高分子材料科学与工程

POLYMER MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING

http://pmse.scu.edu.cn

硅烷化氮化硼改性聚丙烯力学及热学性能的分子模拟

张镱议[1]，李志硕[1]，贾鹏飞[1]，余姝颖[1]，张钰业[1]，韦文厂[2]

（1．广西大学电气工程学院 中国（广西）-马来西亚人工智能能源装备联合实验室 广西电力输配网防雷工程技术创新中心，广西 南宁 530004；2．清华大学 新型电力系统运行与控制全国重点实验室 电机工程与应用电子技术系，北京 100084）

摘要：针对聚丙烯（PP）薄膜电容器在高温高场下热稳定性和力学性能不足，且改性机制缺乏分子尺度认识的问题，采用 Materials Studio 构建纯 PP 及 1%、3%、5%、7%、9% VTS@BNNS/PP 无定形晶胞模型。模型以乙烯基三甲氧基硅烷（VTS）接枝氮化硼纳米片（BNNS）形成界面过渡层，经几何优化、退火及 NVT/NPT 平衡后，计算界面相互作用能、内聚能密度、力学模量、热导率、均方位移、自由体积分数和玻璃化转变温度。结果表明，VTS 接枝增强了 BNNS 与 PP 的界面吸附和相容性；适量 VTS@BNNS 可填充分子链间隙，提高内聚能密度并限制链段运动，从而协同提升力学和热学性能。7%填充时综合性能最优，杨氏模量、热导率和玻璃化转变温度较纯 PP 分别提高 42.0%、83.6%和 41.6%；9%填充时性能回落。模拟结果与实验趋势一致，说明模型具有较好准确性和预测能力，可为高性能 PP 复合薄膜设计提供依据。

关键词：聚丙烯；氮化硼；改性；分子动力学；仿真

聚丙烯(PP)作为一种可塑性强、机械强度高、绝缘性能良好的聚合物材料被广泛应用于新能源产业、航空航天及军工等领域[1-3]。然而，PP 薄膜材料作为电容器储能介质时，在高温、高电场强度的应用场景下长期稳定工作温度上限仅为 80 ℃左右[4]，高温环境下介电损耗的增加和热击穿现象的出现导致 PP 薄膜充放电效率和储能密度下降，难以满足大功率电能变换或散热条件不佳的工作环境[5]。电场与热场叠加产生的高应力会增加 PP 薄膜的损伤概率，造成局部缺陷增加[6]。此外，不规则间隙的出现也会进一步加剧 PP 分子链的自由运动，导致其性能劣化甚至失效。许多学者通过掺杂、接枝或分子界面设计对 PP 薄膜材料进行改性以提升其热学及力学性能[7-9]。

氮化硼纳米片(BNNS)具有特殊的纳米结构和高带隙宽度等特点，可作为导热或绝缘介质用于制备多种复合材料[10]。燕仕玉[11]以 BNNS 为填料，通过与 PP 熔融共混和热压交联相结合制备得到 BNNS/PP 复合薄膜材料，在 1 wt%的填充比重下，BNNS/PP 击穿强度较纯 PP 提升约 29.8%，但当填充度达到 3 wt%之后，BNNS 出现堆叠、团聚等现象使材料内部缺陷增加，击穿强度下降，甚至低于纯 PP；Xie 等[12]通过螺杆挤出和熔融共混方式制备得到不同体积分数的 BNNS/PP 复合材料，体积分数为 5.5%时，材料热导率达到 1.96 W/m·K，较纯 PP 提升约 106%，但由于 BNNS 团聚增加，介电损耗因数由纯 PP 的 0.002 增至 0.056，说明 BNNS 在提升复合材料热学性能的同时，也会因高填充度下的团聚现象导致 BNNS/PP 损耗增加，可靠性降低。

为解决高填充量下因 BNNS 表面能较高、层间范德华力与静电力吸引所导致的团聚问题[13]，有研

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0110
收稿日期：2025-07-21
基金项目：广西重点研发计划 (149.桂科 AB24010119，ZY24212011)；广西高层次领军人才项目（GXR-7BG2525008）；新型电力系统运行与控制全国重点实验室资助课题(61012001025)
通讯联系人：韦文厂，主要从事高分子聚合物绝缘材料的制备及性能研究，E-mail: wwchang188@163.com

究希望借助中间相来改善 BNNS 与 PP 之间的相容性，进而提升复合材料各项性能[14,15]。其中，乙烯基三甲氧基硅烷(VTS)作为一种低成本、高稳定性偶联剂，既能通过硅烷端与 BNNS 表面结合，又能通过有机端与 PP 这类弱极性聚合物相连，有助于提高 BNNS 在 PP 中的分散性，促进界面相互作用的同时降低界面热阻，减少团簇和孔隙缺陷，相较于其他调控机制复杂、稳定性差的界面，VTS 更有助于实现 BNNS/PP 复合体系热学、力学性能的协同提升。Seyhan 等[16]利用 VTS 对 BNNS 进行表面修饰，随后与 PP 熔融共混并通过热压得到复合材料，当 BNNS 质量分数为 5 wt%时，复合材料热导率为 0.38 W/m·K，相较于未经 VTS 修饰的 BNNS/PP 复合材料，提高约 73%。Zhao 等[17]利用 VTS 对 BNNS 进行改性，与低密度聚乙烯(LDPE)进行复合，结果表明经 VTS 修饰的 BNNS 团聚减少，填料与基质界面得到改善，热稳定性得到增强。因此，利用 VTS 修饰 BNNS 可提高 BNNS 与 PP 基质相容性，进而提升 PP 基复合材料综合性能。

近年来，随着分子动力学理论和计算模拟技术的发展，分子动力学模拟已成为新材料开发中最重要的方法之一，具有效率高、成本低、环境干扰小等优点。利用模拟算法可以在分子尺度上预测纳米填料对 PP 材料各项性能的影响[18]。李亚莎[19]利用分子动力学仿真，设计出经硅烷偶联剂修饰的 MgO/PP 模型，通过模拟计算得到模型的玻璃化转变温度、热导率、力学模量等参数，通过对比得出 MgO 与 PP 相容性最佳的组合。Muhammad 等[20]通过分子动力学模拟，构建出石墨烯(Gr)、氧化石墨烯(GO)及还原氧化石墨烯(rGO)分子模型，分别与 PP 组成不同的复合材料模型，研究填充度对材料杨氏模量及热导率的影响规律，发现在 2 wt%填充度下，PP/Gr 模型杨氏模量最高，而 PP/rGO 模型则在所有填充度下均表现出最高热导率。因此，通过模型搭建、仿真计算的方式能够精确分析 PP 复合材料力学及热学性能的变化趋势，可揭示复合材料力学及热学参数之间的内在联系及变化规律，挖掘实验数据背后材料分子运动机制，实现量化预测目的[21]。

