

DOI: 10.19595/j.cnki.1000-6753.tces.240780

基于分子模拟的硅烷偶联剂改性氮化硼 掺杂芳纶复合材料热力学性能研究

黄岩城 刘博闻 董合 耿江海 律方成

(华北电力大学河北省输变电设备安全防御重点实验室 保定 071003)

摘要 为探究不同硅烷偶联剂改性的氮化硼填料对芳纶复合体系热力学性能的影响规律, 该文选取 KH550、KH560、KH580 和 QX1324 共 4 种硅烷偶联剂对氮化硼 (BN) 进行接枝改性, 在 Materials Studio 中构建了改性氮化硼掺杂对位芳纶 (PPTA) 的复合模型, 并基于分子动力学方法探究了复合模型的热导率、玻璃化转变温度、力学性能以及分子间作用力等性质。结果表明, 偶联剂改性能够进一步提高复合体系的热力学性能。其中, BN-QX1324/PPTA 体系的改性效果最佳, 其热导率为 0.206 W/(m·K), 较改性前提高 74.58%, 玻璃化转变温度达到 597.746 K, 杨氏模量相比改性前增强 13.43%。BN-KH550/PPTA、BN-KH560/PPTA 和 BN-KH580/PPTA 体系的玻璃化转变温度分别为 562.192 K、568.581 K 和 547.264 K, 杨氏模量依次提升 8.09%、10.80% 和 7.21%。借助径向分布函数、内聚能密度、自由体积分数、氢键等参数计算从分子热运动和分子间相互作用力层面阐明了复合体系热力学性能提升的根本原因, 最后通过实验验证了仿真结果的有效性。该文可为基于分子模拟手段进行偶联剂改性筛选和高性能对位芳纶复合体系的设计提供一定的理论指导。

关键词: 对位芳纶 氮化硼 硅烷偶联剂 分子模拟 热力学性能

中图分类号: TM215.6

0 引言

对位芳纶 (Para-Aramid, PPTA) 是一种兼具高绝缘性能、高模量、优异热稳定性的特种纤维^[1-2], 被广泛用于电力设备绝缘防护领域, 例如, 变压器绕组封装、电机匝间隔离和输电线路绝缘吊杆等^[3]。然而, 芳纶纤维较低的本征热导率使其在长期服役过程中无法及时散出设备运行所积聚的热量, 成为制约电力系统安全运行的短板, 无法适应日益提升的电压等级和复杂多变的使役工况^[4]。

近年来, 纳米掺杂改性方法为增强高分子聚合物的热导率提供了新思路。将高导热纳米粒子填充于聚合物基体中, 有助于构建更多导热通路, 可大幅提升材料的热输运能力^[5-6]。其中, 氮化硼 (Boron Nitride, BN) 是较为常用的无机填料之一, 其优异的导热性能和绝缘特性能够实现复合材料导热-绝缘的协同提升^[7-8]。Chen Jin 等基于静电纺丝技术制备了

定向排布的聚偏二氟乙烯 (Polyvinylidene Difluoride, PVDF) 负载氮化硼纳米片 (Boron Nitride Nanosheet, BNNS) 复合薄膜, 当 BNNS 掺杂质量分数为 33% 时, 薄膜的面内热导率可达 16.3 W/(m·K)^[9]。重庆大学米彦等通过纳秒脉冲电场法合成了取向型 BN 掺杂的环氧树脂复合材料, 热导率较纯环氧树脂提高 200% 以上^[10]。然而, 由于纳米粒子表面能较高, 过量掺杂引起的填料团聚将破坏聚合物的基体结构, 严重影响复合材料的热力学稳定性^[11]。为解决这一问题, 偶联剂接枝改性被认为是一种能够提升填料分散性和界面相容性的有效策略^[12]。偶联剂作为基体和填料间的“分子桥梁”, 既能与无机填料表面基团反应成键, 又能与聚合物中的有机基团产生较强的分子间作用, 增强复合体系的结合强度^[13]。Liu Zhan 等采用(3-氨丙基)三乙氧基硅烷 (KH550) 对 BN 进行功能化改性, 提高了填料的分散性并抑制了界面声子散射, 制得的复合环氧树脂热导率较改性前提升 193.7%^[14]。Ruan Haou 等探究了含氟偶联剂改性 BNNS 填料对芳纶复合薄膜的增强机制,

结果表明氟化处理在促进填料和基体界面耦合的同时还进一步深化了电子陷阱能级,实现了热导率和击穿强度的同步提升^[15]。由于偶联剂种类繁多,不同类型的功能化基团赋予其不同理化特性,对复合体系的改性效果也参差不齐,因此偶联剂的合理选择对优化复合材料性能十分重要。然而,目前关于偶联剂改性 BN 掺杂对位芳纶复合体系的研究鲜有报道,其构效关系尚不明确。因此,本文选取了四种不同端基团类型的硅烷偶联剂对 BN 进行功能化处理,分别为 KH550 (氨基)、KH560 (环氧基)、KH580 (巯基) 和 QX1324 (氟基),旨在探究接枝不同种类硅烷偶联剂的改性效果和作用机理。

分子模拟作为深入解析复合体系结构和性质的重要工具,可有效地解决传统实验周期长、成本高、资源消耗大的难题^[16],已被广泛用于新型材料研制领域。基于分子模拟方法,王成江等计算了 BN 掺杂环氧树脂的热导率,仿真结果与实验值相近,且发现复合体系的热学性能有一定的提升^[17];李亚莎等研究了纳米 SiO₂ 掺杂间位芳纶的热力学参数变化,结果表明杨氏模量、玻璃化转变温度等数据与实验值较为接近,复合体系的热力学性能显著提升^[18]。可见,分子模拟是一种研究并预测聚合物材料改性设计后性能变化规律的有效手段,有助于从微观层面深入分析宏观现象,更好地对实验现象进行机理阐释。

本文基于分子模拟研究方法,通过 Materials Studio (MS) 构建了不同硅烷偶联剂改性的氮化硼填料及芳纶复合分子模型,计算了复合体系的热导率、玻璃化转变温度、杨氏模量等性能参数,同时结合径向分布函数 (Radial Distribution Function, RDF)、内聚能密度、自由体积分数、氢键数量等计算分析,从分子热运动和微观结构层面阐明了复合体系热力学性能变化的内在机理,并对仿真模拟筛选出的最优体系进行了实验验证,可为后续高性能芳纶复合材料的制备提供理论指导。

1 模型构建与分子模拟

1.1 模型构建

本文采用 MS 进行分子模型构建和计算分析。MS 涵盖了多种分子建模方法,能够精确地模拟材料内部的微观结构,高效准确地完成高分子聚合物的性能计算。首先按照分子式手动构建 PPTA 单体;然后,将 PPTA 两端碳、氮原子上的氢原子分别设定为头、尾原子,将其构建成聚合度为 10 的 PPTA

分子链,通过 Amorphous Cell 模块进行力场和电荷分配并进行几何优化,使其趋于能量最小化。PPTA 单体及分子链模型如图 1 所示。

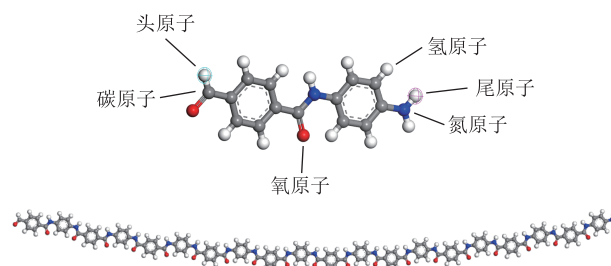


图 1 PPTA 单体及分子链模型

Fig.1 Models of PPTA monomer and molecular chain

构建 BN 模型时,首先从 MS 数据库中导入其晶体结构,沿(110)晶面取向进行切片,并将其边缘不饱和的氮原子与硼原子分别用氢原子和羟基饱和和处理,得到长为 16.723 Å (1 Å=1×10⁻¹⁰ m)、宽为 14.282 Å 的 BN 分子模型如图 2a 所示。然后,将四种硅烷偶联剂通过脱水缩合接枝在 BN 边缘。由于本文选择的硅烷偶联剂链长较短,为突出不同偶联剂改性的性能差异,适当地提高了接枝率^[19],将每种类型偶联剂的接枝数量设定为 4 个^[20],得到偶联剂改性后的四种 BN 模型如图 2b~图 2e 所示。

