

交联愈合剂/环氧树脂界面相容性分子动力学研究

邵千秋,范松海,张榆,罗东辉,穆舟,夏亚龙

(国网四川省电力公司电力科学研究院,四川 成都 610041)

摘要:为从分子水平分析紫外光固化过程中愈合剂修复环氧树脂基复合材料断裂面的微观机制,采用分子动力学方法研究了交联愈合剂/环氧树脂界面相的微观结构、相互作用能、力学性能和分子间径向分布函数。结果说明:交联愈合剂/环氧树脂的界面相厚度、相互作用能、拉伸模量 z 分量分别约为环氧树脂/环氧树脂的88.5%、85%和80%,表明交联愈合剂和环氧树脂基体相容性较好,其原因在于交联愈合剂H原子与环氧树脂基体O原子间的强氢键相互作用以及交联愈合剂C、O原子与环氧树脂基体C、O原子间的强范德华力相互作用。

关键词:紫外光固化;愈合剂;界面相;分子动力学

中图分类号:TQ 323.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-6954(2022)02-0055-06

DOI:10.16527/j.issn.1003-6954.20220211

Molecular Dynamics Research on Interfacial Compatibility of Cross-linked Healing Agent/Epoxy Resin

SHAO Qianqiu, FAN Songhai, ZHANG Yu, LUO Donghui, MU Zhou, XIA Yalong

(State Grid Sichuan Electric Power Research Institute, Chengdu 610041, Sichuan, China)

Abstract:In order to analyze the micro mechanism of healing agent repairing the fracture surface of epoxy resin matrix composites during ultraviolet (UV) curing at the molecular level, the microstructure, interaction energy, mechanical properties and intermolecular radial distribution function of the interfacial phase of cross-linked healing agent/epoxy resin are studied by molecular dynamics method. The results show that the interfacial phase thickness, interaction energy and tensile modulus z components of the cross-linked healing agent/epoxy resin are about 88.5%, 85% and 80% of that of the epoxy resin/epoxy resin, respectively, which indicates that the cross-linked healing agent has good compatibility with the epoxy resin matrix. The reason lies in the strong hydrogen bond interaction between H atoms of cross-linked healing agent and O atoms of epoxy resin matrix, and the strong Van der Waals force interaction between C and O atoms of cross-linked healing agent and C and O atoms of epoxy resin matrix.

Key words:UV curing; healing agent; interfacial phase; molecular dynamics

0 引言

由于环氧树脂重量轻、加工灵活性高、电气绝缘性好,截止到2020年,电子行业对环氧树脂的需求量已超过800 000 t^[1-2]。然而,环氧基复合材料具有高脆性,其一旦遭受机械损伤,就无法修复或溶解,高成本的掺杂填料也难以循环利用,导致大量电子废弃物和资源浪费^[3-4]。因此,需要赋予环氧基复合材料以自愈功能,使其能够自动修复机械损伤,从而显著延长其使用寿命。

微米级微胶囊由于能够在不干扰基体原有化学结构的情况下自主修复损伤而被广泛应用于自愈复合材料中。大量实验结果表明,微胶囊内释放的愈合剂填充于复合材料相邻断裂面间,其在低剂量紫外光、热等外部刺激下发生聚合反应,在固化过程中逐渐粘附断裂面并在不加速环氧基体老化的情况下修复损伤^[5-8]。合适的外部刺激对于复合材料的有效自愈和电子器件的稳定运行至关重要。在众多种类的外部刺激物中,具有清洁和远程控制优点的紫外光能在不干扰电子设备运行的情况下有效触发愈合剂的固化反应。

通常地,紫外光固化愈合剂主要由预聚物、活性稀释剂和光引发剂组成,研究其光聚合动力学行为对阐释复合材料的自愈过程和机制具有重要意义^[9-10]。学者们已通过傅里叶变换红外光谱法、光固化差示扫描量热法等方法研究了引发剂浓度、环境温度、紫外光照强度等因素对愈合剂光聚合动力学行为的影响规律^[11-12],并指出固化愈合剂和环氧树脂基体间的粘接状况是影响复合材料自愈后力学和电气性能的关键因素^[13]。然而,现有研究尚未从分子水平分析紫外光固化过程中愈合剂修复环氧树脂基复合材料断裂面的微观机制,难以揭示愈合剂恢复断裂面完整性和机械强度的物理本质。

