

腐蚀与防护

# 氨基链修饰氧化石墨烯/环氧树脂 界面性能的分子动力学模拟

孙伟松<sup>1,2</sup>, 于思荣<sup>1</sup>, 薛瑞婷<sup>3</sup>, 尹晓丽<sup>1</sup>, 王珺<sup>1</sup>, 王丽媛<sup>1</sup>

(1. 中国石油大学(华东) 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266580; 2. 淄博市特种设备检验研究院, 山东 淄博 255000; 3. 淄博市环境污染防控中心, 山东 淄博 255000)

**摘要:** 目的 对氨基链修饰氧化石墨烯与 DGEBA/3,3'-DDS 环氧树脂复合材料界面的形成过程和性能进行理论研究, 为环氧树脂涂层的性能改性提供理论依据。方法 利用 Materials Studio 2019 软件的 Amorphous Cell 模块建立了复合材料界面模型, 采用分子动力学模拟方法对界面的结构、能量变化、界面处基团运动过程、界面处浓度分布和界面结合能进行计算, 确立了表面氨基链修饰氧化石墨烯与环氧树脂复合材料界面的形成机制。结果 复合材料界面的温度和能量经过初始模拟阶段 ( $t < 50$  ps) 后在小范围内震荡, 体系处于动力学平衡状态。界面的形成过程经历了竖直方向的靠近运动、小范围内的震荡平衡和层间相互切向运动 3 个阶段, 主要是氧化石墨烯表面的羧基和环氧树脂内部包含反应碳原子的分子链段之间相互作用。表面氨基链修饰氧化石墨烯浓度峰呈单一的峰, 环氧树脂浓度峰含有多个峰值, 界面厚度为 0.82 nm。界面间的相互作用主要体现为氧化石墨烯表面官能团与环氧树脂分子间存在的范德华力, 计算得界面作用能为 27.596 kcal/mol。结论 表面氨基链修饰氧化石墨烯表面羧基与环氧树脂间相互作用的强弱决定了界面性能的优劣, 从而直接影响复合材料的力学性能。分子动力学模拟可作为环氧树脂涂层改性研究行之有效的方法, 为改性增强剂的选择提供理论依据。

**关键词:** 氨基链修饰; 氧化石墨烯; 环氧树脂; 界面性能; 分子动力学模拟

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)02-0241-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.02.023

## Molecular Dynamics Simulation of Interfacial Properties of Amino Chain Modified Graphene Oxide/Epoxy Resin

SUN Wei-song<sup>1,2</sup>, YU Si-rong<sup>1</sup>, XUE Rui-ting<sup>3</sup>, YIN Xiao-li<sup>1</sup>, WANG Jun<sup>1</sup>, WANG Li-yuan<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. Zibo Institute of Special Equipment Inspection, Zibo 255000, China;

3. Zibo Environmental Pollution Prevention and Control Center, Zibo 255000, China)

**ABSTRACT:** This paper aims to study the formation process and properties of the interface between amino chain modified gra-

收稿日期: 2021-04-29; 修订日期: 2021-07-01

Received: 2021-04-29; Revised: 2021-07-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21805170)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (21805170)

作者简介: 孙伟松 (1982—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为表面防护技术。

Biography: SUN Wei-song (1982—), Male, Master, Engineer, Research focus: surface protection technology.

通讯作者: 于思荣 (1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为复合材料改性及应用技术。

Corresponding author: YU Si-rong (1964—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: composite material modification and application technology.

引文格式: 孙伟松, 于思荣, 薛瑞婷, 等. 氨基链修饰氧化石墨烯/环氧树脂界面性能的分子动力学模拟[J]. 表面技术, 2022, 51(2): 241-248.  
SUN Wei-song, YU Si-rong, XUE Rui-ting, et al. Molecular Dynamics Simulation of Interfacial Properties of Amino Chain Modified Graphene Oxide/Epoxy Resin[J]. Surface Technology, 2022, 51(2): 241-248.

phene oxide and DGEBA/3,3'-DDS epoxy resin composite in theory and provide a theoretical basis for the property modification of epoxy resin coatings. The model of composite interface was established by Materials Studio 2019 software. The interface structure, energy change, group movement process at the interface, concentration distribution and interface binding energy were calculated by molecular dynamics simulation method. The formation mechanism of the interface between amino-modified surface GO and epoxy resin composites was determined. The simulation results show that the interface temperature and energy of the composite oscillated in a small range and the system is in a state of dynamic equilibrium after the initial simulation stage ( $t < 50$  ps). The process of interface formation experienced three stages: the vertical movement, the oscillating equilibrium in a small range and the tangential movement between the layers. The interaction was mainly between the carboxyl groups on the GO surface and the molecular fragments containing the reactive carbon atoms in the epoxy resin. The thickness of interface is 0.82 nm and the concentration peak of surface amino-modified GO showed one single peak, while the concentration peak of epoxy resin contained multiple peaks. The energy of interfacial interaction was calculated as 27.596 kcal/mol, which is mainly due to the interaction of van der Waals dispersion force between epoxy resin polymer molecules and GO surface. The quality of the interface properties was determined by the strength of the interaction between the carboxyl group on the amino group modified GO surface and the epoxy resin, which directly affects the mechanical properties of epoxy resin composite. The molecular dynamics simulation can be used as an effective method to study the modification of epoxy resin coatings, that providing a theoretical basis for the selection of modification enhancers.

