTs复合材料的  $T_g$  上升。

#### 4.2 热导率

热导率是反映材料热传导性能的重要标准之一,它表示在单位温度梯度在单位时间内经单位导热面所传递的热量,用符号  $\kappa$  来表示。热导率可以直观地反应散热性能,提高材料的热导率,可在一定程度上抑制热老化,延长其工作寿命。

笔者采用非平衡态分子动力学方法(RNEMD)来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<sup>[27]</sup>,其计算原理如图7所示。首先利用分子动力学模拟,在NVT系综下将模拟体系沿着z轴方向平均划分成40层,经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完成整个体系能量的交换,在经过一定次数交换后达到平

衡,形成稳定的热流,此时模型得到稳定的温度梯度<sup>[28]</sup>。基于傅里叶定律, $\kappa$ 的计算公式见式(3):

$$\kappa = -\frac{Q}{\partial T/\partial z} \quad (3)$$

式中: $Q$ 代表z轴方向的能量通量; $\partial T/\partial z$ 为温度梯度;体系中通量的施加方式为两个固定层之间每隔  $\Delta t$  交换大小为  $\Delta E$  的能量,通量的计算公式见式(4):

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

式中: $A$ 为垂直于通量方向的面积。

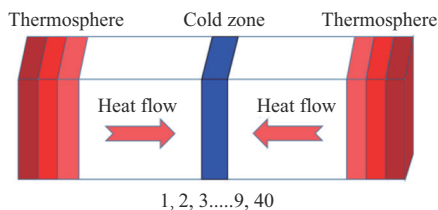


图7 RNEMD模拟示意图

Fig. 7 Schematic diagram of RNEMD simulation

通过上述计算方法,在298 K温度下分别对PP及其复合体系的热导率进行计算,计算结果列于表3。模拟得到的PP的热导率为0.197 W/(m·K),这与文献<sup>[29]</sup>的结果相近,而CNTs较高的热导率提高了其导热性能。由表3可以看出,在298 K下,PP/CNTs, PP/CNTs-OH, PP/CNTs-NH<sub>2</sub>及PP/CNTs-COOH体系下热导率比纯PP分别提高8.63%, 15.23%, 11.17%和18.27%,产生此现象的原因是CNTs接枝的官能团增强了纳米颗粒与基体PP之间的相互作用,有利于形成更多的热传导通路,从而提高了复合材料的散热性能。

表3 298 K温度下PP及其复合材料的  $\kappa$   
Tab. 3  $\kappa$  of PP and its composites at 298 K

| Sample                  | $\kappa/[\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}]$ |
|-------------------------|----------------------------------------------------------|
| PP                      | 0.197                                                    |
| PP/CNTs                 | 0.214                                                    |
| PP/CNTs-OH              | 0.227                                                    |
| PP/CNTs-NH <sub>2</sub> | 0.219                                                    |
| PP/CNTs-COOH            | 0.233                                                    |

#### 5 结论

针对PP薄膜,通过实验与分子模拟的方法,研究不同功能化的CNTs对PP热学性能的影响规律和内在机制,得出如下结论:

(1)对各个复合材料体系进行TG分析,掺杂碳纳米管后的复合体系热分解起始温度、失重率等都有明显提高。可见CNTs的加入可以提高PP的热稳

定性,且加入羧基化CNTs效果最佳。

(2)通过分子动力学模拟计算各体系中自由体积分数、均方位移和密度的变化,对复合材料的 $T_g$ 进行了预测。CNTs的加入会占据PP分子中的空穴,从而阻碍PP分子链段的运动,且官能团的加入会加剧这种阻碍作用,其中羧基化CNTs的 $T_g$ (312.88 K)较纯PP(272.55 K)增幅最大,达到40.33 K。

