文章编号:1007-9629(2022)10-1086-06

温度影响 epoxy/C-S-H 界面黏结性能的 分子动力学模拟

杨清瑞, 金祖权, 王 攀, 侯东帅*

(青岛理工大学土木工程学院,山东青岛 266033)

摘要:采用分子动力学模拟技术模拟不同温度条件下环氧树脂(epoxy)/水化硅酸钙(C-S-H)界面的 脱黏行为,研究了热环境对epoxy/C-S-H界面黏结性能的影响,从纳观尺度评价了其界面热敏感性. 结果表明:随着温度的升高,epoxy/C-S-H界面的力学性能下降;在热环境下,epoxy在C-S-H表面附 近密度降低、稳定性减弱,阻碍了 epoxy与C-S-H之间的应力传递;随着温度的升高,epoxy与C-S-H 之间的离子键合作用、氢键作用减弱,界面相互作用能下降.研究结果从纳观角度揭示了热环境下 epoxy/C-S-H界面黏结弱化的内在机理,为FRP 加固混凝土技术的优化设计和可持续发展提供了 理论依据.

关键词:分子动力学;热环境;环氧树脂;水化硅酸钙;力学性能;温度条件 中图分类号:TU528.01 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2022.10.013

Molecular Dynamics Simulation of Temperature-Influenced Epoxy/ C-S-H Interfacial Bonding Properties

YANG Qingrui, JIN Zuquan, WANG Pan, HOU Dongshuai*

(School of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, China)

Abstract: The effect of thermal environment on the bonding performance of epoxy/calcium silicate hydrate (C-S-H) interface was investigated by molecular dynamics simulation technique. By simulating the de-bonding behaviors of the epoxy/C-S-H interface under different temperature conditions, the thermal sensitivity of the interface was evaluated on the nano-scale. The results show that mechanical properties of the epoxy/C-S-H interface decrease with increasing temperature. In the thermal environment, epoxy molecules near the C-S-H surface become less dense and less stable, and the stress transfer between epoxy and C-S-H is hindered. Meanwhile, the ionic bonding and hydrogen bonding interactions between epoxy and C-S-H are weakened, and the interfacial interaction energy is reduced as the temperature increases. This study reveals the micro-mechanism of bonding degradation at the epoxy/C-S-H interface in the thermal environment, provides a theoretical basis for the optimal design and sustainable development of FRP-reinforced concrete technology.

Key words: molecular dynamics; thermal environment; epoxy; C-S-H; mechanical property; temperature condition

作为传统混凝土材料的替代品之一,纤维增强 复合材料(FRP)加固混凝土已经得到了广泛的应

用^[1-2].这种混凝土通常是依靠环氧树脂(epoxy)将 FRP与混凝土粘结在一起,使之共同受力^[3].研究表

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1806225,U2006224,51978352);山东省自然科学基金资助项目(ZR2020JQ25)

第一作者:杨清瑞(1996—),男,山东泰安人,青岛理工大学硕士生.E-mail: qingruiy@163.com

收稿日期:2021-08-11;修订日期:2021-09-18

通讯作者:侯东帅(1986—),男,山东东营人,青岛理工大学教授,博士生导师,博士.E-mail:dshou@outlook.com

明,FRP加固混凝土的耐久性能在很大程度上取决于 epoxy/混凝土界面的黏结性能^[4].在结构服役期间,该界面将不可避免地受到热环境的影响.然而, 受制于试验精度与尺度,现有研究对 epoxy/混凝土 界面劣化的微观机理仍缺乏清晰的认识.

分子动力学(MD)模拟技术为解决上述难题提供 了新的途径.但是,混凝土表面成分复杂,在分子尺度 上予以统一表征是困难的.鉴于水化硅酸钙(C-S-H) 是混凝土材料的主要成分及强度来源^[5-6],且 epoxy与 C-S-H的局部键合界面在纳米尺度上具有可比性.因 此,研究局部 epoxy/C-S-H界面的键合性质,对于探 索 epoxy/混凝土界面的性能具有重要意义^[7-8].

本文采用 MD 模拟技术,研究 epoxy/C-S-H 界 面在不同温度条件下的力学响应,揭示热环境对 epoxy/C-S-H 界面的劣化机理,为解码 epoxy/混凝 土界面黏结机制的演变规律提供分子尺度的见解.

