

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.12.019

交联环氧树脂拉伸性能的分子动力学模拟

杨海霞¹, 王梓霖², 孙付宇³, 高如月², 付一政²

(1. 山西工程科技职业大学信息工程学院, 山西晋中 030619; 2. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051;
3. 天津金发新材料有限公司, 天津 300308)

摘要: 采用分子动力学(MD)模拟方法研究了交联环氧树脂的拉伸性能。首先利用Perl脚本通过Materials Studio (MS)分子模拟软件构建了不同交联度的交联环氧树脂模型, 然后对交联模型进行单轴拉伸, 得到模型的应力-应变图, 分析了拉伸过程中应力-应变行为, 能量变化和微观结构等的变化情况。研究表明, 拉伸强度随交联度的增大而增大; 由于三维交联网络的限制, 导致拉伸过程中模型的微观结构变化并不十分明显; 在拉伸过程中, 体系应变主要引起了范德华(vdW)相互作用的改变。研究成果可以为热固性树脂的性能改性提供理论依据。

关键词: 分子动力学模拟; 环氧树脂; 应力; 应变; 单轴拉伸

中图分类号: TQ015.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)12-0113-05

Molecular Dynamics Simulation of Crosslinked Epoxy Resin Tensile Properties

Yang Haixia¹, Wang Zilin², Sun Fuyu³, Gao Ruyue², Fu Yizheng²

(1. School of Information Engineering, Shanxi Vocational University of Engineering Science and Technology, Jinzhong 030619, China;
2. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;
3. Tianjin Kingfa Advanced Materials Limited Company, Tianjin 300308, China)

Abstract : Methods Molecular dynamics (MD) simulation method was used to study the tensile properties of cross-linked epoxy resin. Firstly, the cross-linked epoxy resin models with different cross-linking degrees were built by using Perl script and Materials Studio(MS) molecular simulation software. Then, the stress-strain diagram of the cross-linked model was obtained by uniaxial stretching, and the changes of stress-strain behavior, energy change and microstructure during stretching were analyzed. The results show that the tensile yield strength increases with the increase of crosslinking degree. Due to the limitation of three-dimensional cross-linking network, the microstructure of the model is not very obvious during stretching. The results can provide a theoretical basis for the performance modification of thermosetting resin.

Keywords : molecular dynamics simulation ; epoxy resin ; stress ; strain ; uniaxial tension

环氧树脂是一种低成本, 易获得的热固性树脂^[1]。具有低密度、高强度、尺寸稳定性好和耐化学腐蚀性等特点^[2-3], 被广泛应用于粘合剂、汽车、电子等行业^[4-6]。但由于其交联密度高, 脆性大, 耐冲击性和摩擦磨损性能差, 限制了其在各领域的应用。因此, 提高环氧树脂力学性能具有十分重要的实用价值^[7-9]。由于实验方法的局限性, 从原子水平对环氧树脂进行实验研究非常困难。分子模拟方法以其独特的优势已成为研究高分子材料结构和性能

的有效工具, 分子动力学(MD)模拟技术是近年来飞速发展的一种分子模拟方法, 其可以从分子或原子层面揭示分子间的相互作用, 从微观角度研究材料受力过程中分子、原子的结构变化情况, 为材料的分子设计提供理论依据。已有研究者借助MD模拟方法研究了热塑性树脂的力学性能^[10-16], 但关于热固性树脂的研究却很少^[17-19], 这主要是由于具有三维交联网络结构的热固性树脂通常是由预聚物与固化剂经交联反应而成, 交联结构的构建比较复

基金项目: 西安204所开放合作创新基金项目 (204-J-2020-1437)

通信作者: 付一政, 博士, 副教授, 主要研究方向为含能材料的分子模拟技术

收稿日期: 2022-11-18

引用格式: 杨海霞, 王梓霖, 孙付宇, 等. 交联环氧树脂拉伸性能的分子动力学模拟[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(12): 113-117.

Yang Haixia, Wang Zilin, Sun Fuyu, et al. Molecular dynamics simulation of crosslinked epoxy resin tensile properties[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(12): 113-117.