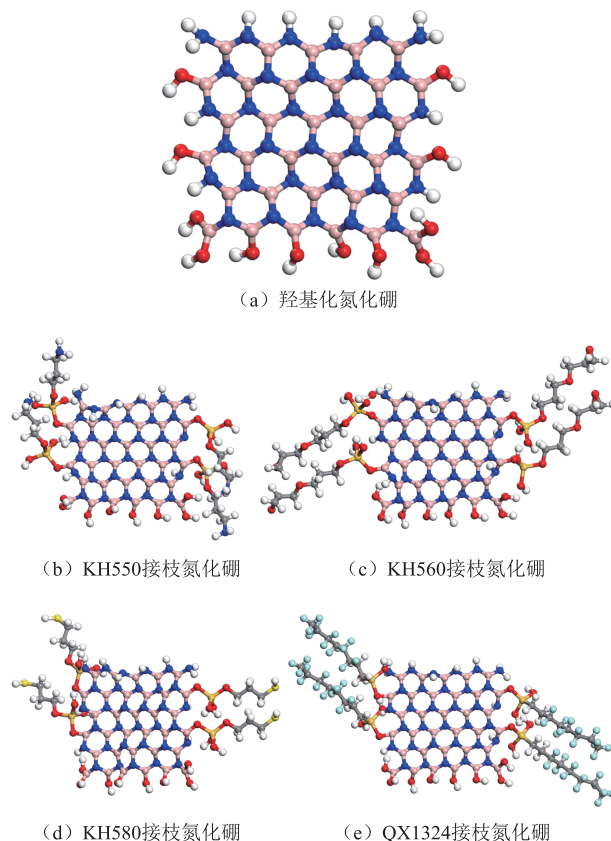


图 2 改性氮化硼模型

Fig.2 Models of modified boron nitride

将 PPTA 分子链通过 AC 模块中的 Construction 构建分子链为 20 的无定型晶胞, 并对其设置周期性边界条件^[21], 初始密度设为 1.0 g/cm^3 , 晶胞的长、宽、高均为 42.942 \AA 。重复上述操作并将改性填料调至晶胞中心, 再采用 Packing 构建 PPTA 与改性 BN 组合的复合晶胞。复合体系模型如图 3 所示, 构建得到的分子模型分别为 PPTA、BN/PPTA、BN-KH550/PPTA、BN-KH560/PPTA、BN-KH580/PPTA 以及 BN-QX1324/PPTA, 考虑实际中较高浓度掺杂会引起团聚效应, 故将改性 BN 和 PPTA 的体积比均调整至 10%~20%, 便于后续对比分析。

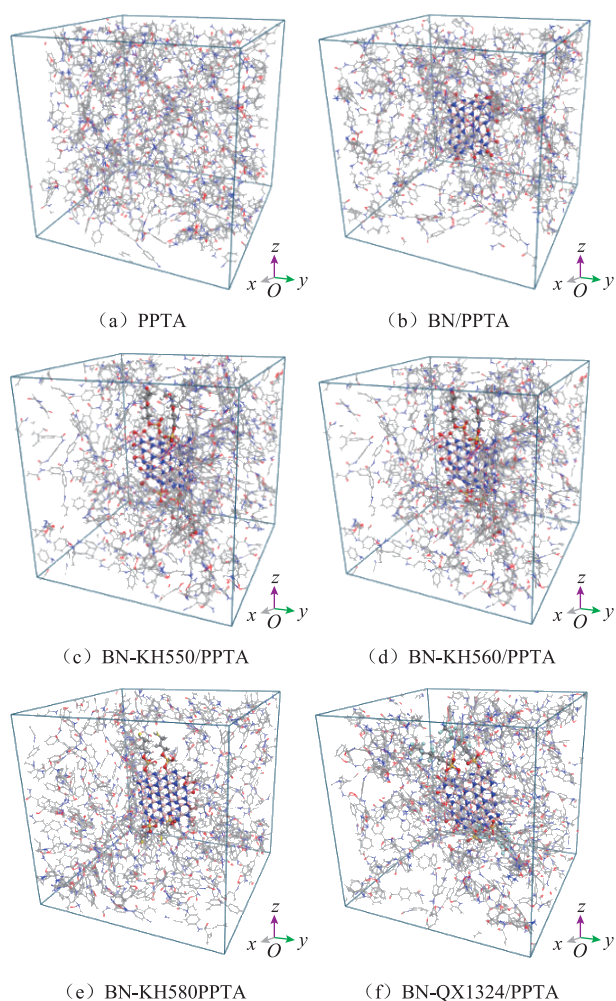


图3 复合体系模型

Fig.3 Models of composite systems

1.2 分子动力学模拟及细节设置

上述构建的初始模型均处于不稳定状态, 首先需对模型进行几何优化, 使其趋于合理构象; 其次, 为使模型更加接近实际材料并释放内部的不合理应力, 继续进行 25 个 $300 \sim 700 \text{ K}$ 循环周期的退火处理, 退火时长设为 500 ps ; 然后, 在温度 300 K 、压强 0.1 MPa 下选择 NVT 和 NPT 系综各弛豫 500 ps ,

继续优化使其密度达到稳定值, 即弛豫平衡。复合体系弛豫 500 ps 的密度曲线如图 4 所示, 取 PPTA 体系平衡过程中最后 100 ps 的密度平均值 1.389 g/cm^3 为模拟值, 与 PPTA 实际密度 1.39 g/cm^3 非常接近^[22]。最后将模型从 300 K 以 50 K 为间隔阶梯升温至 700 K , 并将各温度梯度下的模型分别进行 500 ps 的 NVT 和 NPT 弛豫, 最终得到 $300 \sim 700 \text{ K}$ 间各个温度下的稳定模型, 用于后续热力学性能分析。上述计算均在 COMPASS III 力场下进行, 使用 Andersen 与 Berendsen 方法控制温度和压强, 通过 Atom Based 和 Ewald 方法控制范德华力和静电作用力, 以模拟在动力学计算过程中填料和聚合物间的相互作用过程。

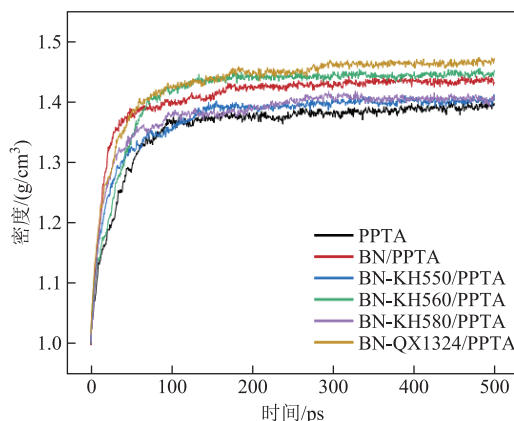


图4 复合体系弛豫 500 ps 的密度曲线

Fig.4 Density curve in relaxation 500 ps of composite systems

2 热学及力学性能分析计算

2.1 热导率

热导率是描述材料导热性能的参数之一, 可为分析材料的热学性能提供重要参考^[23]。热传导是材料中的粒子发生热运动, 体系内的热量由高温向低温传递的过程。分子动力学模拟方法可以从模型微观结构角度分析其热导率, 非平衡分子动力学是目前应用较广的方法之一, 通过在热、冷源间施加一定的温度梯度形成热流。然而, 该方法在冷、热源区域往往不满足局域热力学平衡条件^[24], 影响了热导率的模拟结果, 而改进后的反向扰动非平衡分子动力学 (Reverse Non-Equilibrium Molecular Dynamics, RNEMD) 不仅满足体系内能量守恒, 且具有更高的模拟效率、更低的计算时间和优异的收敛性^[25]。因此, 本文选用 RNEMD 方法进行热导率计算。在 MS 中将复合分子体系沿坐标轴 z 方向均匀地划分为 60 层, 两端的第 1 层和第 60 层称为“冷层”, 中间的

第 30 层称为“热层”，体系按平均阶梯温度递增或递减，选择朗之万控温法将冷层设为恒温 240 K，热层设为恒温 460 K。傅里叶定律是最早用于计算热导率的方法，表示为

$$\gamma = -\frac{J_z}{\Delta T} \quad (1)$$

$$\Delta T = \frac{\partial T}{\partial z} \quad (2)$$

式中， γ 为热导率； J_z 为 z 坐标轴的热通量； T 为热力学温度。通过两端冷层中的热粒子均向热层移动、中间热层中的冷粒子向冷层移动实现动能的传递，保持原子交换的移动速度能够维持体系内形成稳定的热流及温度梯度。

为了探究改性 BN 掺杂对复合体系热学性能的影响，取 6 个模型在 NPT 系综下最后 50 ps 的图帧模型进行热导率计算。为确保结果的准确性，以 5 ps 为间隔对 x 、 y 、 z 轴方向各计算 10 次，再取平均值作为复合体系的热导率，结果如图 5 所示。

