

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.042

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



# 水环境下掺铝硅质基体-树脂粘结界面性能演变的分子动力学模拟与验证

宋华苗<sup>1</sup>, 金祖权<sup>1</sup>, 王攀<sup>1</sup>, 朱德举<sup>2</sup>

(1. 青岛理工大学土木工程学院, 山东 青岛 266033; 2. 湖南大学土木工程学院, 长沙 410082)

**摘要:**以硅铝相为主的玄武岩纤维复合材料筋常被应用于潮湿、腐蚀等恶劣环境中,水分子会导致环氧树脂与玄武岩纤维的粘结性能下降,直接影响玄武岩纤维复合材料筋的力学与耐久性能。采用部分铝原子取代硅原子构建了掺铝二氧化硅的玄武岩纤维表面基底模型,基于分子动力学模拟水浸泡环境下环氧树脂与掺铝二氧化硅基体两相间的粘结性能演变。模拟结果表明:掺铝二氧化硅与环氧树脂粘结力弱于纯二氧化硅;环氧树脂与纤维基底两相间主要通过环氧树脂氧原子(Oe)-纤维基底氢原子(Hs)-纤维基底氧原子(Os)氢键作用方式粘结;水分子会占据两相粘结的氢键作用原子对中的反应位点,降低两相间粘结力;水浸泡28 d后,玄武岩纤维束与环氧树脂界面粘结力降低了47.53%,验证了分子模型的可行性。

**关键词:**玄武岩纤维复合材料筋;掺铝二氧化硅;水环境;界面粘结;分子动力学

**中图分类号:** TU58 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(2021)05-0123-09

## A molecular dynamics simulation and validation of bonding behavior evolution of aluminum-doped silica matrix-resin bonding interface under water environment

SONG Huamiao<sup>1</sup>, JIN Zuquan<sup>1</sup>, WANG Pan<sup>1</sup>, ZHU Deju<sup>2</sup>

(1. School of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, Shandong, P. R. China;

2. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, P. R. China)

**Abstract:** Basalt fiber reinforced polymer (BFRP) with silica-alumina component, is always used in the harsh environment such as moist or corrosive environment, and water molecules will lead to the decline of the bonding capacity between epoxy resin and basalt fiber, which will further affect the mechanical properties and durability of BFRP. An aluminum-doped silica substrate model of basalt fiber surface is established by partly replacing silicon atoms with aluminum atoms. The evolution of interfacial bonding properties between epoxy and aluminum-doped silica substrate in water environment are simulated based on molecular dynamic (MD). Simulation results show that the bonding force of aluminum-doped silica substrate with epoxy is weaker than that of pure silica substrate. The epoxy and fiber substrate are bonded

**收稿日期:** 2021-01-09

**基金项目:** 国家自然科学基金(U1806225)

**作者简介:** 宋华苗(1995-),女,主要从事海水-海砂混凝土环境中纤维复合材料筋的耐久性研究, E-mail: 1090157071@qq.com。

金祖权(通信作者),男,教授,博士生导师, E-mail: jinzuquan@126.com。

**Received:** 2021-01-09

**Foundation items:** National Natural Science Foundation of China (No. U1806225)

**Author brief:** SONG Huamiao (1995-), main research interests: durability of fibre reinforced polymer (FRP) bars in seawater and sea sand concrete environment, E-mail: 1090157071@qq.com.

JIN Zuquan (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: jinzuquan@126.com.

in the manner of H-bonds formed by oxygen of epoxy-hydrogen of substrate-oxygen of substrate. Water molecular weakens the bonding capacity by occupying the reactive sites of atomic pairs in H-bond. The feasibility of the molecular model was verified by the 47.53% decreased bonding force at the interface between basalt fiber bundles and epoxy resin under the condition of water immersion for 28 days.