(3) CNTs和功能性CNTs掺入PP后,改善了PP的热导率,提高了复合材料的热稳定性。该研究为提升工业PP薄膜电容的高温储能能力提供了新方法。

### 参考文献

- [1] LI Qi, YAO Fangzhou, LIU Yang, et al. High-temperature dielectric materials for electrical energy storage[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2018, 48:219–243.
- [2] TAN D Q. Review of polymer-based nanodielectric exploration and film scale-up for advanced capacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(18). DOI:10.1002/adfm.201808567.
- [3] 沈鑫甫. 中学教师实用化学词典[M]. 北京:北京科学技术出版社, 2002:782.  
SHEN Xinfu. Practical chemistry dictionary for secondary school teachers[M]. Beijing: Beijing Science and Technology Press, 2002:782.
- [4] WU Chao, DESHMUKH A A, LI Zongze, et al. Flexible temperature-invariant polymer dielectrics with large bandgap[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(21). DOI:10.1002/adma.202000499.
- [5] 李琦, 李曼茜. 高温聚合物薄膜电容器介电材料评述与展望[J]. *高电压技术*, 2021, 47(9):3 105–3 123.  
LI Qi, LI Manxi. Review and prospect of dielectric materials for high temperature polymer film capacitors[J]. *High Voltage Technology*, 2021, 47(9):3 105–3 123.
- [6] 姚忠亮, 曹宁宁, 郑玉婴, 等. 聚丙烯/多壁碳纳米管复合材料的制备与性能研究[J]. *中国塑料*, 2017, 31(7):40–47.  
YAO Zhongliang, CAO Ningning, ZHENG Yuying, et al. Preparation and properties of polypropylene/multi-walled carbon nanotube composites[J]. *China Plastics*, 2017, 31(7):40–47.
- [7] 郑明胜, 钟少龙, 裴家耀, 等. 改性聚丙烯薄膜电容器制备工艺和性能研究[J]. *绝缘材料*, 2022, 55(10):1–5.  
ZHENG Mingsheng, ZHONG Shaolong, PEI Jiayao, et al. Research on the preparation process and performance of modified polypropylene film capacitors[J]. *Insulating Materials*, 2022, 55(10):1–5.
- [8] 平江波, 冯启琨, 郑明胜, 等. 表面改性聚丙烯薄膜的制备与介电/储能特性研究[J]. *绝缘材料*, 2022, 55(5):49–55.  
PING Jiangbo, FENG Qikun, ZHENG Mingsheng, et al. Preparation and dielectric/energy storage properties of surface-modified polypropylene films[J]. *Insulating Materials*, 2022, 55(5):49–55.
- [9] 丁咪, 邹亮, 张黎, 等. 功能化掺杂对交联环氧树脂/碳纳米管复合材料热力学性能影响的分子动力学模拟[J]. *电工技术学报*, 2021, 36(23):5 046–5 057.  
DING Mi, ZOU Liang, ZHANG Li, et al. Molecular dynamics simulation of the effect of functionalized doping on the thermodynamic properties of cross-linked epoxy/carbon nanotube composites[J]. *Journal of Electrotechnology*, 2021, 36(23):5 046–5 057.
- [10] 王彪, 孙广平, 孙国恩, 等. 聚丙烯/多壁碳纳米管复合材料的热性能和流变性能[J]. *高分子学报*, 2006(3):408–413.  
WANG Biao, SUN Guangping, SUN Guoen, et al. Thermal and rheological properties of polypropylene/multi-walled carbon nanotube composites[J]. *Journal of Polymer Science*, 2006(3):408–413.
- [11] TAEHOON K, HWAN S L, HOON J K, et al. Polypropylene nanocomposites doped with carbon nanohorns for high-voltage power cable insulation applications[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2023, 6(5). DOI:10.1007/S42114-023-00746-W.
- [12] LI Zhengmin, TAN Shengnan, SONG Rongjun. The  $\text{NH}_4\text{Cl}$ /rice husk carbon as promoters and assisted carbon sources in catalyzing polypropylene into carbon nanotubes[J]. *Chemistry Select*, 2022, 7(39). DOI:10.1002/SLCT.202202634.
- [13] DOMINGUEZ-FLORES F, SANTOS E, SCHMICKLER W, et al. Interaction between chloride ions mediated by carbon nanotubes: a chemical attraction[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2020, 24(11–12):3 207–3 214.
- [14] GUAN W, WANG J, ZHU X, et al. Exploration on structure and stability of polypropylene during heating and cooling processes in terms of molecular dynamics simulations[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2014, 1 027:142–150.
- [15] 李亚莎, 王佳敏, 夏宇, 等. 纳米ZnO改性聚丙烯热力学性能的分子动力学模拟[J]. *复合材料学报*, 2023. DOI:10.13801/j.cnki.fhclxb.20230516.002.  
LI Yasha, WANG Jiamin, XIA Yu, et al. Molecular dynamics simulation of thermodynamic properties of nano-ZnO-modified polypropylene[J]. *Journal of Composite Materials*, 2023. DOI:10.13801/j.cnki.fhclxb.20230516.002.
- [16] ZHOU Z, YANG W, YAN D, et al. Temperature dependence of polypropylene configurations[J]. *Macromolecular Theory and Simulations*, 2014, 23(2):76–83.
- [17] 程伟, 孙伟, 王雯霏, 等. 丙烯腈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 simulation of the effect of acrylonitrile content on the structural and kinetic properties of nitrile rubber during glass transition[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2022, 38(11):110–117.
- [18] YAZIE N, WORKU D, GABBIYE N, et al. Optimization of the glass transition temperature of polyvinyl pyrrolidone/polyacryl-