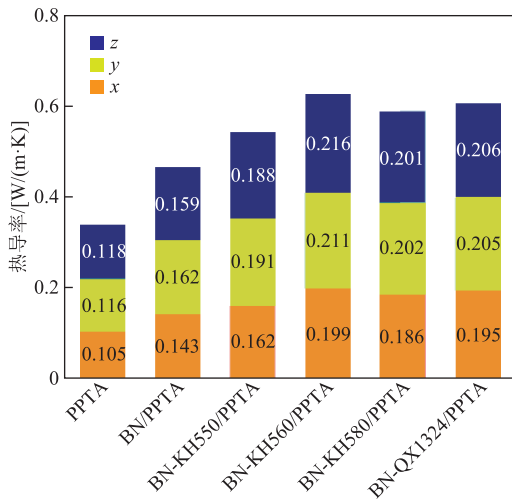


图 5 复合体系沿 x 、 y 、 z 轴的热导率

Fig.5 Thermal conductivity of composite systems along the x , y , and z axes

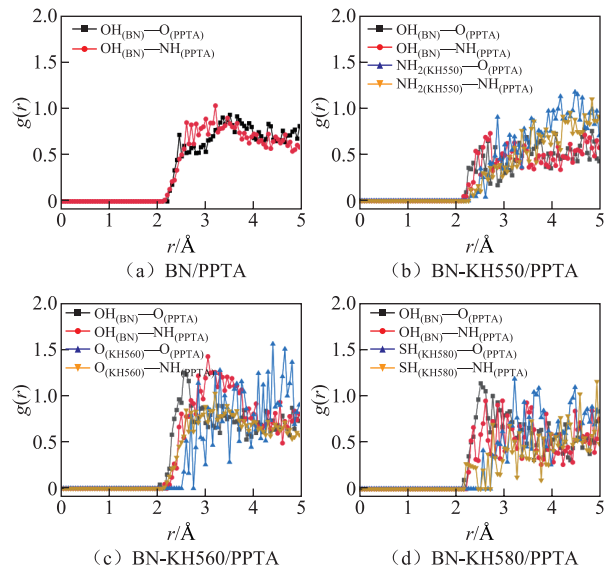
可以看出，在 z 轴方向上纯 PPTA 的热导率为 0.118 W/(m·K)，与实验值 0.09 W/(m·K) 相比略高^[26]，主要考虑为分子模拟中不包含实际实验中存在的结构缺陷的影响。当引入 BN 填料后，BN/PPTA 体系沿 z 轴方向的热导率提升了 34.75%，这是因为高分子聚合物的热量运输主要由邻近分子链间的热振动产生。分子体系越致密，分子链之间间距越小，热振动越易引起毗邻分子振动，形成能量传递通路。而较大的分子间距则会形成界面热阻，抑制热传递过程。BN 的掺杂能够有效地填充 PPTA 分子链空

隙，缩短分子间的振动传热路径。此外，BN 的高本征热导率也有助于增强复合体系的整体导热性能。复合体系在沿 y 轴和 z 轴方向表现出较 x 轴方向更高的热导率，这主要和 BN 填料的掺杂取向有关，表明沿 BN 表面方向更有利于热流的输运。经硅烷偶联剂改性的四种复合体系沿 z 轴方向的热导率得到进一步增强，较 BN/PPTA 体系平均提升 27.52%。这主要考虑为偶联剂的引入加强了 BN 与 PPTA 之间的界面耦合，分子链间距进一步减小，促进了更多导热路径的形成，最终体现为热导率的提升。为更加直观地描述这一现象，本文计算分析了五种复合体系的径向分布函数，以说明偶联剂加强填料与基体耦合的作用机制。RDF 是反映微观结构参数的重要分析工具，它能反映两种类型原子间的相互作用，其计算式为

$$g_{AB}(r) = \frac{V}{4\pi n_A n_B r^2 dr} \quad (3)$$

式中，A 为参考原子；B 为以 A 为圆心分析的参考原子； n_A 和 n_B 分别为两种原子总数量； r 为参考圆半径； V 为模型总体积。本文选取特征原子和基团来分析 PPTA 与 BN 间的 RDF，对 PPTA 选取酰胺基团中的亚氨基和羰基氧原子，对改性 BN 选取边缘羟基和硅烷偶联剂中的极性基团。设置 cutoff 为 5 Å，interval 为 0.05 Å，计算结果如图 6 所示。

可以看出，与 BN/PPTA 体系相比，偶联剂改性体系中产生了更多相互作用的基团对，表明偶联剂中的特征基团与 PPTA 形成了分子间相互作用。此外，BN-KH560/PPTA、BN-KH580/PPTA 和 BN-QX1324/PPTA 体系中 BN 的—OH 基团与 PPTA 的



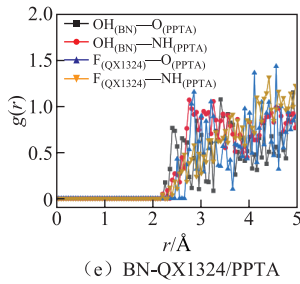


图6 不同掺杂体系的RDF曲线

Fig.6 RDF curves of different doping systems

—CO—NH—基团在 2.2~3.0 Å 附近出现了较 BN/PPTA 体系更强的特征峰, 根据分子间作用力形成范围推断可能是氢键所致^[27], 这也意味着硅烷偶联剂进一步加强了 BN 与 PPTA 两相物质的结合程度, 分子链间距进一步减小, 有助于界面处氢键网络的构建, 分子体系结合更紧密。通过 perl 脚本绘制热导率计算后的复合体系的温度分布, 取内部相同位置的切片观察温度分布情况, 如图 7 所示。通过温度分布进一步比较了热导率增幅最大的 BN-KH560/PPTA 与纯 PPTA 体系, 可见 BN-KH560/PPTA 体系中红色区域代表的热传导位点明显增多, 表明热流更倾向于在分子链结合紧密的体系中进行传输, 与本节中的导热机理分析相吻合。

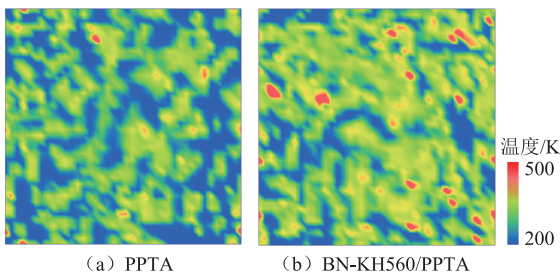


图7 复合体系的温度分布

Fig.7 Temperature distribution of composite systems

2.2 玻璃化转变温度

玻璃化转变温度 (T_g) 是聚合物由玻璃态开始转化为高弹态的温度, 通常用于表征高分子聚合物的稳定性。当复合体系温度升高至 T_g 之后, 两种状态的转化使其热力学性能明显下降, 体积和密度也将出现较大变化。基于此, 本文采用比体积-温度曲线法进行计算, 提取各温度下 NPT 系综模拟最后 100 ps 内的密度平均值并取其倒数, 即为比体积, 将低温段和高温段的数据点分别进行线性拟合, 求取所拟合直线的交点即为 T_g , 如图 8 所示。

图 9 展示了复合体系 T_g 的计算结果, 纯 PPTA 的 T_g 为 529.313 K, 与文献[28]中的 535 K 较为接近, 证明了仿真计算结果的可靠性。由图 9 可知,

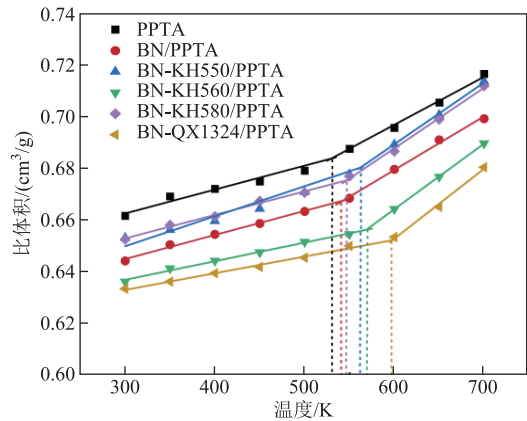


图8 复合体系的比体积-温度曲线

Fig.8 Specific volume-temperature curves of composite systems

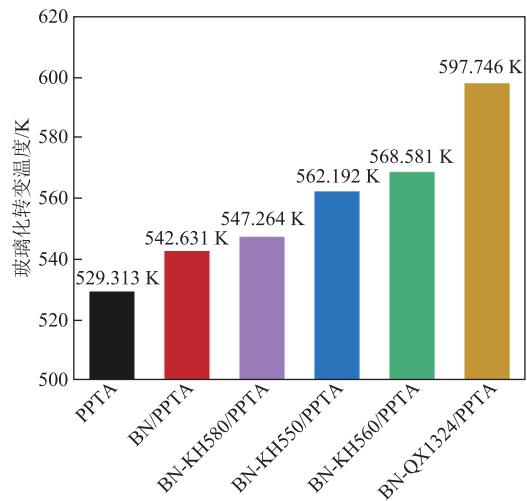


图9 复合体系的玻璃化转变温度

Fig.9 Glass transition temperature of composite systems

BN 掺杂后复合体系的 T_g 提高至 542.631 K, 而经偶联剂改性后, 复合体系的热稳定性进一步提升, 其中 BN-QX1324/PPTA 体系的 T_g 最高, 为 597.746 K, 较纯 PPTA 提升 12.93%。聚合物的 T_g 主要与材料内部分子链的运动能力有关, 分子链运动范围越小, T_g 越高, 体系的热稳定性越强。由此可知, BN 的引入能够有效地阻碍体系内 PPTA 分子链的空间位移, 偶联剂的接枝进一步增强了该阻碍效果, 其中经 QX1324 偶联剂改性后的复合体系最为稳定。