**Keywords:** basalt fiber reinforced polymer (BFRP) bar; aluminum-doped silica; water environment; interfacial bonding capacity; molecular dynamics

玄武岩纤维筋 (Basalt fiber reinforced polymer, BFRP) 作为一种新兴的复合材料, 由于其廉价、易得、耐腐蚀的优异性能, 常被应用于恶劣环境下的混凝土中, 如海工环境、潮湿环境等<sup>[1-4]</sup>。BFRP 筋在湿热环境中, 水分子和有害离子等能够侵入环氧树脂与纤维的界面, 使树脂基体水解进而破坏纤维分子结构, 引起筋材微/细观损伤<sup>[5-7]</sup>。微观损伤将导致筋材力学性能下降、与混凝土界面粘结力降低, 使 FRP 筋增强混凝土的耐久性能下降、服役寿命缩短<sup>[8-11]</sup>。李趁趁等<sup>[12]</sup>认为水中浸泡导致玄武岩纤维、树脂基体二者之间界面区域性能退化。Tam 等<sup>[13-14]</sup>模拟发现, 在潮湿环境中, 碳纤维与树脂间的接触面积较干燥环境中减少, 削弱了纤维与树脂之间的紧密粘结, 且环氧树脂的力学性能下降。

分子动力学模拟是基于原子水平上的建模, 可以提供材料性质和反应过程的基本化学描述, 不仅可以解释实验结果, 并能对纤维-基体界面结合提供一个在纳米尺度上的理解<sup>[15-17]</sup>。Hou 等<sup>[18-19]</sup>利用分子动力学模拟发现: 在溶液环境中, 水分子与水合物凝胶发生反应, 形成 Si-OH 和 Al-OH。同时, 水分子会影响环氧树脂-二氧化硅界面粘附力, 导致界面附着力显著下降<sup>[20-21]</sup>。根据玄武岩纤维化学组成来看, 玄武岩纤维中二氧化硅占比达到 46.7%, 氧化铝在纤维中所占比例为 14.6%<sup>[22]</sup>, 单纯采用二氧化硅结构来表征玄武岩纤维并不合理, 采用铝原子替换部分比例的硅原子来构建玄武岩纤维表面结构更贴合实际。

笔者首先构建了理想的二氧化硅模型, 然后用部分铝原子取代硅原子构建了掺铝二氧化硅的玄武岩纤维表面基底模型, 采用自建立交联度达到 80% 的交联环氧树脂构建树脂体。利用分子动力学方法模拟分析了树脂-掺铝二氧化硅基底界面区两相物质的相互作用, 从分子角度探索了水浸环境下环氧树脂在掺铝二氧化硅表面粘结性能退化的微观机理, 并且通过水浸环境下玄武岩纤维束与环氧树脂界面粘附能力

变化实验, 验证了该分子动力学模型的合理性。

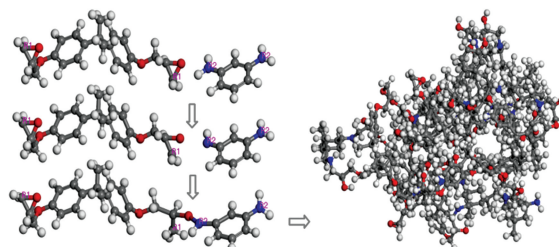
## 1 分子动力学计算方法

### 1.1 模拟软件

所用分子动力学软件为 BOVIA 公司的 Materials Studio2017, 模型的结构优化和动力学弛豫通过 Forcite 模块实现。

### 1.2 基本模型建立与模拟实现

1.2.1 构建交联环氧树脂模型 选用双酚 A 型环氧树脂 (DGEBA) 和固化剂间苯二胺 (MPD) 相互反应交联模拟环氧树脂模型, 通过以下步骤得到交联度 80% 的环氧树脂模型: 1) DGEBA 和 MPD 分子进行能量最小化, 在盒子中以 DGEBA:MPD=2:1 的比例放入反应物, 初始密度为 1.1 g/cm<sup>3</sup>; 2) 在 NVT 和 NPT 系统中分别采用 10 ps 动力学模拟降低模型内部应力, 采用 perl 语言脚本编写程序, 构建交联分子模型。当环氧基的反应原子 R1 和氨基的反应原子 R2 之间的距离接近设置值, 环氧基开环与氨基反应形成新的键, 具体交联过程如图 1 所示; 3) 反应原子间半径为 3.5~8 Å, 反应半径以 0.5 Å 为间隔逐步增加, 半径增加间隔中进行结构松弛; 4) 在反应进行到一定程度以后, 包含新建的结构并不是分子最稳定的构型, 采用模拟退火的方法使结构达到一个更加稳定的状态, 并最终得到交联度为 80.0% 的环氧树脂<sup>[23]</sup>。