尽管目前针对 PP 基复合材料的仿真研究具有一定参考价值，但关于 BNNS/PP 复合体系的仿真研究案例依然缺乏，对 BNNS 与 PP 之间微观作用机制的讨论依然存在空白，未从分子层面对 BNNS/PP 复合材料性能差异的成因进行解释，也未能预测 VTS 的引入对 BNNS/PP 复合体系的影响。此外，现阶段关于 PP 基复合材料的性能协同仿真分析不足，缺乏关联性论证，未能清晰解释不同模型在特定环境下热学及力学性能变化趋势的内在规律。

本文基于 MS(2023)仿真软件，将 VTS 分子作为接枝基团与 BNNS 组成纳米填料，以 PP 为基体，创建填充质量分数分别为 0、1、3、5、7、9%的无定形晶胞模型作为仿真单元，依次命名为 P0、P1、P3、P5、P7、P9，经过几何优化、退火等环节使各模型能量接近于真实材料。通过 Dynamic 分子动力学模块调整温度、压力等参数，开展力学性能、内聚能密度、热导率、均方位移系数、自由体积分数、玻璃化转变温度模拟。旨在通过分子层面深入分析 VTS@BNNS/PP 复合材料力学及热学性能的变化规律，突破常规试验无法观测分子运动情况的局限性，填补 VTS@BNNS 纳米材料对 PP 力学及热学性能微观影响机制的研究空白，通过多组模型对比分析，为实际样品制备提供理论指导和趋势预测。

1. 模型构建及参数设置

1.1 模型构建

通过在 Build 选项中设置重复单元及连接方式，完成聚合度为 10 的 PP 分子链模型绘制[22]，如 Fig.1(a)所示。通过 Findit 数据库，选择空间群号为 194、名称为 P63/MMC 的六方氮化硼（h-BN）单晶胞模型，采用纳米团簇功能对单晶胞进一步构建，创建直径为 5 Å，结构为二维的 BNNS 模型。根据 Seyhan 等

[16]的研究，采用 VTS 接枝 BNNS 的实质为 VTS 水解所得硅醇分子与 BNNS 表面羟基形成氢键，并在缩合反应后形成聚硅酮层。因此，利用 Define fragment 功能将硅醇分子模型定义为接枝基团，选择其羟基中的氢原子作为连接终端，与 BNNS 团簇模型中 B 原子上的羟基发生缩合反应，生成 Si-O-B 共价键，此外，硅醇分子之间还通过自缩合生成 Si-O-Si 共价键，由此构成聚硅酮层结构，如 Fig.1(b)所示。结合目前研究进展，以生成 Si-O-B 共价键为有效接枝计算，实际接枝率可达到 20%以上[23]，因此，为充分体现 VTS 对提高 BNNS 与 PP 界面相容性等功能，本文将接枝率控制在 25%。

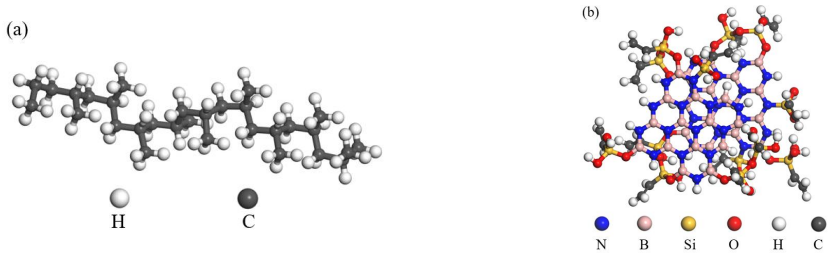


Fig. 1　(a) Molecular chain model of PP and (b) nanocluster model of VTS@BNNS

为获得包含不同掺杂比例的 VTS@BNNS/PP 复合材料，采用 MS 软件中 Amorphous Cell 模块下的 Calculation 功能，在 Setup 选项卡中创建 Construction 任务，通过调整填充分子数目及材料密度生成具有周期性重复边界的无定形晶胞模型，得到的 6 组稳定状态下的仿真单元如 Fig.2 所示，其中 Fig.2(a)为纯 PP 模型，Fig.2(b)~(f)分别为填充比重为 1、3、5、7、9%的 VTS@BNNS/PP 复合材料模型。