- amide blend films using response surface methodology[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(38). DOI: 10.1002/APP.54445.
- [19] 陈志强. 碳纳米纸及其复合材料的制备与表征[D]. 大连:大连理工大学, 2016.
- CHEN Zhiqiang. Preparation and characterization of carbon nanopaper and its composites[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016.
- [20] 邱福生. 壳聚糖及其复合膜扩散特性的分子动力学模拟研究[D]. 广州:华南理工大学, 2012.
- QIU Fusheng. Molecular dynamics simulation study on the diffusion characteristics of chitosan and its composite membrane[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [21] 蒋彩. 碳纳米管与环氧树脂的作用机制及对玻璃化转变温度和韧性的影响[D]. 长沙:国防科学技术大学, 2016.
- JIANG Cai. Mechanism of carbon nanotube interaction with epoxy resin and its effect on glass transition temperature and toughness[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2016.
- [22] 毕茂强, 彭豪, 文娅, 等. 纳米掺杂环氧树脂热力学性能的分子动力学模拟[J]. *电瓷避雷器*, 2023(2): 142–149, 156.
- BI Maoqiang, PENG Hao, WEN Ya, et al. Molecular dynamics simulation of thermodynamic properties of nano-doped epoxy resin[J]. *Electric Porcelain Surge Arrester*, 2023(2): 142–149, 156.
- [23] 戴姗姗, 寇子敏, 刘艳, 等.  $\text{SiO}_2$ /聚丙烯酰胺核壳结构复合材料的分子动力学模拟[J]. *化工进展*, 2018, 37(9): 3 547–3 554.
- DAI Shanshan, KOU Zimin, LIU Yan, et al. Molecular dynamics simulation of  $\text{SiO}_2$ /polyacrylamide core-shell structural composites[J]. *Advances in Chemical Engineering*, 2018, 37(9): 3 547–3 554.
- [24] 谢庆, 段祺君, 张磊, 等. 纳米  $\text{SiO}_2$  掺杂对高交联度环氧树脂热力学性能影响的分子动力学模拟[J]. *高电压技术*, 2020, 46(5): 1 596–1 605.
- XIE Qing, DUAN Qijun, ZHANG Lei, et al. Molecular dynamics-simulation of the effect of nano- $\text{SiO}_2$  doping on the thermodynamic properties of high cross-linking degree epoxy resin[J]. *High Voltage Technology*, 2020, 46(5): 1 596–1 605.
- [25] 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. Molecular simulation of microscopic properties of nanosilica-doped low-density polyethylene[J]. *High Voltage Technology*, 2017, 43(9): 2 875–2 880.
- [26] 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 glass transition temperatures of polypropylene with different configurations[J]. *Journal of Molecular Science*, 2009, 25(1): 1–4.
- [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] 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.
- [29] FUKUYAMA Y, SENDA M, KAWAI T, et al. The effect of the addition of polypropylene-grafted  $\text{SiO}_2$  nanoparticle on the thermal conductivity of isotactic polypropylene[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 23(2): 76–83.