1 模拟方法

1.1 模型建立

Epoxy 分子由 40 个 双 酚 A 二 缩 水 甘 油 醚 (DGEBA)和 20 个间苯二胺(m-PDA)交联而成,交 联度为 80%(见图1(a)).交联过程如下:

(1)确定反应半径内DGEBA和m-PDA中的反应原子,由被识别的反应原子所组成的化学键(DGEBA中的C--O键和m-PDA中的N--H键)被破坏.

(2)当C原子和N原子之间的距离小于交联反 应半径时,形成C—N共价键,DGEBA和m-PDA通 过C—N键交联,未形成共价键的原子被H原子饱 和.反应半径从0.3 nm逐渐增大到1.0 nm,间隔为 0.05 nm,且每次进入下一个反应过程之前,均对交联 结构执行驰豫优化,以确保体系能量合理并减少几 何畸变.

C-S-H 界 面 通 过 切 割 原 始 C-S-H 凝 胶 模 型 (*n*(Ca)/*n*(Si)=1.69)获得.C-S-H 凝胶模型的建立 基于 tobermorite-1.1 nm 层状结构,具体方法如下:

(1)从桥接点位打断 tobermorite-1.1 nm 中完整的硅酸盐链,以匹配核磁共振(NMR)测试中得到的 C-S-H硅酸盐链的实际分布特征^[9].

(2)去除 tobermorite-1.1 nm 中分布有序的水分子,利用 grand canonical Monte Carlo(GCMC)方法将水分子随机分散于 C-S-H 层间区域,直到饱和^[10-11].饱和的 C-S-H 分子式为(CaO)_{1.69}·SiO₂·2H₂O,与 Allen等^[12]得到的(CaO)_{1.7}·SiO₂·1.8H₂O高度匹配.

(3)在等温等压(NPT)系综下对饱和C-S-H驰 豫1000 ps,得到接近真实形态的C-S-H凝胶模型 (见图1(b)).

为建立 epoxy/C-S-H界面模型,需要对所建立的C-S-H分子模型做进一步处理.首先,沿层间区域([001]方向)切割C-S-H,使切割后的C-S-H基体在 Z方向上暴露出表面;同时,在X-Y方向上保持周期性,以保证C-S-H在X-Y方向上连续,得到C-S-H基体的尺寸为x=6.480 nm,y=6.756 nm,z=2.700 nm;最后,将 epoxy分子置于C-S-H界面上方,并在Z方向上留置足够的真空区域(>5.0 nm),以便进行 epoxy/C-S-H界面的力学响应模拟.构建好的 epoxy/C-S-H界面模型如图1(c)所示.

1.2 力场选择

选用联合力场来计算 epoxy 与 C-S-H 之间的原 子相互作用.C-S-H 基体采用 ClayFF 力场,该力场主 要用于计算矿物材料、水泥基材料等原子间的相互 作用,已被成功用于模拟 C-S-H、SiO₂的结构性质及 界面特性研究^[13:14].交联 epoxy采用 CVFF 力场,该力 场已被广泛应用于模拟环氧基体系的原子间相互作 用势^[15].此外,这种联合力场方法(ClayFF+CVFF) 已成功应用于模拟水泥基材料与聚合物之间的界面 特性研究中^[16-17].

1.3 模拟过程

模拟过程依靠Lammps软件实现.模拟分为2个

(c) Epoxy/C-S-H interface



(a) Cross-linked epoxy molecules





图 1 分子模型示意图 Fig. 1 Schematic diagram of molecular models

(b) C-S-H gel

部分:平衡态模拟与拉伸分子动力学(SMD)模拟. 首先,初始的 epoxy/C-S-H界面模型在正则(NVT) 系 综 中 模 拟 4 ns,时间步长为1 fs,并使用 Nosé-Hoover恒温器分别控制模拟温度为300、320、 340、360 K.范德华力和短程静电相互作用的截断距 离设定为1 nm,而长程静电相互作用采用particleparticle-particle-mesh(PPPM)方法进行计算.为保证 平衡态分析的可靠性,有关分析数据均取自于平衡 态模拟最后1 ns轨迹区段的时间平均值.其次,为了 确定 epoxy/C-S-H界面在不同温度条件下的力学行 为,采用 SMD模拟方法模拟了 epoxy 从 C-S-H界面 的剥落过程.在 SMD模拟中,epoxy 的质心受到拉力 作用,拉伸速度为2.5 m/s,弹簧常数为0.000 21 kJ/ (mol·nm²),以确保界面的力学响应在外力作用下能 够充分显现.

