

研究简报

分子结构对环氧树脂性能影响的分子模拟研究

石 蕾*

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

摘要:采用分子动力学方法建立了二乙基甲苯二胺/双酚 A 缩水甘油醚环氧树脂体系(DETDA/DGEBA 体系)和间苯二胺/双酚 A 缩水甘油醚环氧树脂体系(mPDA/DGEBA 体系)的交联模型,在此基础上,分析了固化剂分子结构的差异对树脂性能的影响,研究发现 mPDA/DGEBA 体系的玻璃化转变温度、模量以及阻碍水分子的扩散性能均高于 DETDA/DGEBA 体系。为了进一步揭示交联环氧树脂分子结构与性能之间的关系,研究了上述两体系的自由体积和内聚能密度。结果表明,与 DETDA/DGEBA 体系相比,mPDA/DGEBA 体系具有较小的自由体积和较高的内聚能密度。较小的自由体积和较高的内聚能密度是造成 mPDA/DGEBA 体系玻璃化转变温度、模量以及阻碍水分子的扩散性能均高于 DETDA/DGEBA 体系的原因。

关键词:环氧树脂; 玻璃化转变温度; 内聚能密度; 分子模拟

引言

环氧树脂广泛应用于电子封装、电工绝缘、复合材料等领域^[1~3]。近年来,复合材料电缆芯、复合材料杆塔等新型电工产品的开发,进一步促进了环氧树脂在电网输配电方面的应用^[4~6]。然而,分子结构多样的环氧树脂及其固化剂可以制备出性能各异的树脂材料^[7]。传统的树脂材料设计思路是采用实验手段设计、优化树脂与固化剂配方,挑选符合使用要求的树脂体系。这样的材料设计思路在成本控制、研发效率等方面逐渐不能满足未来材料设计的发展方向。分子模拟技术的出现和发展为材料制备提供了新的设计思路^[8],其在呈现材料微观结构与宏观性能之间优越性明显。例如,Han 等^[9]利用分子动力学方法研究了环氧化多面体低聚硅倍半氧烷(POSS)改性的 DGEBA-TMAB 树脂体系的性能,研究发现,树脂基体中加入 5%(wt)的环氧化多面体低聚硅倍半氧烷(POSS)之后对树脂基体的玻璃化转变温度基本没有影响,但略微降低了树脂基体的热膨胀系数;Nima 等^[10]利用全原子模型研究了环氧树脂基体的拉伸性能,分析了树脂基体在拉伸过程中的结构变化。本文利用分子模拟方法,对比分析不同固化剂分子结构对环氧树脂性能的影响。

1 交联模型的建立与模拟

(1) 交联过程

双酚 A 缩水甘油醚环氧树脂为:DGEBA,分子结构如下:

固化剂分别为二乙基甲苯二胺(DETDA)和间苯二胺(mPDA),分子结构如下:

环氧树脂的交联模型按照如下步骤进行:(1)选定环氧基团和固化剂分子中的活性点;(2)确定反应半径在 $1 \times 10^{-8} \text{ cm} \sim 10 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 内的活性点成键;(3)进行动力学模拟后,重复前两步直至交联完全。所建立的环氧树脂交联结构模型如图 3 所示。