杂,不能通过简单的分子建模方法得到。课题组前期已经在 Materials Studio (MS)软件中通过 Perl 语言编写可以生成交联环氧树脂分子模型的脚本,并通过 MD 模拟预测了交联环氧树脂的玻璃化转变温度和静态力学性能等性质^[20]。笔者在以前工作的基础上,进一步采用非平衡态分子动力学模拟方法模拟了不同交联度环氧树脂分子模型的拉伸过程,得到了模型的应力-应变曲线,并从微观角度分析了交联环氧树脂在拉伸过程中微观结构和能量等的变化情况。

1 模型构建与模拟计算

1.1 初始模型构建

首先,在 MS 软件中绘制了预聚物 4,4'-二氨基二苯甲烷四缩水甘油醚(TGDDM)和固化剂 4,4'-二氨基二苯胺(DDM)的分子模型,其结构式如图 1 所示,然后构建了 10 个尺寸为 5 nm×5 nm×5 nm 的周期性盒子,将 TGDDM 和 DDM 按照分子个数为 1:1 的比例随机填充到周期性盒子中,最后对 10 个模型采用 Smart Minimizer 方法进行结构优化,选择能量最低的分子模型进行 500 ps 的恒温恒容(NVT)和 500 ps 的恒温恒压(NPT) MD 模拟。最终得到未交联的预聚物与固化剂混合物模型,如图 2 所示。

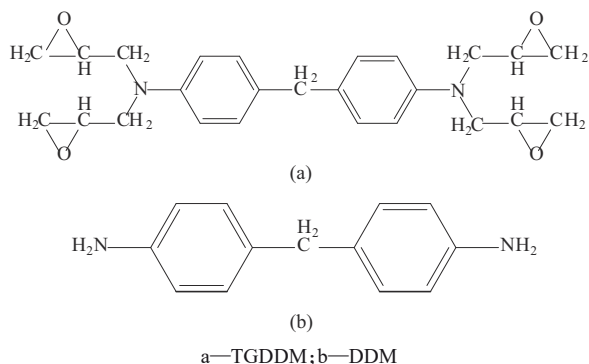


图1 TGDDM和DDM的分子结构式

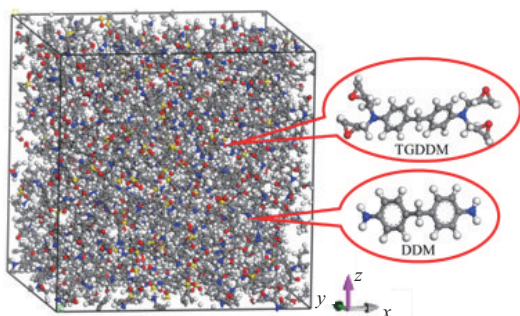


图2 未交联的TGDDM与DDM混合分子模型

1.2 交联模型构建

TGDDM与DDM的交联反应机理如图3所示,反应过程主要分为两步:第一步,环氧树脂上的环氧基团开环后与固化剂上的伯胺基团发生加成反应生成仲胺基团,开环后的氧原子与氢原子形成羟基。第二步,另一个环氧基团开环与仲胺基团发生加成反应生成叔胺基团。根据交联反应机理,通过 MS 软件中的 perl 脚本建立了 TGDDM 与 DDM 的交联模型,具体交联细节见文献[20]。

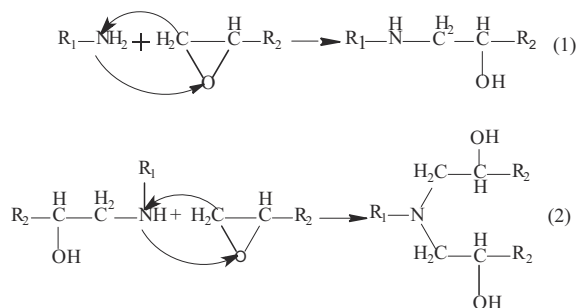


图3 反应机理示意图

1.3 拉伸过程模拟

拉伸过程模拟通过美国 Sandia 国家实验室开发的软件(LAMMPS)进行。首先将得到的交联环氧树脂模型转化为 LAMMPS 软件的输入文件。然后对交联模型进行降温处理,具体策略如下:①2 000 步几何优化;②温度 600 K, 200 ps 的 NVT 系综和 200 ps 的 NPT 系综的 MD 模拟;③以 30 K/200 ps 的降温速率,进行温度从 600 K 降至 300 K 的 NPT 系综的 MD 模拟,模拟时间为 2 ns;④300 K, 500 ps 的 NPT 系综的 MD 模拟。