**KEY WORDS:** amino chain modified; graphene oxide; epoxy resin; interface properties; molecular dynamics simulation

环氧树脂具有优异的力学性能、耐化学腐蚀性和粘接性等优点,并且其固化剂种类繁多,生产成本较低,因而在防腐涂层、防静电涂层和电子封装等领域具有广泛的应用<sup>[1-5]</sup>。单一的环氧树脂涂层,在高温、高压或者腐蚀环境下长时间工作,易出现表面裂纹,甚至脱落的现象,导致涂层的力学性能变差、表面易损伤等问题,影响环氧树脂涂层的正常使用<sup>[6-7]</sup>。目前用于改性环氧树脂涂层最常见的方法是在合成过程中引入增强相形成复合材料,体相环氧树脂和增强相间形成稳定性高、结合更紧密的界面,使环氧树脂的力学性能得到提高<sup>[8-11]</sup>。环氧树脂基复合材料体系界面形成的本质为:增强相对环氧树脂聚合物的物理吸附作用,使体相聚合物在增强相表面产生的堆积效应<sup>[12-16]</sup>。决定环氧树脂复合材料力学性能的关键在于能否向增强相材料顺利地转移应力载荷<sup>[17]</sup>。当体相材料受到外力作用时,应力载荷可以通过复合材料界面转移到力学性质更优的增强相材料上,减轻了应力载荷对环氧树脂涂层的破坏,界面结合强度对复合材料的整体力学性能具有极为重要的影响,增强相与环氧树脂之间界面的结合强度是应力传递的关键<sup>[18-20]</sup>。

目前国内外学者进行环氧树脂界面性能的理论研究报道较多,对相应的实验研究具有理论指导意义<sup>[21-23]</sup>。王春等<sup>[24]</sup>模拟了环氧树脂和 PBO 界面的力学性能和界面性能,通过构建不同交联度环氧树脂的界面模型,对固化过程和单轴拉升过程进行模拟。研究表明,交联度的变化对 PBO/环氧树脂界面厚度和界面力学性能的影响较小,界面厚度基本保持在 0.5~0.6 nm 范围内,决定界面力学性能的主要因素为纤维

与界面间的分子作用力,这种作用力越强,界面力学性能越优异。相对较高的交联度可以显著提高 PBO/环氧树脂复合材料的力学性能。Yaphary 等<sup>[25]</sup>模拟了氯化钠溶液中 SiO<sub>2</sub>/环氧树脂界面强度的变化情况。研究表明,氯化钠溶液的存在明显地降低了界面强度,此时界面处的键退化现象是不可忽略的,必须要在海洋工程设计过程中充分考虑。Wang 等<sup>[26]</sup>模拟了界面键合形式对 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒与高交联度环氧树脂纳米复合材料界面性能的影响。结果表明,界面粘附是通过共价键作用的,这样的成键作用提高了质量密度和特定分子链的波动范围,引起界面层厚度变大。界面强度可通过提升界面热稳定性和降低顺式构象环氧树脂链段的比例来增强。当界面处原子与环氧树脂基体原子的迁移率相等时,界面处共价键占比为 5.8%。如果共价键的比例发生变化,界面和环氧树脂的玻璃化转变温度的变化不再一致,当共价键比例高于 5.8%时,复合材料体系玻璃化转变温度是由界面层厚度决定的,而当其低于 5.8%时,环氧树脂本体性质对玻璃化转变温度起到了决定性作用。总体而言,目前在界面性能的理论研究方面并未形成完整体系,仅针对某些特定的性质开展了相关工作,对复合材料界面的形成过程也缺乏详细的描述。前期关于表面处理的氧化石墨烯/环氧树脂复合材料力学性能的理论实验研究结果表明,在 DGEBA/3,3'-DDS 环氧树脂中添加氨基链修饰氧化石墨烯后,环氧树脂的力学性能得到了显著提高,然而对决定力学性能的关键因素——界面性能没有进行相关研究。

本文采用 Materials Studio 2019 软件的 Amorphous Cell 模块和基于分子动力学原理的 Forcite 模

块, 研究了氨基链修饰氧化石墨烯与 DGEBA/3,3'-DDS 环氧树脂复合材料界面的性能。首先通过 Amorphous Cell 模块建立了复合材料界面的结构模型, 然后通过 Forcite 模块进行结构优化、平衡状态下温度和能量计算、基团均方根位移变化、浓度分布等性能的计算, 深入研究界面的形成机制和相关性能, 加深表面改性氧化石墨烯/环氧树脂复合材料界面的认识, 为后续关于环氧树脂复合材料性能改性的研究提供依据。

## 1 模型的建立与计算方法

### 1.1 模型的建立

论文关于模型的建立都是通过 Materials Studio 2019 软件的 Amorphous Cell 模块实现的。DGEBA/3,3'-DDS 环氧树脂和氨基链修饰氧化石墨烯复合材料界面模型的建立包括三个步骤: 第一步为表面氨基链修饰氧化石墨烯模型的建立, 记为 NH-GO; 第二步为 NH-GO 与 DGEBA/3,3'-DDS 环氧树脂未交联界面模型的建立; 第三步为界面模型固化交联过程的模拟。

#### 1.1.1 单层 NH-GO 超晶胞模型的建立

首先在 Materials Studio 2019 软件自带的模型库中导入石墨烯的晶胞模型, 为了使构建的石墨烯模型参数与环氧树脂的格子大小相匹配, 需要对建立的石墨烯结构进行晶格重构, 使其晶胞夹角  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , 然后对建立的石墨烯单层结构进行扩展, 最终得到尺寸为  $2.98\text{ nm}\times 2.95\text{ nm}\times 0.68\text{ nm}$ 、单层的石墨烯结构。为了更好地模拟石墨烯的实际情况, 将建立模型中的石墨烯结构解除固定, 这是由于实际情况下石墨烯由于受力等原因, 表面并不一定为平面的二维结构, 实际为表面有褶皱的二维结构。对建立的石墨烯模型解除固定的目的在于, 在结构优化过程中每个原子可以充分弛豫, 平面结构会出现褶皱, 从而与实际情况更接近。