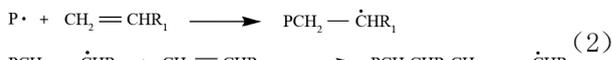
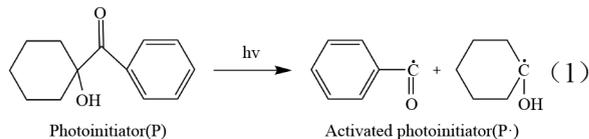
下面,首先在分子尺度上建立了交联愈合剂/环氧树脂界面模型;然后,计算了界面相的局部质量密度分布、相互作用能、力学性能和分子间径向分布函数,从微观角度评估了交联愈合剂和环氧树脂基体的相互作用,以期对分析紫外光诱导的自愈合过程和机制提供一定参考意见。

1 界面模型构建方法

传统分析测试手段尚不能有效表征复合材料自愈后的界面相微观结构与性能,故亟需一种能够在分子层面分析物质构象变化的模拟手段。本章采用分子动力学模拟技术研究交联愈合剂/环氧树脂界面相的微观结构和性能参数。

1.1 交联愈合剂模型构建方法

在实际工程中,通常选用双酚 A 环氧甘油醚 (BAEA) 作为预聚物、己二醇二丙烯酸酯 (HDDA) 作为活性稀释剂、1-羟基环己基苯基酮 (Irgacure 184) 作为光引发剂,其质量比为 50:50:4。愈合剂体系的光引发自由基聚合反应如式(1)一式(3)所示,其属于典型的丙烯酸酯聚合机理^[14-15]。



依据上述聚合反应机理,采用 perl 脚本自动构建了交联愈合剂模型,其详细步骤如下:

1) 构建 BAEA、HDDA、P1 和 P2 分子(P1 和 P2 是 Irgacure 184 在紫外线照射后分解形成的自由基部分),然后利用 Forcite 模块对上述分子进行几何优化,如图 1 所示。

2) 使用 Amorphous 模块,利用步骤 1 中得到的 16 个 DGEBA 分子、34 个 HDDA 分子和 3 对自由基组分 P1 和 P2 分子构建无定型晶胞,其初始密度值为 0.5 g/cm^3 。

3) 使用 perl 脚本,依据式(1)一式(3)所示的反应机理模拟分子间的交联固化过程,具体过程如图 2 所示:①假设反应基团(BAEA 或 HDDA 分子双键)的形状为球形,见图 2(a)。②当反应基团间距在临界反应半径(6 \AA)范围内时^[16],活化的自由基与反应基团相连,见图 2(b)。③活化中心转移到反应基团,并将其作为下一个链式反应的中心,见图 2(c)。④当反应基团不存在于临界反应半径内时,反应半径按 0.5 \AA 的步长逐步递增,并同时搜索新反应半径范围内的反应基团;反应半径取值范围(设定为 $6 \sim 15 \text{ \AA}$ ^[17])内的反应基团;若活性基团存在于最大半径范围内,链式反应将继续进行;当反应产物交联度(定义为连接双键数量与初始双键数量的比率)达到 85% 时终止反应,并将所有位点用氢原子饱和,得到初始交联愈合剂模型,见图 2(d)一图 2(f)。

4) 对步骤 3 得到的初始交联模型依次进行几何优化、退火、分子动力学模拟后(模拟参数设置如表 1 所示),其最终构型如图 3 所示。其中交联愈合剂模型密度平均值为 1.12 g/cm^3 ,接近固化愈合剂的实际密度($1.05 \sim 1.15 \text{ g/cm}^3$)。