(2) 玻璃化转变温度模拟

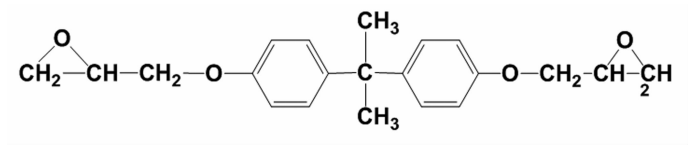


图 1 DGEBA 分子结构式

Figure 1 The molecular structure of DGEBA

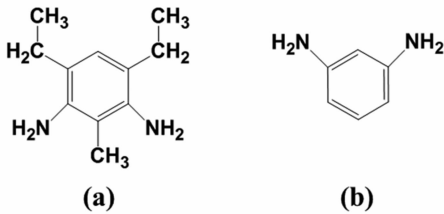


图 2 固化剂分子结构式

(a) DETDA; (b) mPDA

Figure 2 The molecular structures of curing agent

(a) DETDA; (b) mPDA

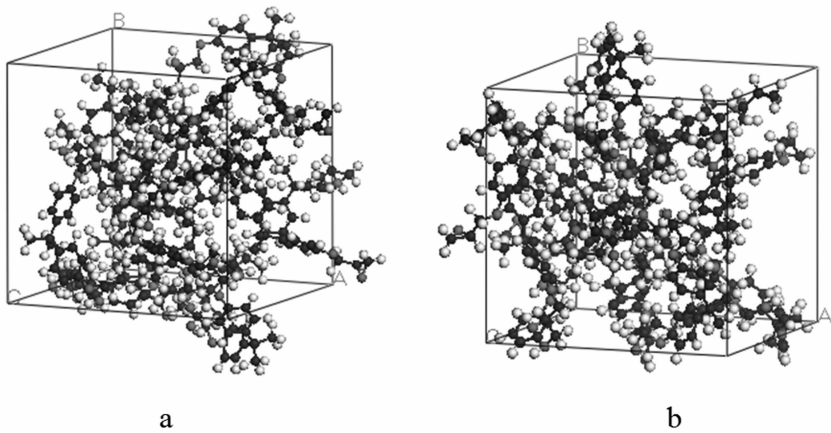


图 3 环氧树脂交联结构

(a) DETDA/DGEBA 体系; (b) mPDA/DGEBA 体系

Figure 3 The unit cells of DETDA/DGEBA and mPDA/DGEBA

(a) DETDA/DGEBA; (b) mPDA/DGEBA

体系的玻璃化转变温度(T_g)通过密度-温度关系曲线获得。树脂交联后,在 1atm 的条件下以 10K/200ps 的降温速率将温度从 600K 降到 300K,记录每个温度条件下最后 100ps 的密度-温度关系。

(3) 交联体系模量的模拟

由体系能量对应变的二阶导数计算体系的刚性矩阵:

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} = \frac{\partial \sigma_i}{\partial \epsilon_j} = \frac{(\sigma_+ - \sigma_-)}{2\epsilon_j}$$

式中 σ_+ 和 σ_- 分别代表拉伸和压缩应力。

通过求解出得刚性矩阵,Lame 常数即可按照下式计算:

$$\lambda = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{2}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66})$$

$$\mu = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66})$$

则体系的模量即可按下式计算：

$$E = \mu \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \qquad B = \lambda + \frac{2}{3}\mu$$
$$G = \mu \qquad \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}$$

式中, E 代表杨氏模量、 G 代表剪切模量、 B 代表本体模量、 ν 代表泊松比。

(4)水分子的扩散性能

水分子在树脂交联结构当中的扩散系数：

$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle |\vec{R}(t) - \vec{R}(0)|^2 \rangle$, 式中 $\vec{R}(i)$ 为时间 i 时原子的坐标位置。

对于水分子的扩散系数, D , 的计算, 可利用末端距-时间曲线进行分析。

水分子在时间 t 时的 MSD 按下式计算：

$$MSD = \frac{1}{3N} \sum_{i=0}^{N-1} \langle |\vec{R}_i(t) - \vec{R}_i(0)|^2 \rangle$$

式中 $\vec{R}_i$ 为 i 原子在 t 时刻的位置, N 为体系的总原子数。模拟计算 $\log(MSD^2) - \log(t)$ 关系曲线, 与斜率为 1 的直线拟合后, 直线截距为 $\log(6D)$, 即可得到水分子扩散系数^[11]。

(5)体系自由体积和内聚能密度分析

作为聚合物的一种本征结构, 自由体积可以看作是分子链段运动所需的空空间, 也可以认为是分子链间的无规分布的空穴。采用 MS 软件的 atom volumes & surfaces 工具测量了各交联体系的自由体积。

内聚能密度按照下式计算：

$E_{coh} = \langle E_{inter} \rangle = \langle E_{total} \rangle - \langle E_{intra} \rangle$ 式中 E_{inter} 代表体系分子内能量, E_{total} 代表体系总能量, E_{intra} 代表体系分子间能量。

2 树脂分子结构对玻璃化转变温度的影响

图 4 是模拟得到的交联体系的密度-温度曲线。密度-温度曲线拐点所对应的温度即为交联结构的玻璃化温度。图 4 给出的各交联体系的玻璃化温度为: DETDA/DGEBA 体系的玻璃化转变温度在 430K 左右; mPDA/DGEBA 体系的玻璃化转变温度在 460K 左右。mPDA 固化的环氧树脂玻璃化转变温度高于 DETDA 固化的环氧树脂的玻璃化转变温度。

3 树脂分子结构对力学性能的影响

由分子模拟方法得到的各交联体系的刚性矩阵如下：

DETTA/DGEBA 体系：

$$\begin{bmatrix} 8.758 & 4.363 & 3.194 & 0.3533 & 0.1274 & -0.0078 \\ 4.316 & 5.781 & 4.389 & 0.4085 & -0.0475 & 1.022 \\ 3.135 & 4.355 & 6.430 & 0.0263 & -0.2651 & 0.1806 \\ 0.305 & 0.412 & 0.0179 & 2.055 & -0.4432 & -0.4133 \\ 0.162 & -0.0077 & -0.2728 & -0.455 & 1.933 & -0.0714 \\ -0.0172 & 1.079 & 0.1426 & -0.4454 & -0.0303 & 0.1413 \end{bmatrix}$$

