

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.01.020

超高速冲击下石墨烯增强环氧树脂的分子动力学模拟

袁海杰^{1,2}, 曹英^{2,3}, 韩登佳^{2,4}, 李雅琴¹, 王梓霖², 赵凯歌², 付一政²(1. 秦皇岛铭晶源安全技术玻璃有限公司, 河北秦皇岛 066000; 2. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051;
3. 山西天石蓝科技有限公司, 太原 030000; 4. 内蒙机械动力测试研究所, 内蒙古包头 014034)

摘要: 为了研究超高速冲击作用下防护材料的动态损伤与破坏机理, 首先构建了以刚性球形金刚石为弹丸、上层为单层石墨烯、下层为环氧树脂的分子模型(防护模型), 其中环氧树脂分子模型由双酚A型环氧树脂和胺类固化剂4, 4-二氨基二苯砜通过Perl脚本在Materials Studio软件中构建完成。然后采用分子动力学模拟方法从微观角度研究了刚性球形金刚石弹丸以不同的超高速(10, 20, 30, 40, 50 km/s和60 km/s)冲击防护模型的过程, 分析了冲击过程中防护模型结构、能量、动态损伤与破坏行为的变化情况。研究结果表明, 弹丸侵入防护模型后, 受到防护模型的阻碍, 速度急速下降, 初始速度越大, 受到的阻力越大, 速度下降的越快; 在弹丸的高速冲击作用下, 防护模型会形成空洞, 侵入速度越大, 空洞面积越大, 势能变化量越大, 同时石墨烯和环氧树脂中的部分化学键会发生断裂。当弹丸速度较小时, 弹丸滞留在防护模型中, 动能损耗接近100%, 当弹丸速度为40, 50, 60 km/s时, 动能损耗率分别为98.32%, 92.51%和61.65%。

关键词: 超高速冲击; 分子动力学; 石墨烯; 环氧树脂; 交联; 动态损伤

中图分类号: O631.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)01-0140-06

Molecular dynamics simulation of graphene-reinforced epoxy resin under ultra-high-speed impact

YUAN Haijie^{1,2}, CAO Ying^{2,3}, HAN Dengjia^{2,4}, LI Yaqin¹, WANG Zilin², ZHAO Kaige², FU Yizheng²(1. Qinhuangdao Mingjingyuan Safety Technology Glass Co., Ltd., Qinhuangdao 066000, China; 2. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 3. Shanxi Tianshilan Technology Co., Ltd., Taiyuan 030000, China;
4. Inner Mongolia Metal Material Research Institute, Baotou 014034, China)

Abstract : In order to study the dynamic damage and failure mechanism of protective materials under hypervelocity impact, a molecular model (protection model) was first constructed, with a rigid spherical diamond as the projectile, a single graphene layer as the upper layer, and epoxy resin as the lower layer. The epoxy resin model was constructed in Materials Studio software using a Perl script with bisphenol A diglycidyl ether and the amine curing agent 4, 4-diaminodiphenyl sulfone. Then, from the microscopic point of view, the process of rigid spherical diamond projectile impacting rock protection model at different ultra-high speeds (10, 20, 30, 40, 50 km/s and 60 km/s) was studied by molecular dynamics simulation method. The changes of structure, energy, dynamic damage and failure behavior of the protection model during the impact process were analyzed. The results indicate that once the projectile penetrates the protection model, it is slowed down rapidly due to resistance from the model. A higher initial speed leads to greater resistance and a faster decrease in velocity. The high-speed impact of the projectile causes the protection model to form a cavity. As the penetration speed increases, the cavity size and potential energy change grow, and some chemical bonds in graphene and epoxy resin break. At low projectile speeds, the projectile remains in the protection model, with kinetic energy loss approaching 100%. At projectile speeds of 40, 50, 60 km/s, the kinetic energy loss rates are 98.32%, 92.51%, and 61.65%, respectively.