第二, 氧化石墨烯模型建立过程如下: 文中选择的含氧基团有羟基和羧基, 其中, 石墨烯上碳原子距离羟基和羧基活性官能团中氧原子的键长分别为  $0.136\text{ nm}$  和  $0.154\text{ nm}$ , 羟基内部氢原子和氧原子的键长和羧基内部氢原子和氧原子的键长分别为  $0.098\text{ nm}$  和  $0.151\text{ nm}$ 。设计氧化石墨烯的氧化率为 10%, 羟基和羧基的比例为 1:1, 官能团个数各为 12, 石墨烯表面氧化过程通过脚本运行实现。

第三, 为了与后续试验部分对应, 建模时选择表面活性剂为 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 作为表面修饰剂, 将它的甲基段随机性地连接到氧化石墨烯表面, 修饰链条数设定为 3 条, 对建立的模型进行结构优化, 最终得到氨基链修饰氧化石墨烯模型如图 1 所示。

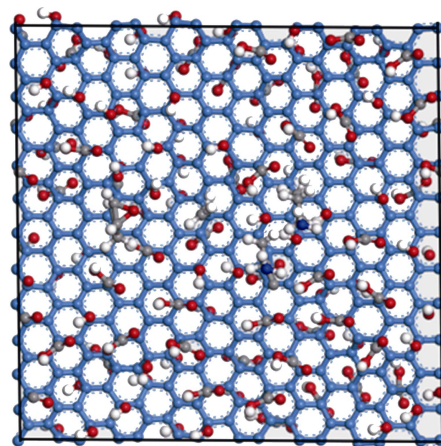


图 1 表面氨基链修饰氧化石墨烯模型

Fig.1 Model of graphene oxide modified by amino chain

#### 1.1.2 DGEBA/3,3'-DDS 环氧树脂界面模型的建立

首先利用 Materials Studio 2019 软件中的 Amorphous Cell 模块建立一个三维的周期性格子, 里面包含环氧树脂分子 DGEBA 的个数为 40, 固化剂分子 3,3'-DDS 的个数为 20。然后对该共混模型进行结构优化, 使其能量达到最低, 最终结构如图 2 所示。通过 Build 工具栏中的 Build layer, 将图 1 中氨基链修饰氧化石墨烯和环氧树脂共混模型组建到一起构成双层模型, 其中 layer1 层设定为氨基链修饰的氧化石墨烯, layer2 层设定为未交联的环氧树脂模型, 真空层的厚度设置为  $2\text{ nm}$ 。

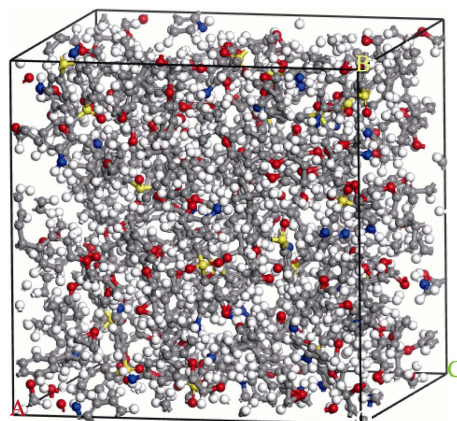


图 2 DGEBA/3,3'-DDS 环氧树脂共混模型

Fig.2 Blending model of DGEBA/3,3'-DDS epoxy resin

#### 1.1.3 界面模型环氧树脂的交联过程模拟

对建立的双层模型首先进行结构优化, 得到最稳定、能量最低的结构模型后, 进行环氧树脂交联过程的模拟。模拟时, 环氧树脂中的环氧基连接反应性的碳原子并与固化剂中反应性的氮原子间的距离设置为  $0.3\sim 1.0\text{ nm}$ 。如果两者距离在该范围内, 则认为它们之间可以反应, 直至预定的交联度时, 这种反应停止。根据自编交联反应程序对 DGEBA 与 3,3'-DDS



之间的交联反应进行模拟成键。对每一截断距离下得到交联后的环氧树脂模型均进行结构优化,以得到键长处于合理范围并且分子构型稳定的结构。最终得到

氨基链修饰氧化石墨烯/环氧树脂复合材料界面模型,尺寸为  $2.967\text{ nm} \times 2.952\text{ nm} \times 8.483\text{ nm}$ , 结构如图3所示。

