

DOI: 10.12158/j.2096-3203.2020.02.021

纳米 SiO₂ 增强脲醛树脂机械性能分子模拟研究

张艳芳¹, 黄磊峰¹, 李伯男¹, 刘洋², 吴益明², 吴鹏²

(1. 输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室(重庆大学), 重庆 400044;

2. 国网江苏省电力有限公司电力科学研究院, 江苏 南京 211103)

摘要:介电材料广泛应用于现代电网,但容易出现开裂现象,引起局部放电、电树枝等危害。将芯材为双环戊二烯,壁材为脲醛树脂(PUF)的自修复微胶囊掺杂进介电材料,可实现材料的自修复。但 PUF 微胶囊硬度不足,其机械性能需要增强。文中采用分子模拟方法建立 3 组模型,每组分别包括一个纯 PUF 模型和一个掺杂纳米 SiO₂ 的 PUF 模型,经过计算后分析其密度、自由体积分数、机械性能,建立 PUF/SiO₂ 界面相互作用模型以挖掘其内部机理。结果发现,掺杂纳米 SiO₂ 有利于增大 PUF 材料的密度,减小自由体积分数、增强其机械性能。原因是 PUF 链上的极性原子和纳米 SiO₂ 表面的羟基、O 原子之间存在氢键相互作用。文中采用分子模拟技术揭示了纳米 SiO₂ 增强 PUF 机械性能的内部机理。

关键词:介电材料; 纳米 SiO₂; 脲醛树脂; 机械性能; 分子模拟

中图分类号: TM215.1

文献标志码: A

文章编号: 2096-3203(2020)02-0146-06

0 引言

介电材料广泛应用于现代电网^[1-2]。在制造、敷设和运行的过程中,由于制造工艺的限制、长期的电热应力、过度弯曲、施工不规范等因素的影响,介电材料内部会出现微孔、开裂等缺陷。这样容易造成局部放电,逐渐形成电树枝劣化,甚至导致严重事故,严重威胁电网的正常运行。现有检测技术难以发现材料内部的微小孔隙等缺陷,即使能够发现,除直接更换介电材料以外,没有其他有效的解决办法。但更换介电材料需要花费大量的人力、物力和财力,因此自修复材料应运而生。

芯材为双环戊二烯,壁材为脲醛树脂(poly(urea-formaldehyde), PUF)的自修复微胶囊掺杂进介电材料,可实现介电材料的自修复^[3-5]。但 PUF 微胶囊存在硬度不足的缺点^[6],在压膜的过程中容易出现破裂等问题。因此,PUF 壁材的机械性能需要增强。

纳米 SiO₂ 作为无机纳米填料广泛用于改善聚合物材料的机械性能、化学稳定性、电气性能等^[7-8],添加纳米 SiO₂ 可显著提高聚合物材料机械强度、耐久性等^[9-10]。然而,现有研究主要集中于实验,缺乏内部机理研究。一般来说,由于 PUF 微观结构、PUF 和纳米粒子之间的相互作用均为微观现象,传统实验测试很难观察和研究其内部机制。

收稿日期: 2019-09-25; 修回日期: 2019-11-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目“聚乙烯/双环戊二烯自修复材料的修复行为特性研究”(51777018)

因此,PUF 和纳米粒子之间的内部相互作用机制很少被研究并阐述。

分子动力学模拟可获得实验无法获得的重要微观信息,用于内部机理的挖掘,有利于理论和实验的进一步发展^[11-14]。分子动力学模拟可在原子水平上研究聚合物和无机纳米粒子之间的相互作用机制^[15-19]。文中选择掺杂纳米 SiO₂ 来研究其对 PUF 材料机械性能的影响。分析纳米 SiO₂ 对 PUF 材料的密度、自由体积分数、机械性能的影响,挖掘其内部机制。此工作不仅有利于改善 PUF 微胶囊机械性能不足的缺陷,促进自修复介电材料的发展,且为纳米 SiO₂/聚合物复合材料的应用提供理论指导。