Keywords : ultra-high-speed impact ; molecular dynamics ; graphene ; epoxy resin ; crosslinking ; dynamic damage

超高速冲击的研究一直是天体碰撞、深空探测以及航天器防护等领域的研究热点, 研究超高速碰撞下防护材料的动态损伤与破坏机理具有极其重要的科学意义与应用价值^[1-3]。石墨烯增强热固性

通信作者: 付一政, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为人工智能在高分子材料领域的应用

收稿日期: 2024-11-30

引用格式: 袁海杰, 曹英, 韩登佳, 等. 超高速冲击下石墨烯增强环氧树脂的分子动力学模拟[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(1): 140-145.

YUAN Haijie, CAO Ying, HAN Dengjia, et al. Molecular dynamics simulation of graphene-reinforced epoxy resin under ultra-high-speed impact[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(1): 140-145.

高分子复合材料因其优异的力学性能成为冲击防护领域的理想材料^[4-6]。超高速冲击过程中材料的动态响应过程时间短、速度快、空间和时间尺度都非常小,这给超高速冲击下材料内部结构变化和机理研究带来极大的困难。

研究人员发展了一系列测量技术用于研究超高速冲击过程中材料内部损伤破坏行为,如X射线照相^[7]、质子照相^[8]、同步辐射三维成像^[9]等。虽然测试和实验的方法取得了较大进步,但仍然存在很多无法直接观测的实验现象以及难以解决的问题。分子动力学(MD)模拟作为一种能在微观尺度揭示原子、分子相互作用机制的模拟工具,在材料冲击相变、冲击塑性、动态破碎等过程的研究中得到了大量的应用,通过MD模拟,可以解释实验现象,剖析实验机理,为理论研究提供坚实的基础,目前已经在金属材料防护领域得到了大量的应用^[10-14]。

但对于石墨烯增强高分子复合材料,其分子结构远比具有固定晶体结构的金属材料复杂得多,目前较少见到高速冲击作用下石墨烯增强热固性复合材料的文献报道^[15-19]。为此笔者首先利用Materials studio (MS)软件结合Perl脚本,构建了石墨烯增强交联环氧树脂模型,随后采用LAMMPS模拟软件,模拟了球形金刚石弹丸超高速冲击石墨烯增强交联环氧树脂的过程,从原子尺度研究了不同弹丸冲击速度下,石墨烯增强交联环氧树脂结构、能量、动态损伤与破坏行为的变化情况,以期冲击防护材料领域的研究提供理论指导。

1 模型构建与模拟细节

1.1 预聚物与固化剂混合模型构建

选择双酚A二缩水甘油醚(DGEBA)为预聚物,4,4'-二氨基二苯砜(DDS)为胺类固化剂,构建未交联环氧树脂模型,二者化学结构如图1所示。首先采用MS分子模拟软件构建了包含330个DGEBA和DDS的分子模型(官能团比为1:1),模型尺寸为47 Å×47 Å×68 Å,共计12 870个原子,模型初始密

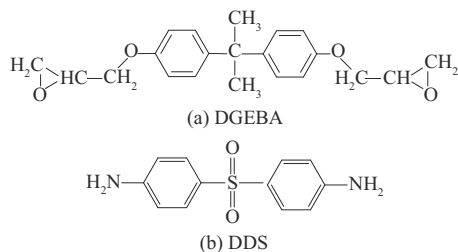


图1 DGEBA和DDS的化学式

Fig. 1 Chemical formula of DGEBA and DDS

度为0.9 g/cm³,共构建10个无定型模型,对10个模型进行能量最小化处理,从中选出能量最低的构象进行弛豫,以获得密度合理、由DGEBA和DDS混合的未交联环氧树脂分子模型。

1.2 交联环氧树脂模型的构建

双酚A型环氧树脂与胺类固化剂的反应机理如图2所示,笔者利用Perl脚本(交联流程如图3所示)最终得到了一个高度交联(交联度超过92%)的环氧树脂模型,主要交联过程如下:标定DGEBA和DDS能够发生交联反应的C和N原子;对1.1的模型进行MD平衡后,测量C与N原子的距离,当距离小于设定的截断半径时,将C与N原子连接,生成交联结构;统计交联度并判断其是否满足设定要求,如果满足停止交联,否则按0.5 Å间隔增大截断半径,重复这一过程直到达到设定的交联度(100%)或最大截断半径(12.5 Å)^[20]。