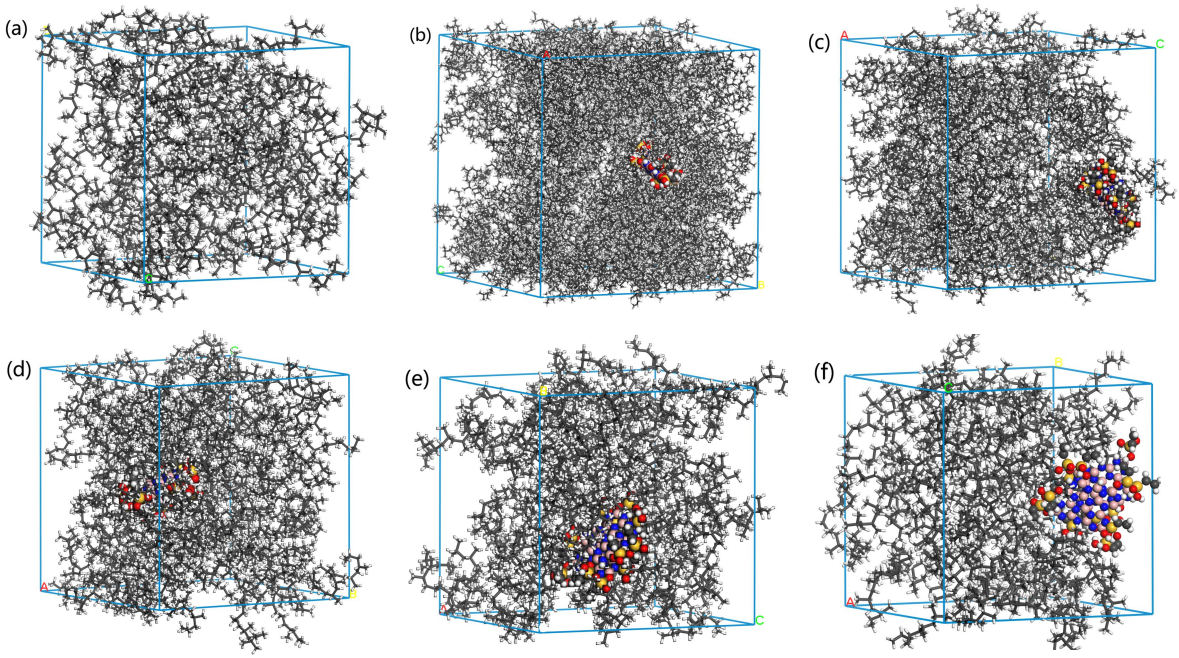


Fig. 2　Amorphous unit cell model of VTS@BNNS/PP composite material: (a) P0; (b) P1; (c) P3; (d) P5; (e) P7; (f) P9

将 Fig.2(a)~(f)模型分别命名为 P0、P1、P3、P5、P7、P9。在分子数目方面，为避免模型分子在周期性边界条件下的相互作用被重复计算，本文按照密度和填充比例的不同设置足够数目的分子量，其中，P0 至 P9 模型所包含的 PP 分子链数目分别为 66、458、150、88、61、47，除 P0 模型外，每个晶胞所包含 VTS@BNNS 纳米粒子数目均为 1。几何尺寸方面，P0 至 P9 模型立方体边长分别为 37.2、70.9、49.1、41.2、36.6、33.7 Å，均大于范德华截断半径的二倍，满足仿真计算要求。

1.2　仿真参数设置

基于 MS 软件 Forcite 模块下的 Dreding 力场参数形式统一、适用元素范围较广，能够较好描述键伸缩、键角弯曲、二面角转动及范德华相互作用，输出稳定性及收敛性更好，常用于有机/无机杂化体系与界面模型研究，更适用于 VTS@BNNS/PP 无定形晶胞模型。因此，采用 Forcite 模块下的 Dreding 力场对 VTS@BNNS/PP 材料分子力场及电荷进行赋值。静电相互作用算法选择 Ewald，将长程静电作用分解为短程项与长程项分别求和，可更精确地处理 VTS@BNNS/PP 这种周期性体系的库仑相互作用；模型输出质量选择 Fine，兼顾模型质量和计算效率。

通过 Forcite 模块中 Geometry Optimization 任务对模型进行几何优化，利用能量收敛与迭代次数双重判据，设定体系能量收敛于 1×10^{-4} kcal/mol，迭代次数设为 30000 次，使分子结构趋于稳定并达到较低能量水平；随后通过 Anneal 任务进行退火，从 300 K 至 650 K 共循环 5 次，每次循环设置 10 个温度梯度，每个梯度包含 1000 步计算，步长为 1 fs，仿真时长共 100 ps，目的是消除内应力影响并细化晶体结构，使模型趋近于真实材料；随后参考 PP 薄膜材料高温工作环境，以 353 K 及标准大气压为目标，先后通过分子动力学 NVT 系综下的 Nose 恒温算法及 NPT 系综下的 Berendsen 算法使各模型达到温度和压力的平衡，其中，每种系综下的仿真步长均设为 1 fs，总时长设为 150 ps，目的是通过足够长的平衡时间使各模型能量及密度趋于稳定，最终得到 P0 至 P9 模型的轨迹文件。

2. 仿真结果与分析

2.1 力学性能

PP 材料的力学性能参数与其微观结构和组分密切相关，不同的结构形态表现出不同的应力-应变特性，进而对材料制造过程中的拉伸/卷绕等工艺环节带来影响[14]。通过对高温环境下各模型力学参数进行仿真能够为实际工作状态下 VTS@BNNS/PP 复合材料抗形变能力提供参考。

通过创建 Forcite 模块中 Mechanical Properties 机械性能仿真任务，对置于 353 K 及标准大气压下的各模型轨迹文件进行仿真测试，得到各模型的刚度矩阵 $\boldsymbol{C}_{ij}$ 及柔度矩阵 $\boldsymbol{S}_{ij}$，二者互为逆矩阵，分别通过 Voigt 记号法以六阶对称矩阵的形式呈现，最终得到各模型体积模量(K)、剪切模量(G)、杨氏模量(E)的理论上限与下限[24]，如组合式(1)和(2)所示。

$$\text{Voigt 平均算法}\begin{cases} K_{\max}=\dfrac{1}{9}[(C_{11}+C_{22}+C_{33})+2(C_{12}+C_{13}+C_{23})] \\ G_{\max}=\dfrac{1}{15}[(C_{11}+C_{22}+C_{33})-(C_{12}+C_{13}+C_{23})+3(C_{44}+C_{55}+C_{66})] \\ E_{\max}=9\cdot\dfrac{K_{\max}G_{\max}}{3K_{\max}+G_{\max}} \end{cases} \tag{1}$$

$$\text{Reuss 平均算法}\begin{cases} K_{\min}=\dfrac{1}{3(S_{11}+S_{22}+S_{33})+6(S_{12}+S_{13}+S_{23})} \\ G_{\min}=\dfrac{15}{4(S_{11}+S_{22}+S_{33})-4(S_{12}+S_{13}+S_{23})+3(S_{44}+S_{55}+S_{66})} \\ E_{\min}=9\cdot\dfrac{K_{\min}G_{\min}}{3K_{\min}+G_{\min}} \end{cases} \tag{2}$$

对模量上下限取平均值如 Fig.3 所示，模量大小与 PP 分子链相互作用形式和强弱密切相关[25]。其中，G 表征分子链之间位错运动阻力的强弱，G 越大，分子链越不易产生滑移或解缠，材料宏观均匀性越强；K 与分子链间隙大小有关，K 越小表示材料越疏松，易在外界压力作用下发生体积变化；E 反