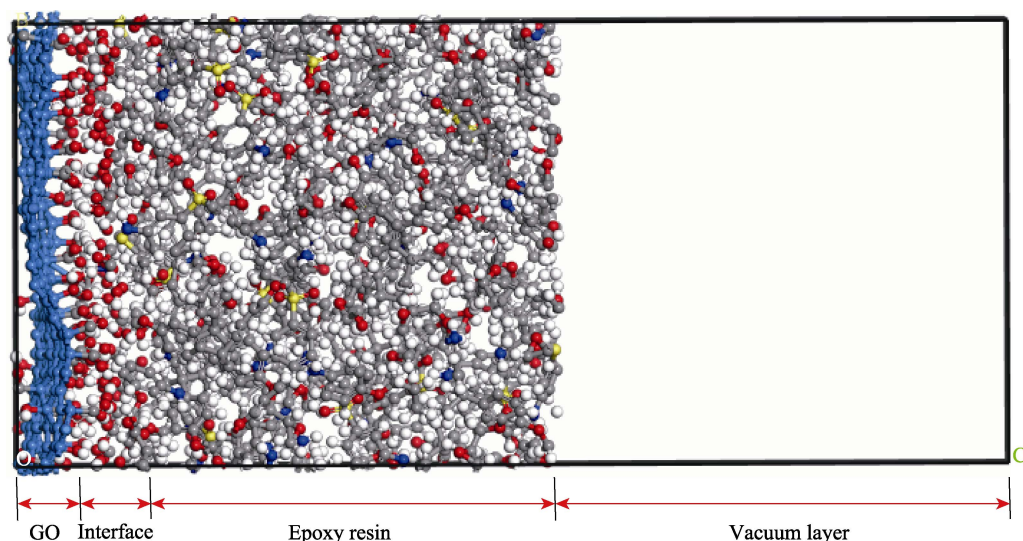


图3 NH-GO/环氧树脂复合材料界面模型  
Fig.3 Composite interface model of NH-GO/epoxy resin

## 1.2 计算方法

### 1.2.1 模拟方法及参数设置

在动力学模拟之前,首先进行界面模型的结构优化,目的在于使其能量达到最低,结构最稳定。动力学模拟过程都是通过 Materials Studio 2019 软件中的 Forcite Plus 模块进行,模拟包括两部分内容:(1)为了使体系内分子、原子获得足够的动能,消除在实际试验过程中造成的团聚现象,进行温度为 500 K、压强为  $101\,325\text{ Pa}$ 、时间为 500 ps 的 NVT 分子动力学模拟,目的在于解开复合材料内部的分子链缠绕现象,材料原胞内原子充分弛豫,减小材料内部应力;(2)常温条件下,复合材料体系的 NPT 分子动力学模拟,设定模拟温度为 298 K,模拟时间为 1000 ps,模拟步长为 1 fs,力场选择为 COMPASS,模拟精度选择为 fine,模拟过程中系统的温度和压强分别通过 Andersen 恒温器和 Berendsen 控压器进行调节。

### 1.2.2 均方根位移计算方法

在模拟过程中,氨基链修饰氧化石墨烯与环氧树脂界面处相关基团的运动情况,通过均方根位移 (Mean Square Displacement, MSD) 表示,MSD 用于研究粒子在不同时刻的位置与初始位置之间距离变化的统计。通过 MSD 的计算,可以说明氨基链修饰氧化石墨烯/环氧树脂复合材料体系中,界面相和体相聚合物的分子、原子热运动情况。通过分析体相分子链段和氨基链修饰氧化石墨烯表面活性基团羟基和羧基的均方根位移的变化,可以研究氧化石墨烯/环氧树脂复合材料界面处分子和原子动力学的运动

规律。MSD 计算公式为:

$$\text{MSD} = \frac{1}{3N} \sum_{i=0}^{N-1} \{[R_i(t) - R_i(0)]^2\} \quad (1)$$

式中:  $N$  表示体系选定计算的粒子总数,  $R_i(t)$  和  $R_i(0)$  分别表示  $t$  时刻和初始时刻  $i$  粒子所在的位置。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合材料界面模型平衡态分析

体系的平衡态是动态的平衡状态,可以通过围绕平衡值发生微小的偏离幅度表征。本节界面模型达到平衡的状态,可以通过模拟能量和温度的变化情况说明。在动力学平衡过程中,界面模型的温度变化如图4所示。可以看出,在动力学平衡过程初期,体系温度在高低温极值之间震荡,最低温为 238.3 K,最高温为 328.9 K,随后温度震荡区间逐渐减小,在 100 ps 之后温度震荡基本围绕体系初始设定的 298 K 上下波动,波动幅度小于 5%,后续时间段内,模拟过程中温度未出现较大的波动,保持了动态平衡状态。

一般来说,体系能量通常为体系动能、势能和非键结合能。复合材料体系动力学平衡过程中能量的变化曲线如图5所示,从图5中可以看出,动力学优化过程中,体系动能、势能和非键结合能的变化曲线都在平衡过程初期出现较大的波动,模拟时间约为 0~50 ps,随着模拟过程的稳定,3 种形式的能量变化在较小的范围内上下波动,基本演变为一一条直线,最终达到动力学平衡状态。

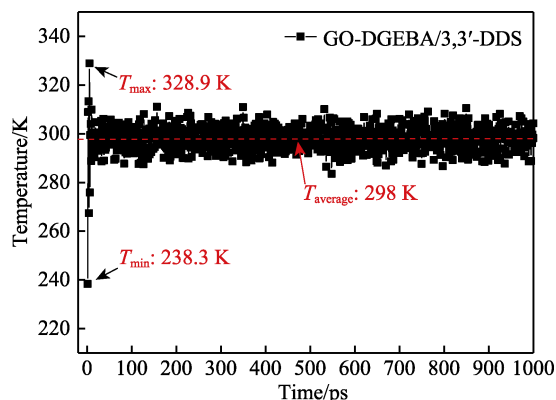


图 4 复合材料界面动力学平衡过程中温度的变化曲线  
Fig.4 Curve of temperature variation in dynamic equilibrium process of composite interface