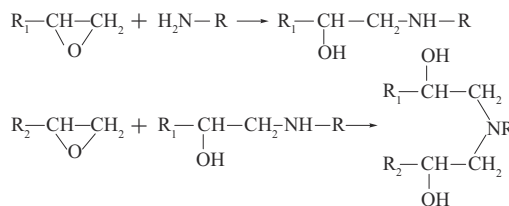


图2 DGEBA与DDS的反应机理

Fig. 2 Reaction mechanism of DGEBA and DDS

1.3 石墨烯/环氧树脂模型构建

采用Build Layers工具构建了一个顶层和底层为锯齿型的石墨烯,中间层为交联环氧树脂的三层模型,每层石墨烯模型包含836个原子。由于交联后的环氧树脂模型表面会有一些突出的分子链,导致将其与石墨烯复合后会在石墨烯与环氧树脂之间产生大量的空隙(图4a),为此利用LAMMPS软件对顶层和底层石墨烯同时施加60 MPa的压力(与制备防护材料时所受压力一致)对模型进行压缩(图4b),直到模型的厚度不再变化为止,最后将底层石墨烯删掉,最终得到密实的石墨烯质量分数为9.37%的石墨烯/环氧树脂模型(图4c),为了简便以后统称为防护模型。

1.4 超高速冲击模型构建

为使边界效应最小,弹丸模型的尺寸要足够小,不得大于防护模型的1/4。笔者利用LAMMPS软件在防护模型正上方一定距离处(50 Å)建立一个由91个碳原子组成的直径为10 Å的球形金刚石弹丸模型,最终得到的超高速冲击模型如图5所示,其