映分子链间距变化所需能量的大小，*E* 值越小，分子链间作用力越弱，材料延展性越强。

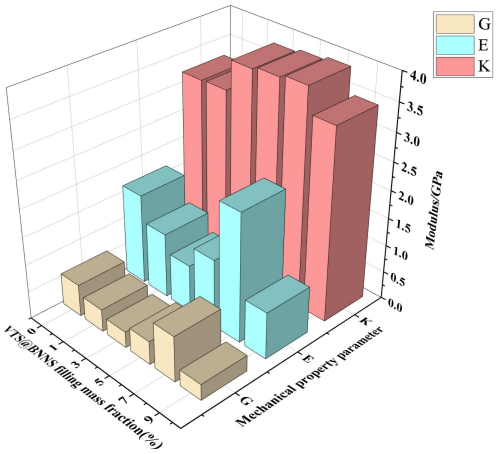


Fig. 3　Mechanical property parameters of VTS@BNNS/PP composite material model

随着填充质量分数增加，复合模型的 *K* 呈先上升后下降的趋势，在 P7 模型中达到最大值 3.87 GPa，*E* 与 *G* 也分别呈现出最大值 2.34 GPa 和 0.83 GPa。一方面，由于 BNNS 能够填补 PP 分子链间的自由空隙，分子排布更加紧密，填料与聚合物分子链的界面作用能够有效传递机械载荷，减少应力集中带来的影响[26]；另一方面，VTS 作为接枝分子有助于增强 BNNS 与 PP 分子链的相容性，提高 BNNS 在 PP 基质中的分散程度。但填充比例过大将导致 BNNS 出现不规则层叠，材料自由体积增大，两相界面处缺陷增多，各模量参数出现降低。

2.2　界面相容性分析

为定量表征 VTS 接枝对 BNNS/PP 界面相容性的影响，本文进一步计算了复合体系界面相互作用能，可由式(3)进行表示：

$$E_{\text{inter}} = E_{\text{total}} - E_{\text{BNNS/PP}} - E_{\text{VTS}} \tag{3}$$

式中，E_{inter} 表示体系相互作用能，由体系总能量 E_{total} 减去 BNNS/PP 复合体系能量 $E_{\text{BNNS/PP}}$ 和 VTS 接枝分子能量 E_{VTS}，E_{inter} 绝对值越大，说明 VTS@BNNS 纳米填料与 PP 基体之间界面相互作用越强、相容性越好。通过 Forcite Calculation 模块分别对 P1 至 P9 模型创建 Energy 任务，计算得到 VTS@BNNS/PP 复合材料体系总能量，然后删除 P1 至 P9 模型中接枝的 VTS 分子，得到尺寸、分子数目与原模型一致的 BNNS/PP 无定型晶胞模型，对各模型及 VTS 分子分别计算能量，最后由式(3)统计得出复合材料相互作用能随 VTS@BNNS 填充比重的变化情况，如 Tab.1 所示。

Tab. 1　Changes in the interaction energy of VTS@BNNS/PP composite material model

	E_{total} (kcal/mol)	$E_{\text{BNNS/PP}}$ (kcal/mol)	E_{VTS}(kcal/mol)	E_{inter}(kcal/mol)
P1	21897.34	22068.28	209.36	-380.30
P3	7192.70	7380.45	209.36	-397.11
P5	3911.93	4104.68	209.36	-402.11
P7	1950.66	2257.73	209.36	-516.43
P9	1726.62	1938.32	209.36	-421.06

结果表明，相较于未改性的 BNNS/PP 界面，VTS@BNNS/PP 体系相互作用能明显增大，说明 VTS 接枝后 BNNS 与 PP 链之间的界面吸附作用增强。其原因在于，VTS 在 BNNS 表面引入了有机硅烷过渡层，一方面降低了 BNNS 与非极性 PP 基体之间的表面能差异，另一方面增加了 PP 链段与填料表面的有效接触面积，使界面区域形成更致密的吸附层，为后续开展其他性能模拟提供仿真依据。

2.3 内聚能密度及溶解度参数

各模型力学性能之间的差异可以采用内聚能密度(CED)及溶解度参数(δ)进行解释[27]。其中，CED 表示单位体积材料分子克服相互作用力由凝聚态转变为气态所需总能量，CED 值越大，分子之间结合强度越高，发生单位形变所需克服的能量越高，材料抵抗变形的能力越强。与此同时，CED 与材料热学性能也存在密切联系，较高的 CED 能够减少声子散射，增强分子链间耦合振动，提高热传递效率，从而实现高热导率及玻璃化转变温度。

与 CED 反映材料整体性能有所不同，δ由三种分量组成，分别为范德华力能溶解度δ_1、静电力能溶解度δ_2和氢键能溶解度δ_3，三种分量的算术平方和即为 CED。通过对 P0 至 P9 模型的δ分量进行比较能够得到不同材料分子在不同分量下相互作用的差异。

通过 Forcite Calculation 模块，对已在 353 K 及标准大气压下平衡的 P0 至 P9 模型文件创建“Cohesive Energy Density”任务，经运算生成结果文件，总结如 Tab. 2 所示。

Tab. 2 Cohesive energy density and solubility parameter of VTS@BNNS/PP composite material

	CED (J/m^3)	δ_1	δ_2	δ_3
P0	231.21	14.84	1.61	2.88
P1	245.63	15.31	1.71	2.90
P3	251.96	15.50	1.83	2.91
P5	268.77	16.05	1.64	2.93
P7	275.83	16.27	1.58	2.94
P9	267.75	15.99	1.80	2.95

从 Tab. 1 可以看出，在 P0 至 P9 模型中，范德华力对内聚能密度的影响最大，其中 P7 模型的内聚能密度达到最大值 275.83 J/m^3，因为在适当的填充比例下，VTS@BNNS 与 PP 之间可形成最小的分子间隙，材料发生形变所需克服的范德华力更大，因此整体表现出更为优异的力学性能。此外，P7 模型的高 CED 也使得分子碰撞传热效率提高，为复合材料热导率性能的提升提供了理论参考。

2.4 热导率

PP 薄膜电介质作为非极性材料，热导率性能的提升，有助于抑制材料在局部高温下泄漏电流的增大，从而减少电导损耗带来的热击穿等不利影响[28]。本研究分别对处于 353 K 及标准大气压下的 P0 至 P9 模型进行热导率仿真测试。通过 perl 格式脚本文件，基于反向非平衡分子动力学理论[29]，对晶胞中两个不同区域之间的分子速度进行交换。综合考虑仿真准确性及效率，脚本设置 500 次能量交换次数作为达到稳态的次数。