2.3 力学性能分析

静态常应变法可用于评价材料的力学性能, 结合分子动力学模拟方法, 对平衡体系施加一个微小形变, 分析该形变对体系应力和应变参数变化的影响, 再进行力学性能计算。固体应变与应力参数需满足广义胡克定律^[29], 表示为

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad (4)$$

式中, C_{ij} 为 6×6 弹性刚度系数矩阵 C 中的元素; σ_i 为应力分量; ε_j 为应变分量。文献[30]通过实验验证在误差允许范围内可以将聚合物视作同性材料。因此, 简化后的弹性刚度系数矩阵为

$$C = \begin{bmatrix} \lambda + \mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + \mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + \mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix} \quad (5)$$

式中, λ 和 μ 为拉梅常数, 可以根据弹性刚度矩阵计算求解, 表达式分别为

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

$$\mu = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (7)$$

复合材料的杨氏模量 E 与剪切模量 G 可由 λ 和 μ 求解, 分别表示为

$$E = \mu \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \quad (8)$$

$$G = \mu \quad (9)$$

为探究温升对复合材料力学性能的影响, 本文采用 Forcite 模块中的 Mechanical Properties 计算 6 个模型在 300~700 K 内各温度下的弹性刚度矩阵, 每个温度点均计算 3 次并取平均值作为力学参数, 最终得到复合体系的杨氏模量和剪切模量如图 10、图 11 所示。

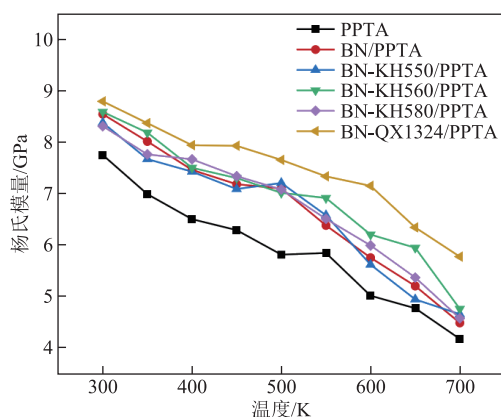


图 10 复合体系的杨氏模量随温度变化

Fig.10 Young's modulus of composite systems varies with temperature

由图 10 和图 11 可以看出, 随着温度的不断升高, 复合体系的杨氏模量和剪切模量均有所下降,

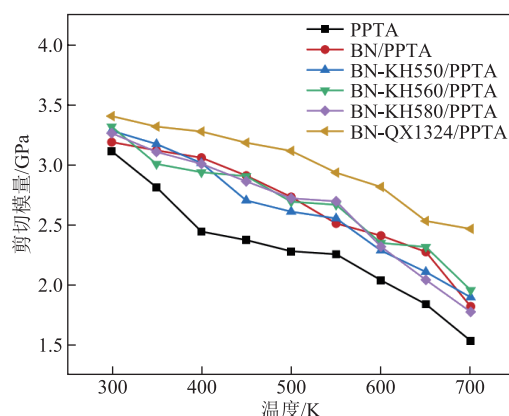


图 11 复合体系的剪切模量随温度变化

Fig.11 Shear modulus of composite systems varies with temperature

且掺杂体系的力学模量始终高于纯 PPTA。一方面, BN 自身的超高模量能够有效增强体系的分子骨架结构^[31], 提高复合体系的稳定性; 另一方面, 硅烷偶联剂能进一步提高 BN 与 PPTA 间的界面结合强度, 进而表现为体系力学性能的增益。对比纯 PPTA, 在 300 K 温度下掺杂 BN、BN-KH550、BN-KH560、BN-KH580 和 BN-QX1324 体系的杨氏模量分别提升 10.22%、8.09%、10.80%、7.21%、13.43%, 剪切模量分别提升 5.76%、5.46%、6.56%、4.81%、9.36%。

3 微观参数分析计算

3.1 内聚能密度

内聚能密度是指消除单位体积内分子间作用力所需的能量, 它是表征分子间作用力大小的重要指标, 其计算式为

$$E_{\text{coh}} = E_{\text{all}} - E_{\text{molecule}} \quad (10)$$

$$\delta_{\text{CED}} = \frac{E_{\text{coh}}}{V} \quad (11)$$

式中, E_{coh} 为体系内分子链段的内聚能; E_{all} 为系统总能量; E_{molecule} 为不同分子间所有能量之和; δ_{CED} 为内聚能密度。本文采用 Forcite 模块中的 Cohesive Energy Density 进行计算, 考虑电力设备运行的实际工况^[32], 计算了复合体系在 300 K、350 K 和 400 K 温度下复合体系的内聚能密度, 结果如图 12 所示。

可以发现, 五种掺杂 BN 的复合体系的内聚能密度始终高于纯 PPTA, 而表面接枝硅烷偶联剂的复合体系相比未接枝的有进一步提升。在 300~400 K 间 BN-QX1324/PPTA 体系的内聚能密度始终最高, 相比纯 PPTA 平均提升了 45.202 J/cm^3 。这说明通过硅烷偶联剂对 BN 改性处理可以加强分子间

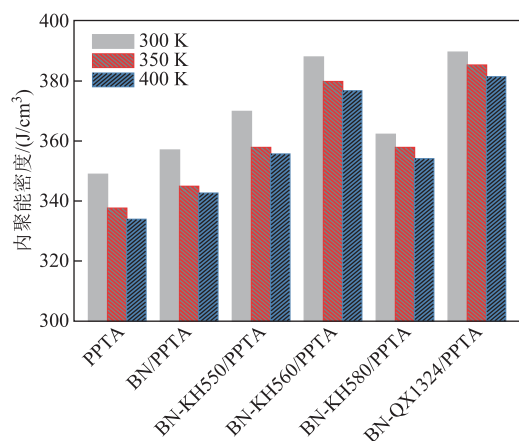


图12 不同温度下复合体系的内聚能密度

Fig.12 Cohesive energy density of composite systems at different temperatures

的相互作用, 促进 BN 与 PPTA 的相容性。

3.2 自由体积分数

自由体积的大小决定了分子链的运动范围, 进而影响复合体系的力学稳定性。本文采用自由体积分数 (Fraction of Free Volume, FFV) 来表征自由体积的相对大小, 计算式为

$$\alpha_{FFV} = \frac{V_F}{V_0 + V_F} \times 100\% \quad (12)$$

式中, V_F 为自由体积; V_0 为占用体积。图 13 展示了复合体系的自由体积分布, 蓝色部分越多代表自由体积越大。

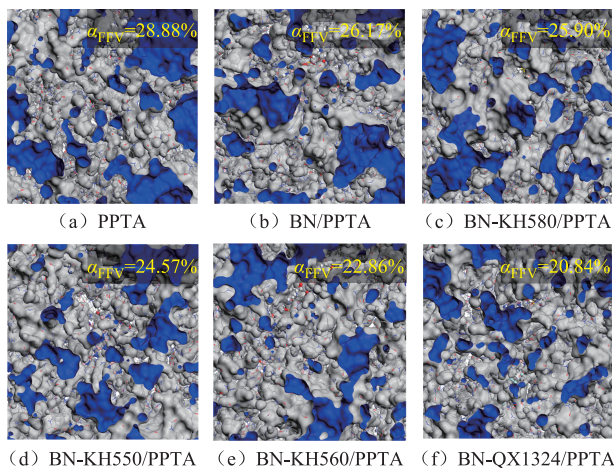


图13 复合体系的自由体积分布

Fig.13 Free volume distribution of composite systems

由图 13 可以看出, BN/PPTA 体系的 FFV 较纯 PPTA 有所降低, 这是由于 BN 的加入增大了体系密度, 分子间结合更加紧密, 缩小了 PPTA 分子链的运动范围。接枝硅烷偶联剂的四种复合体系具有更低的 FFV, 一方面是因为偶联剂的引入导致填料体