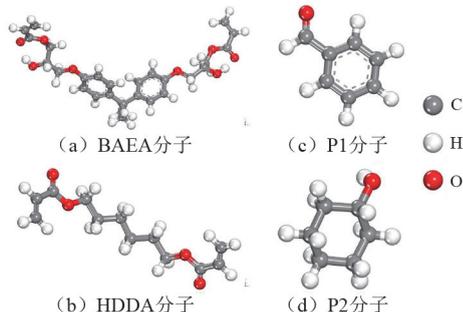


图 1 几何优化后的 BAEA、HDDA、自由基组分 P1 和 P2 分子结构

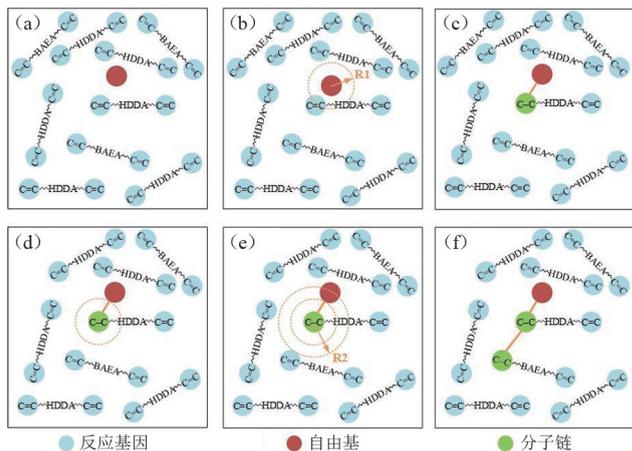


图 2 愈合剂交联过程模拟

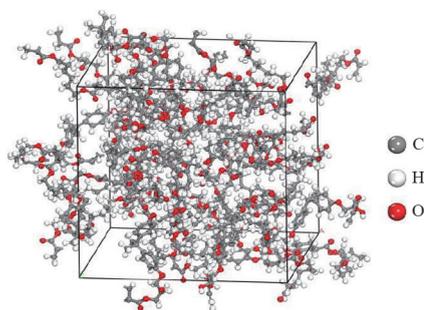


图 3 交联愈合剂模型最终结构

表 1 几何优化、退火、分子动力学模拟计算参数设置

计算参数	设置结果
力场	COMPASS II
电荷计算方式	Forcefield assigned
范德华力计算方法	Atom based
范德华力计算截断半径/Å	12.5
静电力计算方法	Ewald
静电力计算精度/(kcal · mol ⁻¹)	1 × 10 ⁻³
最大迭代步数	10 000
能量收敛判定标准/(kcal · mol ⁻¹)	0.001
力收敛判据/(kcal · (mol · Å) ⁻¹)	0.5

1.2 环氧树脂模型构建方法

基于 perl 脚本自动构建了环氧树脂分子动力学模型,其详细步骤如下:

1) 构建聚合度为 0 的固化双酚 A 环氧树脂 (DGEBA) 分子,然后进行几何优化^[18],如图 4(a)所示。

2) 构建一个由 20 个 DGEBA 分子组成的周期性无定型晶胞,初始密度为 0.5 g/cm³。

3) 对步骤 2 得到的无定型晶胞依次进行几何优化、退火、分子动力学模拟后(模拟参数设置同表 1),其最终构型如图 4(b)所示。其中环氧树脂模型的平均密度为 1.13 g/cm³,与实际环氧树脂的密度相似^[19]。

1.3 交联愈合剂/环氧树脂界面模型构建方法

将第 1.1 节和第 1.2 节中获得的交联愈合剂模型和环氧树脂模型叠加以建立两者的界面模型,并添加厚度为 30 Å 的真空层以避免原子与其周期图像之间相互作用造成的误差;然后,在 298 K 和 1 atm 下对初始界面模型进行几何优化和 500 ps 等温等体积 (NVT) 分子动力学模拟,得到的交联愈合剂/环氧树脂界面模型最终结构如图 5(a)所示。