注: 其中红色小球代表O原子, 蓝色小球代表N原子, 灰色小球代表C原子, 白色小球代表H原子

图 1 环氧树脂交联示意图

Fig. 1 Procedures of cross-linking formation process

### 1.2.2 掺铝二氧化硅玄武岩纤维基底模型构建

采用晶体硅( $\text{SiO}_2$ )的 $\alpha$ -石英,单位晶胞尺寸 $a=b=4.916 \text{ \AA}$ , $c=5.405 \text{ \AA}$ , $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ <sup>[24]</sup>。晶胞单元包含3个Si原子和6个O原子。通过在 $x$ 、 $y$ 和 $z$ 方向重复二氧化硅单胞,构建了大块二氧化硅作为纯二氧化硅基底。考虑玄武岩纤维中氧化铝和二氧化硅的比例,随机替换二氧化硅表面处三分之一Si原子为Al原子作为掺铝二氧化硅基底,代表玄武岩纤维表面结构。切取 $[001]$ 截面,使纯二氧化硅基底、掺铝二氧化硅基底表面的Si—O—Si、

Al—O—Si键断裂。由于掺铝二氧化硅基底中 $\text{SiO}_2$ 为中性单元,当用Al原子替代Si原子,形成铝硅酸盐骨架网络,骨架空隙吸引 $\text{H}^+$ 能力增强。李涛<sup>[25]</sup>在Si、O、Al随机构成的三维网络结构中添加Na的方式保持电荷平衡。采用羟基来处理暴露出的基底氧原子,形成以Si—OH、Al—OH为表面的掺铝二氧化硅基底模型<sup>[26]</sup>,干燥环境两类初始结构模型如图2所示,模型尺寸均为 $88.37 \text{ \AA} \times 88.37 \text{ \AA} \times 60 \text{ \AA}$ 。

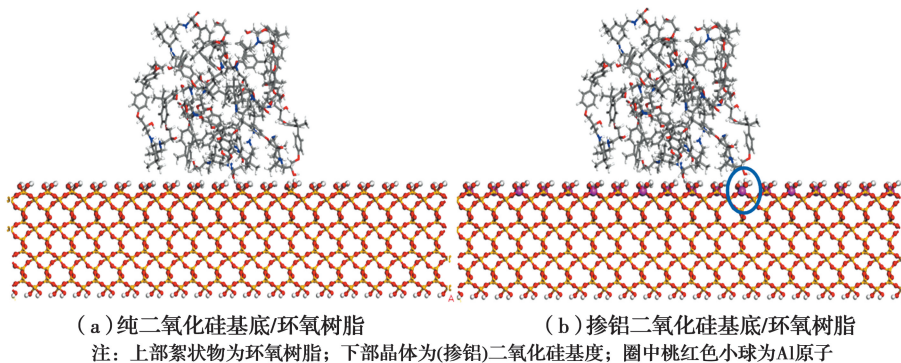


图2 干燥环境初始结构模型

Fig. 2 Initial structure model with two substrates in dry environment

1.2.3 水环境构建 水环境界面结构模型如图3所示,以掺铝二氧化硅基底与环氧树脂粘结完毕模型为水环境界面模型基础,在界面模型上方加入10236个水分子,密度为 $1 \text{ g/cm}^3$ ,模型尺寸为 $88.37 \text{ \AA} \times 88.37 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$ 。