mPDA/DGEBA 体系：

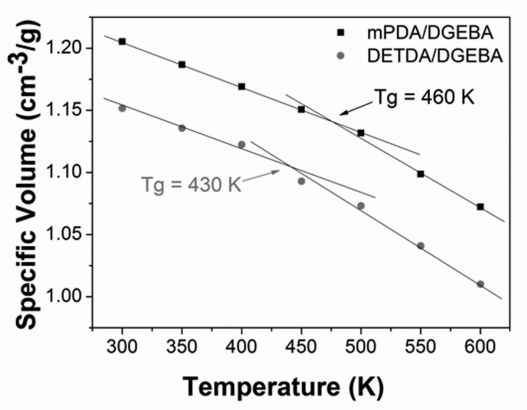


图 4 不同温度下交联结构密度-温度曲线
Figure 4 The curve of density-temperature

9.938	5.783	4.029	0.416	−0.0395	−0.2371
5.765	9.119	3.989	0.3907	−0.0543	−0.476
4.058	3.971	6.286	−0.3543	0.2651	0.0326
0.3857	0.3877	−0.3819	2.329	−0.3738	−0.1484
−0.0801	−0.0684	0.2853	−0.416	1.94	0.1286
−0.2297	−0.5367	0.0829	−0.1909	0.116	1.307

通过刚性矩阵的Lame常数,计算得到的不同交联体系的模量如表1所示。

表 1 不同固化剂固化的交联结构的模量值

Table 1 The modulus of different cross linked epoxy resin

树脂体系	力学性能			
	杨氏模量/GPa	体模量/GPa	剪切模量/GPa	泊松比
DETDA/DGEBA	4.13±0.63	4.96±0.47	1.52±0.61	0.36±0.03
mPDA/DGEBA	5.21±0.67	5.88±0.51	1.92±0.57	0.35±0.04

由表1可以发现,mPDA/DGEBA体系的模量高于DETDA/DGEBA体系的模量。

4 树脂分子结构对水分子扩散性能的影响

图5中直线斜率为1,截距为log(6D),其中D为水分子的扩散系数。由图5看以看到,水分子在mPDA/DGEBA交联结构中的扩散系数要小于其在DETDA/DGEBA交联结构中的扩散系数。

5 体系自由体积和内聚能密度分析

固化的环氧树脂交联结构的性能与固化结构的自由体积之间存在依赖关系。当交联结构由橡胶态转变为玻璃态时,体系的自由体积减小,自由体积的减小会阻碍交联结构中分子链段的运动,同时较小的自由体积也可以有效地阻碍小分子物质在交联结构中的扩散。交联体系的内聚能密度是体系中分子间作用力的体现。自由体积和内聚能密度的大小影响着聚合物体系的玻璃化温度、模量以及小分子的扩散等性能^[12,13]。图6为各模拟体系的自由体积示意图。

各交联结构的自由体积分数(V_f/V_t)列于表2中。由表2可知,mPDA/DGEBA体系的自由体积分数为11.56%左右,小于DETDA/DGEBA体系的自由体积分数14.43%。这是因为与DETDA分子相

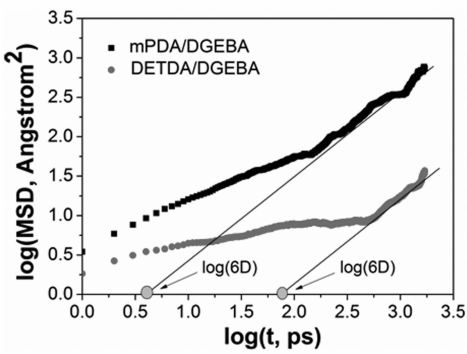


图 5 $\log(\text{MSD})-\log(t)$ 曲线
Figure 5 The curve of $\log(\text{MSD})-\log(t)$

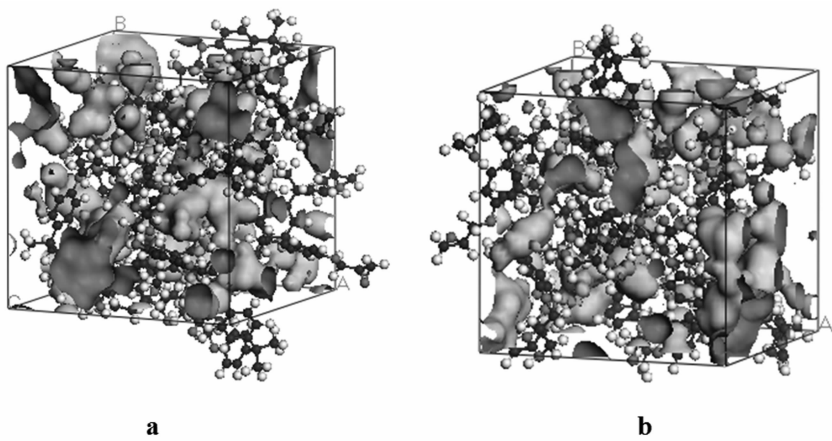


图 6 交联结构自由体积示意图
(a) DETDA/DGEBA; (b) mPDA/DGEBA
Figure 6 The free volume of cross linked epoxy resin
(a) DETDA/DGEBA; (b) mPDA/DGEBA