积进一步扩大, 偶联剂与 PPTA 分子链间形成更多物理纠缠, 为分子链转向运动提供了较大的空间位阻, 进而提高了体系中的占用体积比例; 另一方面, 偶联剂中的特性基团能够与 PPTA 基体上的酰胺基团形成氢键等分子间相互作用, 增强了分子间的结合能力, 进一步削弱了分子的热运动能力, 由于不同偶联剂极性基团形成的分子间相互作用存在强弱差异, 因此表现为复合体系 FFV 的差异。此外, 几种体系的 FFV 也与 2.2 节中的 T_g 呈现反比变化关系, 这是因为自由体积的增大使分子间的相互作用减弱, 使得材料更容易发生结晶转变。

3.3 氢键

氢键是一种特殊的分子间相互作用力, 它的形成对复合体系的力学性能有积极影响^[33]。氢键网络的形成能够增强分子间相互作用, 加强填料和基体之间的界面结合能力, 束缚聚合物分子链的转向运动^[34], 有助于复合体系力学强度和稳定性的进一步提升。因此本文对复合体系中的氢键进行计算分析。

本文基于 perl 脚本对各体系的氢键数量进行计算统计, 结果如图 14 所示。其中 BN/PPTA 体系的氢键数量较 PPTA 体系有所提升, 主要归因于 BN 边缘的富羟基结构, 且偶联剂引入的极性基团进一步促进了体系内氢键网络的形成。

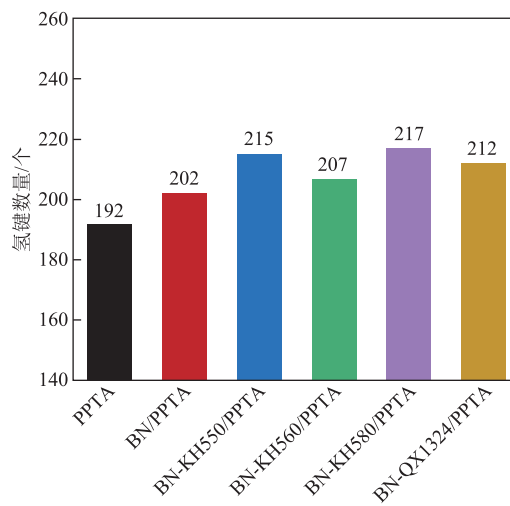


图14 复合体系的氢键数量

Fig.14 The number of hydrogen bonds of composite systems

由图 14 可以看出, 引入 KH550 和 KH580 偶联剂的复合体系中氢键数量相对较多, 这是由于氨基和巯基与酰胺基在形成氢键的过程中既可以作为供体, 也可以作为受体, 大大增加了氢键的成键数量。而对于 KH560 和 QX1324 偶联剂来说, 环氧基和氟基仅能作为氢键受体, 因此成键数量相对较少。此

外, 由于氟原子的电负性比氧原子强, 能与更多分子紧密贴合, 故 BN-QX1324/PPTA 体系形成的氢键数量要高于 BN-KH560/PPTA 体系。

虽然 BN-QX1324/PPTA 体系的氢键数量略低于 BN-KH550/PPTA 和 BN-KH580/PPTA 体系, 然而其却表现出较高的内聚能密度, 这主要考虑为氟原子的强电负性形成的氢键具有更高的成键强度, 对于加强分子间相互作用具有显著优势。

3.4 电学性能

电学性能是评估复合材料综合性能的重要因素。由于在 x 、 y 、 z 轴方向上施加电场后具有类似的作用效果^[35], 因此通过 perl 脚本对弛豫平衡后的模型添加 x 轴方向上的电场, 并将其置于电场强度为 100 kV/mm 的 NVT 系综下进行 500 ps 动力学计算。外施电场力的驱动能够加剧分子链的运动, 影响复合体系的稳定性。为定量分析其影响程度, 本文计算了复合体系在电场作用下的内聚能密度, 并与未加电场体系的数据进行对比, 结果见表 1。

表 1 不同电场强度下的内聚能密度

Tab.1 Cohesive energy density at different electric field strengths

体系	内聚能密度/(J/cm ³)	
	0 kV/mm	100 kV/mm
PPTA	348.870	164.803
BN/PPTA	356.925	167.356
BN-KH550/PPTA	369.768	178.690
BN-KH560/PPTA	387.864	185.411
BN-KH580/PPTA	362.161	175.131
BN-QX1324/PPTA	389.492	193.759

由表 1 可知, 施加电场后复合体系的内聚能密度均有所下降, 这是由于外加电场的引入加剧了分子热运动, 削弱了分子间相互作用力, 使分子链之间的结合更加松散, 进而降低了复合体系的内部稳定性。然而, 五种掺杂体系的内聚能密度均高于纯 PPTA, 这说明掺杂改性 BN 对电场有一定的抑制作用, 其中 BN-QX1324/PPTA 体系的内聚能密度最高, 为 193.759 J/cm³, 说明该体系的抗外加电场干扰效果最好, 具有较好的电学性能。

4 实验

上述模拟分析结果表明, 偶联剂的引入对 BN/PPTA 复合体系的热力学性能和力学强度均有一定的提升, 其中经 QX1324 偶联剂接枝改性后的复合体系热力学性能提升最大。为了验证仿真模拟的准

确性, 选取 PPTA、BN/PPTA 及 BN-QX1324/PPTA 进行实验探究。

4.1 试样制备方法

选取上述模拟中改性效果最优的 BN-QX1324/PPTA 体系进行实验制备, 另制备纯 PPTA、BN/PPTA 薄膜样品作为参照, 制备材料及方法如下。

4.1.1 材料

对位芳纶纤维 (PPTA) 由赣州龙邦材料科技有限公司提供; BN (六方氮化硼 (片型), 1 μm)、无水乙醇、硅烷偶联剂 QX1324、氢氧化钾 (KOH)、二甲基亚砷 (DMSO) 均购于上海阿拉丁生物化学技术有限公司, 上述试剂纯度均为分析纯 (AR)。

4.1.2 填料改性

首先对 BN 填料进行偶联剂修饰, 将 72 mL 无水乙醇与 8 mL 去离子水充分混合; 然后, 加入 0.02 g QX1324 偶联剂和 1 g BN 填料, 将混合液于 60 $^{\circ}\text{C}$ 下充分搅拌 24 h, 多次洗涤离心后置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 环境下真空干燥 8 h; 最后, 得到 QX1324 偶联剂修饰的改性 BN 填料, 记为 BN-F。

4.1.3 芳纶薄膜制备

首先, 将 1 g PPTA 纤维、1 g KOH 加入 50 mL DMSO 溶液中, 将混合物在室温下剧烈搅拌 7 天, 形成暗红色的 PPTA/DMSO 分散液; 然后, 将上述分散液均匀地刮涂在马口铁板上, 转移到去离子水中充分洗涤置换 1 h, 再在 60 $^{\circ}\text{C}$ 环境下真空干燥 24 h 充分除去有机溶剂; 最终得到 PPTA 薄膜试样。重复上述工艺流程, 在制备分散液中分别加入质量分数为 20% 的 BN 和质量分数为 20% 的 BN-F, 得到改性芳纶复合薄膜试样, 分别记为 PPTA/BN 和 PPTA/BN-F。

4.2 性能测试分析

对上述改性填料和薄膜试样进行性能测试分析, 测试方法及平台参照前期工作^[36]。填料的 X 射线光电电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 分析结果如图 15a 和图 15b 所示, 在 XPS 扫描总谱中, 相较于 BN, BN-F 中新出现了 F 1s 的峰位, 说明了 QX1324 偶联剂的存在。为进一步验证偶联剂在 BN 表面的接枝作用, 对 BN-F 中的 B 元素进行了分峰拟合, 192.8 eV 处出现的 B—OH 峰主要来自 BN 边缘的—OH 结构, 193.3 eV 处出现的 B—O—Si 峰说明了 QX1324 偶联剂被成功地接枝到 BN 填料表面^[37]。

芳纶及复合薄膜的 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 谱图如图 15c 所示, 可见在 PPTA/BN