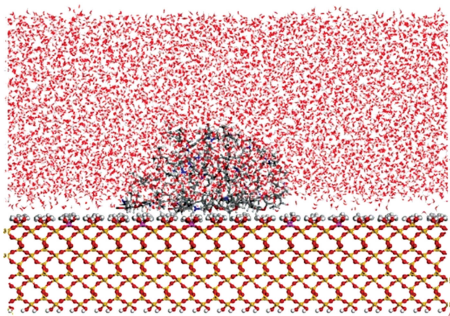


图3 掺铝二氧化硅基底/环氧树脂在水环境中初始结构模型

Fig. 3 Initial structure of Aluminum-doped silica substrate/epoxy in water environment

将交联度为80%的环氧树脂分别吸附到羟基处理完毕的纯二氧化硅基底、掺铝二氧化硅基底上。在环氧树脂上方添加 $40 \text{ \AA}$ 的真空层,抵消上下两界面的相互作用。设置模拟温度为298 K,采用正则系综(NVT)进行模拟,力场选择COMPASS力场。

初始模型将基底层结构冻结,保留基底模型表

面羟基以及表层二氧化硅(掺铝)晶胞层活动。通过Forcite模块中Geometry结构优化100 ps,然后在NVT系统下进行2 ns动力学模拟,精度控制为medium,使环氧树脂与纯二氧化硅基底、掺铝二氧化硅基底达到粘结状态。然后以此优化结束的环氧树脂-掺铝二氧化硅基底模型作为水环境中的纤维树脂界面模型,在上方分别加入水分子,同时,在溶液层上方添加 $40 \text{ \AA}$ 的真空层,消除上下两界面的相互作用,避免水分子沿 $z$ 方向溢出。将模型基底层结构冻结,保留基底模型表面羟基及其表层掺铝二氧化硅晶胞层和溶液中水分子活动。在NVT系统下进行50 ps的松弛,然后结构优化100 ps,最后进行2 ns动力学模拟,精度控制为medium,使环氧树脂、掺铝二氧化硅基底与水分子三者之间相互作用。

### 1.3 模拟结果与讨论

1.3.1 掺铝二氧化硅基底对纤维-树脂粘结性能的影响 环氧树脂在二氧化硅、掺铝二氧化硅基底粘结过程如图4所示。随着模拟步长的增加,环氧树脂逐渐靠近基底并粘附于基底。其中环氧分子与基体在粘结界面上接触面积的水平投影是接触线(如图4绿色箭头所示)。环氧树脂在两种基底接触

线变化结果如图 5 所示,在二氧化硅基底中,接触线长度由 0 Å 变为 30.7 Å,这表明环氧树脂在二氧化硅基底表面扩散并粘结。但在掺铝二氧化硅基底上,接触线长度由 0 Å 变为 28.3 Å,这意味着环氧树脂在掺铝二氧化硅基底上的粘结长度减少,二者间粘结力弱于其与纯二氧化硅基底。

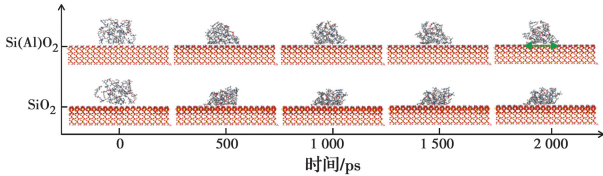


图 4 环氧树脂构型在不同基底上随模拟时间变化

Fig. 4 Matrix of snapshots from dry environment as a function of the increased time (along the  $x$ -axis) and two substrates (along the  $y$ -axis)

