http://pmse.scu.edu.cn

功能化富勒烯改性聚四氟乙烯的分子动力学模拟

李亚莎, 周朝威, 董 恒, 王福达, 王桂斌, 吴 雕
(三峡大学 电气与新能源学院,湖北 宜昌 443002)

摘要:为了改善聚四氟乙烯(PTFE)材料的热力学性能,使其更好地应用于航空电缆领域,采用分子动力学方法探讨了富勒烯(C_{60})对 PTFE 热力学性能的影响。搭建纯 PTFE、C_{60} 及氨基(—NH_2)和羟基(—OH)功能化的 C_{60} 掺杂 PTFE 及含水分子的 8 组模型,计算 8 组模型的相容性、玻璃化转变温度、自由体积、力学性能及水分子扩散系数。结果表明,C_{60} 及氨基和羟基功能化的 C_{60} 均与 PTFE 基体有良好的相容性,能够在高温下提高 PTFE 热稳定性的同时,增强其力学性能。其中,C_{60}-NH_2 和 C_{60}-OH 粒子的掺入使 PTFE 的玻璃化转变温度提升了 45 K 和 37 K,力学性能中弹性模量提升了 62.14%和 52.85%,剪切模量提升了 46.88%和 39.06%;水分子会使复合材料玻璃化转变温度和力学性能下降,自由体积增大,C_{60} 可以抑制水分子的扩散,减弱水分子的破坏作用。研究结果为抑制 PTFE 电缆湿热老化及延长使用寿命提供了参考。

关键词:分子动力学;聚四氟乙烯;富勒烯;热力学性能;扩散系数
中图分类号:TQ325.4 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)10-0038-10

随着“双碳”战略目标的大力推进,多电飞机因其较低的能源消耗和较少的温室气体排放,被认为是未来航空交通发展的主要方向[1]。其中,航空电缆是多电飞机的重要组成部分,负责连接各电气设备及输送电源动力等。由于航空环境较为复杂,电缆材料在气压大幅变化的运行环境中,沿面闪络电压会因气压降低而下降,空气中的水分更易凝结,潮湿度更高,从而易诱发局部放电并形成水树枝,对材料力学性能造成破坏[2]。此外,在飞机狭小空间内,通过电缆的大电流会产生较高的工作温度,低压的环境会减慢与外界的热交换速度,使热量积聚,造成绝缘老化[3]。因此,航空电缆不仅要承受高场强的影响,还面临工作温度高、水汽凝结等环境挑战。聚四氟乙烯(PTFE)是碳键由高能 C—F 键链接,分子结构高度对称的高分子聚合物[4],由于其具有良好的热稳定性、力学强度和绝缘性能,已成为多电飞机航空电缆的主流绝缘材料[5]。为了应对前文提及的复杂工况和环境挑战,PTFE 材料的热力学性能仍需进一步提升。

纳米改性被广泛应用于绝缘材料的制备。已有研究表明,纳米改性在提高 PTFE 相关理化性能方面取得了显著成果。Han 等[6]研究了 SiO_2 填充 PTFE 对其力学性能的改善,发现纳米 SiO_2 对复合材料的拉伸性能和材料硬度提升效果较 SiO_2 颗粒更佳;Smith 等[7]发现经碳纳米管和石墨烯改性的 PTFE 材料的导热性更好。足球烯(C_{60})是富勒烯家族中丰度最高的纳米材料,独特的 0D 封闭笼型分子结构使其具有优秀的理化性质,广泛用于绝缘材料的改性。Jeyranpour 等[8]研究了 C_{60} 对交联环氧树脂的影响,研究表明,C_{60} 能使环氧树脂热膨胀系数降低,当含量为 8.64%时,力学性能提高了 19.5%;Markus 等[9]

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0180
收稿日期: 2024-12-16
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51577105)
通讯联系人: 李亚莎, 主要从事高电压绝缘技术与电力系统绝缘老化研究, E-mail: liyasha@ ctgu.edu.cn

发现在电缆材料中掺杂少量 C_{60},可以作为聚合物的电压稳定剂。此外,在纳米粒子表面接枝极性基团如氨基(—NH_2)、羟基(—OH)等,可以进一步提高聚合物的理化性能[10]。实验是研究纳米材料改性的常用手段,但存在观察尺寸有限和耗时较长等问题,难以从微观层面分析改性机理。近年来,随着计算机的飞速发展,分子模拟技术已经成为分析纳米材料改性的可行方法,广泛应用于高压绝缘和高分子材料领域[11]。目前,关于 PTFE 的研究大都处于实验阶段,缺少对 PTFE 热学性能和力学性能的统一改善和研究。

因此,本文以 PTFE 为基体,选用经氨基和羟基修饰后的功能化 C_{60} 为增强体,在模型中加入相同数量的水分子,通过分子模拟技术分析 C_{60} 对 PTFE 材料热力学性能的影响,计算各体系的相容性、玻璃化转变温度、自由体积、力学性能及扩散系数,研究结果为 PTFE 的纳米改性技术的进一步发展和抑制电缆热老化现象提供了参考。

1　模型构建与模拟方法

PTFE 材料由结晶区和无定形区组成,结晶区域的分子排列是规则的,相互作用较强,而相比之下无定形区的分子排列是松散的,分子链之间的相互作用力较弱,具有极大的不稳定性,绝缘劣化现象主要发生在材料的无定形区域。为此,本文考虑对 PTFE 的无定形区掺杂功能化改性的富勒烯,搭建无定形晶胞模型。实际工程环境中因气压不稳定而凝结的水汽,在高压电场的作用下,会通过 PTFE 无定形区渗入内部的自由体积“空穴”并诱发水树枝,对绝缘材料造成破坏。因此,本文将氨基、羟基官能团和水分子作为关键变量,构建复合模型。

