

# 分子动力学方法研究环氧树脂力学性能参数

辛东嵘

(福建工程学院 土木工程学院, 福建 福州 350118)

**摘要:** 采用分子动力学方法, 计算交联度92%的环氧树脂的力学性能参数, 并比较不同温度下, 环氧树脂力学性能参数的改变。研究表明, 分子动力学模拟结果与试验结果相吻合。模拟结果显示, 随着温度升高, 交联环氧树脂的弹性模量、剪切模量和体积模量等性能下降, 温度高于玻璃温度之后, 环氧树脂力学性能下降显著。

**关键词:** 分子动力学; 环氧树脂; 力学性能

**中图分类号:** O34

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1672-4348(2015)01-0028-03

## Study on mechanical properties of epoxy resin by molecular dynamic simulation

Xin Dongrong

(College of Civil Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

**Abstract:** Molecular dynamics methods were adopted to calculate the mechanical property parameters of epoxy resin with a conversion degree of 92%. The changes of the mechanical property parameters of the epoxy resin under different temperatures were compared. The simulation results were in agreement with the test results. The simulation results indicate that with the increase of the temperature, the mechanical properties' parameters of Young's modulus, shear modulus and bulk modulus decrease with the properties being significantly lowered when the temperature was higher than that of glass.

**Keywords:** molecular dynamics; epoxy resin; mechanical property

环氧树脂因质量轻、附着力强、稳定性好、绝缘性佳等优良性能被大量用作航天材料、粘结剂、封装材料等, 而伴随着环氧树脂应用领域的不断扩展, 高温、高湿等恶劣环境下, 其光学、电学、力学等各方面的性能变化也越来越受到学者们的广泛关注。

近年来, 随着计算机技术的高速发展, 分子动力学模拟这一高效、环保的研究方法逐步成为材料性能研究的一种重要方式<sup>[1-4]</sup>。本文采用分子动力学方法, 研究环氧树脂的力学性能, 并比较不同温度下, 环氧树脂力学性能的改变, 考察高温对环氧树脂力学性能的影响。

## 1 分子动力学模拟

分子动力学模拟的基本思路是将单个原子当做质点, 通过定义质点间的作用函数和质点的约束条件模拟材料及模型使用工况求解所有质点的多体问题, 即得到研究模型的理论热力学状态。分子动力学方法的前提条件是假设系统中所有质点的运动都可以用牛顿运动方程描述, 即

$$m_i d^2 r_i / dt^2 = - \nabla_i V(r, r_2, r_N) \quad (1)$$

式中,  $\nabla_i = - \partial / \partial r_i$ ;  $m_i$  和  $r_i$  分别为第  $i$  个原子的质量和位置;  $V(r, r_2, r_N)$  为体系所处的势。

分子动力学模拟的基本流程如图1。首先对

收稿日期: 2014-11-31

基金项目: 福建省教育厅科研项目(JA14220); 福建工程学院科研启动基金(GY-Z14070)

作者简介: 辛东嵘(1986-), 女(汉), 山西大同人, 讲师, 博士, 主要研究方向: 微纳米力学。

由  $N$  个质点组成的系统给定模拟的初始条件,如环境温度和压强、运行总时长、时间步长等,并赋予每个粒子初始速度;然后由以上条件确定体系中每个质点所受的力及其运动加速度;接着根据牛顿运动方程解得每个质点在后一个时间步将要达到的位置;再次计算体系中每个质点的受力和运动加速度,确定其即将达到的位置,重复该步骤直至满足预设计算条件;最后应用统计学原理对模拟体系的结构、能力、热力学参数等做出分析。