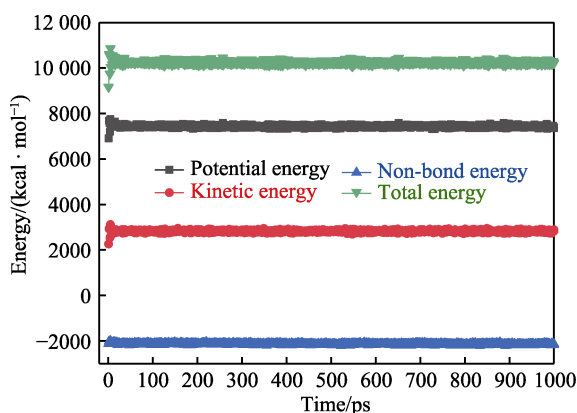


图 5 复合材料体系动力学平衡过程中能量的变化曲线  
Fig.5 Curve of energy variation in dynamic equilibrium process of composite system

从环氧树脂基复合材料界面模型的分子动力学平衡模拟过程中体系温度和能量的变化曲线趋势可以看出, 在 NPT 系综、298 K 和 1000 ps 模拟条件下, 体系温度和能量在很小的区间内波动, 复合材料体系已经完全弛豫, 内部各种原子的运动达到了平稳状态, 内部应力也达到了动态平衡, 整个复合材料界面模型完全处于动力学平衡状态。因此, 后面关于复合材料界面动力学性能的计算均在此模拟条件下进行。

## 2.2 复合材料界面间基团运动过程分析

氨基链修饰氧化石墨烯对环氧树脂层间相互运动限制程度的高低决定着界面性能的优劣, 相对运动程度越小, 说明复合材料的界面结合能力越强。本节选定的分子链段主要有氨基链修饰氧化石墨烯层 layer1, 氧化石墨烯表面的羟基活性基团(标注为—OH)和羧基活性基团(标注为—COOH), 环氧树脂层 layer2, 环氧树脂分子中的环氧 C 原子(标注为 R1)和固化剂分子中的氮原子(标注为 R2)。各类分子链段的 MSD 曲线如图 6 所示。可以看出, 对于氨基链修饰氧化石墨烯/环氧树脂复合材料体系, 界面处氨基链修饰氧化石墨烯层和环氧树脂层的 MSD, 随

着模拟时间的变化都同向增大, 其中环氧树脂层整体运动的 MSD 略大于氨基链修饰氧化石墨烯层。氨基链修饰氧化石墨烯 layer1 层在下方, 环氧树脂 layer2 层在上方, 通过对整个复合材料体系模拟过程中模型结构的演化过程可以看出, 模拟初期 (0~50 ps) 表现为氨基链修饰氧化石墨烯从初始位置开始沿着  $z$  轴 (竖直) 方向整体向上运动, 环氧树脂层沿着  $z$  轴向下运动, 引起 MSD 曲线的斜率增大, 当两者在  $z$  轴运动一定的距离后, 竖直方向上的相对位置保持恒定, 沿着  $z$  轴做小范围震荡, 时间跨度约为 50~500 ps, 曲线斜率基本为 0。随着模拟时间的延长 ( $t > 500$  ps), 氨基链修饰氧化石墨烯层和环氧树脂层开始在  $xy$  面 (横向) 做切向的相对运动, 表现为 MSD 曲线的斜率快速增大。对于氧化石墨烯层, —COOH 基团的 MSD 在模拟的各个阶段要明显高于—OH 基团, 并且在  $z$  轴平衡震荡阶段, —COOH 基团的 MSD 也成正比增大, —OH 的变化趋势与氨基链修饰氧化石墨烯层的一致。而环氧树脂层中, 反应性原子分子链段中 R1 和 R2 的 MSD 的变化趋势与—COOH 保持一致, 数值小于同时刻的—COOH 链段。这说明氨基链修饰氧化石墨烯和环氧树脂在形成界面的过程中, 决定界面性能的主要因素为氨基链修饰氧化石墨烯表面的一COOH 基团和环氧树脂中 R1 和 R2 链段的性质及运动状态。在 MSD 曲线的变化过程中, 可以推断复合材料界面形成的机理如下: 在模拟过程中, 初期表现为氨基链修饰氧化石墨烯层和环氧树脂层在竖直方向相互运动, 当达到一定距离后, 两者在竖直方向上的距离保持相对稳定, 进入到震荡阶段; 在竖直距离保持平衡震荡阶段, 两者的 MSD 斜率基本为 0, 持续时间为 450 ps; —COOH 与氨基链修饰氧化石墨烯表面键及 R1、R2 与环氧树脂键均开始拉升, 进入到切向相互运动阶段, 分子链段的运动保持一致, 它们之间开始相互缠绕, 保证了复合材料间界面的性能, 它们之间的相互作用决定了界面层的厚度和性能。

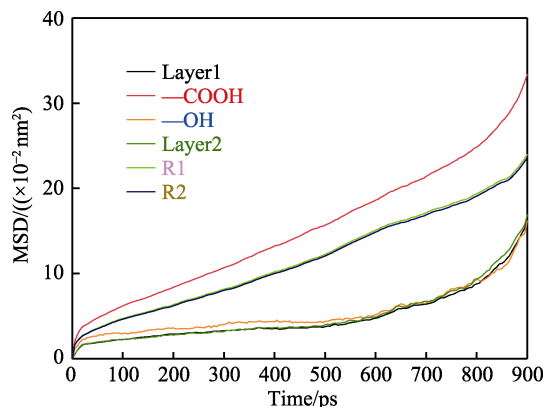


图 6 复合材料界面处各分子链段的 MSD 曲线  
Fig.6 MSD curve of each molecular fragment in the composite interface