1.1　模型构建

本文利用 Materials Studio 2019 软件分别搭建如 Fig.1 所示的纯 PTFE、PTFE 掺杂 C_{60} 复合模型(简记为 PTFE/C_{60})、PTFE 掺杂 NH_2 接枝 C_{60} 的复合模型(简记为 PTFE/C_{60}-NH_2)、PTFE 掺杂 OH 接枝 C_{60} 的复合模型(简记为 PTFE/C_{60}-OH)以及上述 4 个模型含 25 个 H_2O 的复合模型(简记为 PTFE/H_2O,PTFE/C_{60}/H_2O,PTFE/C_{60}-NH_2/H_2O,PTFE/C_{60}-OH/H_2O)8 种模型。为了模拟实际工作环境中的潮湿环境,在复合模型中添加 25 个水分子,控制其质量分数占复合模型质量分数的 1% 左右,确保复合模型的水分子含量高于正常干燥环境。

研究发现,当 PTFE 分子链的聚合度大于 20 后,聚合度对分子链内聚能密度的变化影响较小,考虑到仿真耗时和实际工程应用的情况,选择建立聚合度为 20 的 PTFE 单链[12]。以搭建 PTFE/C_{60}-NH_2/H_2O 模型为例,在 MS 软件中建立聚合度为 20 的 PTFE 单链、接枝 —NH_2 的 C_{60} 模型和水分子,并进行能量最小化处理,其中由于接枝氨基会破坏 C_{60} 中部分碳碳双键结构,故用氢原子对碳原子进行饱和。然后通过 Amorphous Cell 模块将 PTFE 单链、水分子及 C_{60} 模型搭建成无定形复合晶胞,设置密度为 2.2 g/cm^3,C_{60} 的质量分数控制在 6.2% 左右,其中,质量分数的细微偏差来自 C_{60} 的不同官能团。

1.2　模型优化及弛豫处理

由于初始模型能量过大和不符合实际构型等原因,需要进行几何优化和弛豫处理,所有优化处理过程都在 COMPASS 力场下进行。首先,在 Forcite 模块中选择 Geometry Optimization 进行几何优化,采用 Smart 算法,进行 20000 步的迭代以获得最小能量模型。然后对能量最低位的模型进行弛豫处理,在 Dynamics 中采用正则系综(NVT)和等温等压系综(NPT)分别进行一次分子动力学优化,温度为 298 K,模拟时间为 500 ps,压强为 1×10^{-4} GPa,温控算法选择 Andersen,压控算法选择 Berendsen;之后基于 NVT 系综对模型进行 10 次循环退火处理,温度区间为 150~600 K,温度间隔为 50 K,时长设为 500 ps,获取退火过程中能量最低构象用于后续数据计算。对获取的模型进行梯度降温处理,在 600 K 对模型进行 200 ps 的 NVT 动力学模拟,接着取 NVT 模拟之后能量最低的一帧在相同温度进行 200 ps 的 NPT 动力学模拟,按 50 K 1 个梯度下降温度并重复上述操作直至温度降至 150 K。