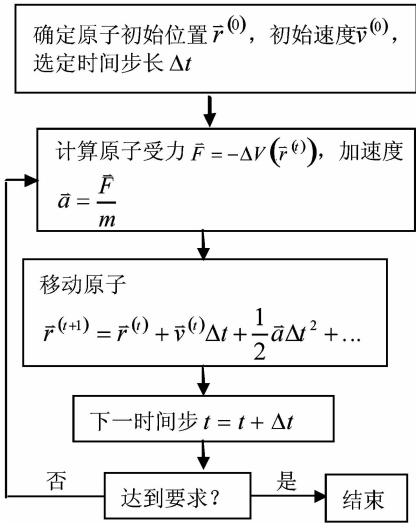


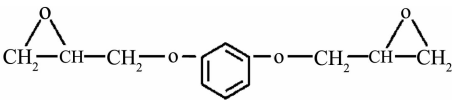
图 1 分子动力学模拟的基本程序

Fig.1 The basic program of MD simulation

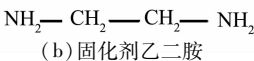
## 2 交联环氧树脂建模

实践中所用环氧树脂包含了环氧、固化剂及多种填充剂等,而在分子动力学模拟中,考虑到计算机软硬件设备、计算时间等问题,通常仅用环氧和固化剂 2 种主要成分 的交联体代表环氧树脂<sup>[5]</sup>。

本文选用电子封装常用环氧树脂双酚 A 二缩水甘油醚 (DGEBA) 做研究材料,其主要成分为:环氧分子间苯二酚二缩水甘油醚 (1,3-bis(2,3-epoxypropoxy) benzene) 和固化剂乙二胺 (1,2-Diaminoethane),化学式如图 2 所示。



(a) 环氧分子间苯二酚二缩水甘油醚



(b) 固化剂乙二胺

图 2 环氧与固化剂的化学式

Fig.2 Chemical structures of epoxy and curing agent

按照 2:1 的比例混合环氧分子和固化剂,通过编程使环氧基与氨基发生交联反应,形成交联环氧树脂,参考实际环氧树脂交联度 90% 左右,本文采用交联度 92% 的交联模型。交联结构形成之后,经过能量最小化和 200 ~ 600 K 升、降温退火等优化处理后,模型处于稳定状态。图 3 为优化后的交联环氧树脂模型。

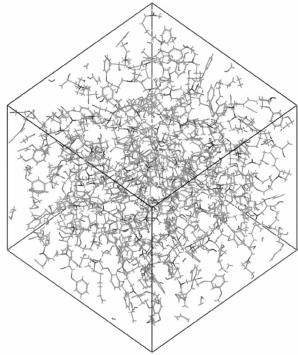


图 3 交联度为 92% 的环氧树脂模型

Fig.3 The atomic model of epoxy resin with a cross-linking (conversion) degree of 92%

## 3 环氧树脂力学性能参数

本文采用分子动力学方法,通过对发生微小变形的三维环氧树脂体系进行内力和应变分析,进而计算其相关力学性能参数。静态常应变方法的计算原理是:使三维环氧树脂体系沿  $x$ 、 $y$ 、 $z$  轴分别产生单轴拉伸,单轴压缩变形,及在  $xy$ 、 $xz$  和  $yz$  平面分别产生剪切变形,12 组应变均控制在 0.01 内,其应力应变关系满足胡克定律

$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j \tag{2}$$

试验证明误差范围内,交联环氧树脂可采用各向同性材料模拟计算,因而其刚度矩阵简化为

$$\begin{bmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix} \tag{3}$$

其中,  $\mu$  和  $\lambda$  为弹性常量,因此,环氧树脂的弹性模量  $E$ 、剪切模量  $G$ 、体积模量  $K$  及泊松比  $\nu$  等力学性能参数可分别表示为

$$E = \mu \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \tag{4}$$

$$G = \mu \tag{5}$$

$$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu$$

(6)

$$v = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}$$

(7)

图 4 为本文计算所得交联环氧树脂的弹性模量、剪切模量和体积模量与 Wu<sup>[6]</sup> 分子动力学模拟结果及 Sidt 等<sup>[7]</sup> 实验结果比较。由图可知,考虑到试验和分子动力学模拟过程中,材料组成成分和交联度等因素不完全相同这一事实,模拟结果与试验结果之间的差值在合理范围内。分子动力学模拟方法可以很好地计算交联环氧树脂的力学性能参数。