各模型热导率计算结果如 Fig.4 所示，随 VTS@BNNS 填充质量分数的增加，复合材料热导率呈现先上升后下降的变化趋势，在 P7 模型中出现极大值，达到 0.426 W/m·K，随着进一步填充，材料模型自由体积占比升高，分子间不规则间隙的出现导致局部热传递受限，材料热导率出现下降。根据 Seyhan 等[16]的研究结果，VTS@BNNS/PP 复合材料热导率在填充质量分数为 0%、1%和 5%时分别为 0.22、0.26 和 0.38 W/m·K，与我们的仿真结果几乎一致，证实了我们的仿真模拟结果的有效性与准确性。除此之外，已有研究也从实验层面验证了界面改性有效性。Muratov 等[30]报道，硅烷改性 BN 使 PP 中可引入填料量提高约 3 倍，复合材料热导率较未改性体系提高近 2 倍；Chen 等[31]发现，多巴胺功能化 BN 与 PP-g-ma 协同可改善 BN 分散和界面兼容性，从而形成更多热传导通路。尽管分子模拟与实验在数值上存在一定偏差，但借助分子动力学仿真能够捕捉材料性能发展趋势，有助于科学指导实验设计。

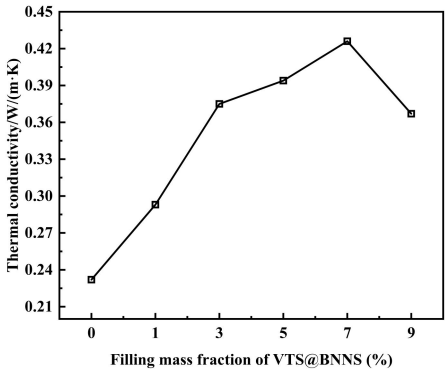


Fig. 4　Thermal conductivity of VTS@BNNS/PP composite material model

2.5　均方位移与自由体积分数

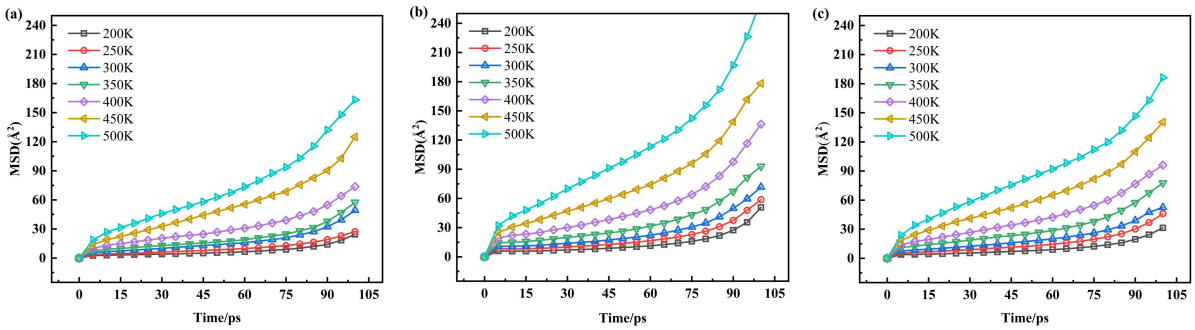
2.5.1 *均方位移*：均方位移(MSD)是指分子在一定时间内位移距离的平方，表征着材料分子在给定条件下运动能力的强弱[32]。表达式如式(4)所示。

$$\mathrm{MSD}=\frac{1}{N}\sum_{i=0}^{N-1}\left(\left|R_i(t)-R_i(0)\right|^2\right) \tag{4}$$

其中，$R_i(t)$表示材料模型中任一原子在时间 t 内的位置矢量，$R_i(0)$则表示该原子在初始时刻的位置。通过对 P0 至 P9 在不同温度下 MSD 的变化趋势进行比较，可得出各模型在不同温度下分子链运动剧烈程度的差异，进而分析 VTS@BNNS 的引入对材料热学性能的影响。

通过 Forcite Analysis 模块中“Mean square displacement”均方位移计算功能，对 P0 至 P9 模型在 200 K 至 500 K 共 7 个温度节点下达到 NPT 系综平衡的轨迹文件分别进行 100 ps 数据分析，对所得 MSD 散点数据进行拟合，P0 至 P9 模型 MSD 拟合曲线分别如 Fig.5(a)~(f)所示。

由 Fig.5(a)~(f)可以看出，随着温度升高，P0 至 P9 模型均方位移系数均有所上升，在 450 K 及以上温度范围内 MSD 上升趋势尤为明显，这是由于 PP 在 440 K 左右时由高弹态转变为粘流态，分子链运动不再受到缠结网络限制，出现宏观位移及扩散运动，此时复合材料作为储能介质已不再具有实际价值。因此，对比 200 K 至 400 K 温度范围之内 MSD 的变化趋势更具有参考意义。通过对比发现，在 350 K 温度下，Fig.5(e)所指示的 P7 模型相较于其他模型 MSD 值最低，在 0-100 ps 时间内 MSD 始终位于其他模型之下，说明在相同高温环境下 P7 模型分子链运动幅度最小，具有良好耐高温性能。当温度由 200 K 逐步升高至 400 K 时，P7 的 MSD 变化程度最小，说明 P7 模型分子链运动幅度受温度变化影响较小，热稳定性更强。



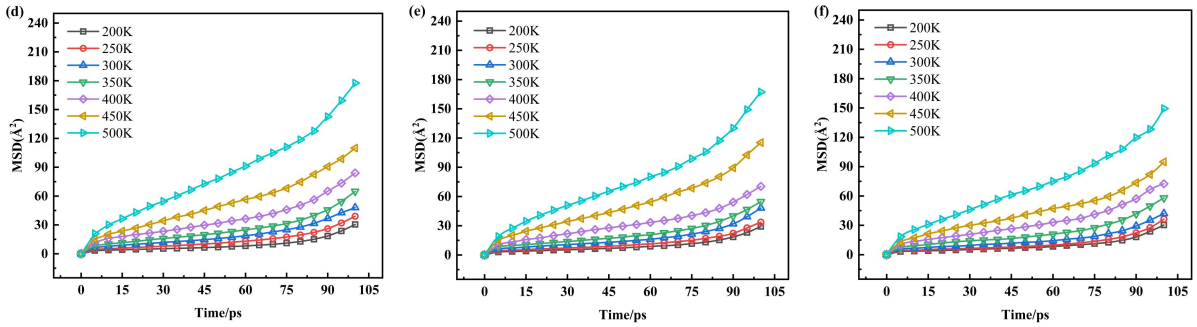


Fig. 5　Mean square displacement curve of VTS@BNNS/PP composite material model: (a) P0; (b) P1; (c) P3; (d) P5; (e) P7; (f) P9