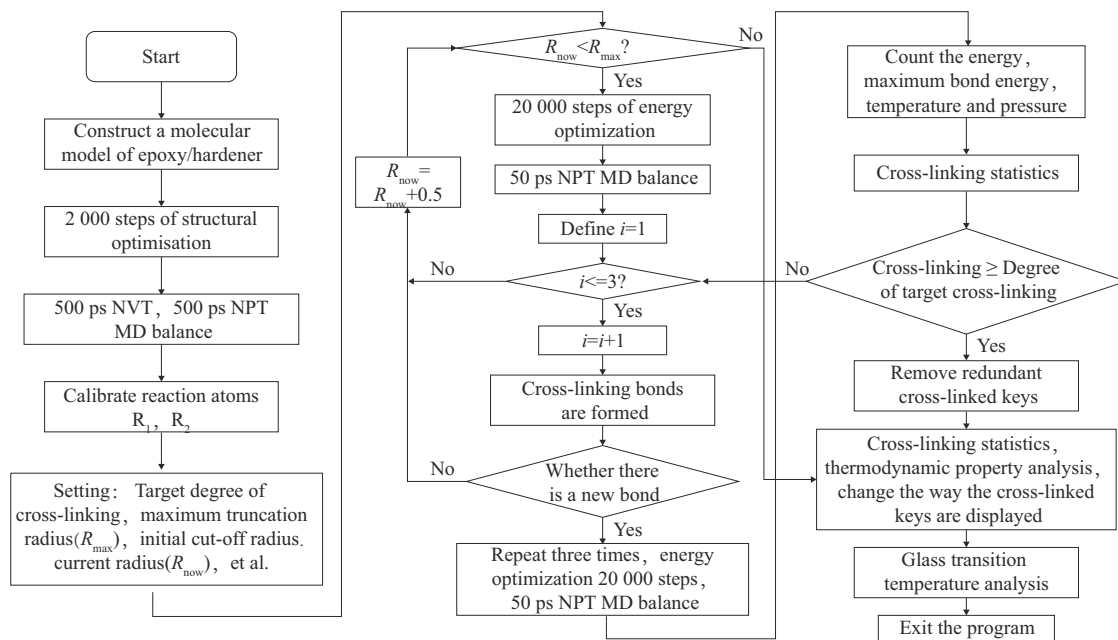


图3 交联程序的具体流程

Fig. 3 Specific flow of the crosslinking procedure

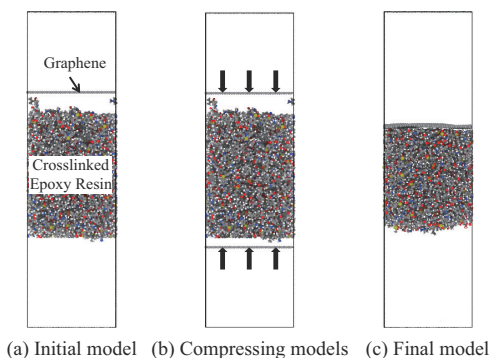


图4 石墨烯/环氧树脂模型

Fig. 4 Model of graphene/epoxy resin

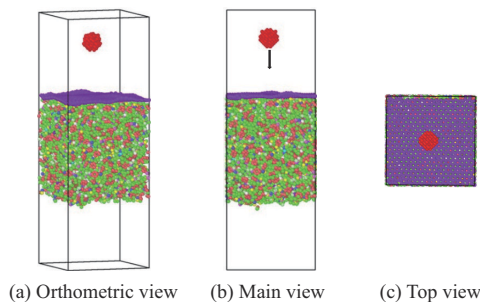


图5 超高速冲击模型

Fig. 5 Ultra-high-speed impact model

中红色为金刚石弹丸,紫色为石墨烯,其余颜色为交联环氧树脂。

1.5 冲击过程模拟参数

冲击模型建立后,为了进一步消除不合理结构,在反应力场条件下,对模型进行能量最小化和MD平衡弛豫,为防止弛豫过程中交联结构发生分

解,采用Bond Style Harmonic方式对模型进行额外键约束,通过不断减小Bond Coeff大小消除约束强度,直到其为0。

冲击过程中将防护模型划分为边界区、恒温区和牛顿区,将弹丸设为刚体,以10,20,30,40,50 km/s和60 km/s的速度超高速冲击防护模型。为减少边界效应,边界区原子保持固定;恒温区采用Nose-Hoover方法控温,通过调整原子速度,从牛顿区吸热,进行正则系综(NVT) MD模拟;牛顿区采用微正则系综(NVE)。采用周期性边界条件,时间步长0.1 fs,温度300 K,冲击时间根据初始速度的不同而略有差别。

2 结果与讨论

2.1 超高速冲击过程中弹丸速度和位移变化情况

金刚石弹丸接触防护模型前,速度不会发生任何变化,所以为了方便统计,将金刚石弹丸接触防护模型的那一刻作为0时刻进行后续的分析。图6给出了超高速冲击过程中弹丸速度和位移随模拟时间的变化情况。由图6a可见,弹丸侵入防护模型后,受到防护模型的阻碍,速度急速下降,初始速度越大,所受阻力越大,速度下降得越快(速度斜率的绝对值越大)。侵入速度较小的弹丸(如10,20,30 km/s),由于携带能量小,不足以破坏防护模型,最终停留在防护模型中(图7a~图7c),速度接近0 km/s,最终弹丸侵入的距离分别为6.85 Å,35.88 Å和54.31 Å(如图6b所示)。当侵入速度增大后,能量增