最后在 NPT 系综下对模型进行单轴拉伸模拟,在 z 方向以恒定的应变速率对模型施加应变,并保证体系在横向(x 和 y 方向)的压强稳定在标准大气压。在整个模拟过程中使用 COMPASS 力场,控温和控压方法分别采用 Andersen 和 Berendsen 方法,压强设定为 0.1 MPa,时间步长为 1 fs。Atom-based 和 Ewald 方法计算范德华(vdW)和静电作用。

2 结果与讨论

2.1 不同交联度环氧树脂的力学性能

笔者通过 MS 软件中 Perl 脚本从交联反应截断半径 0.55 nm 开始交联,到 1.25 nm 结束,建立一系列不同交联度的交联环氧树脂分子模型,交联过程中交联密度、模型的密度和交联反应截断半径的关系列于表 1,最终得到的最大交联度为 90.21%。随

后将表1中的模型导入到LAMMPS软件中,在300 K下采用deform命令对交联模型进行拉伸模拟。

表1 交联度、密度与截断半径的关系

模型	交联反应截断半径/nm	交联度/%	密度/(g·cm ⁻³)
1	0.55	68.04	1.02
2	0.65	72.94	1.05
3	0.75	75.77	1.05
4	0.85	78.35	1.05
5	0.95	80.67	1.05
6	1.05	85.31	1.05
7	1.15	87.87	1.06
8	1.25	90.21	1.07

图4为交联度为90.21%模型在应变速率为 $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 时的应力-应变曲线。由图4可见,在整个拉伸过程中,垂直与拉伸方向(图2中的 x 和 y 方向)上的应力 σ_x 和 σ_y 基本为0。当应变 <0.01 时,沿着拉伸方向(图2中的 z 方向)的应力 σ_z 随应变的增加而线性增加,为弹性区,超过0.01后材料进入屈服阶段,屈服强度可达110 MPa,在屈服应变之后,应力随应变的增加而下降,这与真实的实验现象一致^[21]。

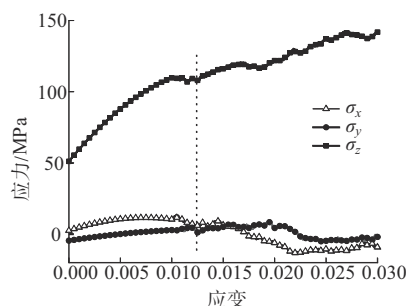


图4 交联度为90.21%模型在不同方向的应力-应变图

但当应变超过0.012后,应力值又持续增长,这主要是由于交联环氧树脂的断裂伸长率较低,实验中当应变超过一定值后,交联分子链会发生断裂,但由于受到本文分子模拟中使用力场的限制,无法模拟分子链的断裂过程,所以应力值会持续增长。另外,由于实验测量时应变率一般为 $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$,远小于模拟时的应变速率($5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$),由于“应变硬化”导致模拟值较实验值偏高,这与文献[22]等的研究结果一致。

图5为不同交联反应截断半径下得到的交联模型的应力-应变图,由图5和表1可见,交联反应截断半径越大,得到的模型交联度越大。各个模型的应力-应变图变化趋势比较相似,拉伸强度随交联度的增大而增大。

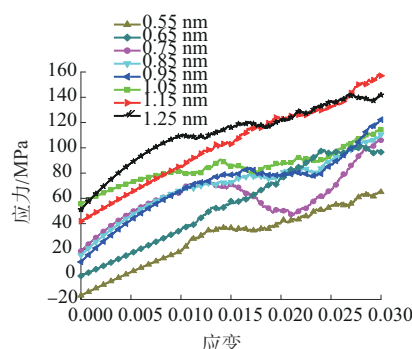
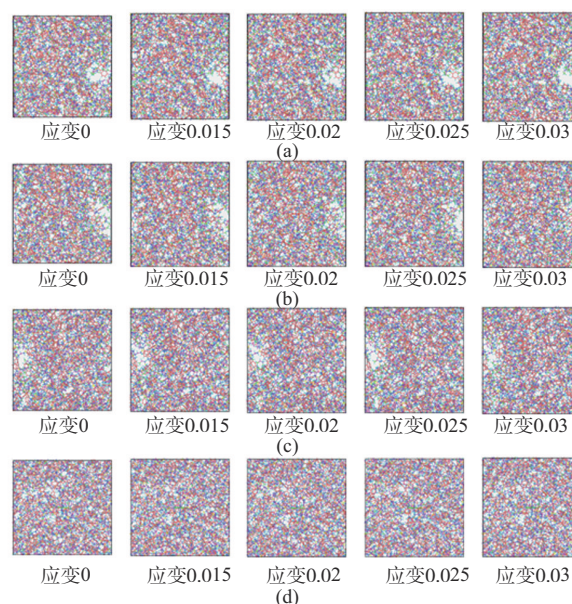