1 模型建立

1.1 PUF 模型

采用合适的单体和聚合度建立 PUF 模型,对于模拟的正确至关重要。PUF 的产生通常经过 2 步: 第一步,在合适的 pH 和温度条件下,尿素和甲醛分子发生反应,生成一羟甲基脲等预聚体; 第二步,在酸性条件下,预聚体相互反应形成链状的 PUF^[20]。选择 PUF 的主要生成产物亚甲基链建立 PUF 模型。另外,PUF 链太长,需要很长的计算时间; PUF 链太短,又导致模拟和实际情况严重不符。因此,文中采用 20 个单体建立 PUF 模型,见图 1。文中所有的模型都是通过 Materials Studio 软件进行建立。

1.2 纳米 SiO₂ 模型

从 Materials Studio 中提取 SiO₂ 晶体结构,参数

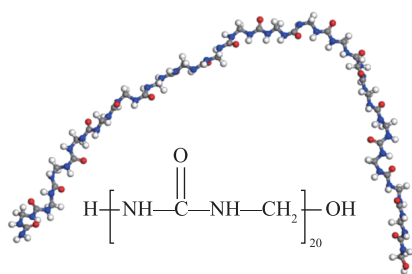
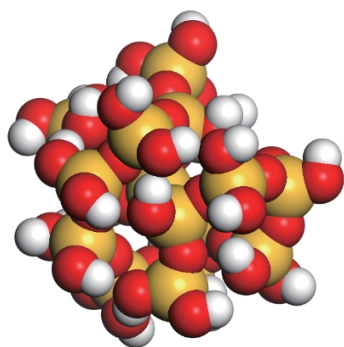


图1 PUF分子链模型

Fig.1 The model of PUF molecular chain

如下: $a = 4.913 \text{ \AA}$, $b = 4.913 \text{ \AA}$, $c = 5.4052 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ 。建立半径为 5 \AA 的球形 SiO₂ 纳米粒子。由于纳米粒子表面存在不饱和键,通过在 O 原子上加 H, Si 原子上加 -OH 来消除纳米粒子表面的不饱和性。球形纳米 SiO₂ 粒子模型如图 2 所示。

图2 球形 SiO₂ 纳米粒子Fig.2 The spherical SiO₂ nanoparticle

1.3 PUF-SiO₂ 掺杂模型

为了更好地研究 PUF 和纳米 SiO₂ 之间的相互作用,在 PUF 模型中只嵌入 1 个纳米 SiO₂ 粒子。通过改变 PUF 链的数目来改变 PUF 模型中纳米 SiO₂ 的浓度。3 个纯 PUF 模型用 pure- m PUF 表示,当掺杂纳米 SiO₂ 后用 m PUF- n SiO₂- $x\%$ 表示。其中 m 为 PUF 链数; n 为纳米 SiO₂ 个数; $x\%$ 为纳米 SiO₂ 相对 PUF 的浓度,如式(1)所示。6 个模型分别为 pure-18PUF, 18PUF-1SiO₂-5.3%, pure-12PUF, 12PUF-1SiO₂-7.9%, pure-8PUF 和 8PUF-1SiO₂-11.7%。

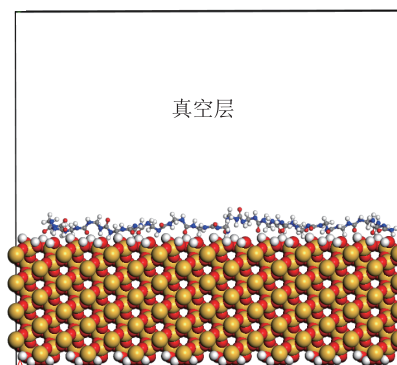
$$x\% = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{m_{\text{PUF}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_{SiO_2} 为纳米 SiO₂ 的质量; m_{PUF} 为 PUF 的质量。这 6 个模型的最初密度均设为 0.5 g/cm^3 , 以确保模型中分子链有充足空间,防止相互重叠、干扰。

1.4 PUF/SiO₂ 界面相互作用模型

PUF/SiO₂ 相互作用模型如图 3 所示。选择 SiO₂ (110) 表面建立超晶胞 ($43.24 \times 68.08 \times 21.32 \text{ \AA}$,