为比较界面相性能,同时构建了环氧树脂/环氧树脂界面模型,其最终结构如图 5(b)所示。

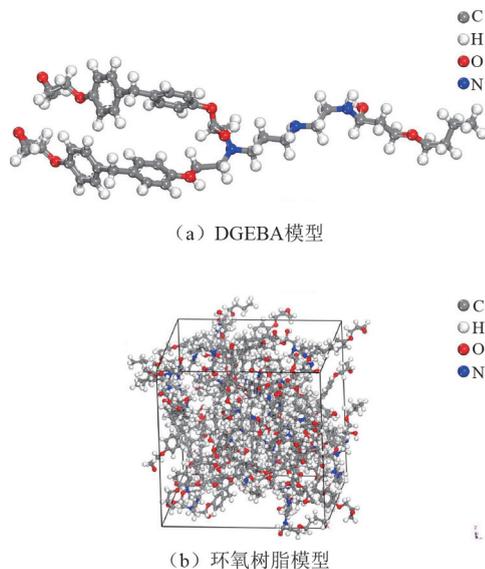


图 4 DGEBA 模型和环氧树脂模型结构

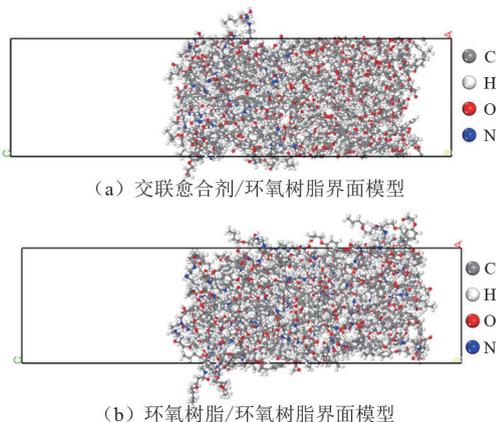


图 5 不同界面模型的结构

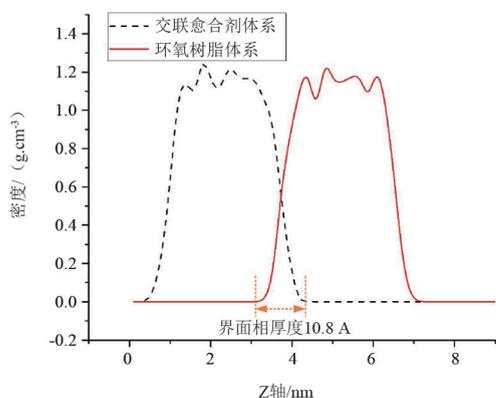
2 结果与讨论

对交联愈合剂/环氧树脂界面相的局部质量密度分布、相互作用能、力学性能和分子间径向分布函数进行了分析,并与环氧树脂/环氧树脂界面相的相

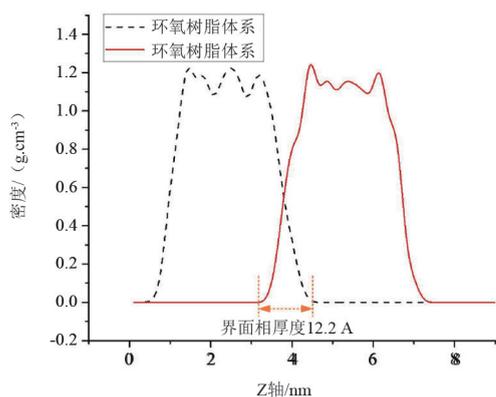
应参数进行了对比。

2.1 界面相厚度分析

从交联愈合剂/环氧树脂界面模型最终结构(图 5(a)所示)可以看出,交联愈合剂和环氧树脂紧密堆积,其界面相无明显分层。为量化界面相厚度,分析计算了图 5 所示两个模型垂直于界面方向的局部质量密度分布,如图 6 所示。可以看出,对于交联愈合剂/环氧树脂界面模型,其界面相位于 32.2 Å 和 43.0 Å,界面相厚度约为 10.8 Å;对于环氧树脂/环氧树脂界面模型,其界面相位于 32.1~44.3 Å,界面相厚度约为 12.2 Å。前者的界面相厚度约为后者的 88.5%,表明交联愈合剂和环氧树脂间相容性较好。



(a) 交联愈合剂/环氧树脂界面模型



(b) 环氧树脂/环氧树脂界面模型

图 6 不同界面模型在垂直于界面方向的质量密度分布

2.2 界面相的相互作用能和拉伸模量

交联愈合剂和环氧树脂之间的相互作用能 E_i 是表征界面相性能的另一个重要参数,由式(4)计算^[20]。

$$E_i = E_i - (E_e + E_h) \quad (4)$$

式中: E_i 为整个界面模型的势能; E_e 、 E_h 分别为环氧树脂和交联愈合剂的势能。

交联愈合剂/环氧树脂界面相和环氧树脂/环氧树脂界面相的相互作用能如表 2 所示。显然,界面相的相互作用能主要由范德华能构成,分别占交联愈合剂/环氧树脂界面相和环氧树脂/环氧树脂界面相相互作用能的 90.4% 和 83.1%。并且,交联愈合剂/环氧树脂界面相的相互作用能为环氧树脂/环氧树脂界面相的 85%,这意味着交联愈合剂与环氧树脂基体间具有良好的相容性,确保了良好的界面粘结强度。