图5 不同交联反应截断半径下环氧树脂模型的应力-应变图

2.2 拉伸过程中结构变化情况

为了进一步观察拉伸过程中交联环氧树脂模型微观结构的变化,截取了不同应变时的结构快照如图6所示。从图6可知,由于交联结构不完整,模型会出现空洞,交联度越小,空洞的数目越多,形状越大;随着应变不断增加,模型沿 z 方向的长度不断增大,空洞也随之变大、变长。但由于模拟的应变较小(<0.06)和三维网状交联结构的限制,模型的结构和空洞的形状变化并不十分明显。



交联度:a—68.04%; b—75.77%; c—85.31%; d—90.21%

图6 不同交联度环氧树脂模型在不同应变时的快照图

2.3 拉伸过程中的质量密度变化情况

为了进一步探索拉伸过程中交联环氧树脂模型微观结构变化情况,分析了交联度为90.21%环氧树脂模型在拉伸不同时刻即初始阶段(应变为0)、弹性阶段(应变为0.005)、屈服阶段(应变为0.010)、屈服过后应力下降阶段(应变为0.015)和应力上升阶段(应变分别为0.020,0.025,0.030)时,交联环氧树脂分子模型沿 z 方向的质量密度分布曲线,如图7所

示。从图7可以看出,由于交联结构的限制,在整个拉伸过程中,模型沿 z 方向的质量密度不会发生较大的变化,与2.2分析结果一致。

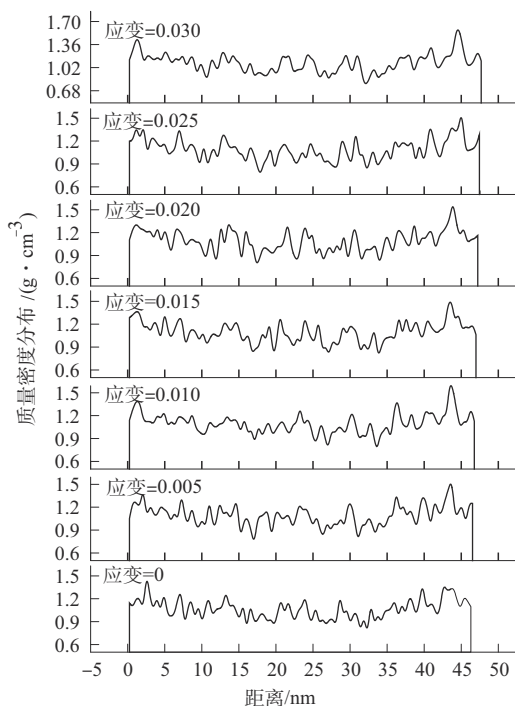


图7 不同应变下交联环氧树脂模型 z 方向的质量密度分布图

2.4 交联环氧树脂的泊松比

通过计算横向应变与纵向应变的比值可以计算材料的泊松比。图8为交联度为90.21%的环氧树脂模型在拉伸过程中横向应变与纵向应变的变化情况,在这里横向应变的值为 x 和 y 方向压缩应变的平均值,纵向应变为 z 方向的拉伸应变。通过线性回归求出泊松比为0.30,实验中典型热固性树脂在玻璃态下的泊松比为0.30~0.46,模拟值在实验范围内^[23]。