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)。同样,在 O 原子上添加 H 原子,在 Si 原子上添加 -OH 以消除纳米 SiO₂ 表面的不饱和和效应。在 PUF 分子链上方添加 30 \AA 真空层以确保 PUF 链只和纳米 SiO₂ 这一面相互作用。

图3 PUF/SiO₂ 界面相互作用模型Fig. 3 The PUF/SiO₂ interface interaction model

2 分子动力学模拟试验与结果

2.1 分子动力学模拟

PUF 模型、PUF-SiO₂ 掺杂模型建立后,进行能量最小化以达到最稳定的状态。然后分子动力学模拟分 3 步进行:(1) 在 NVT (等粒子数 N , 等体积 V , 等温 T) 系综下进行 100 ps 的分子动力学计算;(2) 在 NPT (等粒子数 N , 等压 P , 等温 T) 系综下进行分子动力学计算,直到模型的密度和能量不再发生变化;(3) 最后在 NVT 系综下进行 40 ps 的分子动力学计算,其轨迹文件用来进行结果分析。

结构优化相应设置如下:采用 smart 方法,当迭代能量达到 $1 \times 10^{-4} \text{ kcal/mol}$ 时停止计算。采用用于原子水平模拟研究的凝聚态优化的分子 (condense-phase optimized molecular potential for atomistic simulation studies, COMPASS) 力场,静电作用和范德华作用均采用 group-based 模拟方法。

分子动力学模拟相应设置如下:采用 COMPASS 力场,quality 为 fine。截断半径为 15.5 \AA ,样条宽度为 1 \AA 。同样静电作用和范德华作用采用 group-based 模拟方法。模拟温度均为 298 K ,步长为 1.0 fs 。采用 Anderson 维持温度和压力。模拟过程中每 1000 步记录一次体系的轨迹。

同样,PUF/SiO₂ 界面相互作用模型建立后,进行结构优化和 NVT (500 ps , 298 K)、 NVE (等粒子数 N , 等体积 V , 等能量 E) (500 ps) 分子动力学计算。

2.2 试验结果

2.2.1 密度

在进行分子动力学计算后,得到 6 个模型的均

衡模型,如图4所示。在掺杂纳米 SiO₂后,3个 PUF 模型的密度均有所增大。如表1所示,pure-18PUF 的密度为 1.204 g/cm³,掺杂纳米 SiO₂后密度增大为 1.246 g/cm³;pure-12PUF 的密度为 1.410 g/cm³,掺杂纳米 SiO₂后密度增大为 1.495 g/cm³;pure-8PUF 的密度为 1.436 g/cm³,掺杂纳米 SiO₂后密度增大为 1.503 g/cm³。这说明掺杂纳米 SiO₂有利于 PUF 材料密度的增大。

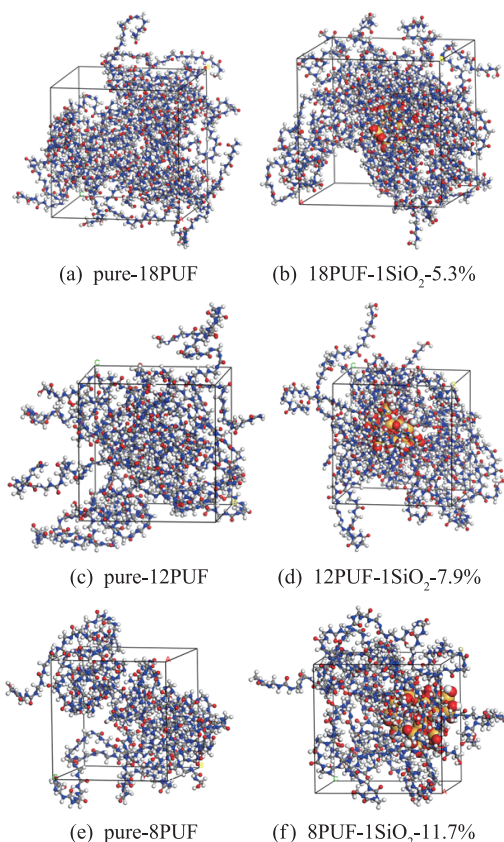


图4 掺杂纳米 SiO₂前后的 PUF 均衡模型
Fig.4 The final equilibrium models of PUF before and after doping nano-SiO₂