表 2 界面相的相互作用能和拉伸模量 z 分量

界面相参数	交联愈合剂/环氧树脂界面相	环氧树脂/环氧树脂界面相
范德华能/(kcal · mol ⁻¹)	-191.55±6.12	-206.93±7.55
静电能/(kcal · mol ⁻¹)	-20.24±3.82	-42.13±7.14
相互作用能/(kcal · mol ⁻¹)	-211.79±6.12	-249.05±16.05
拉伸模量 z 分量/GPa	0.110 6	0.138 3

此外,拉伸模量通常用于评估材料抵抗弹性变形的能力。从表 2 中给出的结果可以看出,交联愈合剂/环氧树脂界面相的拉伸模量 z 分量为环氧树脂/环氧树脂界面相的 80%,这意味着愈合剂在固化过程中对断裂表面具有良好的粘结效果,可使机械损伤后的复合材料良好自愈。

2.3 界面相分子间径向分布函数分析

径向分布函数 $g(r)$ 为描述某个原子邻域内其他原子分布状况的物理量,可有效描述聚合物本征结构,其数值与分子链堆砌密度呈正相关。为进一步揭示交联愈合剂与环氧树脂相互作用的微观机制,采用 $g(r)$ 来表征界面相特征,其值通过式(5)计算^[21]。

$$g(r) = \frac{\sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^{N_{AB}} \Delta N_{AB}(r \rightarrow r + \delta_r)}{4\pi\rho_{AB} r^2 N_{AB} K} \quad (5)$$

式中: N_{AB} 为原子总数; K 为时间步数; δ_r 为距离间隔; ΔN_{AB} 为距离 B(或 A)原子 $r+\delta_r$ 范围内的 A(或 B)原子数; ρ_{AB} 为密度。

在本节中,考虑了 4 个原子对(H_h-O_e 、 O_h-O_e 、 C_h-C_e 和 C_h-O_e),其中 H_h 、 O_h 和 C_h 分别表示交联愈合剂中的 H、O、C 原子, O_e 和 C_e 分别表示环氧树脂中的 O、C 原子。图 7 显示了不同原子对的 $g(r)$ 曲线,其横坐标表示各原子之间的距离。

分子间相互作用包括氢键和范德华力。通常,强氢键和强范德华力作用的距离范围分别为 $1.1 \sim 3.1 \text{ \AA}$ 和 $3.1 \sim 5.0 \text{ \AA}$;若距离大于 5.0 \AA ,则强范德华力相互作用可以忽略^[22]。如图 7(a)所示, H_h-O_e 原子对在 2.75 \AA 处存在一个尖锐的峰,表明交联愈合剂和环氧树脂间存在强氢键作用。如图 7(b)—图 7(d)所示, O_h-O_e 、 C_h-C_e 和 C_h-O_e 原子对分别在 4.81 \AA 、 4.75 \AA 和 4.69 \AA 处存在一个较强的峰,表明交联愈合剂和环氧树脂间存在强范德华力作用。

综上所述,通过对交联愈合剂/环氧树脂界面相径向分布函数的分析表明,由于 H_h-O_e 原子对之间的强氢键作用以及 O_h-O_e 、 C_h-C_e 和 C_h-O_e 原子对之间的强范德华力作用,交联愈合剂与环氧树脂基体间具有良好的化学相容性,保证了两者间较强的界面粘结作用。