## 2.3 复合材料界面平衡态基团浓度分布

基团浓度分布表示氨基链修饰氧化石墨烯表面处环氧树脂分子的浓度梯度。通过分析复合材料内部活性基团的浓度分布,来研究氧化石墨烯表面对环氧树脂聚合物的吸附作用,对实现可控界面具有一定的指导意义。定义氨基链修饰氧化石墨烯中的碳层中心(对应浓度曲线第一个波峰位置)到环氧树脂浓度曲线中第一个浓度峰对应的右侧峰谷的距离为复合材料界面层厚度,达到平衡后,复合材料体系中,氨基链修饰氧化石墨烯和环氧树脂组分浓度分布如图 7 所示。从图 7 中可以看出,在氨基链修饰氧化石墨烯/环氧树脂复合材料体系的内部,依次向上沿着  $z$  方向出现氨基链修饰氧化石墨烯层浓度峰和环氧树脂层浓度峰,其中氨基链修饰氧化石墨烯由于为单层结构,因此对应的浓度峰为单个形态,而环氧树脂浓度峰呈现多个浓度峰,说明环氧树脂在真实环境中呈梯度浓度分布,第一个峰对应的就是形成复合材料界面的环氧树脂组分。在 0.5 nm 附近首先出现氨基链修饰氧化石墨烯浓度峰,说明氨基链修饰氧化石墨烯表面的活性基团出现震荡;在 1.58 nm 处浓度峰达到了最大值,出现的是氨基链修饰氧化石墨烯对应的中心碳层;在 2.18 nm 附近为氨基链修饰氧化石墨烯浓度峰的极限位置,在此位置仍然为活性基团震荡出现的地方。在 1.7 nm 附近开始出现环氧树脂第一个浓度峰,在 2.19 nm 时出现了最大值,达到波峰位置,在 2.4 nm 处出现环氧树脂浓度分布的第一个波谷位置。环氧树脂浓度峰对应的第一个峰与氨基链修饰氧化石墨烯浓度峰有重叠,说明在这个距离范围内形成了界面,计算得到界面层的厚度为 0.82 nm。

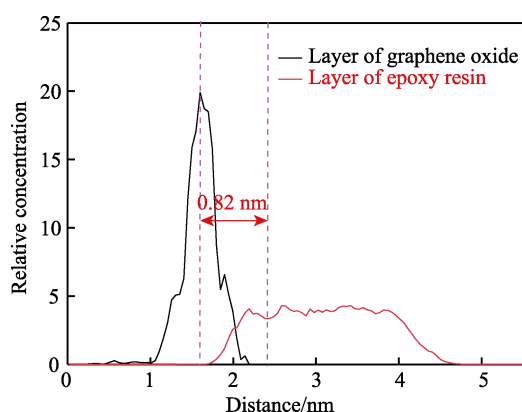


图 7 复合材料界面组分的浓度分布  
Fig.7 Concentration distribution of components in composite interface

## 2.4 复合材料体系作用能计算

氧化石墨烯表面经过氨基活性链修饰后与环氧树脂形成复合材料界面的过程中,存在多种形式的相互作用力,主要有:(1)表面经过修饰氧化石墨烯材

料内部碳-碳原子之间的作用力;(2)表面的活性修饰分子链与氧化石墨烯中碳原子间的作用力;(3)氨基链修饰氧化石墨烯与环氧树脂分子间的相互作用力;(4)环氧树脂分子之间的作用力。其中复合材料界面性能的好坏主要由两组分之间的相互作用力决定,氨基活性分子链修饰的氧化石墨烯与环氧树脂间的相互作用力对界面的稳定性具有重要影响,可以通过两者间的相互作用力对界面稳定性进行说明,计算如下式:

$$E_{\text{interface}} = E_{\text{total}} - E_{\text{NH-GO}} - E_{\text{epoxy resin}} \quad (2)$$

式中:  $E_{\text{interface}}$  表示氨基链修饰氧化石墨烯与 DGEBA/3,3'-DDS 环氧树脂之间的相互作用能,  $E_{\text{total}}$  表示复合材料界面模型的总能量,  $E_{\text{NH-GO}}$  表示氨基链修饰氧化石墨烯的能量,  $E_{\text{epoxy resin}}$  表示 DGEBA/3,3'-DDS 环氧树脂的能量。计算得到复合材料体系中各组分能量的大小如表 1 所示。

表 1 复合材料体系中不同组分的能量值  
Tab.1 Energy of different components in composite system kcal/mol

Parameters	Energy
$E_{\text{total}}$	10 215.573
$E_{\text{NH-GO}}$	2318.860
$E_{\text{epoxy resin}}$	782.117

在氨基链修饰氧化石墨烯/环氧树脂复合材料体系中,氨基链修饰氧化石墨烯与环氧树脂界面的相互作用能大小,主要体现为:表面氨基修饰氧化石墨烯表面与环氧树脂聚合物之间的相互作用  $E_{\text{gp}}$ , 表现为环氧树脂聚合物分子与氨基链修饰氧化石墨烯表面的范德华力。为了便于观察分析,研究中将相互作用能取绝对值,计算得到氨基链修饰氧化石墨烯与环氧树脂界面间的能量为 27.596 kcal/mol。

## 3 结论

本文建立了氨基链修饰氧化石墨烯模型、交联 DGEBA/3,3'-DDS 模型、氨基链修饰氧化石墨烯和 DGEBA/3,3'-DDS 环氧树脂复合材料界面模型,通过采用分子动力学模拟的方法,研究了界面的形成过程及界面动力学性质,得出以下结论:

1) 复合材料界面的温度和能量在初始模拟阶段 ( $t < 50$  ps) 均上下震荡,达到某个极值后,逐步缩小震荡范围,最终在很小的范围内震荡,体系处于动力学平衡状态。

2) 复合材料界面形成过程主要为氨基链修饰氧化石墨烯表面的羧基和环氧树脂内部包含反应碳原子的分子链段之间的相互作用。界面形成包括 3 个阶段:初期阶段,氨基链修饰氧化石墨烯层和环氧树脂层沿着  $z$  轴方向的运动,使两者靠近;中期阶段,两



者在竖直方向保持一定的距离, 并做小范围震荡, 引起—COOH 和 R1、R2 分子链段相互作用; 后期阶段, 表面氨基修饰氧化石墨烯和环氧树脂层之间做切向往复运动, 最终形成稳定的界面层。

3) 氨基链修饰氧化石墨烯浓度峰呈单一的峰, 环氧树脂浓度峰含有多个峰值, 复合材料界面厚度为氨基链修饰氧化石墨烯碳层中心到环氧树脂浓度曲线中第一个浓度峰对应的右侧峰谷的距离, 经过计算, 界面厚度为 0.82 nm。

4) 界面间相互作用主要体现为氨基链修饰氧化石墨烯表面官能团与环氧树脂分子间存在的范德华力, 计算得到复合材料界面间的相互作用能为 27.596 kcal/mol。

#### 参考文献:

- [1] SHEN L, ZOU L, DING M, et al. Molecular Dynamics Simulation on Dielectric Constant and Thermal Conductivity of Crosslink Epoxy/Functionalized Graphene Nano-Composites[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 761(1): 012009.
- [2] 高正源, 孙程锦, 杨栋, 等. 石墨烯及其衍生物在防腐蚀领域中的研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(3): 116-127.  
GAO Zheng-yuan, SUN Cheng-jin, YANG Dong, et al. Research Progress of Graphene and Its Derivatives in the Field of Anti-Corrosion[J]. Surface Technology, 2021, 50(3): 116-127.
- [3] LI Yun-long, WANG Shi-jie, WANG Quan. A Molecular Dynamics Simulation Study on Enhancement of Mechanical and Tribological Properties of Polymer Composites by Introduction of Graphene[J]. Carbon, 2017, 111: 538-545.
- [4] XIE Qing, FU Ke-xin, LIANG Shao-dong, et al. Micro-Structure and Thermomechanical Properties of Crosslinked Epoxy Composite Modified by Nano-SiO<sub>2</sub>: A Molecular Dynamics Simulation[J]. Polymers, 2018, 10(7): 801.
- [5] 殷惠光, 赵启林, 金广谦, 等. 环氧树脂粉煤灰的物理力学性能试验研究[J]. 徐州工程学院学报, 2005, 20(1): 38-42.  
YIN Hui-guang, ZHAO Qi-lin, JIN Guang-qian, et al. Study on the Physical and Mechanical Performance of Epoxy Resin and Fly-Ash Composite Material[J]. Xuzhou Institute of Technology, 2005, 20(1): 38-42.
- [6] 孙伟松, 于思荣, 高嵩, 等. 水分子在石墨烯增强环氧树脂防腐涂层扩散的分子动力学模拟[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(3): 411-416.  
SUN Wei-song, YU Si-rong, GAO Song, et al. Molecular Dynamics Simulation of Water Molecule Diffusion in Graphene-Reinforced Epoxy Resin Anticorrosive Coatings[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2021, 41(3): 411-416.
- [7] 许昆鹏, 潘书刚. 表面改性高模高强碳纤维与环氧树脂界面相容性研究[J]. 热固性树脂, 2021, 36(2): 43-46.  
XU Kun-peng, PAN Shu-gang. Study on Interfacial Compatibility of Surface Modified High Modulus and High Strength Carbon Fiber and Epoxy Resin[J]. Thermosetting Resin, 2021, 36(2): 43-46.
- [8] 张亚萍, 石磊, 郭小凤, 等. 界面结合方式对氧化石墨烯-碳纤维/环氧树脂复合材料性能的影响[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2020, 26(6): 927-936.  
ZHANG Ya-ping, SHI Lei, GUO Xiao-feng, et al. Effects of Different Interfaces on Mechanical Properties of Graphene Oxide-Carbon Fibre/Epoxy Resin Composites[J]. Journal of Shanghai University (Natural Science Edition), 2020, 26(6): 927-936.
- [9] 耿宏章, 耿文铭, 李广芬. 碳纳米管/环氧树脂复合材料摩擦磨损性能[J]. 徐州工程学院学报(自然科学版), 2018, 33(2): 41-46.  
GENG Hong-zhang, GENG Wen-ming, LI Guang-fen. Friction and Wear Behavior of Carbon Nanotube/Epoxy Composites[J]. Journal of Xuzhou Institute of Technology (Natural Sciences Edition), 2018, 33(2): 41-46.
- [10] 李玮, 程先华. 稀土 Ce 接枝碳纳米管-碳纤维多尺度增强体对环氧树脂基复合材料界面性能的影响[J]. 复合材料学报, 2020, 37(11): 2789-2797.  
LI Wei, CHENG Xian-hua. Effect of Rare Earth Ce Grafted Carbon Nanotubes-Carbon Fiber Multi-Scale Reinforcement on Interfacial Properties of Epoxy Matrix Composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(11): 2789-2797.
- [11] 贾彩霞, 王乾, 任荣, 等. 超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维表面处理对 UHMWPE/环氧树脂复合材料界面性能的影响机制[J]. 复合材料学报, 2020, 37(3): 573-580.  
JIA Cai-xia, WANG Qian, REN Rong, et al. Influence Mechanism of Ultra High Molecular Weight polyethylene (UHMWPE) Fiber Surface Modification on Interfacial Performance of UHMWPE/Epoxy Composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(3): 573-580.
- [12] 郑益飞, 申明霞, 段鹏鹏, 等. 含 MWCNTs 玻璃纤维增强复合材料的力学和界面性能的研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2019(12): 83-88.  
ZHENG Yi-fei, SHEN Ming-xia, DUAN Peng-peng, et al. Study on Mechanical and Interfacial Properties of Glass Fiber Reinforced Composites Containing MWCNTs[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2019(12): 83-88.
- [13] 辛东嵘, 张阳. 分子动力学法研究铜-SAM-环氧树脂界面的粘结性能[J]. 材料科学与工程学报, 2019, 37(2): 215-218.  
XIN Dong-rong, ZHANG Yang. Molecular Dynamics Simulation of Adhesion Properties of Cu-SAM-Epoxy Interface[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2019, 37(2): 215-218.
- [14] 刘玉婷, 姚婷婷, 宋红艳, 等. 氧化石墨烯/碳纤维复合