表1 掺杂纳米 SiO₂前后 PUF 的密度
Table 1 Densities of PUF before and after doping with nano-SiO₂

模型	密度/(g·cm ⁻³)
pure-18PUF	1.204
18PUF-1SiO ₂ -5.3%	1.246
pure-12PUF	1.410
12PUF-1SiO ₂ -7.9%	1.495
pure-8PUF	1.436
8PUF-1 SiO ₂ -11.7%	1.503

2.2.2 自由体积分数

微观结构包括自由体积和占据体积。在 PUF 模型中,分子之间的无效体积称为自由体积,被聚合物分子占据的体积称为占据体积。不同的模型

有不同的自由体积,直接比较模型的自由体积没有什么意义。自由体积分数可以表示材料的密实度,更有计算价值。

$$\text{自由体积分数} = \frac{\text{自由体积}}{\text{自由体积} + \text{占据体积}} \times 100\% \quad (2)$$

从表2可以看出,3个纯 PUF 模型的自由体积分数分别为 20.09%,13.54%,11.68%,掺杂纳米 SiO₂后自由体积分数分别为 13.69%,9.28%,9.92%。3个纯 PUF 模型在掺杂纳米 SiO₂后,自由体积分数都降低了。这说明掺杂纳米 SiO₂有利于 PUF 材料自由体积分数的减少和密实度的增加。

表2 掺杂纳米 SiO₂前后 PUF 的自由体积分数
Table 2 Fractional free volume of PUF before and after doping nano-SiO₂

模型	自由体积 /Å ³	占据体积 /Å ³	自由体积分数/%
pure-18PUF	6 719.84	26 722.45	20.09
18PUF-1SiO ₂ -5.3%	4 420.74	27 872.49	13.69
pure-12PUF	2 793.52	17 833.34	13.54
12PUF-1SiO ₂ -7.9%	1 946.81	19 021.03	9.28
pure-8PUF	1 577.66	11 927.26	11.68
8PUF-1SiO ₂ -11.7%	1 429.74	12 986.82	9.92

2.2.3 机械性能

材料的杨氏模量可以反映其机械性能。在 PUF 掺杂模型进行结构优化、分子动力学计算后,进行机械性能的计算。PUF 复合材料的机械性能是通过采用恒应变最小化方法进行的。通过在变形方向上均匀地扩展模拟域并且重新缩放分子的坐标以适应新的尺寸来执行应变的应用。应变每次增加之后,结构的势能重新最小化,同时保持晶格参数固定。机械性能参数杨氏模量 E 是应力与应变的比值,正比于材料的刚性,因此可以表征材料的刚性。杨氏模量越大,代表材料的刚性越强,抵抗变形的能力越强。

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

$$\nu = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{\lambda + \mu} \quad (4)$$

式中: λ, μ 分别为一阶、二阶拉梅常数,可通过结果文件中的弹性数据 $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}$ 计算得到; ν 为泊松比。

$$\lambda = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{2}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (5)$$

$$\mu = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (6)$$

另外,弹性数据 C_{ij} 可根据式(7)计算:

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} = \frac{\partial \sigma_i}{\partial \varepsilon_j} \quad (7)$$

式中: U 为结构势能; V 为模拟体积; ε , σ 为应力。

从表 3 中可以看出,3 个 pure-PUF 模型的杨氏模量分别为 6.80 GPa, 9.56 GPa, 10.17 GPa, 但掺杂纳米 SiO₂后杨氏模型分别为 8.09 GPa, 10.75 GPa, 10.39 GPa。3 个 pure-PUF 模型在掺杂纳米 SiO₂后,杨氏模量都得到了增加,说明掺杂纳米 SiO₂可以增强 PUF 材料机械性能。 ν 取值范围为 0.26~0.32,符合 PUF 的泊松比范围。