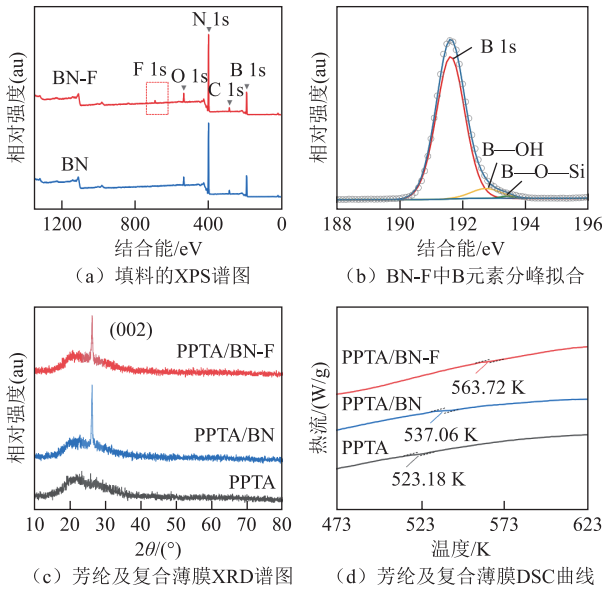


图 15 改性填料及芳纶复合薄膜的理化性能表征

Fig.15 Physicochemical properties of modified fillers and PPTA composite films

和 PPTA/BN-F 中新出现的 $2\theta = 26.8^\circ$ 峰对应 BN 的 (002)晶相, 表明 BN 填料被有效地掺杂到芳纶薄膜基体中。图 15d 中的差示扫描量热 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 曲线显示, PPTA/BN-F 试样的 T_g 为 563.72 K, 较 PPTA 和 PPTA/BN 体系均有明显提升, 与仿真结果相吻合。测定的 T_g 较仿真值偏低, 这可能是样品制造过程中的结构缺陷所致。

芳纶及复合薄膜的表面和截面形貌如图 16 所示。纯 PPTA 薄膜表面致密平整, 截面呈现由纳米纤维构成的层状结构。在 PPTA/BN 薄膜中可以看到, BN 填料嵌入 PPTA 基体内部, 表面浮现的 BN 填料轮廓尺寸参差不齐, 可能是填料团聚所致; 截面形貌中, BN 总体上平行布局在纤维层间隙中, 然

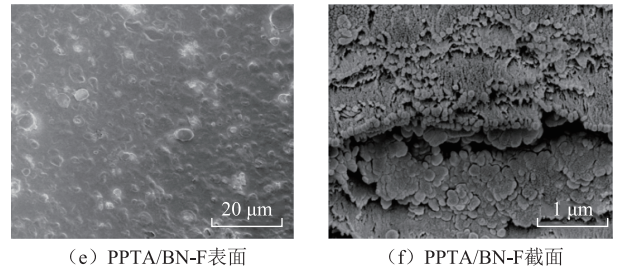
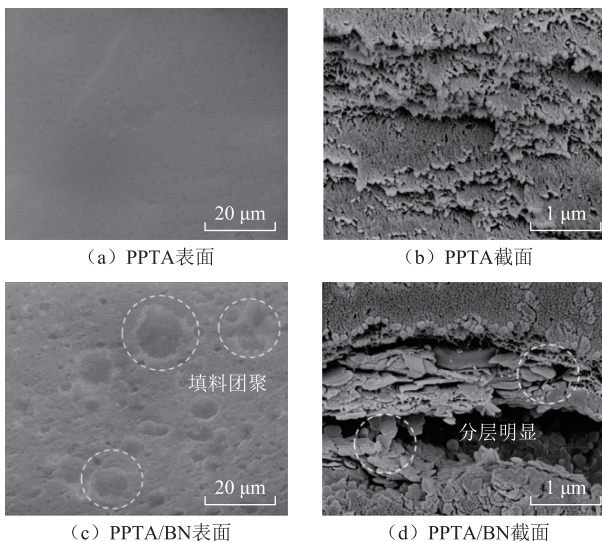


图 16 芳纶及复合薄膜的表面和截面形貌

Fig.16 Surface and cross-sectional morphology of PPTA and composite films

而局部的填料团聚使 PPTA 基体的分层现象更为明显, 形成了一定的界面缺陷。BN-F 的掺入有效地改善了填料分布, BN-F 相对均匀地分布在 PPTA 表面且轮廓边界分明; 截面形貌中填料有序地排布在层状网络之间, 与基体之间的结合较为紧密。

芳纶及复合薄膜的热导率如图 17a 所示, 可以看出, BN 的掺杂有效地增强了材料的导热性能, 其中 PPTA/BN-F 体系的热导率提升最大, 为 0.198 W/(m·K)。芳纶及复合薄膜的杨氏模量如图 17b 所示, 表明 BN 填料的掺杂有助于提升复合材料的力学强度, 其中 PPTA/BN 和 PPTA/BN-F 试样的杨氏模量分别为 8.1 GPa 和 8.5 GPa, 较纯 PPTA 薄膜分别提升了 12.5%和 18.1%。实验表明, PPTA/BN-F 复合体系的热导率和杨氏模量较其他两种体系的提升效果最为明显, 这也与仿真结果相吻合。由前文 3.3 节分析可知, BN-F 中的含氟基团有利于与 PPTA 形成较强的分子间相互作用, 这是复合体系热力学性能提升的本质原因。

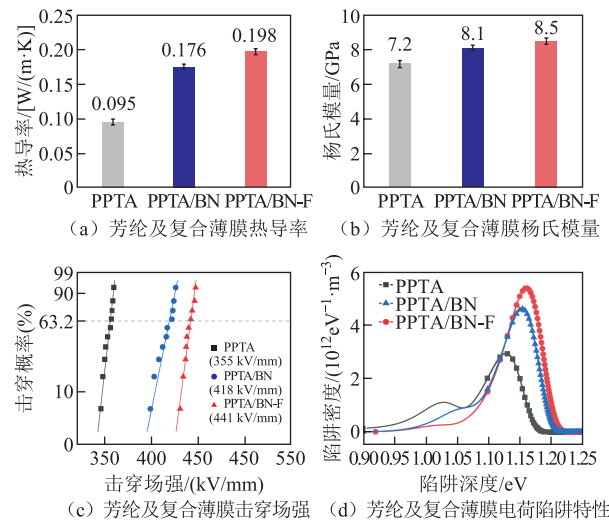


图 17 芳纶及复合薄膜的性能测试

Fig.17 Performance test of PPTA and composite films

图 17c 中的击穿强度测试显示, BN-F 的掺杂能够进一步提高击穿场强, 主要是因为偶联剂能够进

一步提高 BN 填料与 PPTA 基体间的结合能力, 增强复合体系的界面兼容性。陷阱测试结果如图 17d 所示, 可见纯 PPTA 薄膜出现了深陷阱和浅陷阱两个峰位。随着 BN 填料的掺入, 浅陷阱逐渐向深陷阱转变, 深陷阱的能级和密度均不断加强。BN-F 的引入使深陷阱能级和密度达到最大, 说明含氟基团能够进一步深化电子陷阱能级, 抑制电荷迁移和泄漏电流的发展, 有助于材料击穿强度的有效提升。

5 结论

为探究偶联剂种类对芳纶掺杂氮化硼复合体系的影响规律, 本文通过 MS 构建了 PPTA、BN/PPTA 以及在 BN 边缘改性接枝 KH550、KH560、KH580 和 QX1324 几种硅烷偶联剂的复合分子模型, 基于分子模拟和动力学计算探究了不同体系的热力学性能及体系结构参数, 并通过实验加以验证, 得到结论如下:

1) 热学性能方面, 偶联剂改性后复合体系的热学性能较 PPTA 和 BN/PPTA 体系明显增强。其中, BN-KH560/PPTA 和 BN-QX1324/PPTA 体系的热导率分别为 $0.216 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $0.206 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 较 PPTA 分别提升 83.05% 和 74.58%。通过比体积-温度法分析复合体系的玻璃化转变温度, BN-QX1324/PPTA 体系的 T_g 为 597.746 K, 较 PPTA 提高 12.93%。

2) 力学性能方面, 在 300~700 K 的温升过程中, 复合体系的杨氏模量和剪切模量始终高于纯 PPTA。300 K 下 BN/PPTA、BN-KH550/PPTA、BN-KH560/PPTA、BN-KH580/PPTA 和 BN-QX1324/PPTA 体系的杨氏模量较 PPTA 平均提升 9.95%。此外, BN-QX1324/PPTA 体系对高温力学性能劣化展现出更强的抑制作用。

3) 体系结构方面, 通过内聚能密度、自由体积分数、氢键数量等参数计算, 从分子间相互作用层面揭示了复合体系性能提升的原因。偶联剂改性 BN 通过氢键和范德华力提升了体系的内聚能密度, 进一步加强了复合体系间的相互作用, 其中, 由于氟基团的强电负性, BN-QX1324/PPTA 体系的内聚能密度提升幅度最大, 较 PPTA 平均提高 13.32%, 且呈现良好的抗外加电场干扰能力。