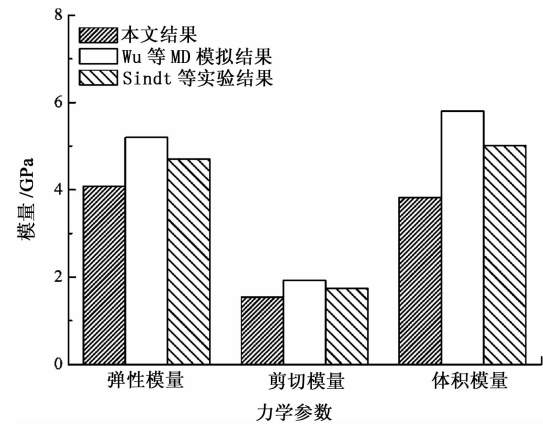


图 4 本文结果与其他学者结果比较

Fig.4 Comparison between simulation results and available experimental data

同时,本文通过分子动力学方法比较了不同温度下交联度 92% 的环氧树脂力学性能参数的差异,如表 1 所示。比较表中每列数据不难发现,

随着温度由 300 K 升至 500 K,交联环氧树脂的泊松比略增大,而弹性模量、剪切模量及体积模量均减小,模拟结果表明,随着温度升高,交联环氧树脂力学性能下降。进一步观察发现,500 K 与 300 K 时相比较,交联环氧树脂的弹性模量、剪切模量和体积模量均下降超过 50%。显然,高温环境下环氧树脂力学性能下降,同时,玻璃转化温度对交联环氧树脂性能影响显著。

表 1 不同温度下,交联度 92% 的环氧树脂力学性能参数

Tab.1 Mechanical properties of epoxy resin with a cross-linking degree of 92 % under different temperatures

温度/ K	弹性模量/ GPa	泊松比	剪切模量/ GPa	体积模量/ GPa
300	4.11	0.32	1.54	3.83
400	3.24	0.33	1.18	3.12
500	1.21	0.42	0.51	0.73

4 结论

采用分子动力学方法研究了交联环氧树脂的力学性能参数,并比较了不同温度下其力学性能的改变。结果表明,随着温度升高,交联环氧树脂的弹性模量、剪切模量和体积模量等性能减小,温度高于玻璃温度之后,力学性能下降尤为显著。研究结果也显示,分子动力学模拟结果,在误差范围内与试验结果相吻合,分子动力学方法可以较好地定性反应环氧树脂的力学性能。

参考文献:

[1] Lettieri M, Frigione M. Effects of humid environment on thermal and mechanical properties of a cold-curing structural epoxy adhesive[J]. Construction and Building Materials,2012,30:753 – 760.

[2] 吴征良,张斌. 不同应变率下的高聚物银纹化分子动力学模拟[J]. 高分子材料科学与工程,2012,28(4):169 – 172.

[3] Oral I, Guzel H, Ahmetli G. Determining the mechanical properties of epoxy resin (DGEBA) composites by ultrasonic velocity measurement[J]. Journal of Applied Polymer Science,2013,127(3):1667 – 1675.

[4] 张恒,王华,蔺存国,等. 聚合物防污材料表面水化层的分子动力学模拟[J]. 化学学报,2013,71(4):649 – 656.

[5] Sundararaghavan V, Kumar A. Molecular dynamics simulations of compressive yielding in cross-linked epoxies in the context of Argon theory[J]. International Journal of Plasticity,2013,47:111 – 125.

[6] Wu C, Xu W. Atomistic molecular modelling of crosslinked epoxy resin[J]. Polymer,2006,47:6004 – 6009.

[7] Sindt O, Perez J, Gerard J. Molecular architecture-mechanical behaviour relationships in epoxy networks[J]. Polymer, 2011,37:2989 – 2997.

(责任编辑:陈雯)