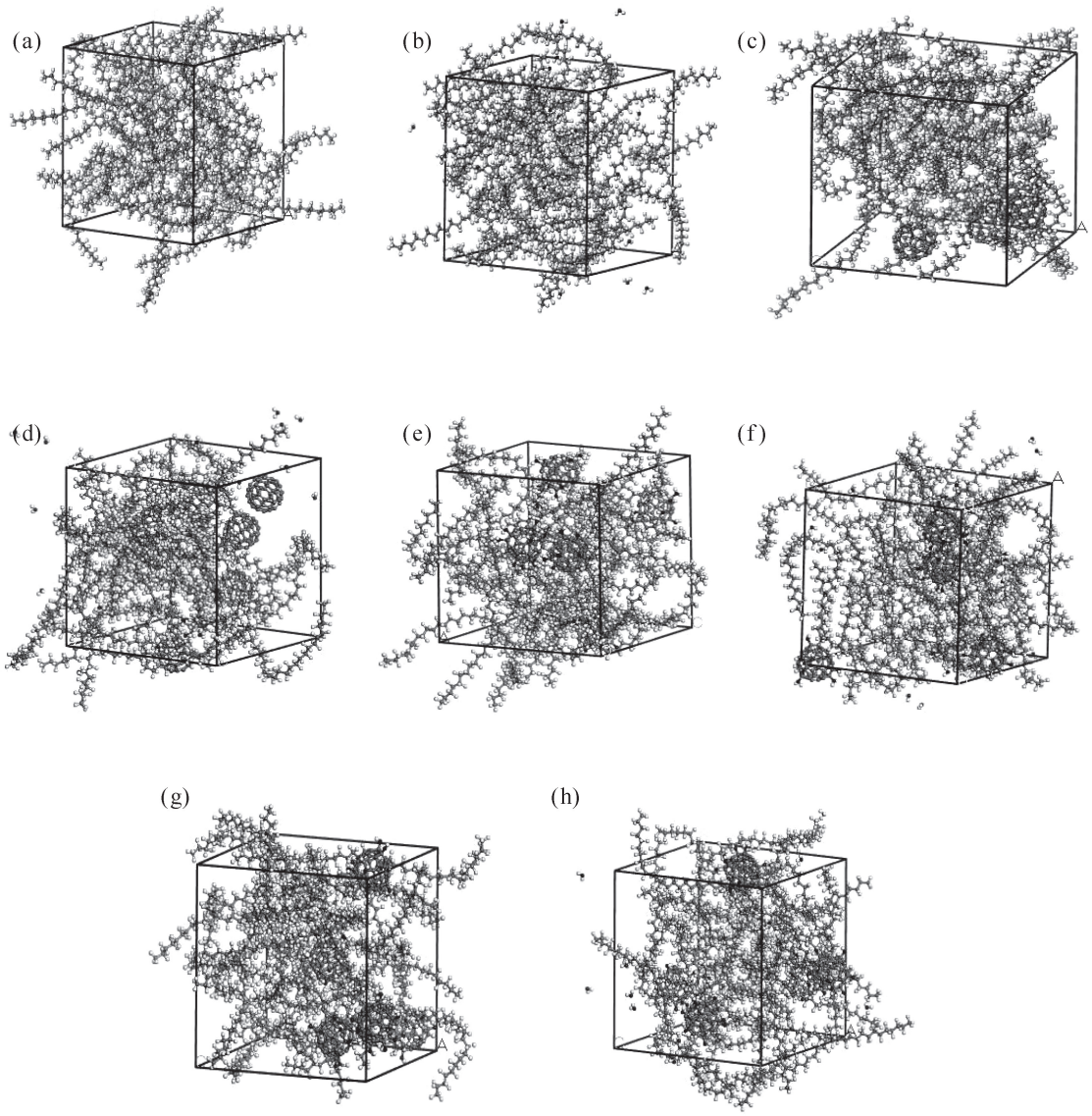


Fig. 1 Unit cell diagrams of each model

(a)PTFE; (b)PTFE/H_2O; (c)PTFE/C_{60}; (d)PTFE/C_{60}/H_2O; (e)PTFE/C_{60}-NH_2; (f)PTFE/C_{60}-NH_2/H_2O; (g)PTFE/C_{60}-OH; (h)PTFE/C_{60}-OH/H_2O

2 结果与讨论

2.1 相容性分析

相容性是影响复合材料性能的重要因素,决定着纳米粒子和聚合物基体的掺杂是否可行,相容性越好,2 种物质之间的结合越紧密,界面结合能越强,力学性能越好,稳定性越好[13]。内聚能密度、溶解度参数和物质相互作用能都可以用来评价复合材料相容性的优劣。

内聚能密度(CED)是单位体积内体系分子分离到无穷远处所需要的平均能量。复合材料 CED 越大,基团间的相互作用越强,高温下热稳定性越好。溶解度参数(δ)为 CED 的开方值,有研究认为,如果改性前和改性后复合体系溶解度差值($\Delta\delta$)满足 $|\Delta\delta|<1.3\sim2.1$ $(J/cm^3)^{1/2}$,则代表 2 种物质具有较好的相容性[14]。在 300 K,利用 Cohesive energy density 功能计算不含 H_2O 的 4 种复合模型的 CED 和 δ,结果如 Fig.2 所示。

相互作用能是纳米材料和聚合物之间界面的结

合能,计算公式如式(1)所示

$$E_{int}=E_{ab}-(E_a+E_b) \quad (1)$$

式中:E_{int}——基体之间的相互作用能;E_{ab}——复合体系的总能量;E_a 和E_b——2 种基体单独的能量。

在 300 K,计算 PTFE/C_{60},TFE/C_{60}-NH_2 和 PTFE/C_{60}-OH 3 种复合模型的相互作用能,结果如 Tab.1 所示。

从 Fig.2 可以看出,PTFE 的 δ 为 13.57 $(J/cm^3)^{1/2}$,与文献[15]中的模拟值 14.88 $(J/cm^3)^{1/2}$ 接近,其中的细小差距可能是由于分子链数目不同和弛豫过程的偏差。复合体系中加入 C_{60} 之后,δ 有所提高,并且 3 种含 C_{60} 的模型与 PTFE 的$|\Delta\delta|$均满足 $|\Delta\delta|<1.3\sim2.1$ $(J/cm^3)^{1/2}$,代表 C_{60} 能与 PTFE 良好的相容。其中,PTFE/C_{60}-NH_2 模型的 δ 和 CED 均最大,为 14.86 $(J/cm^3)^{1/2}$ 和 220.73 J/cm^3,表明用—NH_2 对 C_{60} 进行功能化可以更好地提高 C_{60} 与 PTFE 之间的分子作用力,使两者具有更好的相容性。

相互作用能为负值,代表各基体间相互吸引,反之,则相互排斥。由 Tab.1 可知,3 种模型的相互作用能均为负值,表示 PTFE 与 C_{60} 分子间相互吸引,两者之间的作用力主要来自于范德华力和库仑力。功能化处理后 C_{60} 体系的相互作用能均大于未处理的 C_{60} 体系,因为 C_{60} 中的部分碳键经极性基团接枝改性后,由原来的 sp^2 杂化变为 sp^3 杂化,且原子数目增加,体系中的范德华力和库仑力增大,相互作用能变大。其中 PTFE/C_{60}-NH_2 的相互作用能为 |−349.29| kJ/mol,是 3 种模型中最大的,故经-NH_2 改性后的 C_{60} 与 PTFE 链之间结合更紧密,复合模型性能更优,具有更好的热稳定性。