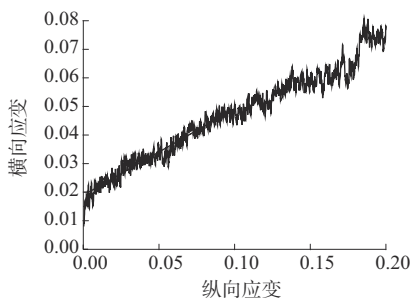


图8 横向应变与纵向应变的关系

2.5 拉伸过程中各能量项分析

进一步分析了拉伸过程中各能量项的变化情况如图9所示,为了便于比较,所有能量值均为相对

于初始模型能量的差值($E_i - E_0$)。结合图4的应力-应变图可以看出,在弹性区域键能、角能和二面角能随应变的增加而增加,在屈服阶段达到最大值,这说明在弹性区,模型的结构在拉力的作用下发生了小幅度的变形和扭转,达到屈服阶段后,结构变化趋于均匀一致;超过屈服应力后,由于交联结构的限制,使得交联模型的键、角和二面角不会发生明显变化,各能量项基本处于波动平衡状态。而vdW能的变化趋势与应力-应变图变化趋势大体一致,说明拉伸过程中,体系应变主要引起了vdW相互作用的改变。

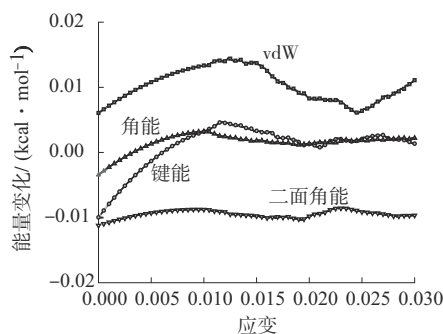


图9 应变过程中各能量项的变化情况

3 结论

通过分子动力学模拟方法,利用Perl脚本通过Materials Studio分子模拟软件构建了不同交联度的环氧树脂模型,然后对交联模型进行单轴拉伸,研究了交联模型的拉伸性能,从拉伸过程中结构和能量的变化对拉伸机理进行了分析,主要结论如下:

(1)不同交联度的环氧树脂的应力-应变趋势比较相似,拉伸强度随交联度的增大而增大,当交联度为90.21%时,拉伸强度为110 MPa,泊松比为0.30,模拟值较实验值偏高,主要是由于模拟的应变速率较实验值高。

(2)由于三维交联网状结构的限制,拉伸过程中模型沿 z 方向的质量密度分布和微观结构变化并不十分明显。

(3)在拉伸过程中,在弹性区域键能、角能和二面角能随应变的增加而增加,超过屈服应力后,由于交联结构的限制,使得交联模型的键、角和二面角不会发生明显变化。体系应变主要引起了vdW相互作用的改变。

参考文献

- [1] 李丽丽,李青,肖文刚,等.石墨烯/环氧树脂纳米复合材料的研究进展[J].复合材料科学与工程,2021(5):110-119.
Li Lili, Li Qing, Xiao Wengang, et al. Research progress of