3 机理分析

对关联函数是在距离某一指定参考粒子 A 为 r 处 B 粒子出现的概率,可用于表征非键合粒子之间的相互作用,用 $g(r)$ 来表示。

$$g_{A-B}(r) = \left(\frac{n_B}{4\pi r^2 dr} \right) / \left(\frac{N_B}{V} \right) \quad (8)$$

式中: n_B 为在距离 A 粒子半径为 r 的范围内 B 粒子的数目; N_B 为整个体系中 B 粒子的总数; V 为整个体系的体积。

对关联函数可通过 PUF/SiO₂界面相互作用的均衡轨迹文件获得。图 5 为 PUF 和纳米 SiO₂相互作用的关联函数图,OH(SiO₂)为纳米 SiO₂表面的一OH;O(SiO₂)为纳米 SiO₂表面的 O 原子;Si(SiO₂)为纳米 SiO₂表面的 Si 原子;C(PUF)为 PUF 链上的 C 原子;N(PUF)为 PUF 链上的 N 原子;O(PUF)为 PUF 链上的 O 原子;H(PUF)为 PUF 链上的 H 原子。分子间作用力包括氢键、范德华力。当对关联函数中峰所在横坐标 ≤ 3.5 Å 时,说明是氢键。当对关联函数中峰所在横坐标 > 3.5 Å 时,说明是范德华力。

图 5(a)显示 OH(SiO₂)—O(PUF)的对关联函数中 3 个主要的峰出现在(1.75, 14.812 4), (2.75, 8.988 21)和(4.25, 7.116 58) 3 个位置。 $r = 1.75$ Å

和 $r = 2.75$ Å 的峰说明纳米 SiO₂表面的一OH 和 PUF 链上的 O 原子之间有氢键相互作用。 $r = 4.25$ Å 的峰属于范德华力。 $r = 1.75$ 和 $r = 2.75$ 的峰值大于 $r = 4.25$ 的峰值,这说明在纳米 SiO₂表面的一OH 和 PUF 链上的 O 原子相互作用中,氢键作用占主要部分,范德华力作用占小部分。

OH(SiO₂)—H(PUF)的对关联函数中,2 个峰出现在(3.25, 5.966 21)和(4.25, 6.402 68) 2 个位置。 $r = 3.25$ Å 的峰说明纳米 SiO₂表面的一OH 和 PUF 链上的 H 原子之间存在氢键相互作用。 $r = 4.25$ Å 的峰属于范德华力作用。由于 $r = 3.25$ 的峰值略小于 $r = 4.25$ 的峰值,但氢键的键能远大于范德华力作用,这说明在纳米 SiO₂表面的一OH 和 PUF 链上的 H 原子相互作用中,还是存在很强的氢键作用。

OH(SiO₂)—N(PUF)的对关联函数中,2 个主要峰出现在(1.75, 1.220 55)和(4.25, 7.110 71)。 $r = 1.75$ Å 的峰属于氢键作用,说明纳米 SiO₂表面的一OH 和 PUF 链上的 N 原子之间存在氢键相互作用, $r = 4.25$ Å 的峰属于范德华力作用。

OH(SiO₂)—C(PUF)的对关联函数中第一个峰出现在 $r = 4.25$ Å 处,说明纳米 SiO₂表面的一OH 和 PUF 链上的 C 原子之间的相互作用中,无氢键相互作用,只有范德华力作用。

图 5(b)显示, O(SiO₂)—H(PUF)的对关联函数中第一个峰出现在(2.75, 0.471 05)处,表明纳米 SiO₂表面的 O 原子和 PUF 链上的 H 原子之间有氢键相互作用,但峰值很小,说明氢键相互作用很少。而且, O(SiO₂)—H(PUF)后面的峰以及 O(SiO₂)—C(PUF)、O(SiO₂)—N(PUF)、O(SiO₂)—O(PUF)的峰全属于范德华力作用。