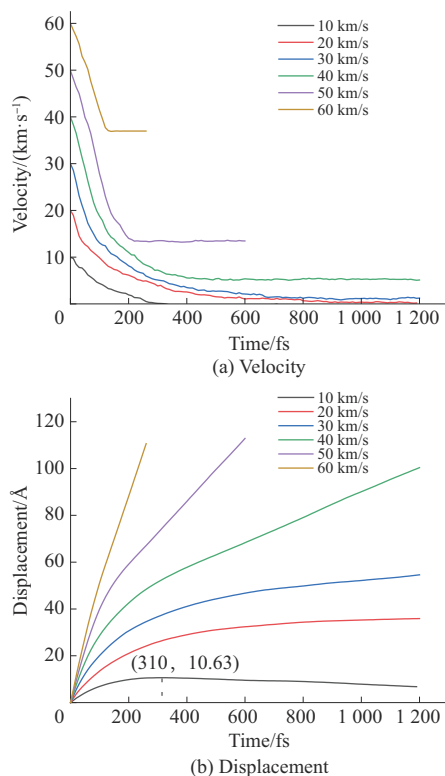


图6 超高速冲击过程中弹丸随时间的变化曲线

Fig. 6 Change curves of projectile with time in the process of ultra-high speed impact

大,可以贯穿整个防护模型,侵入速度为40,50 km/s和60 km/s的弹丸最终分别以7.18,13.48 km/s和36.97 km/s的速度穿过防护模型,如图7d~图7f所示,同时可以看到在弹丸冲击过程中,石墨烯和环氧树脂中的部分化学键会发生断裂,但具体生成什么产物,还需要进一步分析研究。

2.2 石墨烯的势能变化分析

在超高速冲击过程中,石墨烯首先受到弹丸的冲击,受压力作用,原子间距离发生了变化,石墨烯原子间化学键发生畸变,由于该化学键具有非常高的离解能,断裂需要消耗大量能量。因此石墨烯势能会因原子挤压和形变发生变化,为此笔者统计了弹丸超高速冲击石墨烯时,其势能变化的最大值,如图8所示。弹丸速度越大,对防护模型的破坏越大,冲击时产生的空洞面积越大,石墨烯的势能变化最大值也越大,与文献[21]结论一致。

2.3 弹丸所受阻力分析

图9为初始速度为10 km/s的弹丸在冲击过程中所受阻力随时间的变化图(其余速度的情况与之类似,在此不再赘述),由图9可见,在高速冲击时,球形弹丸先以一个点撞击防护模型,弹丸被压缩,与防护模型的接触面积增大^[22],所受阻力随之增大,在很短的时间内达到最大值。随后随弹丸速度下降,动能减少,所受阻力也随之下降。图10为不同冲击速度下,弹丸所受的最大阻力,可见冲击速度越大,弹丸受到的最大阻力越大,与图6a的分析结果一致。

2.4 冲击过程中能量变化情况

对弹丸而言,如果将其设置为非刚性,在高速撞击时弹丸结构会发生崩解,产生不可恢复的变形,消散能量。因此为了准确评估防护模型的吸能效果,将弹丸设置为刚体球体,根据能量守恒定律,弹丸冲击过程中损耗的动能会转化为防护模型的