2.5.2 自由体积分数：为更好解释各模型 MSD 系数差异的来源，引入自由体积百分比(FFV)的概念，如式(5)所示。

$$\mathrm{FFV}=\frac{V_f}{V_0+V_f} \tag{5}$$

式中，V_f表示分子链间隙的自由体积，V_0表示分子链所占据的空间体积，自由体积分数表示材料自由体积与材料总体积的比值，表征材料分子链自由运动空间的大小[33]。FFV 数值越小，自由空间占比越少，分子链运动受限，进而影响材料力学特性及玻璃化转变温度[34,35]。

本文通过 MS 工具栏中“Atom Volumes& Surface”功能，对置于 353 K 及标准大气压下的 P0 至 P9 模型创建康诺利等值面，网格间距参数设为 0.25 Å，网格分辨率设为 fine，以 0.7 Å的康诺利半径对各模型自由体积分数进行分析，如 Fig.6 所示。经分析可知，P0 至 P9 模型 FFV 呈现先减小后增大的趋势，由纯 PP 的 18.62%不断减小至 P7 模型的 17.89%，随后又于 P9 模型中增大至 17.96%。这一结果进一步说明了 P7 模型均方位移系数较低的原因。由于 VTS@BNNS 纳米填料的适当引入使 PP 分子链间的空隙得到填充，抑制了 PP 分子链的相对运动，使复合材料具有良好的热学和力学性能。

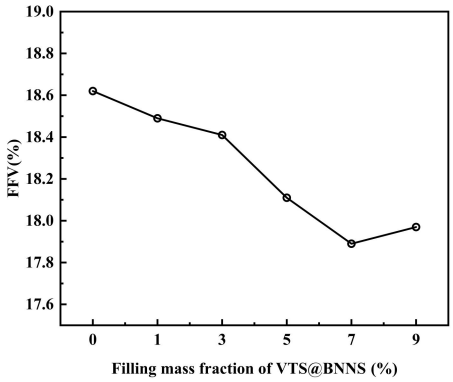


Fig. 6　Free volume fraction of VTS@BNNS/PP composite material model

2.6　玻璃化转变温度

PP 作为一种半结晶聚合物材料，在微观结构上存在晶区与非晶区[36]，其玻璃化转变温度(T_g)表征非晶区分子链由玻璃态转为高弹态的变化。纯 PP 材料的 T_g 约为 274 K，T_g 附近 PP 分子链运动幅度较小，以β弛豫为主，随着温度升高，介电损耗呈下降趋势；而在 359K 附近，α弛豫的出现使 PP 非晶区分子链产生协同运动，在外电场作用下漏导损耗增加，局部温升增大[37]。因此，提升材料的玻璃化转变温度有助于提高β弛豫起始温度，延缓α弛豫的发生，进而抑制 PP 在高温工作条件下的分子链运动，

改善材料热力学性能。

本文通过 MS 仿真，将 T_g 与 VTS@BNNS 填充质量分数的关系进行模拟。在 Forcite 分子动力学 NPT 系综下，以 50 K 为温度梯度，将 P0 至 P9 模型温度由 650 K 逐步降至 200 K。通过对结果文件中密度参数取倒数，得到不同模型在每个温度点下的比体积，对比体积进行线性拟合得到比体积-温度变化趋势，Fig.7(a)~(f)分别展示 P0 至 P9 模型比体积-温度线性拟合情况。

当比体积-温度变化斜率出现明显增大并保持上升趋势时，转折点即为 T_g。由 Fig.7(a)~(f)可以看出随着填充质量分数的不断提高，VTS@BNNS/PP 复合材料玻璃化转变温度先升高后降低，在 Fig.7(e)所指示的 P7 模型中达到最大值 388 K，这一趋势与均方位移系数及自由体积分数仿真结果一致，说明 T_g 与 MSD 及 FFV 之间存在密切联系，从分子热运动角度可以充分解释不同模型 T_g 存在差异的根本原因，为优化纳米填料填充质量分数、提升复合材料热学性能提供参考。

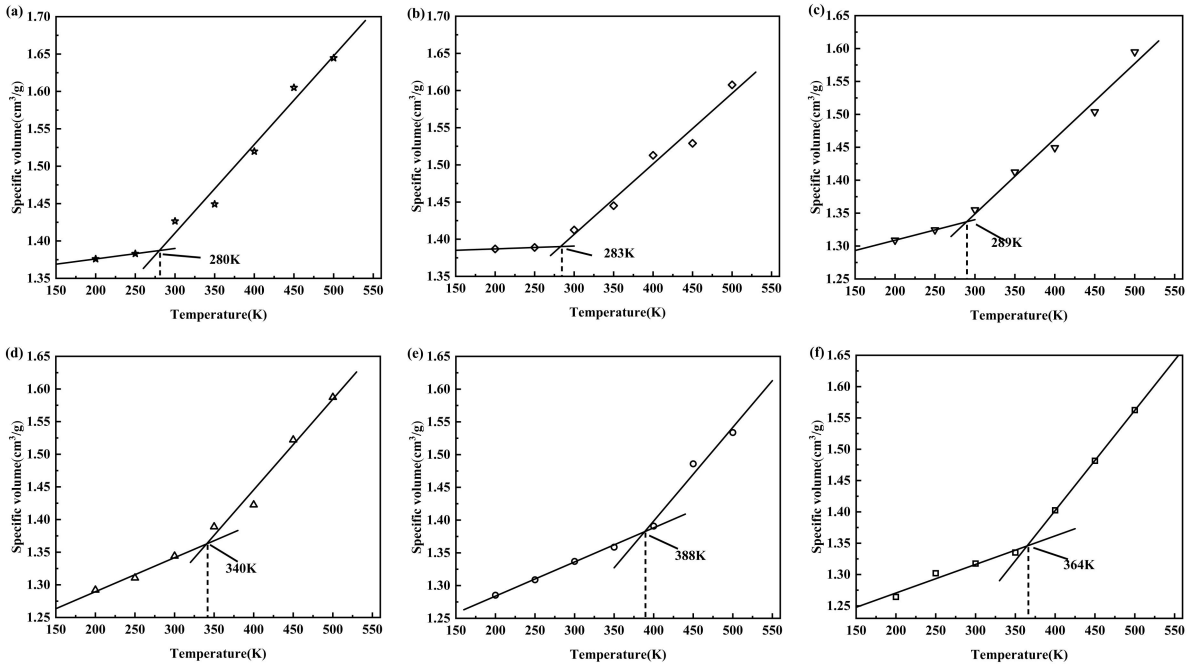


Fig. 7　Glass transition temperature of VTS@BNNS/PP composite material: (a) P0; (b) P1; (c) P3; (d) P5; (e) P7; (f) P9