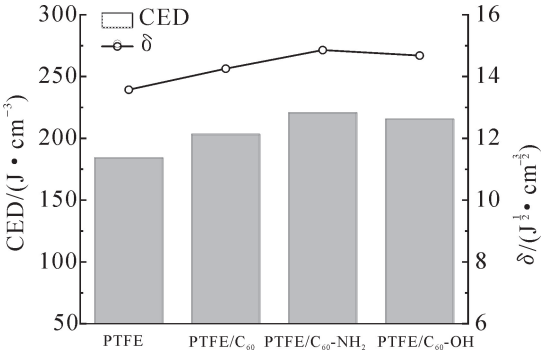


Fig. 2　CED and δ of the model at 300 K

Tab. 1　Interaction energy between matrices at 300 K

Model	Interaction energy/(kJ · mol^{-1})
PTFE/C_{60}	−282.07
PTFE/C_{60}-NH_2	−349.29
PTFE/C_{60}-OH	−312.19

2.2　玻璃化转变温度

PTFE 绝缘材料的无定形区在常温呈玻璃态,当温度达到 T_g 时,PTFE 材料从玻璃态转变为橡胶态,这种转变会造成 PTFE 材料热学性能和力学性能急剧恶化。因此,提升 T_g 对增强绝缘材料的热力学性能具有重要意义。本文采用比体积-温度曲线法,即待各个模型梯度降温处理完成后,取 NPT 系综 550 K 到 150 K 中 8 组模拟模型,求取平均密度的倒数值,并对数值进行最小二乘法拟合,2 条直线的相交点即是 T_g 值。各个模型的 T_g 值如 Fig.3 所示。

由 Fig.3 可知,纯 PTFE 的 T_g 为 388 K,与文献[12]中的 382 K 仅差 6 K,该差异具有合理性。PTFE/C_{60} 体系的 T_g 为 420 K,较 PTFE 体系提高了 32 K。PTFE/C_{60}-NH_2 和 PTFE/C_{60}-OH 体系的 T_g 分别为 433 K 和 425 K,在 PTFE/C_{60} 体系的基础上提升了 13 K 和 5 K,说明加入 C_{60} 可以显著提高 PTFE 的热性能,并且经功能化后的 C_{60}-NH_2 粒子的效果更好。PTFE/H_2O 体系的 T_g 为 379 K,较未加水前的体系下降 9 K,水分子会降低 PTFE 复合模型的 T_g,破坏 PTFE 的热稳定性,但加入了 C_{60} 及功能化 C_{60} 的含水体系的 T_g 仍优于纯 PTFE 的含水体系,说明 C_{60} 可以削弱水分子对复合模型的影响,经功能化后的 C_{60} 削弱效果更强。提高 PTFE 的 T_g,可以提高对外界高温的耐受能力,使其更好地应用于高温潮湿场景。

2.3　自由体积

根据自由体积理论,高分子材料内部总体积可以分为占有体积和自由体积,其中自由体积为材料内部空穴,为分子链提供移动空间,并受温度的影响,常被用于解释玻璃化转变温度的机理[16]。由于不同的模型总体积不相同,无法直接通过对比自由体积来分析,因此,采用自由体积分数(FVF),其计