2 结果与讨论

2.1 热环境下界面力学响应的变化

图 2 为不同温度条件下 epoxy/C-S-H 界面的拉伸曲线.由图 2 可见:

(1)Epoxy/C-S-H界面发生整体脱黏破坏所需要的时间随着温度的升高明显缩短.当温度由300K升高至320、340、360K时,epoxy所能达到的最大位移值由2.6nm减小至2.3、1.8、1.6nm,降幅分别达到11.5%、30.8%和38.5%,这表明高温环境不利于epoxy/C-S-H界面的变形性能,epoxy分子的变形能力减弱.

(2)Epoxy所能承受的最大拉力随模拟温度的升





高而明显下降.当界面处于室温条件(300 K) 时,epoxy所能承受的最大拉力达到1.264 kJ/ (mol·nm),然而,当温度升高至320、340、360 K后, 最大拉力分别下降至1.296、0.879、0.812 kJ/(mol· nm),降幅分别达到3.3%、30.0%和36.7%,这表明 高温环境不利于epoxy/C-S-H界面的力学性能,界面 黏结性能减弱,这与宏观试验趋势相吻合^[18].

图 3 为界面脱黏过程中的构型图.由图 3 可见: 不同温度条件下,拉力-位移曲线的发展趋势几乎相 同;在初始变形阶段,拉力线性增加,此时变形主要 发生在交联 epoxy的内部;在局部破坏阶段,epoxy开 始从 C-S-H 表面脱黏,此时拉力-位移曲线呈现反复 波动状,对应于脱黏过程的逐步扩展;在整体破坏阶 段,拉力突然下降,epoxy与C-S-H表面完全脱离.



图 3 界面脱黏过程中的构型图 Fig. 3 Conformational diagram of the epoxy/C-S-H interface during de-bonding process

2.2 热环境对 epoxy 吸附稳定性的影响机理

图 4 为不同温度条件下 epoxy 的数密度曲线.由 图 4 可见:当温度为 300 K时,epoxy 在距离 C-S-H界 面 0~1.0 nm 范围内存在明显的数密度峰,即 epoxy 被 C-S-H吸引并聚集在界面区域,这表明在室温条 件下 epoxy/C-S-H界面的黏结性能良好;随着温度 的升高,epoxy的数密度峰呈现出明显的后移趋势, 且峰值显著下降,epoxy的质心高度也由3.689 nm逐 渐增大到3.972、3.967、3.998 nm,这表明高温环境下 epoxy逐渐变得松散,这与"温度升高,环氧树脂黏结 性能下降"的试验现象相符^[19],此时 epoxy/C-S-H界 面的黏结性能衰退.



图 4 不同温度条件下 epoxy 的数密度曲线 Fig. 4 Number density curves of epoxy at different temperatures

图 5 为不同温度条件下 epoxy 的均方位移 (MSD)曲线.由图5可见:在4 ns模拟区段内,epoxy 的MSD曲线均先增大,而后分别围绕某一稳定值持 续波动,这表明 epoxy已充分达到平衡,此时可通过 MSD均值来比较 epoxy在不同温度条件下的动力学 性质;随着温度的升高,epoxy的MSD值逐渐增大, 这表明高温环境促进了 epoxy的运动能力,不利于 epoxy在C-S-H表面的吸附稳定性.



图 5 不同温度条件下 epoxy 的均方位移曲线 Fig. 5 Mean square displacement curves of epoxy at different temperatures

2.3 热环境对 epoxy/C-S-H界面黏结性能的弱化 机理

为探索热环境下 epoxy/C-S-H界面黏结弱化的 机理,计算了不同温度条件下 epoxy与C-S-H基体之 间的相互作用能.Epoxy与C-S-H之间的相互作用能 (*E*_{Interaction})通过下式求得^[20]:

 $E_{\text{Interaction}} = E_{\text{epoxy\&C-S-H}} - (E_{\text{epoxy}} + E_{\text{C-S-H}})$ (1) 式中: $E_{\text{epoxy\&C-S-H}}$ 为平衡态时 epoxy和 C-S-H 的总能

量,kJ/mol; *E*_{epoxy}为 epoxy的能量,kJ/mol; *E*_{C-S-H}为 C-S-H基体的能量,kJ/mol. 图 6 为不同温度条件下 epoxy 和 C-S-H 之间的 相互作用能.由图 6 可见,epoxy 与 C-S-H 之间的相互 作用能(绝对值)随温度的升高而降低,说明 epoxy 与 C-S-H 之间的相互作用力减弱、黏结有效性下降,这 也是热环境下 epoxy/C-S-H 界面力学性能下降的主 要原因之一.