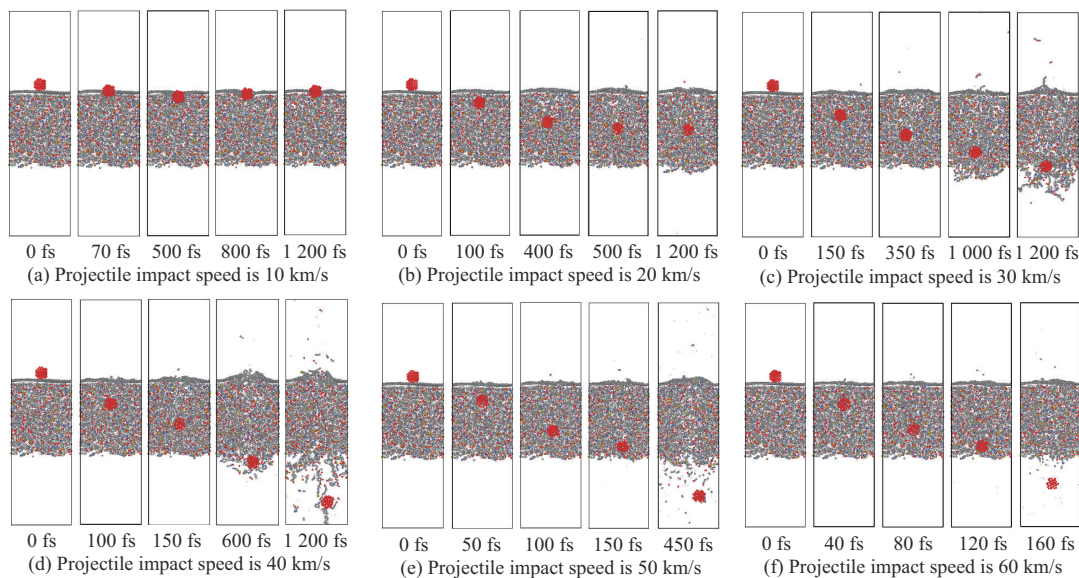


图7 保护模型中不同时刻结构变化的快照

Fig. 7 Snapshots of structural changes in the protection model at different moments in time

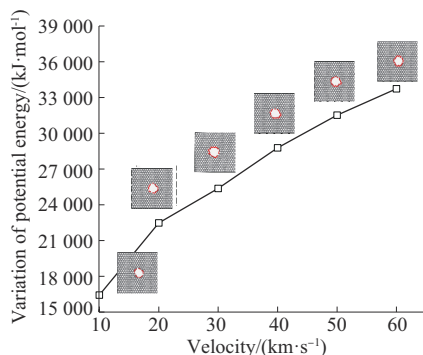


图8 石墨烯势能随弹丸速度的最大变化

Fig. 8 Maximum change in potential energy of graphene versus projectile velocity

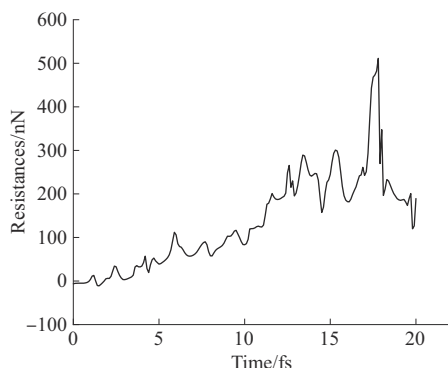


图9 弹丸阻力与时间的关系

Fig. 9 Relationship between projectile resistance and time

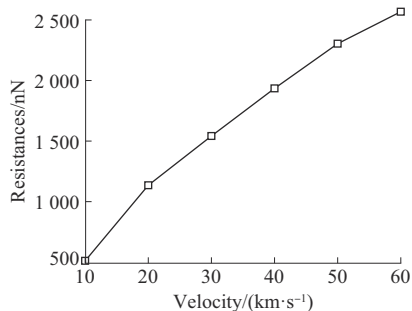


图10 弹丸的最大阻力与速度的关系

Fig. 10 Relationship between maximum resistance and velocity of projectile

势能、动能和少量热能。图11给出了不同速度下的弹丸动能随时间的变化情况,由图11可知,弹丸的初速越高,动能越大,侵入目标防护模型后,受防护模型的阻碍,速度下降,动能降低。笔者进一步统计了高速冲击前后,不同速度弹丸动能的大小和损耗情况,如图12所示。当弹丸速度分别为10, 20 km/s和30 km/s时,由于弹丸未能穿透防护模型,滞留在防护模型中,动能几乎被消耗完;而弹丸速度为40, 50 km/s和60 km/s时,弹丸完全贯穿防护模型,动能损耗率分别为98.32%, 92.51%和61.65%。