4) 为验证计算结果的有效性, 选取仿真模拟中改性效果最优的 BN-QX1324/PPTA 体系进行了实验探究, 结果表明 PPTA/BN-F 体系的热导率、玻璃化转变温度、杨氏模量和击穿场强均较改性前显著提升, 且变化趋势和仿真结果相吻合, 验证了模拟

计算的可靠性, QX1324 偶联剂中的含氟基团与 PPTA 间较强的分子间相互作用是上述性能提升的内在原因。

参考文献

- [1] 谢春杰, 何然, 庾新林, 等. 对位芳纶气凝胶粉体的制备与性能研究[J]. 化工学报, 2021, 72(12): 6361-6370.
Xie Chunjie, He Ran, Tuo Xinlin, et al. Preparation and performance of para-aramid aerogel powders[J]. CIESC Journal, 2021, 72(12): 6361-6370.
- [2] 张文琦, 范晓舟, 李宇轩, 等. 基于分子动力学的芳纶/功能化碳纳米管复合材料体系热力学性能模拟[J]. 电工技术学报, 2024, 39(5): 1510-1523.
Zhang Wenqi, Fan Xiaozhou, Li Yuxuan, et al. Simulation of thermodynamic properties of aramid/functionalized carbon nanotubes composites based on molecular dynamics[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024, 39(5): 1510-1523.
- [3] 陈磊, 宋欢, 李正胜, 等. 芳纶纤维材料在电气绝缘和电子领域中的应用进展[J]. 绝缘材料, 2018, 51(10): 7-10, 15.
Chen Lei, Song Huan, Li Zhengsheng, et al. Application progress of aramid fiber materials in electrical insulation and electronic fields[J]. Insulating Materials, 2018, 51(10): 7-10, 15.
- [4] Tan Chaoliang, Cao Xiehong, Wu Xuejun, et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(9): 6225-6331.
- [5] 王琳, 张美云, 杨斌, 等. 导热型芳纶纳米纸基绝缘材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(8): 42-50.
Wang Lin, Zhang Meiyun, Yang Bin, et al. Preparation and properties of thermally conductive aramid nanofibers based insulating paper with boron nitrides [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(8): 42-50.
- [6] 季家友. 芳纶III表面改性及其与环氧复合体系的结构与性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
Ji Jiayou. Effects of modification on aramid fibers and properties and structure of aramid/epoxy resin composites performance[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.

- [7] Lin Meiyang, Li Yinghui, Xu Ke, et al. Thermally conductive nanostructured, aramid dielectric composite films with boron nitride nanosheets[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 175: 85-91.
- [8] 李志辉, 解曾祺, 李庆民, 等. 多巴胺接枝的纳米氮化硼改性环氧树脂绝缘表面电荷高频消散特性[J]. *电工技术学报*, 2023, 38(5): 1116-1128.
Li Zhihui, Xie Zengqi, Li Qingmin, et al. Study on the surface charge dissipation characteristics of epoxy resin modified by dopamine grafted nano boron nitride under high frequency electric stress[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2023, 38(5): 1116-1128.
- [9] Chen Jin, Huang Xingyi, Sun Bin, et al. Highly thermally conductive yet electrically insulating polymer/boron nitride nanosheets nanocomposite films for improved thermal management capability[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(1): 337-345.
- [10] 米彦, 葛欣, 刘露露, 等. 微秒脉冲电场强度对BNNSs取向程度和环氧树脂复合材料热导率的影响[J]. *电工技术学报*, 2022, 37(6): 1533-1541.
Mi Yan, Ge Xin, Liu Lulu, et al. Effect of microsecond pulsed electric field strength on the BNNSs orientation degree and the thermal conductivity of epoxy resin composites[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2022, 37(6): 1533-1541.
- [11] 张俊英, 郑乔文, 李宜珊, 等. 改性六方氮化硼/环氧粉末涂料的制备及性能测试[J]. *闽南师范大学学报(自然科学版)*, 2023, 36(4): 118-126.
Zhang Junying, Zheng Qiaowen, Li Yishan, et al. Preparation and properties of modified hexagonal boron nitride/epoxy powder coating[J]. *Journal of Minnan Normal University (Natural Science)*, 2023, 36(4): 118-126.
- [12] 李源, 萨日娜, 严岩, 等. 对位芳纶纤维的多巴胺仿生修饰及硅烷偶联剂二次功能化[J]. *橡胶工业*, 2016, 63(1): 5-12.
Li Yuan, Sa Rina, Yan Yan, et al. Functionalization on poly-p-phenylene terephthamide fiber using bioinspired dopamine deposition and silane coupling agent[J]. *China Rubber Industry*, 2016, 63(1): 5-12.
- [13] 姜楠, 李志阳, 彭邦发, 等. 等离子体羟基化改性纳米 SiO₂ 粒子对绝缘纸绝缘特性的影响[J]. *电工技术学报*, 2023, 38(24): 6817-6827.
Jiang Nan, Li Zhiyang, Peng Bangfa, et al. Effect of plasmas hydroxylation modified nano-SiO₂ particles on insulation characteristics of insulating papers[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2023, 38(24): 6817-6827.
- [14] Liu Zhan, Li Junhui, Liu Xiaohe. Novel functionalized BN nanosheets/epoxy composites with advanced thermal conductivity and mechanical properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(5): 6503-6515.
- [15] Ruan Haouu, Xie Qing, Song Jingxuan, et al. Effect of organophilic group of coupling agent on the electrical performance of boron nitride/meta-aramid composite paper[J]. *High Voltage*, 2023, 8(4): 760-771.
- [16] 赵曼卿, 张博, 李健飞, 等. 基于分子动力学仿真的混合油中水分子扩散行为及其介电常数研究[J]. *电工技术学报*, 2024, 39(3): 798-809, 900.
Zhao Manqing, Zhang Bo, Li Jianfei, et al. Influence of natural ester and mineral oil blending on the diffusion behavior of water molecules and the dielectric properties[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2024, 39(3): 798-809, 900.
- [17] 王成江, 周文戟, 范正阳, 等. 六方氮化硼纳米掺杂增强环氧树脂热学和力学性能分子动力学模拟[J]. *绝缘材料*, 2021, 54(1): 78-83.
Wang Chengjiang, Zhou Wenji, Fan Zhengyang, et al. Molecular dynamics simulation on thermal and mechanical properties of h-BN nano-doping enhanced epoxy resin[J]. *Insulating Materials*, 2021, 54(1): 78-83.
- [18] 李亚莎, 孟凡强, 章小彬, 等. 纳米 SiO₂ 掺杂对有水环境下间位芳纶绝缘纸性能影响的研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2020, 37(3): 371-377.
Li Yasha, Meng Fanqiang, Zhang Xiaobin, et al. Study on the influence of nano-SiO₂ doping on the performance of meta-aramid insulation paper in water environment[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2020, 37(3): 371-377.
- [19] 唐伟. 聚合物结晶与导热性能分子模拟研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2017.
Tang Wei. Molecular simulation study on crystallization and thermal conductivity of polymers [D]. Hefei: Anhui University, 2017.
- [20] 杨路, 庞锴, 王栋, 等. 纳米 SiO₂ 表面 KH550 接枝