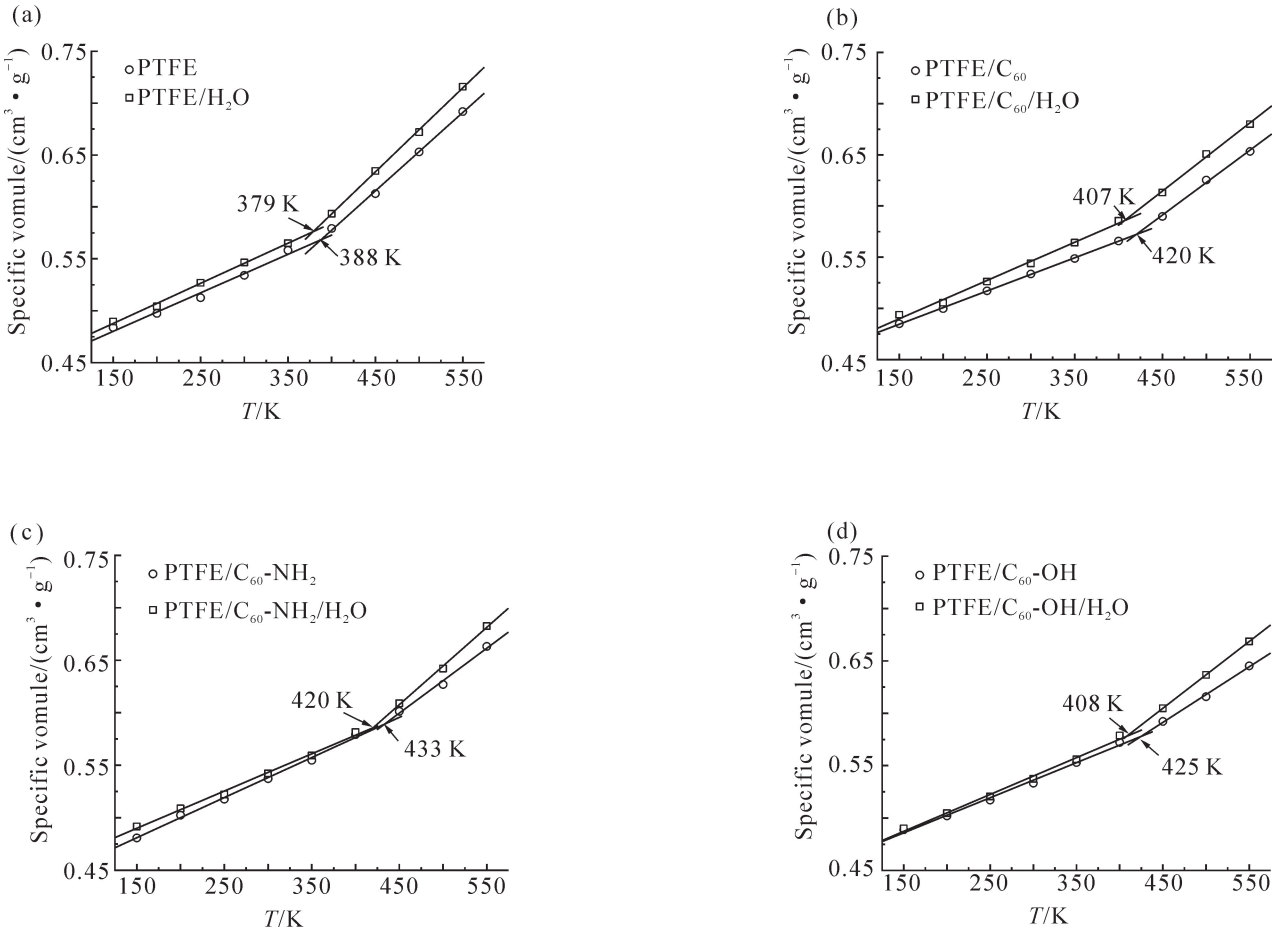


Fig. 3 Fitting diagram of T_g for (a) PTFE model, (b) PTFE/C_{60} model, (c) PTFE/C_{60}-NH_2 model and (d) PTFE/C_{60}-OH model

算公式由式(2)所示

$$FVF=\frac{V_{free}}{V_{free}+V_{occupied}} \tag{2}$$

式中：V_{free}——自由体积；$V_{occupied}$——占有体积。

利用 Atom Volumes & Surfaces 模块计算 300 K 时各个模型的 Connolly 表面分布，如 Fig.4 所示，得到各个模型的自由体积数据，通过式(2)计算自由体积分数，Tab.2 列出了 8 组模型 300 K 时的自由体积分数。与未添加水分子的模型相比，水分子的加入使得各个体系的 FVF 增大，为分子链提供了更大的活动空间体积。PTFE 体系在加入 C_{60} 后，FVF 减小，C_{60} 占据了更多体系中的自由体积，限制了 PTFE 分子链的运动，使得 T_g 提高。此外，C_{60} 在自由体积空穴中会引入更多的陷阱能级，成为载流子的俘获位点，从而限制局部放电现象的产生[17]。

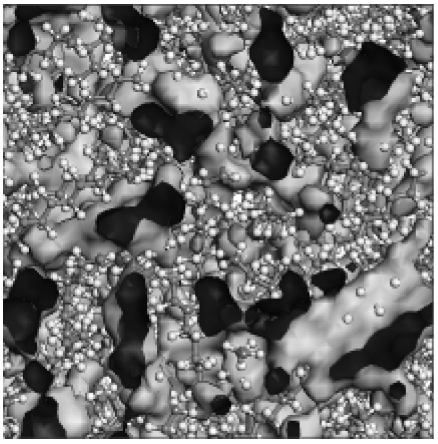


Fig. 4 Free volume diagram

Tab. 2　V_{free}, $V_{occupied}$ and FVF of each model at 300 K

Model	V_{free}/nm^3	$V_{occupied}$/nm^3	FVF/%
PTFE	9.40443	35.10511	21.13
PTFE/H_2O	10.17014	35.69626	22.17
PTFE/C_{60}	8.98499	38.14487	19.06
PTFE/C_{60}/H_2O	10.43738	38.62164	21.28
PTFE/C_{60}-NH_2	8.57261	39.38338	17.88
PTFE/C_{60}-NH_2/H_2O	9.57263	39.62546	19.46
PTFE/C_{60}-OH	9.00878	38.92343	18.79
PTFE/C_{60}-OH/H_2O	9.88221	39.34015	20.08

2.4　力学性能

本文采用静态常应变法计算复合材料的力学性能,即当体系处于稳定的状态时,应力沿 PTFE 模型的 *xx*,*yy*,*zz*,*yz*,*zx* 和 *xy* 6 个方向施加,得到相应的应变,将方向分别记为 11,22,33,23,13 和 12[18]。应力-应变的关系满足 Hooke 定律,其计算公式由式(3)所示

$$\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \sigma_4\\ \sigma_5\\ \sigma_6\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16}\\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26}\\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36}\\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46}\\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56}\\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \varepsilon_4\\ \varepsilon_5\\ \varepsilon_6\end{bmatrix} \tag{3}$$

式中:σ_i——应力张量;C_{ij}——材料弹性刚度系数;ε_j——应变张量。

在模拟中,PTFE 模型可近似视为各向同性材料,其应力应变可由拉梅常数 λ 和 μ 确定,对应的计算公式如式(4~5)所示

$$\lambda=\frac{(C_{11}+C_{22}+C_{33})-2(C_{44}+C_{55}+C_{66})}{3} \tag{4}$$

$$\mu=\frac{C_{44}+C_{55}+C_{66}}{3} \tag{5}$$

根据求得的 λ 和 μ 可以得到材料的弹性模量(E)和剪切模量(G),对应的计算公式如式(6~7)所示

$$E=\mu\frac{3\lambda+2\mu}{\lambda+\mu} \tag{6}$$

$$G=\mu \tag{7}$$

在 NVT 系综下,取 200~500 K 温度范围内 8 组模型的力学性能参数。由于分子模拟得到的数据具有一定的波动,因此对复合模型力学性能重复计算 5 次并取平均值,得到的结果如 Fig.5 所示。