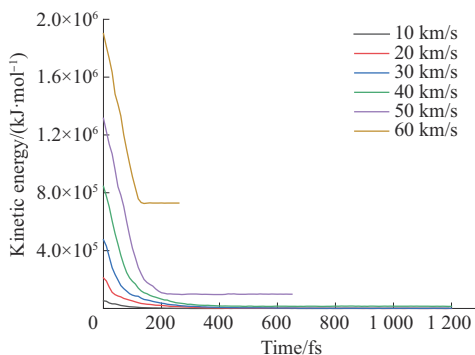


图11 弹丸在撞击过程中动能的变化

Fig. 11 Change of kinetic energy of projectile during impact process

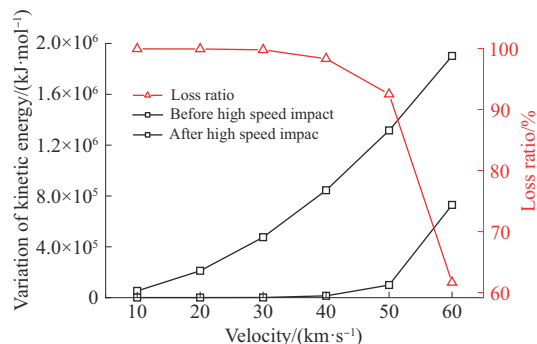


图12 弹丸撞击前后动能的大小和损失

Fig. 12 Magnitude and loss of kinetic energy of projectile before and after impact

3 结论

基于MD模拟方法,首先采用Materials Studio软件基于Perl脚本建立了交联环氧树脂模型,随后将石墨烯加入到树脂模型上,构建了刚性金刚石弹丸高速冲击石墨烯/环氧树脂的模型,最后通过LAMMPS软件,在反应力场条件下研究了不同冲击速度下石墨烯增强高分子复合材料的动态损伤与破坏力学行为,得出以下结论。

(1)弹丸侵入防护模型后,受到防护模型的阻碍,速度急速下降,速度越大,所受阻力越大,速度下降越快;侵入速度较小的弹丸,最终停留在防护模型中,侵入速度较大的弹丸,会贯穿整个防护模型。高速冲击过程中石墨烯和环氧树脂中的部分化学键会发生断裂。

(2)通过MD模拟可以得到不同时刻超高速冲击过程中防护模型的结构破坏情况,在弹丸的高速冲击作用下,防护模型会形成空洞,侵入速度越大,空洞面积越大,石墨烯的势能变化量越大。当弹丸速度较低,空洞面积较小,不足以穿过空洞时,弹丸会滞留在防护模型中。

(3)受防护模型的阻碍,弹丸侵入防护模型后,

动能迅速下降,损耗的动能会转化为防护模型势能、动能和少量热量。当弹丸速度较小时,弹丸滞留在防护模型中,动能损耗接近 100%。速度为 40, 50 km/s 和 60 km/s 时,动能损耗率分别为 98.32%, 92.51% 和 61.65%。