- 密度对改性纤维素绝缘纸力学性能与热稳定性的影响[J]. 绝缘材料, 2021, 54(1): 25-30.
- Yang Lu, Pang Kai, Wang Dong, et al. Influence of KH550 grafting density on surface of nano-SiO₂ on mechanical properties and thermal stability of modified cellulose insulating paper[J]. Insulating Materials, 2021, 54(1): 25-30.
- [21] 李长云, 范延岐. 纳米 SiO₂ 改性聚丙烯薄膜热力学性能的分子动力学模拟[J]. 中国电机工程学报, 2025, 45(5): 2003-2016.
- Li Changyun, Fan Yanqi. Molecular dynamics simulation of thermodynamic properties of polypropylene modified with nano-SiO₂[J]. Proceedings of the CSEE, 2025, 45(5): 2003-2016.
- [22] 虞星星. 对位芳纶纳米纤维复合膜的制备与性能研究[D]. 武汉: 武汉纺织大学, 2017.
- Tuo Xingxing. Study on preparation and properties of para aramid fiber composite membrane[D]. Wuhan: Wuhan Textile University, 2017.
- [23] 王争东, 曹晓龙, 杨淦秋, 等. 高压大功率 IGBT 用液晶环氧性能研究(一): 热导率与耐热特性[J]. 电工技术学报, 2025, 40(1): 273-284.
- Wang Zhengdong, Cao Xiaolong, Yang Ganqiu, et al. Research on properties of liquid crystalline epoxy for high-voltage and large-power IGBT (part 1): thermal conductivity and heat resistance performance[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2025, 40(1): 273-284.
- [24] Chantrenne P, Barrat J L. Finite size effects in determination of thermal conductivities: comparing molecular dynamics results with simple models[J]. Journal of Heat Transfer, 2004, 126(4): 577-585.
- [25] 黄超, 魏高升, 崔柳, 等. 介孔二氧化硅导热特性的分子动力学研究[J]. 工程热物理学报, 2024, 45(2): 551-557.
- Huang Chao, Wei Gaosheng, Cui Liu, et al. Molecular dynamics study on the thermal conductivity of mesoporous silica[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2024, 45(2): 551-557.
- [26] Xie Fan, Qin Panliang, Zhuo Longhai, et al. Novel aramid paper-based materials with enhanced thermal conductivity via ZnO nanowire decoration on aramid fibers[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(14): 12161-12168.
- [27] 朱孟兆, 陈玉峰, 辜超, 等. 基于分子动力学的无定形纤维素热力学性质仿真[J]. 高电压技术, 2015, 41(2): 432-439.
- Zhu Mengzhao, Chen Yufeng, Gu Chao, et al. Simulation on thermodynamic properties of amorphous cellulose based on molecular dynamics[J]. High Voltage Engineering, 2015, 41(2): 432-439.
- [28] 江明, 王志新, 邓钧波, 等. 间位与对位芳纶沉析纤维及其纸基绝缘材料的结构特性对比研究[J]. 绝缘材料, 2017, 50(1): 17-22.
- Jiang Ming, Wang Zhixin, Deng Junbo, et al. Structures and properties comparison of meta-aramid and para-aramid fibrid and their paper-based insulation materials[J]. Insulating Materials, 2017, 50(1): 17-22.
- [29] 贲素东. 含功能梯度相复合结构界面脱落行为及纳米弹簧力学性能的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2016.
- Ben Sudong. Research on the debonding behavior of composite structures with functionally graded interphase and the mechanical properties of nano-springs[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2016.
- [30] 张晓星, 陈霄宇, 肖淞, 等. 改性 SiO₂ 增强环氧树脂热力学性能的分子动力学模拟[J]. 高电压技术, 2018, 44(3): 740-749.
- Zhang Xiaoxing, Chen Xiaoyu, Xiao Song, et al. Molecular dynamics simulation of thermal-mechanical properties of modified SiO₂ reinforced epoxy resin[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(3): 740-749.
- [31] 魏文涛, 王全龙, 武美萍, 等. 氮化硼纳米材料功能化改性及对聚合物基材性能调控研究进展[J]. 功能材料, 2023, 54(8): 8044-8053.
- Wei Wentao, Wang Quanlong, Wu Meiping, et al. Research progress in functional modification of boron nitride nanomaterials and their performance adjustment on polymer substrates[J]. Journal of Functional Materials, 2023, 54(8): 8044-8053.
- [32] 辛毅. 电力设备温度在线监测及预警系统的设计与实现[D]. 济南: 山东大学, 2013.
- Xin Yi. The design and realization of temperature online monitoring and warning system for electric power equipment[D]. Jinan: Shandong University, 2013.
- [33] 李云鹏, 王靖瑞, 李庆民, 等. 不同含水率下电—热耦合应力对油纸绝缘界面小分子气体扩散特性

- 的影响机制[J]. 高压电器, 2023, 59(8): 12-21.
- Li Yunpeng, Wang Jingrui, Li Qingmin, et al. Influence mechanism of electro-thermal coupling stress on diffusion characteristics of small molecule gas of oil paper insulating interface under different water content[J]. High Voltage Apparatus, 2023, 59(8): 12-21.
- [34] Mehra N, Li Yifan, Zhu Jiahua. Small organic linkers with hybrid terminal groups drive efficient phonon transport in polymers[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(19): 10327-10333.
- [35] 李亚莎, 王玮, 宋鹏, 等. 温度和直流电场对 SiO₂ 改性植物绝缘油中水分子扩散特性的影响[J]. 绝缘材料, 2023, 56(7): 96-101.
- Li Yasha, Wang Wei, Song Peng, et al. Effect of temperature and DC electric field on diffusion characteristics of water molecules in SiO₂ modified vegetable insulating oil[J]. Insulating Materials, 2023, 56(7): 96-101.
- [36] 范晓舟, 杨瑞, 樊思迪, 等. 短切纤维含量对间位芳纶纸性能影响及其构效关系机理分析[J]. 电工技术学报, 2024, 39(21): 6921-6931.
- Fan Xiaozhou, Yang Rui, Fan Sidi, et al. Effect of chopped fiber concentration on PMIA paper properties and analysis of structure-activity relationship mechanism[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024, 39(21): 6921-6931
- [37] Xia Long, Lu Siru, Zhong Bo, et al. Effect of boron doping on waterproof and dielectric properties of polyborosiloxane coating on SiO₂f/SiO₂ composites [J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2019, 32(8): 2017-2027.

作者简介

黄岩城 男, 1999年生, 硕士研究生, 研究方向新型电工绝缘材料与电气设备在线监测。

E-mail: 756309729@qq.com

刘博闻 女, 1990年生, 讲师, 研究方向为先进电工材料与电力设备故障诊断等。

E-mail: lbw357@ncepu.edu.cn (通信作者)

Thermomechanical Properties of Silane Coupling Agents Modified Boron Nitride Doped Aramid Composites Based on Molecular Simulation

Huang Yancheng Liu Bowen Dong He Geng Jianghai Lü Fangcheng

(Hebei Key Laboratory of Power Transmission Equipment Security Defense

North China Electric Power University Baoding 071003 China)

Abstract PPTA is a high-insulation, high-modulus fiber material that is widely utilized in the insulation protection of power equipment. However, its inherently low thermal conductivity limits the ability to dissipate heat effectively. Recently, nano-doping modification and coupling agent grafting have emerged as effective methods for enhancing the thermal properties of high polymers. BN is an inorganic filler with favorable thermodynamic properties while there is limited research on BN modified with coupling agents doped PPTA. To investigate the impact of BN fillers modified with different silane coupling agents on the thermomechanical properties of aramid composites, four types of silane coupling agents (KH550, KH560, KH580, and QX1324) were selected, various modified BN composite models were created by doping para-aramid (PPTA) using Materials Studio. The thermal conductivity, glass transition temperature, mechanical properties, and intermolecular interactions of the composite models were analyzed by the molecular dynamics method.

Firstly, the thermal conductivity of the composite system was calculated using the rNEMD method. The thermal conductivity of the composite systems modified with coupling agents were significantly enhanced. Specifically, the thermal conductivity of BN-KH560/PPTA and BN-QX1324/PPTA increased by 83.05% and 74.58%, respectively, compared with pure PPTA. RDF analysis indicated that the interaction between the end group of KH560 and QX1324 coupling agents and PPTA was more pronounced. Additionally, the glass transition temperature of the composite system was analyzed by the specific volume-temperature method, the BN-QX1324/PPTA system reached 597.746 K, which represented a 12.93% increase.

Regarding mechanical properties, the Young's modulus and shear modulus of the composite systems were

consistently higher than those of pure PPTA over the temperature range from 300 K to 700 K. At 300 K, the Young's modulus of the BN/PPTA, BN-KH550/PPTA, BN-KH560/PPTA, BN-KH580/PPTA, and BN-QX1324/PPTA systems was, on average, 9.95% higher compared to PPTA. Furthermore, the BN-QX1324/PPTA system demonstrated greater resistance to the degradation of mechanical properties at high temperature.

Regarding structural parameters, the reasons for the improved performance of the composite systems were elucidated through calculations of cohesive energy density, free volume fraction, hydrogen bond number, and other parameters that assessed intermolecular interactions. Modified BN enhanced the cohesive energy density of the systems through hydrogen bonding and van der Waals force, further strengthening the interaction within the composite systems. Notably, due to the strong electronegativity of fluorine groups, the cohesive energy density of the BN-QX1324/PPTA system increased the most, with an average rise of 13.32%. Additionally, it exhibited strong resistance to external electric field interference.

To verify the validity of the calculation results, the BN-QX1324/PPTA system, which showed the best modification effects in the simulation, was selected for experimental investigation. The results indicated that the thermal conductivity, glass transition temperature, Young's modulus, and breakdown field strength of the PPTA/BN-F system were significantly improved that compared to the pre-modification values, and the trends were consistent with the simulation results. This study validates the reliability of the simulation calculations and show that the enhanced intermolecular interactions between the fluorinated group and PPTA in the QX1324 coupling agent are the underlying reasons for the observed performance improvements.

Keywords: Para-aramid, boron nitride, silane coupling agent, molecular simulation, thermodynamic property

(编辑 李 冰)