为调查热环境下 epoxy/C-S-H界面区域的键 结情况,计算了不同温度条件下 epoxy与C-S-H基 体之间原子对 X-Y的径向分布函数 G(r).径向分 布函数定义为以 X原子为中心,在距离 X原子 r处 发现 Y原子的概率,表示 2种原子之间在彼此空间 中占有的几率,可用来定性地研究物质的微观 结构.

图 7 为不同温度条件下原子之间的径向分布函数曲线,图中 Cas表示 C-S-H 基体表面的 Ca离子, O_{C-S-H}与 H_{C-S-H}分别表示 C-S-H 基体的 O 原子与 H 原子,O_{epoxy}与 H_{epoxy}分别表示 epoxy 的 O 原子与 H 原子. 由图 7 可见:

(1) 当温度为 300 K时, Cas-Oepoxy 的径向分布函

数曲线在 0.245 nm 处出现明显峰值, 标记 0.245 nm 为 Cas-O_{epoxy}离子对的最可几距离, 这表明 epoxy 与 C-S-H之间存在较强的离子键合作用. 当温度升高

时,Cas-O_{epoxy}的径向分布函数曲线峰值明显减弱,说明Cas-O_{epoxy}离子对之间的有序度下降,离子键合作用被削弱.





(2)H_{C-S-H}-O_{epoxy}和O_{C-S-H}-H_{epoxy}的径向分布函数曲 线分别在0.165、0.140 nm处出现明显峰值,峰值位置 均小于形成氢键所需的距离阈值(0.245 nm),这表明 epoxy与C-S-H基体之间形成了氢键网络.随着温度 的升高,H_{C-S-H}-O_{epoxy}和O_{C-S-H}-H_{epoxy}的径向分布函数曲 线峰值均出现下降,这说明无论 epoxy作为氢键供体 还是氢键受体,其与C-S-H基体之间的氢键相互作 用均随温度的升高而减弱.

表1为不同温度条件下 epoxy 与C-S-H基体之间原子对的平均配位数目.由表1可见:当温度为300 K时,Cas平均与0.679个O_{epoxy}配位.当温度升高至320、340、360 K时,Cas-O_{epoxy}之间的平均配位数下降至0.325、0.237和0.204,下降幅度明显;H_{C-SH}-O_{epoxy}和O_{C-S-H}-H_{epoxy}的平均配位数也展示出相似趋势,这表明热环境破坏了 epoxy 与C-S-H之间的离子键作用和氢键作用,界面键合能力下降,并最终导致界面黏结性能弱化.从表1中还可以看出,O_{C-S-H}-H_{epoxy}的平均配位数远高于H_{C-S-H}-O_{epoxy}的平均配位数,这表明epoxy更倾向于充当氢键供体与C-S-H形成氢键网络.

表1 不同温度条件下 epoxy 与 C-S-H 基体之间相应原子对 的平均配位数

Table 1 Average coordination numbers of corresponding atomic pairs between epoxy and C-S-H substrates at different temperatures

Temperature/K	$Ca_{s}\text{-}O_{epoxy}$	$H_{\text{C-S-H}}\text{-}O_{\text{epoxy}}$	O _{C-S-H} -H _{epoxy}
300	0.679	0.105	0.434
320	0.325	0.040	0.341
340	0.237	0.028	0.442
360	0.204	0.035	0.252

3 结论

(1)在热环境与外部荷载的耦合作用下,epoxy 更容易从C-S-H界面脱落,即epoxy/C-S-H界面的 力学性能下降.

(2)热环境影响 epoxy在 C-S-H表面的吸附稳定性.随着温度的升高, epoxy在 C-S-H表面出现轻微脱黏现象,且 epoxy的运动能力随着温度的升高而增强,不利于 epoxy/C-S-H界面的黏结性能.

(3)热环境导致 epoxy 与 C-S-H 之间的相互作用 能降低, epoxy/C-S-H 界面的黏结有效性减弱.离子 键作用与氢键作用是 epoxy/C-S-H 界面黏结性能的 重要保障, 而热环境显著削弱了这些键合作用, 并最 终导致界面黏结性能衰退.