参考文献

- [1] 龚自正,高珂佳,宋光明,等.超高速碰撞研究在航天领域的应用现状与展望[J].现代应用物理,2018,9(4):5-16.
GONG Zizheng, GAO Kejia, SONG Guangming, et al. Application status and prospect of hypervelocity collision research in the field of aerospace[J]. Modern Applied Physics 2018, 9(4):5-16.
- [2] PONIAEV S A, KURAKIN R O, SEDOV A I, et al. Hypervelocity impact of mm-size plastic projectile on thin aluminum plate[J]. Acta Astronautica, 2016, 135:26-33.
- [3] 石景富.聚合物超高速碰撞特性及应变率效应分析[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2021.
SHI Jingfu. Analysis of hypervelocity collision characteristics and strain rate effect of polymer[D]. Harbin:Harbin Institute of Technology, 2021.
- [4] LIN Y T, DON T M, WONG C J, et al. Improvement of mechanical properties and anticorrosion performance of epoxy coatings by the introduction of polyaniline/graphene composite[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 374:1 128-1 138.
- [5] HADDEN C M, KLIMEK-MCDONALD D R, PINEDA E J, et al. Mechanical properties of graphene nanoplatelet/carbon fiber/epoxy hybrid composites: Multiscale modeling and experiments[J]. Carbon, 2015, 95:100-112.
- [6] KING J A, KLIMEK D R, MISKIOGLU I, et al. Mechanical properties of graphene nanoplatelet/epoxy composites[J]. Journal of Composite Materials, 2015, 49(6):659-668.
- [7] 张林,李英华,程晋明,等.激光驱动X光背光照相技术在金属靶微层裂研究中的应用探索[J].强激光与粒子束,2016,28(4):23-27.
ZHANG Lin, LI Yinghua, CHENG Jinming, et al. Exploration of laser-driven X-ray backlighting applied in research of micro-spalls of metal target[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2016, 28(4):23-27.
- [8] DAVIES J R, HEUER P V, BOTT A F A. Quantitative proton radiography and shadowgraphy for arbitrary intensities[J]. High Energy Density Physics, 2023, 49. DOI:10.1016/j.hedp.2023.101067.
- [9] SHINGO M, GAKU O, YUTARO A, et al. A three-dimensional image reflecting the dispersion state of ceramic platelets in solvent: Observation of montmorillonite dispersed in silica gel by synchrotron X-ray multiscale tomography[J]. Applied Clay Science, 2023, 242. DOI:10.1016/j.clay.2023.107025.
- [10] YANG C S, ZHANG S H. Investigation of dislocation and twinning behavior in HMX under high-velocity impact employing molecular dynamics simulations[J]. J Mol Model, 2024, 50(30). DOI:10.1007/s00894-024-05851-1.
- [11] PAHARI P, RAO A D P, WARRIER M. Molecular dynamics simulations of the decomposition and Us-Up relationship of RDX molecular crystal subjected to high velocity impact[J]. J Mol Model, 2023, 50(29). DOI:10.1007/s00894-022-05421-3.
- [12] 邱云.基于分子动力学的富勒烯冲击下石墨烯力学行为模拟[D].南京:南京理工大学,2021.
QIU Yun. Simulation of mechanical behavior of graphene under fullerene impact based on molecular dynamics[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2021.
- [13] DEWAPRIYA M A N, MILLER R E. Superior dynamic penetration resistance of nanoscale multilayer polymer/metal films. ASME[J]. J Appl Mech, 2020, 87(12). DOI:10.1115/1.4048319.
- [14] 王嘉楠,伍鲍,何安民,等.强冲击下金属材料动态损伤与破坏的分子动力学模拟研究进展[J].高压物理学报,2021,35(4):4-17.
WANG Jianan, WU Bao, HE Anmin, et al. Research progress on dynamic damage and failure of metal materials under shock loading with molecular dynamics simulation[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2021, 35(4):4-17.
- [15] DEWAPRIYA M A N, MILLER R E. Energy absorption mechanisms of nanoscopic multilayer structures under ballistic impact loading[J]. Computational Materials Science, 2021, 195. DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110504.
- [16] XIE Fan, LU Zixing, YANG Zhenyu, et al. Mechanical behaviors and molecular deformation mechanisms of polymers under high speed shock compression: A molecular dynamics simulation study[J]. Polymer, 2016, 98: 294 - 304. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.06.047.
- [17] NOORI H, MORTAZAVI B, DI PIERRO A, et al. A systematic molecular dynamics investigation on the graphene polymer nanocomposites for bulletproofing[J]. Computers, Materials & Continua, 2020, 65(3):2 009-2 032.
- [18] HAQUE B Z, CHOWDHURY S C, GILLESPIE J W. Molecular simulations of stress wave propagation and perforation of graphene sheets under transverse impact[J]. Carbon, 2016, 102: 126-140.
- [19] CHAURASIA A, MULIK R S, PARASHAR A. Polymer-based nanocomposites for impact loading: A review[J]. Mechanics of Advanced Materials and Structures, 2021, 29:2 581-2 606.
- [20] 杨璐霞,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 and performance simulation of molecular model of cross-linked epoxy resin based on Perl language[J]. Computer and Applied Chemistry, 2017, 34(2):172-176.
- [21] 胡春威.富勒烯冲击少层石墨烯产生的碳网力学性能研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2021.
HU Chunwei. Study on mechanical properties of carbon network produced by fullerene impact few-layer graphene[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2021.
- [22] 胡文军.聚合物弹丸的碰撞行为研究[D].重庆:重庆大学,2008.
HU Wenjun. Study on collision behavior of polymer projectile[D]. Chongqing:Chongqing University, 2008.