在所得结果中,纯 PTFE 在 300 K 时弹性模量为 1.4 GPa,与文献[19]中的 1.6 GPa 相差较小,仅差 0.2 GPa。从 Fig.5(a, b)可知,除个别温度外,复合体系的弹性模量和剪切模量随温度的升高而降低,其原因是在高温时,复合体系自由体积变大,分子链在弹性形变中更易运动,分布更分散,导致力学性能降低。纯 PTFE 体系的模量基本为所有体系中的最低值,说明在体系中掺杂 C_{60} 及功能化 C_{60} 可以改善材料的力学性能。

Fig.6 为 300 K 时 4 组不含水模型的力学模量。从 Fig.6(a, b)可以看出,PTFE/C_{60} 体系的弹性模量和剪切模量为 1.90 GPa 和 0.73 GPa,较纯 PTFE 提高了 35.71% 和 14.06%。掺入 —NH_2 和 —OH 修饰的 C_{60} 后,力学模量进一步提高,弹性模量较纯 PTFE 分别提高了 62.14% 和 52.85%,剪切模量分别提高了 46.88% 和 39.06%。其对力学性能提升的原因是 C_{60} 粒子独特的球形结构在材料内部起到了刚性支撑的作用,能抵抗应力变形。同时根据 2.1 节中的相互作用能可知,C_{60} 可以提高基体间的相互作用能,使分

子链结合紧密,经过功能化修饰后,分子间作用力进一步增强,减少了分子链的张力,因此,复合材料的力学性能得到提升。

对比 Fig.5 中加水前后的数据可知,水分子会影响复合体系的力学性能,使模量降低。水分子作为小分子增塑剂,在复合体系中会进入分子链间的自由体积,破坏分子间作用力,使分子链运动更活跃,当受到外界应力时,更容易发生滑移,导致力学性能变差。

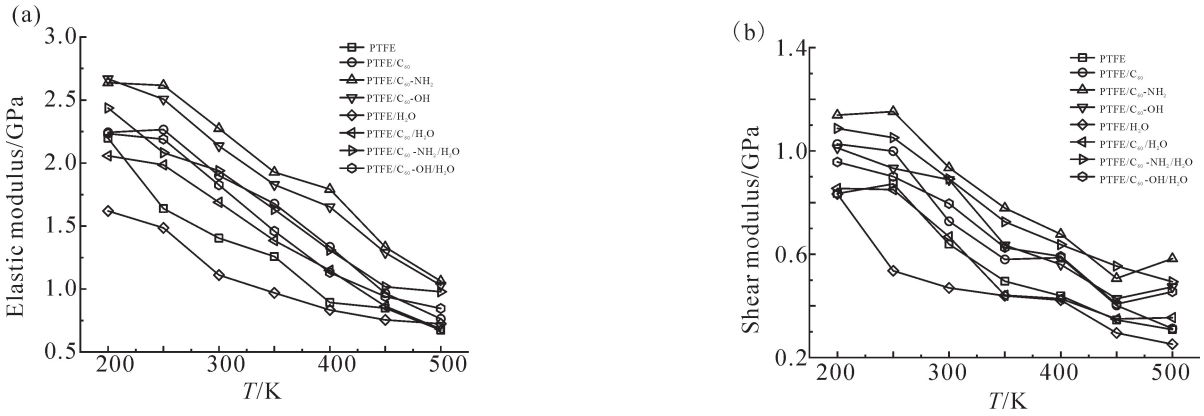


Fig. 5 (a) Elastic modulus and (b) shear modulus of PTFE composite models at different temperatures

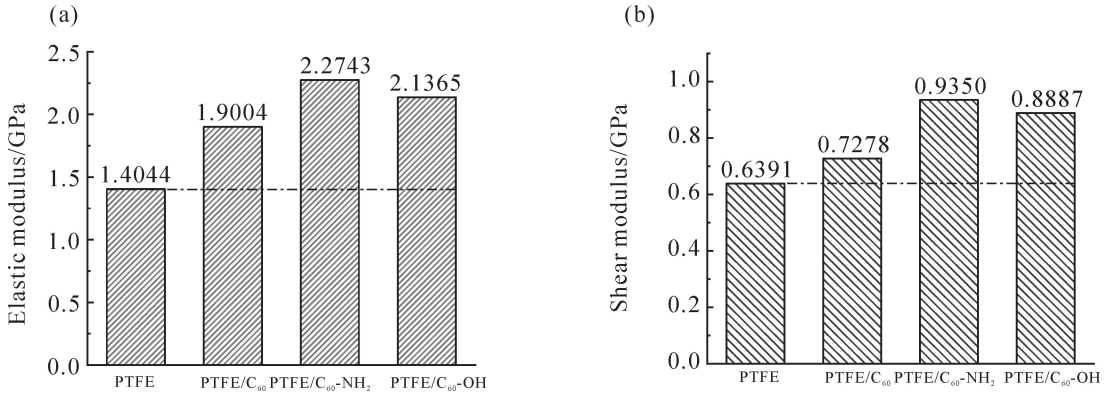


Fig. 6 (a) Elastic modulus and (b) shear modulus of four water-free models at 300 K

2.5 水分子扩散系数

对于聚合物而言,粒子的活跃程度和运动轨迹可以用均方位移(MSD)表征。水分子在 PTFE 体系中的扩散行为和运动程度可以用扩散系数描述[20]。通过 Einstein 关系式[21]可知,扩散系数与均方位移相关联,当时间足够长时,扩散系数为均方位移拟合曲线斜率的 1/6,关系式如式(8)所示

$$D = \frac{1}{6N}\lim_{t\to\infty}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\sum_{i=1}^{N}\left\langle \left| r_i(t) - r_i(0) \right|^2 \right\rangle \qquad (8)$$