- graphene/epoxy nanocomposites[J]. *Composites Science and Engineering*, 2021(5):110–119.
- [2] 马开宝,高守臻,李大勇,等. 玻璃纤维/甲基丙烯酸改性环氧树脂复合材料制备[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(7):44–49.
Ma Kaibao, Gao Shouzheng, Li Dayong, et al. Preparation of glass fiber/methacrylic acid modified epoxy resin composite[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(7):44–49.
- [3] 李娟,蔡益波. 环氧树脂的力学性能研究进展[J]. *中国胶粘剂*, 2020, 29(3):52–56, 65.
Li Juan, Cai Yibo. Research progress of mechanical properties of epoxy resin[J]. *China Adhesive*, 2020, 29(3):52–56, 65.
- [4] Gong Y, Zhou W Y, Sui X Z, et al. Mechanical and dielectric properties of epoxy composites filled with hybrid aluminum particles with binary size distribution[J]. *High Performance Polymers*, 2019, 31(1):124–134.
- [5] 郭蕾,丁诗林,袁帅,等. 六方氮化硼/环氧树脂复合材料热力学性能的分子动力学模拟[J]. *高电压技术*, 2022, 48(4):1 471–1 479.
Guo Lei, Ding Shilin, Yuan Shuai, et al. Molecular dynamics simulation of thermodynamic properties of hexagonal boron nitride/epoxy resin composites[J]. *High Voltage Engineering*, 2022, 48(4): 1 471–1 479.
- [6] 邵帅,何俊凌,余永松,等. 环氧树脂/酸酐体系热力学特性的分子动力学模拟[J]. *绝缘材料*, 2020, 53(8):38–43.
Shao Shuai, He Junling, Yu Yongsong, et al. Molecular dynamics simulation of thermodynamic properties of epoxy resin/anhydride system[J]. *Insulating Materials*, 2020, 53(8):38–43.
- [7] Jin F L, Li X, Park S J. Synthesis and application of epoxy resins: A review[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 29:1–11.
- [8] Kou Y J, Zhou W Y, Li B, et al. Enhanced mechanical and dielectric properties of an epoxy resin modified with hydroxyl-terminated polybutadiene[J]. *Composites Part A*, 2018, 114:97–106.
- [9] Gong Y, Zhou W Y, Kou Y J, et al. Heat conductive h-BN/CTPB/epoxy with enhanced dielectric properties for potential high-voltage applications[J]. *High Voltage*, 2017, 2(3):172–178.
- [10] 姚利花,赵建国. 掺杂石墨烯改善环氧树脂机械性能和抗腐蚀性能的机理研究[J]. *原子与分子物理学*, 2021, 38(1):131–135.
Yao Lihua, Zhao Jianguo. Study on the mechanism of improving the mechanical properties and corrosion resistance of epoxy resin by doping graphene[J]. *Atomic and Molecular Physics*, 2021, 38(1):131–135.
- [11] 石蕾. 分子结构对环氧树脂性能影响的分子模拟研究[J]. *高分子通报*, 2016(1):54–59.
Shi Lei. Molecular simulation study on the effect of molecular structure on the properties of epoxy resin[J]. *Polymer Bulletin*, 2016(1):54–59.
- [12] Feng L, Xiang Y, Hui S S. Temperature dependent mechanical properties of graphene reinforced polymer nanocomposites-A molecular dynamics simulation[J]. *Composites Part B*, 2017, 111: 261–269.
- [13] Wei M, Xu P X, Yuan Y Z, et al. Molecular dynamics simulation on the mechanical properties of natural-rubber-graft-rigid-polymer/rigid-polymer systems[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics :PCCP*, 2018, 20(12):8 228–8 240.
- [14] Yang B, Wang S J, Li Y L, et al. Molecular dynamics simulations of mechanical properties of swollen nitrile rubber composites by incorporating carbon nanotubes[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(8):1–10.
- [15] Adnan A, Sun C T, Mahfuz H. A molecular dynamics simulation study to investigate the effect of filler size on elastic properties of polymer nanocomposites[J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67(3–4):348–356.
- [16] Li J Y, Zhao J Q, Ren P J, et al. Effects of temperature, strain rate and molecule length on the deformation of graphene/polyethylene composites: A molecular dynamics simulation[J]. *Chemical Physics Letters*, 2019, 726:39–45.
- [17] Hadden C M, Jensen B D, Bandyopadhyay A, et al. Molecular modeling of EPON-862/graphite composites: Interfacial characteristics for multiple crosslink densities[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 76:92–99.
- [18] Kim B, Choi J, Yang S, et al. Influence of crosslink density on the interfacial characteristics of epoxy nanocomposites[J]. *Polymer*, 2015, 60:186–197.
- [19] Li M, Gu Y Z, Liu H, et al. Investigation the interphase formation process of carbon fiber/epoxy composites using a multiscale simulation method[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 86: 117–121.
- [20] 杨潞霞,郭志婧,郭丽媛,等. 基于Perl语言的交联环氧树脂分子模型的构建和性能仿真[J]. *计算机与应用化学*, 2017, 34(2): 172–176.
Yang Luxia, Guo Zhijing, Guo Liyuan, et al. Construction of molecular model of crosslinked epoxy resin based on Perl language and performance simulation [J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2017, 34(2):172–176.
- [21] Xin D R, Han Q. Molecular dynamics study on the tensile deformation of cross-linking epoxy resin[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2015, 21(1):2 567–2 572.
- [22] Littell J D, Ruggeri C R, Goldberg R K, et al. Measurement of epoxy resin tension, compression, and shear stress-strain curves over a wide range of strain rates using small test specimens[J]. *Journal of Aerospace Engineering*, 2008, 21(3):162–173.
- [23] 张书亭. 耐高温环氧树脂TGDDM固化行为和性能研究[D]. 太原:中北大学, 2015.
Zhang Shuting. Study on curing behavior and properties of high temperature resistant epoxy resin TGDDM[D]. Taiyuan: North University of China, 2015.