图 5(c) Si(SiO₂)—PUF 的对关联函数中,所有的峰出现的位置 r 都大于 3.5 Å,表明在纳米 SiO₂表面的 Si 原子和 PUF 链之间的相互作用中,无氢键相互作用,只有范德华力作用。

根据峰的高度可以判断氢键强度的大小。所

表 3 掺杂纳米 SiO₂前后 PUF 的机械性能参数

Table 3 Mechanical properties of PUF before and after doping nano-SiO₂

模型	λ	μ	杨氏模量/GPa	ν	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
pure-18PUF	3.456 9	2.647 9	6.80	0.28	10.136 4	8.475 7	7.646 0	3.044 5	2.461 6	2.437 6
18PUF-1SiO ₂ -5.3%	5.505 3	3.060 9	8.09	0.32	10.798 3	12.524 1	11.559 0	3.813 4	3.306 7	2.062 7
pure-12PUF	5.1242	3.706 3	9.56	0.29	12.693 9	14.562 1	10.354 1	3.412 4	3.176 9	4.529 5
12PUF-1SiO ₂ -7.9%	5.248 2	3.706 3	9.56	0.29	12.693 9	14.562 1	10.354 1	3.412 4	3.176 9	4.529 5
pure-8PUF	5.623 6	3.928 8	10.17	0.29	12.317 8	13.242 7	14.882 8	3.987 7	3.382 4	4.416 2
8PUF-1SiO ₂ -11.7%	4.452 5	4.123 8	10.39	0.26	12.680 9	13.265 9	12.153 5	3.719 7	4.058 7	4.593 0

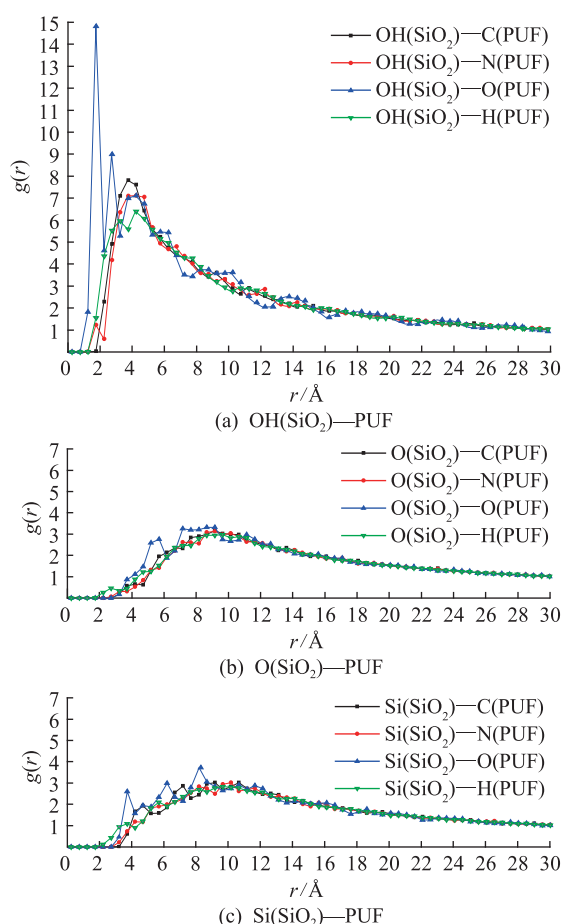


图 5 PUF/SiO₂界面相互作用的对关联函数

Fig. 5 PCFs of PUF/SiO₂ interface interaction

以, 纳米 SiO₂ 和 PUF 之间相互作用中, 氢键强度大小顺序: OH(SiO₂)...O(PUF) > OH(SiO₂)...H(PUF) > OH(SiO₂)...N(PUF) > O(SiO₂)...H(PUF)。

PUF/SiO₂界面相互作用的对关联函数分析揭示了 PUF 和纳米 SiO₂之间的相互作用机制。PUF 和纳米 SiO₂之间的氢键使 PUF 链吸附在纳米 SiO₂表面, 缩小 PUF 链之间的距离, 增大 PUF 材料的密度, 降低 PUF 材料的自由体积分数, 增强 PUF 材料的机械性能。