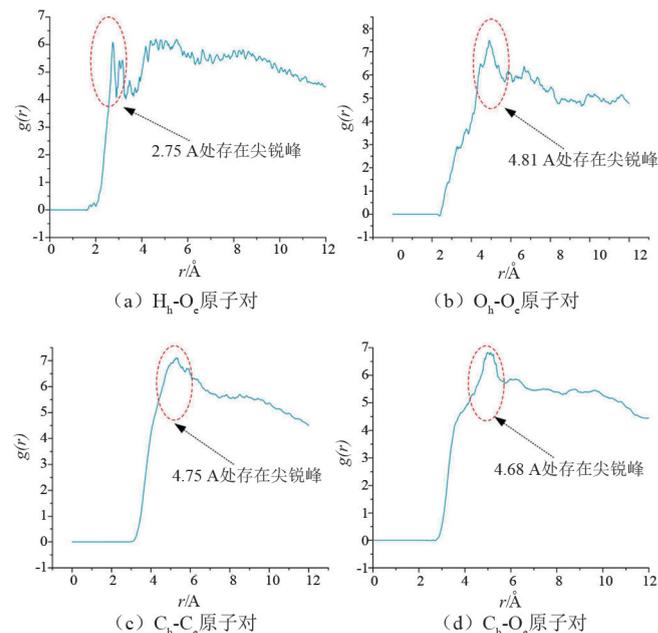


图7 交联愈合剂/环氧树脂界面相径向分布函数曲线

3 结论

通过对交联愈合剂/环氧树脂和环氧树脂/环氧树脂界面相互作用的分子动力学模拟分析,得到主要结论如下:

1) 交联愈合剂/环氧树脂界面相和环氧树脂/环氧树脂界面相厚度分别约为 10.8 \AA 和 12.2 \AA ,前者数值约为后者的 88.5% ,表明交联愈合剂和环氧

树脂基体相容性较好;

2) 交联愈合剂/环氧树脂界面相的相互作用能和拉伸模量 z 分量分别为环氧树脂/环氧树脂界面相的 85% 和 80% ,表明交联愈合剂与环氧树脂基体间具有良好的相容性,确保了较强的界面粘结强度;

3) H_h-O_e 原子对之间的强氢键作用以及 O_h-O_e 、 C_h-C_e 和 C_h-O_e 原子对之间的强范德华力作用是保证交联愈合剂与环氧树脂基体间具有良好化学相容性的本质原因。

参考文献

- [1] Jie Ren, Siyao Guo, Jie Su, et al. A novel TiO_2 /epoxy resin composited geopolymer with great durability in wetting-drying and phosphoric acid solution [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 227: 849-860.
- [2] Youhao Zhang, Li Yuan, Guozheng Liang, et al. Developing Reversible Self-Healing and Malleable Epoxy Resins With High Performance and Fast Recycling Through Building Cross-linked Network with New Disulfide-Containing Hardener [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57: 12397-12406.
- [3] Huichun Yu, Yuting Zhang, Mingjia Wang, et al. Dispersion of Poly(urea-formaldehyde)-Based Microcapsules for Self-Healing and Anticorrosion Applications [J]. Langmuir, 2019, 35(24): 7871 - 7878.
- [4] Paulo R Souza, Ctia S Nunes, Adonilson R Freitas, et al. Sub- and supercritical D-limonene technology as a green process to recover glass fibres from glass fibre-reinforced polyester composites [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 254: 119984.
- [5] Dingshu Xiao, Minzhi Rong, Mingqiu Zhang. A novel method for preparing epoxy-containing microcapsules via UV irradiation-induced interfacial copolymerization in emulsions [J]. Polymer, 2007, 48(16): 4765-4776.
- [6] Rui Qin, Guoyue Xu, Li Guo, et al. Preparation and characterization of a novel poly(urea-formaldehyde) microcapsules with similar reflectance spectrum to leaves in the UV-Vis-NIR region of 300-2500 nm [J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 136(2-3): 737-743.
- [7] Dawei Sun, Yongbing Chong, Ke Chen, et al. Chemically and thermally stable isocyanate microcapsules having good self-healing and self-lubricating performances [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 346: 289-297.