比,mPDA 分子化学结构中不存在甲基、乙基等侧基。

表 2 不同交联体系自由体积及自由体积分数
Table 2 The free volume of the different cross linked epoxy resins

	自由体积($V_f \times 10^{-24} / \text{cm}^3$)	总体积($V_t \times 10^{-24} / \text{cm}^3$)	$V_f / V_t \times 100 \%$
DETD/DGEBA	936.29 ± 11.25	6485.95 ± 13.43	14.43 ± 0.21
mPDA/DGEBA	680.51 ± 14.35	5885.05 ± 19.16	11.56 ± 0.28

各交联体系的内聚能密度(CED)列于表 3 中。由表 3 可以明显发现,DETD/DGEBA 体系的内聚能密度和 mPDA/DGEBA 体系的内聚能密度相差很大,差额 $>100\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($>5\%$),mPDA/DGEBA 体系的内聚能密度高于 DETD/DGEBA 体系的内聚能密度,说明 mPDA/DGEBA 体系的分子间作用力大于 DETD/DGEBA 体系的分子间作用力。

通过交联结构的自由体积分数和内聚能密度分析可知,固化剂分子结构的差异带来了交联结构自由体积分数和内聚能密度的差异。而自由体积分数和内聚能密度的不同,造成了交联结构的玻璃化转变温度、模量以及阻碍水分子扩散性能的不同。

表 3 不同交联体系的内聚能密度

Table 3 The cohesive energy density of the different cross linked epoxy resins

	DETDA/DGEBA	mPDA/DGEBA
CED/(J·cm ⁻³)	378.15±4.97	496.40±5.16

6 结 论

分别建立了 DETDA/DGEBA 体系和 mPDA/DGEBA 体系的交联结构模型。通过分子动力学方法研究了各交联体系的玻璃化转变温度、模量以及阻碍水分子的扩散性能,分析了各交联体系的自由体积和内聚能密度,在分子水平揭示了固化剂分子结构的差异对交联结构以及性能的影响。

参考文献:

[1] 陈平. 环氧树脂及其应用. 北京:化学工业出版社,2011.

[2] 俞翔霄,俞赞琪,陆惠英. 环氧树脂电绝缘材料. 北京:化学工业出版社,2007.

[3] Dusek K. Epoxy Resins and Composites. New York: GDR Press, 1985.

[4] 何州文,陈新,药宁娜,杨长龙,陈懿夫. 工程塑料应用,2012,40(1):77~80.

[5] 王秋玲,何州文,张卓,徐丽,陈新. 电力建设,2010,31(3):106~108.

[6] 柳伟钧,张锦南,王强华. 玻璃钢/复合材料,2014,6:76~82.

[7] Chunyu L, Alejandro S. Polymer, 2011, 52: 2920~2928.

[8] Liu H, Li M, Lu Z Y, Zhang Z G, Sun C C, Cui T. Macromolecules, 2011, 44: 8650~8660.

[9] Han L, Khare R. Macromolecules, 2009, 42: 4319~4327.

[10] Nima N, Saeed Z R. Macromolecules, 2011, 44: 5481~5489.

[11] 吴超富. 交联环氧树脂的分子模拟研究. 湖南:湖南大学博士学位论文,2007.

[12] Scheirs J, Priddy D B. High heat resistant. UK: ABS Technology, 2003.

[13] Kumar R, Goswami M, Sumpter B G, Novikov V N, Sokolov A P. Phys Chem Chem Phys,

Molecular Simulation Method to Structure-Property
Correlation in Epoxy Resins

SHI Lei*

(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: DETDA/DGEBA and mPDA/DGEBA of unit cells were prepared, respectively. The structure-property correlation in epoxy resins was studied by using molecular dynamic method. The results show that the T_g , modulus of mPDA/DGEBA are higher than that of DETDA/DGEBA, and the diffusibility of water molecular of mPDA/DGEBA is lower than that of DETDA/DGEBA. To understand the different properties of the resins at molecular level, the free volume of epoxy resins and the cohesive energy density were investigated. It was found that the mPDA/DGEBA system had small free volume and low cohesive energy density. The small free volume and low cohesive energy density can result in high value of T_g and modulus, it also can result in low value of the diffusibility of water molecular.

Key words: Epoxy resin; Glass transition temperature; Cohesive energy density; Molecular simulation