式中:$r_i(t)$和$r_i(0)$——分别为模型中任意分子或原子 i 在 t 时刻和初始时刻的位置矢量。

根据上述关系,得到 4 组含水分子模型的 MSD 曲线,Fig.7 为 PTFE/C_{60}-NH_2/H_2O 模型的 MSD 曲线,再对数据点进行最小二乘拟合,得到 MSD 拟合曲线的斜率及水分子在 PTFE 体系中的扩散系数,结果如 Tab.3 所示。

从 Fig.7 可以看出,水分子在复合体系中的 MSD 随温度的升高逐渐增大,说明温度会影响水分子的活跃程度和运动轨迹。在高温时,水分子在体系中的扩散随之加剧。水分子的存在会减弱 PTFE 材料的稳定性和力学性能,同时,在实际工程中,水分子会在电场作用下发生迁移和聚集,对 PTFE 材料

造成破坏,并诱发水树枝[22]。通过 Tab.3 的数据可知,PTFE/H_2O 体系的扩散系数最大,体系中加入 C_{60} 及功能化 C_{60} 后,扩散系数均有不同程度的减小,C_{60}-NH_2 粒子效果最佳。C_{60} 粒子的存在使水分子在 PTFE 复合体系中活跃程度降低,扩散路径减少,运动受到限制,因此,C_{60} 粒子可以限制 PTFE 水树枝的引发和生长。扩散系数与体系自由体积分数有关,在复合体系中加入 C_{60},可以占据体系中的自由体积空穴,自由体积分数越小,分子在空穴间的移动变得困难,扩散也变得困难。此外,水分子间会存在因氢键作用而产生的“团聚”现象,极性基团—NH_2 和—OH 的加入使得体系中的氢键作用加强,这也是加入纳米粒子后复合体系扩散系数减小的原因之一。

Tab. 3　H_2O diffusion coefficient of PTFE composite models at different temperatures

Model	Diffusion coefficient×10^7/($cm^2 \cdot s^{-1}$)							
	200 K	250 K	300 K	350 K	400 K	450 K	500 K	550 K
PTFE/H_2O	8.71	20.04	68.07	57.12	200.23	496.63	982.46	1283.33
PTFE/C_{60}/H_2O	9.46	18.57	29.08	50.14	175.12	307.37	684.66	1129.87
PTFE/C_{60}-NH_2/H_2O	7.27	16.31	25.83	44.73	124.39	277.55	628.05	1023.10
PTFE/C_{60}-OH/H_2O	7.99	16.03	27.96	60.88	153.88	268.33	634.69	1050.03

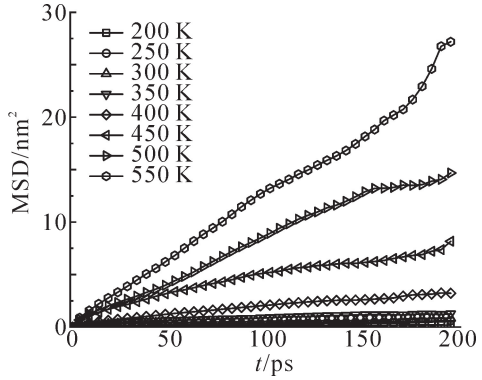


Fig. 7　MSD curves of the PTFE/C_{60}-NH_2/H_2O model at different temperatures

3　结论

本文通过分子模拟技术,研究了不同功能化 C_{60} 粒子及水分子对 PTFE 材料热力学性能的影响规律,得出以下结论。

(1)C_{60} 粒子改性 PTFE 能够有效提升其热力学性能,增强复合体系相容性和分子间作用力,减少自由体积,经—NH_2 功能化的 C_{60} 改性效果最佳。对比纯 PTFE 体系,T_g 升高了 45 K,在 300 K 条件下,弹性模量和剪切模量分别提升了 62.14% 和 46.88%。

(2)水分子的存在会增大 PTFE 的自由体积,使 PTFE 材料热稳定性和力学性能降低。对比不同模型的扩散系数可以发现,C_{60} 的加入可以抑制水分子的迁移和聚集,极性基团可以加强体系的氢键作用,使抑制作用效果更好,从而限制水树枝的产生。该研究为提升 PTFE 航空电缆材料热力学性能提供了技术方案,同时为缓解电缆材料湿热老化提供了研究思路。

参考文献:

[1] 张卓然, 许彦武, 姚一鸣, 等. 多电飞机电力系统及其关键技术[J]. 南京航空航天大学学报, 2022, 54(5): 969-984.
Zhang Z R, Xu Y W, Yao Y M, *et al*. More electric aircraft power systems and their key technologies[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2022, 54(5): 969-984.

[2] 孙浩, 丁毅, 胡岳, 等. 多电飞机电机绝缘研究现状和未来挑战[J]. 大电机技术, 2023(4): 1-10.
Sun H, Ding Y, Hu Y, *et al*. Research status and future challenges of motor insulation in more electric aircraft[J]. Large Electric Machine and Hydraulic Turbine, 2023, (4): 1-10.

[3] Riba J R, Gomez P A, Moreno E M. Sensor comparison for corona discharge detection under low pressure conditions[J].

IEEE Sensors Journal, 2020, 20: 11698-11706.

[4] Yuan L, Zheng X, Zhu W, *et al*. Study on the electrical insulation properties of modified PTFE at high temperatures[J]. Polymers, 2024, 16: 316-333.

[5] Schefer H, Fauth L, Kopp H T, *et al*. Discussion on electric power supply systems for all electric aircraft[J]. IEEE Access, 2020, 8: 4188-4216.