- 增强体的制备及对环氧树脂复合材料界面性能影响[J]. 新型炭材料, 2018, 33(6): 595-604.
- LIU Yu-ting, YAO Ting-ting, SONG Hong-yan, et al. Preparation of Carbon Fibers Grafted to Graphene Oxide as a Reinforcement for Epoxy Matrix Composites[J]. New Carbon Materials, 2018, 33(6): 595-604.
- [15] 唐波, 许继星, 黄维秋. 石墨烯基环氧树脂复合热界面材料的制备及热性能[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(1): 126-131.
- TANG Bo, XU Ji-xing, HUANG Wei-qiu. Preparation and Thermal Performance of Graphene Modified Epoxy Resin[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(1): 126-131.
- [16] 程永奇, 张鹏, 孙友松, 等. 表面处理对碳纤维增强环氧树脂复合材料界面及性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(5): 66-71.
- CHENG Yong-qi, ZHANG Peng, SUN You-song, et al. Influence of Surface Treatment on Interface and Performance for Carbon Fabric Reinforced Epoxy Resin Composite[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(5): 66-71.
- [17] 吴超, 吴瑞东, 蒋金桥, 等. 土木工程应用中碳纤维/环氧树脂界面在环境影响下退化的分子模拟研究进展[J]. 复合材料学报, 2020, 37(12): 2941-2952.
- WU Chao, WU Rui-dong, JIANG Jin-qiao, et al. Recent Advances in Understanding Environmental Effects on Degradation of Carbon Fiber/Epoxy Matrix Interface in Civil Engineering Applications via Molecular Simulation[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(12): 2941-2952.
- [18] 仇溢, 种详远, 甄明晖, 等. 氧化石墨烯对树脂基摩擦材料性能的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(3): 276-283.
- QIU Yi, CHONG Xiang-yuan, ZHEN Ming-hui, et al. Effect of Graphene Oxide on Properties of Resin-Based Friction Materials[J]. Surface Technology, 2021, 50(3): 276-283.
- [19] KWON S Y, LEE M Y, YANG S H. Molecular Dynamics Approach on the Hygroelastic Behavior of Epoxy/Graphene Nanocomposites[J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 2019, 33(2): 741-747.
- [20] LI Jia-cai, CHEN Ji-ming, ZHU Ming-xiao, et al. Interfacial Characteristics of Boron Nitride Nanosheet/Epoxy Resin Nanocomposites: A Molecular Dynamics Simulation[J]. Applied Sciences, 2019, 9(14): 2832.
- [21] BÜYÜKÖZTÜRK O, BUEHLER M J, LAU D, et al. Structural Solution Using Molecular Dynamics: Fundamentals and a Case Study of Epoxy-Silica Interface[J]. International Journal of Solids and Structures, 2011, 48(14-15): 2131-2140.
- [22] BAHLAKEH G, RAMEZANZADEH B. A Detailed Molecular Dynamics Simulation and Experimental Investigation on the Interfacial Bonding Mechanism of an Epoxy Adhesive on Carbon Steel Sheets Decorated with a Novel Cerium-Lanthanum Nanofilm[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(20): 17536-17551.
- [23] SUN Ying-ying, CHEN Lin, CUI Liu, et al. Molecular Dynamics Simulation of Cross-Linked Epoxy Resin and Its Interaction Energy with Graphene under Two Typical Force Fields[J]. Computational Materials Science, 2018, 143: 240-247.
- [24] 王春, 校金友, 梁腾飞, 等. PBO/环氧树脂界面的分子建模与力学性能预测[J]. 固体火箭技术, 2018, 41(3): 376-382.
- WANG Chun, XIAO Jin-you, LIANG Teng-fei, et al. Molecular Modeling and Mechanical Properties Prediction of PBO/Polymer Interphase[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2018, 41(3): 376-382.
- [25] YAPHARY Y L, YU Ze-chuan, LAM R H W, et al. Molecular Dynamics Simulations on Adhesion of Epoxy-Silica Interface in Salt Environment[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 131: 165-172.
- [26] WANG Zhi-kun, LV Qiang, CHEN Sheng-hui, et al. Effect of Interfacial Bonding on Interphase Properties in SiO<sub>2</sub>/Epoxy Nanocomposite: A Molecular Dynamics Simulation Study[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(11): 7499-7508.