4 结语

文中通过建立 3 个 pure-PUF 模型和 3 个掺杂纳米 SiO₂的 PUF 模型, 研究掺杂纳米 SiO₂对 PUF 材料的影响, 结果发现掺杂纳米 SiO₂可以使 PUF 材料的密度增大, 自由体积分数减小, 机械性能增强。建立 PUF/SiO₂相互作用模型, 分析其对关联函数的影响, 发现 PUF 分子链上的极性原子和纳米 SiO₂表面的一OH 及 O 原子之间有氢键相互作用。氢键相互作用使 PUF 链吸附在纳米 SiO₂表面, 减小 PUF

分子链之间的距离, 增大 PUF 材料的密度, 降低 PUF 材料内部的自由体积分数, 增强 PUF 材料的机械性能。

参考文献:

[1] 李玉栋, 张建华, 徐海霞, 等. 热老化条件下 LDPE/TiO₂ 纳米复合材料介电特性研究[J]. 电力工程技术, 2019, 38(3): 146-150.
LI Yudong, ZHANG Jianhua, XU Haixia, et al. Dielectric properties of LDPE/TiO₂ nanocomposites under heat aging[J]. Electric Power Engineering Technology, 2019, 38(3): 146-150.

[2] 李陈莹, 李鸿泽, 陈杰, 等. 高压 XLPE 电力电缆缓冲层放电问题分析[J]. 电力工程技术, 2018, 37(2): 61-66.
LI Chenying, LI Hongze, CHEN Jie, et al. Analysis of high voltage XLPE power cable buffer layer discharge problem[J]. Electric Power Engineering Technology, 2018, 37(2): 61-66.

[3] JIN H, MILLER G M, SOTTOS N R, et al. Fracture and fatigue response of a self-healing epoxy adhesive[J]. Polymer, 2011, 52(7): 1628-1634.

[4] 张晓星, 伍云健, 文豪, 等. 用于绝缘型环氧树脂自修复体系的微胶囊的研究[J]. 中国电机工程学报, 2018, 38(9): 2808-2814.
ZHANG Xiaoxing, WU Yunjian, WEN Hao, et al. Study on microcapsules for self-healing system of insulating epoxy resins[J]. Proceedings of the CSEE, 2018, 38(9): 2808-2814.

[5] ZHANG T, ZHANG M, TONG X M, et al. Optimal preparation and characterization of poly (urea-formaldehyde) microcapsules[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(4): 2162-2169.

[6] GHORBANZADEH A M, FERREIDOOD A, JAHANSHAHI M, et al. Effect of nanoparticles on the micromechanical and surface properties of poly (urea-formaldehyde) composite microcapsules[J]. Composites Part B Engineering, 2014, 56(5): 450-455.

[7] 周福文, 王梦丹, 屠幼萍, 等. 纳米 SiO₂/硅橡胶复合材料的陷阱特性[J]. 高电压技术, 2018, 44(8): 2687-2694.
ZHOU Fuwen, WANG Mengdan, TU Youping, et al. Trap characteristics of Nano SiO₂/Silicone rubber composite[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(8): 2687-2694.

[8] ZHOU Helezi, LIU Hongyuan, ZHOU Huamin, et al. On adhesive properties of nano-silica/epoxy bonded single-lap joints[J]. Materials & Design, 2016, 95: 212-218.

[9] MALAKI M, HASHEMZADEH Y, KAREVAN M. Effect of nano-silica on the mechanical properties of acrylic polyurethane coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 101: 477-485.

[10] FALLAH S, NEMATZADEH M. Mechanical properties and durability of high-strength concrete containing macro-polymeric and polypropylene fibers with nano-silica and silica fume[J]. Construction and Building Materials, 2017, 132: 170-187.

[11] GUI Y, TANG C, ZHOU Q, et al. The sensing mechanism of N-doped SWCNTs toward SF₆ decomposition products: a first-principle study[J]. Applied Surface Science, 2018, 440: 846-852.