- [8] Zhenglong He, Shuai Jiang, Na An, et al. Self-healing isocyanate microcapsules for efficient restoration of fracture damage of polyurethane and epoxy resins [J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54: 8262–8275.
- [9] 王雪梅, 车晓刚, 李勇迪, 等. 超疏水防紫外双功能水性织物涂层的制备及性能研究 [J]. *涂料工业*, 2019, 49(9): 1–6.
- [10] Lenyang Lv, Peiyan Guo, Gang Liu, et al. Light induced self-healing in concrete using novel cementitious capsules containing UV curable adhesive [J]. *Cement & Concrete Composites*, 2020, 105: 103445.
- [11] Donggyu Kim, Hee Jung Park, Kee Yoon Lee. Study on curing behaviors of epoxy acrylates by UV with and without aromatic component [J]. *Macromolecular Research*, 2015, 23(10): 944–951.
- [12] Fengze Jiang, Dietmar Drummer. Curing Kinetic Analysis of Acrylate Photopolymer for Additive Manufacturing by Photo-DSC [J]. *Polymers*, 2020, 12(5): 1080.
- [13] 刘春, 赵昱, 谢五喜, 等. GAP/Al 复合体系界面相互作用的分子动力学模拟研究 [J]. *化工新型材料*, 2018, 46(2): 186–189.
- [14] Tran Chien Dong, Manh Hung Ha, Truc Vy Do, et al. Crosslinking process, mechanical and antibacterial properties of UV-curable acrylate/Fe₃O₄-Ag nanocomposite coating [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 139: 105325.
- [15] Ye Chan Kim, Sungyong Hong, Hanna Sun, et al. UV-curing kinetics and performance development of in situ curable 3D printing materials [J]. *European Polymer Journal*, 2017, 93: 140–147.
- [16] Pingan Zhang, Jianmin Yuan, Aimin Pang, et al. A novel UV-curing liner for NEPE propellant: Insight from molecular simulations [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 195: 108087.
- [17] MaSanori Koyama, Masamitsu Shirai, Hiroaki Kawata, et al. Computational study on UV curing characteristics in nanoimprint lithography: Stochastic simulation [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2017, 56(6S1): 06GL03.
- [18] Hao Wen, Xiaoxing Zhang, Rong Xia, et al. Decomposition Characteristics of SF₆ under Flashover Discharge on the Epoxy Resin Surface [J]. *Materials*, 2019, 12(9): 1408.
- [19] Abolfazl Alizadeh Sahraei, Abdol Hadi Mokarizadeh, Daniel George, et al. Insights into interphase thickness characterization for graphene/epoxy nanocomposites: A molecular dynamics simulation [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(36): 19890–19903.
- [20] Afshin Golzar, Hamid Modarress, Sepideh Amjad-Iranagh. Separation of gases by using pristine, composite and nanocomposite polymeric membranes: A molecular dynamics simulation study [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 539: 238–256.
- [21] Zhonglin Luo, Jianwen Jiang. Molecular dynamics and dissipative particle dynamics simulations for the miscibility of poly(ethylene oxide)/poly(vinyl chloride) blends [J]. *Polymer*, 2019, 51: 291–299.
- [22] Ting Sun, Jijun Xiao, Qiang Liu, et al. Comparative study on structure, energetic and mechanical properties of a ε-CL-20/HMX cocrystal and its composite with molecular dynamics simulation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(34): 13898–13904.

作者简介:

邵千秋(1991),男,博士,研究方向为电工新材料。

(收稿日期:2021-09-26)

(上接第 16 页)

- [8] 陈吉兔, 刘强, 李磊, 等. 国网浙江电力高弹性电网需求响应的探索和实践 [J]. *电力需求侧管理*, 2020, 22(6): 75–79.
- [9] 樊国旗, 吕盼, 樊国伟, 等. 退役电池梯次利用对新能源消纳影响的研究 [J]. *浙江电力*, 2021, 40(3): 121–126.
- [10] 许欣慧, 舒征宇, 李世春. 基于退役电池在多储能场景下梯次利用的经济运行研究 [J]. *智慧电力*, 2020, 48(12): 58–64.
- [11] 谢哲, 汤红卫, 韩新阳, 等. 基于 Stackelberg 多站融合双寡头利润分配机制研究 [J]. *电网技术*, 2021, 45(10): 4009–4015.
- [12] 渠敬涛. 基于多能互补的综合能源系统规划案例分析 [J]. *电工技术*, 2020(24): 43–46.

作者简介:

黄健(1976),男,高级工程师,研究方向为电力系统及其自动化;

樊国旗(1993),男,硕士,研究方向为电力系统调度及新能源消纳。
(收稿日期:2021-08-06)