3.　结论

（1）本文所建立的 VTS@BNNS/PP 分子动力学模型能够表征 VTS@BNNS 与 PP 基体的界面作用及性能演化规律，模拟热导率与已有实验结果趋势一致，说明模型具有较好的准确性和预测能力。

（2）VTS 接枝在 BNNS 表面形成有机硅烷过渡层，降低 BNNS 与非极性 PP 之间的界面差异，增强界面作用和有效接触面积，改善填料与 PP 基体的相容性。适量 VTS@BNNS 可填充 PP 分子链间自由空隙，提高内聚能密度，增强载荷传递并限制链段运动。

（3）VTS@BNNS 对 PP 力学和热学性能的影响呈“先提升后回落”的规律。7%填充时综合性能最优，体积模量、剪切模量和杨氏模量较纯 PP 分别提高 20.9%、43.5%和 42.0%，热导率和 T_g 分别提高 83.6%和 41.6%；9%填充时局部层叠、界面缺陷和自由体积增加，削弱载荷传递与热传导通路，导致性能下降。

参考文献：

[1] Hossain Md T, Shahid Md A, Mahmud N, et al. Research and application of polypropylene: a review[J]. Discover Nano, 2024, 19: 2.

[2] 李君洛, 孟礼, 刘雨杭, 等. 熔融接枝聚丙烯薄膜的接枝工艺与高温储能特性[J]. 绝缘材料, 2025, 58(4): 1-8.
Li J L, Meng L, Liu Y H, et al. Grafting technology and high temperature energy storage characteristics of polypropylene film by melt grafting[J]. Insulating Materials, 2025, 58(4): 1-8.

[3] Ho J S, Greenbaum S G. Polymer capacitor dielectrics for high temperature applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 29189-29218.

[4] 冉昭玉, 刘雨杭, 孟礼, 等. 换流阀高压直流电容聚丙烯材料选型关键参数与方法[J]. 高电压技术, 2024, 50(6): 2354-2362.
Ran Z Y, Liu Y H, Meng L, et al. Key parameters and methods of polypropylene material selection for HVDC capacitors in converter valves[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(6): 2354-2362.

[5] Li D L, Liu C Y, Li Y, et al. In situ well-aligned microfibrils and mother-daughter crystals as promising blocks to suppress carrier transport in polypropylene dielectric films[J]. Macromolecules, 2024, 57: 10208-10218.

[6] Umran H M, Wang F, He Y. Ageing: causes and effects on the reliability of polypropylene film used for HVDC capacitor[J]. IEEE Access, 2020, 8: 40413-40430.

[7] 汪国美, 张阳, 吴宏, 等. 石墨纳米片的原位分散及对聚丙烯力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(7): 48-55.
Wang G M, Zhang Y, Wu H, et al. In situ dispersion of graphite nanoplatelets and its effect on mechanical properties of polypropylene[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 2023, 39(7): 48-55.

[8] Yuan M, Zhang G, Li B, et al. Thermally stable low-loss polymer dielectrics enabled by attaching cross-linkable antioxidant to polypropylene[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 14154-14164.

[9] Zheng M S, Zheng Y T, Zha J W, et al. Improved dielectric, tensile and energy storage properties of surface rubberized $BaTiO_3$/polypropylene nanocomposites[J]. Nano Energy, 2018, 48: 144-151.

[10] 柯雪, 董姗, 刘婵玉, 等. 氮化硼功能化改性高分子导热复合材料的制备及性能研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(3): 180-190.
Ke X, Dong S, Liu C Y, et al. Progress in research of preparation and properties of boron nitride modified polymer thermal conductivity composites[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 2024, 40(3): 180-190.

[11] 燕仕玉. 高储能聚丙烯电容器薄膜的制备与性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2021.
Yan S Y. Preparation and performance research of high energy storage polypropylene capacitor films[D]. Qingdao: University of Science and Technology, 2021.

[12] Xie Z, Wu K, Liu D, et al. One-step alkyl-modification on boron nitride nanosheets for polypropylene nanocomposites with enhanced thermal conductivity and ultra-low dielectric loss[J]. Composites Science and Technology, 2021, 208: 108756.

[13] Rasul M G, Kiziltas A, Arfaei B, et al. 2D boron nitride nanosheets for polymer composite materials[J]. NPJ 2D Materials and Applications, 2021, 5: 56.

[14] Kong S, Seo H, Shin H, et al. Improvement in mechanical and thermal properties of polypropylene nanocomposites using an extremely small amount of alkyl chain-grafted hexagonal boron nitride nanosheets[J]. Polymer, 2019, 180: 121714.

[15] Wang C, Xing Z, Yan S, et al. Dielectric film with high energy density based on polypropylene/maleic anhydride-grafted polypropylene/boron nitride nanosheet ternary system[J]. Materials Research Bulletin, 2022, 155: 111978.

[16] Seyhan A T, Göncü Y, Durukan O, et al. Silanization of boron nitride nanosheets (BNNSs) through microfluidization and their use for producing thermally conductive and electrically insulating polymer nanocomposites[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2017, 249: 98-107.

[17] Zhao J, Rui Z, Hu Z, et al. Flexible phase change materials based on hexagonal boron nitride (hBN) surface modification and styrene-butadiene-styrene (SBS)/low-density polyethylene (LDPE) crosslinking for battery thermal management

applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 485: 150110.

[18] Du D, Tang C, Tang Y, et al. Molecular simulation on the mechanical and thermal properties of carbon nanowire modified cellulose insulating paper[J]. Composite Structures, 2021, 261: 113283.