- [12] WANG Y, GUI Y, JI C, et al. Adsorption of SF₆ decomposition components on Pt₃-TiO₂(101) surface: a DFT study[J]. Applied Surface Science, 2018, 459: 242-248.
- [13] LIU D, GUI Y, JI C, et al. Adsorption of SF₆ decomposition components over Pd(111): a density functional theory study[J]. Applied Surface Science, 2019, 465: 172-179.
- [14] WEI H, GUI Y, KANG J, et al. A DFT study on the adsorption of H₂S and SO₂ on Ni doped MoS₂ monolayer[J]. Nanomaterials, 2018, 8: 646-657.
- [15] TAHERI-BEHROOZ F, MEMAR M B, SHOKRIEH M M. Mechanical properties modification of a thin film phenolic resin filled with nano silica particles[J]. Computational Materials Science, 2015, 96: 411-415.
- [16] MOYASSARI A, GKOURMPIS T, HEDENQVIST M S, et al. Molecular dynamics simulations of short-chain branched bimodal polyethylene: topological characteristics and mechanical behavior[J]. Macromolecules, 2019, 52(3): 807-818.
- [17] ROUSSOU R E, KARATASOS K. Graphene/poly(ethylene glycol) nanocomposites as studied by molecular dynamics simulations[J]. Materials & Design, 2016, 97: 163-174.
- [18] LAI Z B, WANG M, YAN C, et al. Molecular dynamics simulation of mechanical behavior of osteopontin-hydroxyapatite interfaces[J]. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2014, 36: 12-20.
- [19] WANG Y, WEI Q, PAN F, et al. Molecular dynamics simulations for the examination of mechanical properties of hydroxyapatite/poly α-n-butyl cyanoacrylate under additive manufacturing[J]. Bio-medical Materials and Engineering, 2014, 24(1): 825-833.
- [20] ARAB B, SHOKUH FAR A. Molecular dynamics simulation of cross-linked urea-formaldehyde polymers for self-healing nanocomposites: prediction of mechanical properties and glass transition temperature[J]. Journal of Molecular Modeling, 2013, 19(11): 5053-5062.

作者简介:



张艳芳

张艳芳(1988),女,博士在读,研究方向为高电压与绝缘技术(E-mail: 20121813107@cqu.edu.cn);

黄磊峰(1991),男,硕士在读,研究方向为高电压与绝缘技术;

李伯男(1995),男,硕士在读,研究方向为高电压与绝缘技术。

Molecular simulation study on mechanical properties of poly(urea-formaldehyde) reinforced by nano-SiO₂

ZHANG Yanfang¹, HUANG Leifeng¹, LI Bonan¹, LIU Yang², WU Yiming², WU Peng²

(1. State Key Laboratory of Power Transmission Equipment & System Security and New Technology(Chongqing University), Chongqing 400044, China; 2. Jiangsu Electric Power Co., Ltd. Research Institute, Nanjing 211103, China)

Abstract: Dielectric materials are widely used in modern power grids. However, cracking phenomena easily occurs in the using process, and it may lead to partial discharge, electrical treeing, and even system failure. Micro-cracks are difficult to detect, and the replacement of dielectric materials requires a lot of manpower, material resources, and financial resources. Therefore, self-healing materials come into being. The self-healing of dielectric materials can be realized by doping with self-healing microcapsules of which dicyclopentadiene as core material and poly(urea-formaldehyde)(PUF) as wall material. However, PUF microcapsules have insufficient hardness and mechanical properties need to be enhanced. Three sets of models are established by molecular simulation. Each group included a pure PUF model and a PUF model doped with nano-SiO₂. The density, fractional free volume and mechanical properties are analyzed after molecular dynamics calculation. Results show that doping nano-SiO₂ is beneficial to increase the density of PUF materials, reduce the fractional free volume and enhance the mechanical properties. It is found that there are hydrogen bonds interactions between the polar atoms of PUF chain and hydroxyl, as well as O atoms on the surface of nano-SiO₂ by analyzing the interaction mechanism of PUF/SiO₂ interface.

Keywords: dielectric material; nano-SiO₂; poly(urea-formaldehyde); mechanical properties; molecular simulation

(编辑 钱悦)