[6] Han Y, Zheng B, Chen J, *et al*. Study on the reinforcing effect of nano-SiO_2 filled PTFE composites[J]. AIP Advances, 2019, 55: 217-226.

[7] Smith K D, Pantoya L M. Effect of nanofiller shape on effective thermal conductivity of fluoropolymer composites[J]. Composites Science and Technology, 2015, 118: 251-256.

[8] 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: 9-18.

[9] Markus J, Anette J, Renee K, *et al*. A new application area for fullerenes: voltage stabilizers for power cable insulation[J]. Advanced Materials, 2015, 27: 897-902.

[10] 潘开林, 黄伟, 程浩, 等. 功能化石墨烯/聚二甲基硅氧烷复合材料及其力学性能的分子动力学模拟[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(6): 97-101.
Pan K L, Huang W, Cheng H, *et al*. Molecular dynamics simulation of functionalized graphene/polydimethylsiloxane composites and their mechanical properties[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(6): 97-101.

[11] 李庆民, 黄旭炜, 刘涛, 等. 分子模拟技术在高电压绝缘领域的应用进展[J]. 电工技术学报, 2016, 31(12): 1-13.
Li Q M, Huang X W, Liu T, *et al*. Application progress of molecular simulation technology in the field of high voltage insulation[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2016, 31(12): 1-13.

[12] 雷浩. 基于分子动力学的聚四氟乙烯摩擦材料性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2021.
Lei H. Research on the properties of polytetrafluoroethylene friction materials based on molecular dynamics[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2021.

[13] Lei W, Bo Z, Xue L, *et al*. Enhanced adhesion property of aramid fibers by polyphenol-metal iron complexation and silane grafting[J]. The Journal of Adhesion, 2021, 97: 346-360.

[14] 张婷. 水性聚氨酯的改性研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2017.
Zhang T. Research on the modification of waterborne polyurethane [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2017.

[15] 张潜. CNT 改性 PEEK/PTFE 复合材料摩擦性能研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2023.
Zhang Q. Research on the friction properties of CNT-modified PEEK/PTFE composite materials[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2023.

[16] 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, 2024, 41(1): 485-494.
Li Y H, Wang J M, Xia Y, *et al*. Molecular dynamics simulation of the thermodynamic properties of polypropylene modified by nano-ZnO[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(1): 485-494.

[17] 李进, 王雨帆, 杜伯学, 等. 环氧树脂/富勒烯纳米复合材料空间电荷注入特性[J]. 中国电机工程学报, 2022, 42(13): 4974-4982.
Li J, Wang Y F, Du B X, *et al*. Space charge injection characteristics of epoxy resin/fullerene nanocomposites[J]. Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering, 2022, 42(13): 4974-4982.

[18] Nahid F, Maede E. Mechanical properties and glass transition temperature of metal-organic framework-filled epoxy resin: a molecular dynamics study[J]. Materials Chemistry and Physics, 2024, 314: 128874-128883.

[19] Hua X, Wang L, Yang S. Molecular dynamics simulation of improving the physical properties of polytetrafluoroethylene cable insulation materials by boron nitride nanoparticle under moisture-temperature-electric fields conditions[J]. Polymers, 2019, 11: 971-986.

[20] 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): 2875-2880.
Fan P, Zhou D B, Yan H J, *et al*. Molecular Simulation of the microscopic characteristics of low-density polyethylene doped with nano-silica[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(9): 2875-2880.

[21] Charati S G, Stern S A. Diffusion of gases in silicone polymers: molecular dynamics simulations[J]. Macromolecules, 1998, 31: 5529-5535.

[22] Yong Q Z, Xuan W, Ping L Y, *et al*. Water-tree resistant characteristics of crosslinker-modified-SiO_2/XLPE nanocomposites[J]. Materials, 2021, 14: 1398-1398.

Molecular Dynamics Simulation of Functionalized Fullerene Modified Polytetrafluoroethylene

Yasha Li, Chaowei Zhou, Heng Dong, Fuda Wang, Guibin Wang, Diao Wu
(*School of Electrical and New Energy, China Three Gorges University, Yichang 443002, China*)

ABSTRACT: To enhance the thermodynamic properties of polytetrafluoroethylene (PTFE) and make it better applied in the field of aviation cables, molecular dynamics method was applied to investigate the influence of fullerene (C_{60}) on the thermodynamic properties of PTFE. Eight models were built, including pure PTFE, C_{60}, amino (—NH_2) and hydroxyl (—OH) functionalized C_{60} doped PTFE, and water molecules. The compatibility, interaction energy, glass transition temperature, free volume, mechanical properties, and water molecule diffusion coefficient of the eight models were calculated. The results show that C_{60} and amino and hydroxyl functionalized C_{60} are all compatible with PTFE matrix and can improve the thermal stability and mechanical properties of PTFE at high temperatures. Among them, the glass transition temperatures of PTFE are increased by 45 K and 37 K with the addition of C_{60}-NH_2 and C_{60}-OH particles, respectively. Elastic modulus are increased by 62.14% and 52.85%, and shear modulus are increased by 46.88% and 39.06%, respectively. Water molecules can cause the glass transition temperature and mechanical properties of composite materials to drop, increase the free volume. And fullerene can inhibit the diffusion of water molecules and weaken the destructive effects of water molecules. The research results can provide reference for inhibiting the wet heat aging of PTFE cables and extending their service life.

Keywords: molecular dynamics; polytetrafluoroethylene; fullerene; thermodynamic properties; diffusion coefficient