[19] 李亚莎, 王福达, 王佳敏, 等. 硅烷偶联剂改性纳米 MgO/PP 热力学性能分子动力学模拟[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(5): 1-8.

Li Y S, Wang F D, Wang J M, et al. Molecular dynamics simulation of thermodynamic properties of nano-MgO/PP modified by silane coupling agent[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(5): 1-8.

[20] Muhammad A, Srivastava R, Koutroumanis N, et al. Mesoscopic modeling and experimental validation of thermal and mechanical properties of polypropylene nanocomposites reinforced by graphene-based fillers[J]. Macromolecules, 2023, 56: 9969-9982.

[21] Wang Z W, Li B, Lin Q B, et al. Molecular dynamics simulation on diffusion of five kinds of chemical additives in polypropylene[J]. Packaging Technology and Science, 2018, 31: 277-295.

[22] Romanos N A, Theodorou D N. Crystallization and melting simulations of oligomeric α1 isotactic polypropylene[J]. Macromolecules, 2010, 43: 5455-5469.

[23] Farahani A, Jamshidi M, Foroutan M. Effects of functionalization and silane modification of hexagonal boron nitride on thermal/mechanical/morphological properties of silicon rubber nanocomposite[J]. Scientific Reports, 2023, 13: 11915.

[24] Hill R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate[J]. Proceedings of the Physical Society. Section A, 1952, 65: 349.

[25] Cauvin L, Kondo D, Brieu M, et al. Mechanical properties of polypropylene layered silicate nanocomposites: Characterization and micro-macro modelling[J]. Polymer Testing, 2010, 29: 245-250.

[26] Zhi C, Bando Y, Tang C, et al. Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties[J]. Advanced Materials, 2009, 21: 2889-2893.

[27] Javadi S, Panahi-Sarmad M, Razzaghi-Kashani M. Interfacial and dielectric behavior of polymer nano-composites: Effects of chain stiffness and cohesive energy density[J]. Polymer, 2018, 145: 31-40.

[28] 张云霄, 张佳瑞, 蔡英健, 等. 多物理场下薄膜电容器用聚丙烯材料劣化及诊断方法研究进展[J]. 电工技术学报, 2024, 40(15): 4905-4926.

Zhang Y X, Zhang J R, Cai Y J, et al. Research progress on degradation and diagnostic methods of polypropylene materials for film capacitors under multiple physical fields[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024, 40(15): 4905-4926.

[29] Degirmenci U, Kirca M. Reverse non-equilibrium molecular dynamics simulations on the thermal conductivity of three-dimensional graphene nano-ribbon foams[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2020, 136: 109130.

[30] Muratov D S, Kuznetsov D V, Il'inykh I A, et al. Thermal conductivity of polypropylene composites filled with silane-modified hexagonal BN[J]. Composites Science and Technology, 2015, 111: 40-43.

[31] Chen L, Xu H F, He S J, et al. Thermal conductivity performance of polypropylene composites filled with polydopamine-functionalized hexagonal boron nitride[J]. PLoS ONE, 2017, 12: e0170523.

[32] Phillies G D J. Review: mean-square displacements of simulated polymers[J]. Polymers, 2025, 17: 1193.

[33] Tao L, He J, Arbaugh T, et al. Machine learning prediction on the fractional free volume of polymer membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 665: 121131.

[34] Li C, Strachan A. Free volume evolution in the process of epoxy curing and its effect on mechanical properties[J]. Polymer, 2016, 97: 456-464.

[35] White R P, Lipson J E G. Polymer free volume and its connection to the glass transition[J]. Macromolecules, 2016, 49: 3987-4007.

[36] 张天栋, 马海鑫, 刘刚, 等. 金属化薄膜电容器介电薄膜材料的研究现状[J]. 绝缘材料, 2024, 57(11): 18-33.

Zhang T D, Ma H X, Liu G, et al. Research status of dielectric film materials for metallized film capacitors[J]. Insulating

Materials, 2024, 57(11): 18-33.

[37] Spieckermann F, Polt G, Wilhelm H, et al. Dislocation movement induced by molecular relaxations in isotactic polypropylene[J]. Macromolecules, 2017, 50: 6362-6368.

Molecular Simulation on Mechanical and Thermal Properties of Silanized Boron Nitride Modified Polypropylene

Yiyi Zhang[1], Zhishuo Li[1], Pengfei Jia[1], Shuying Yu[1], Yuye Zhang[1], Wenchang Wei[2]

(1. School of Electrical Engineering, China (Guangxi)-Malaysia Joint Laboratory for Artificial Intelligence Energy Equipment, Guangxi Power Transmission and Distribution Network Lightning Protection Engineering Technology Innovation Center, Guangxi University, Nanning 530004, China;2. State Key Laboratory of Power System Operation and Control, Department of Electrical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

ABSTRACT: To address the insufficient thermal stability and mechanical properties of polypropylene (PP) film capacitors under high-temperature and high-electric-field conditions, as well as the lack of molecular-scale understanding of their modification mechanisms, amorphous cell models of pure PP and VTS@BNNS/PP composites with filler mass fractions of 1%, 3%, 5%, 7%, and 9% were constructed using Materials Studio. In the models, vinyltrimethoxysilane (VTS) was grafted onto boron nitride nanosheets (BNNS) to form an interfacial transition layer. After geometry optimization, annealing, and NVT/NPT equilibration, the interfacial interaction energy, cohesive energy density, mechanical modulus, thermal conductivity, mean square displacement, fractional free volume, and glass transition temperature were calculated. The results show that VTS grafting enhances the interfacial adsorption and compatibility between BNNS and PP. An appropriate amount of VTS@BNNS can fill the gaps between molecular chains, increase the cohesive energy density, and restrict the motion of chain segments, thereby synergistically improving the mechanical and thermal properties. The composite with 7% filler exhibits the optimal comprehensive performance, with Young's modulus, thermal conductivity, and glass transition temperature are increased by 42.0%, 83.6%, and 41.6%, respectively, compared with pure PP; however, the properties decrease at the filler content of 9%. The simulation results are consistent with the experimental trend, indicating that the established model has good accuracy and predictive capability, and can provide a guidance for the design of high-performance PP composite films.

Keywords: polypropylene; boron nitride; modification; molecular dynamics; simulation