参考文献:

- SALAMA A, HAWILEH R, ABDALLA J. Performance of externally strengthened RC beams with side-bonded CFRP sheets
 [J]. Composite Structures, 2019, 212:281-290.
- [2] SIDDIKA A, AL MAMUN M A, ALYOUSEF R, et al. Strengthening of reinforced concrete beams by using fiber-reinforced polymer composites: A review [J]. Journal of Building Engineering, 2019, 25:100798.
- [3] 范向前,刘决丁.不同FRP增强混凝土梁断裂性能试验研究[J]. 建筑材料学报,2020,23(5):1093-1097,1103.
 FAN Xiangqian, LIU Jueding. Experimental study on fracture behavior of different kinds of FRP reinforced concrete beam[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(5):1093-1097,1103.(in Chinese)
- [4] JIANG F X, YANG Q R, WANG Y T, et al. Insights on the adhesive properties and debonding mechanism of CFRP/concrete interface under sulfate environment: From experiments to

第10期

molecular dynamics[J]. Construction and Building Materials, 2021, 269:121247.

- [5] SHEN W G, ZHANG W S, WANG J, et al. The microstructure formation of C-S-H in the HPC paste from nano-scale feature[J]. Journal of Sustainable Cement-Based Materials, 2019, 8(4): 199-213.
- [6] SHEN W G, ZHOU M K, XIAO L Q, et al. Morphology difference between the alkali activated cement and Portland cement paste on multi-scale[J]. Journal of Wuhan University of Technology(Materials Science), 2008, 23(6):923-926.
- [7] HOU D S, YANG Q R, WANG P, et al. Unraveling disadhesion mechanism of epoxy/CSH interface under aggressive conditions
 [J]. Cement and Concrete Research, 2021, 146:106489.
- WANG P, YANG Q R, JIN Z Q, et al. Effects of water and ions on bonding behavior between epoxy and hydrated calcium silicate: A molecular dynamics simulation study[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(29):16475-16490.
- [9] CHEN J J, THOMAS J J, TAYLOR H F, et al. Solubility and structure of calcium silicate hydrate [J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(9):1499-1519.
- [10] PELLENQ R J-M, KUSHIMA A, SHAHSAVARI R, et al. A realistic molecular model of cement hydrates[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009, 106 (38) : 16102-16107.
- [11] BONNAUD P, JI Q, COASNE B, et al. Thermodynamics of water confined in porous calcium-silicate-hydrates[J]. Langmuir, 2012, 28(31):11422-11432.
- [12] ALLEN A J, THOMAS J J, JENNINGS H M. Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement[J]. Nature Materials, 2007, 6(4):311-316.

- [13] HOU D S, YANG Q R, WANG P, et al. Concentration-induced wettability alteration of nanoscale NaCl solution droplets on the CSH surface[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2021, 23 (12):7449-7461.
- [14] SUN M, YANG Q R, ZHANG Y, et al. Structure, dynamics and transport behavior of migrating corrosion inhibitors on the surface of calcium silicate hydrate: A molecular dynamics study
 [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2021, 23 (5): 3267-3280.
- TAM L-H, LAU D. A molecular dynamics investigation on the cross-linking and physical properties of epoxy-based materials[J].
 RSC Advances, 2014, 4(62):33074-33081.
- [16] HOU D S, YANG Q R, JIN Z Q, et al. Enhancing interfacial bonding between epoxy and CSH using graphene oxide: An atomistic investigation[J]. Applied Surface Science, 2021, 568: 150896.
- [17] WANG P, QIAO G, ZHANG Y, et al. Molecular dynamics simulation study on interfacial shear strength between calcium-silicate-hydrate and polymer fibers[J]. Construction and Building Materials, 2020, 257:119557.
- [18] LI Y, LIU X F, WU M K. Mechanical properties of FRP-strengthened concrete at elevated temperature [J]. Construction and Building Materials, 2017, 134:424-432.
- [19] TADEU A J, BRANCO F J. Shear tests of steel plates epoxy-bonded to concrete under temperature [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2000, 12(1):74-80.
- [20] WANG P, YANG Q R, WANG M H, et al. Theoretical investigation of epoxy detachment from C-S-H interface under aggressive environment[J]. Construction and Building Materials, 2020, 264:120232.