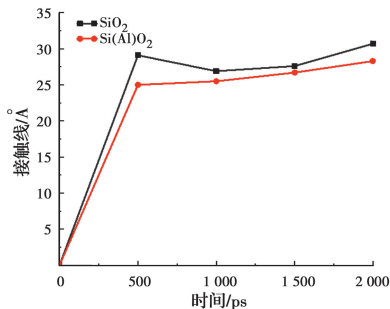


图 5 环氧树脂接触线在不同基底上随时间变化图

Fig. 5 Contact line of epoxy on different substrates in dry environment

为了全面描述环氧树脂的构象变化,分析环氧树脂的质心高度差异,即环氧树脂质心与基底表面之间的距离,如图 6 所示。对于纯二氧化硅基底,环氧树脂的质心高度从初始的 13 Å 逐渐变化到 6.7 Å,表明环氧树脂与二氧化硅基底之间的距离越来越近,粘结良好。但在掺铝二氧化硅基底,环氧树脂分子的质心高度从 12.2 Å 变化到 9 Å,表明二氧化硅基底掺入铝原子之后,环氧树脂与基底间距离增加、纤维-树脂两相间粘结性能减弱。

图 7 中虚线位置为基底界面羟基中氢原子密度最大值处,表示该位置羟基氢原子最密集,以虚线位置作为基底界面位置。显然,最接近基底界面处的原子为环氧树脂中的氧原子(Oe),其次为氢原子(He)。据此推测环氧树脂和基底的连接方式主要有两种方式:1)环氧树脂中氧原子(Oe)与基底界面羟基中氢原子(Hs)形成氢键(Oe—Hs—Os),以及环氧树脂中氧原子(Oe)与基底处的 Si(Al)之间通

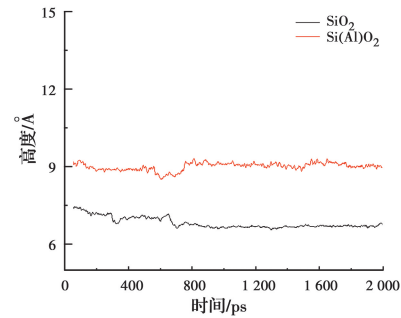
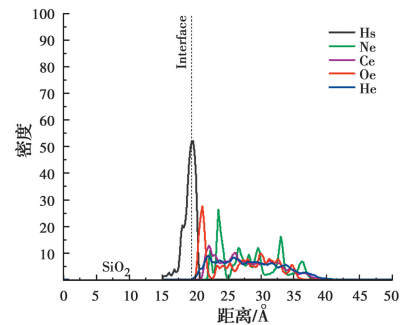


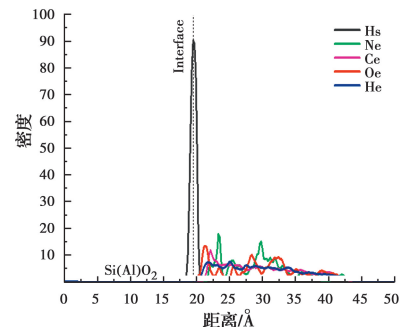
图 6 环氧树脂在不同基底粘的质心高度变化图

Fig. 6 Centroid height of the epoxy in dry environment

过共价吸引相互作用(Oe—Si/Al);2)环氧树脂中氢原子(He)与基底界面氧原子(Os)相互作用(He—Os—Al/Si)。图 7(a)中基底界面处环氧树脂 Oe、He 密度为图 7(b)中的 2.5 倍左右。表明二氧化硅基底中掺杂铝原子,环氧树脂与基体键合的原子数量明显降低,环氧树脂与基底的粘结性能降低。



(a) 纯二氧化硅基底



(b) 掺铝二氧化硅基底

图 7 垂直于基底方向环氧树脂原子密度分布图

Fig. 7 Density distribution profiles of various atoms from epoxy on different substrates along the  $z$ -direction

计算环氧树脂原子(Oe、He)与基底原子(Hs、Si、Al、Os)的径向分布函数(RDF),如图 8 所示,即通过离子区域密度与平均密度之比反映离子周围结构环境,以此表征环氧树脂的微观结构以及与两种基底之间的界面相互作用。Oe—Hs 反应原子对的 RDF 在 2 Å 附近均有明显峰值(图 8(a)、(b)),表明 Oe 与 Hs 之间有强烈的氢键作用<sup>[27]</sup>,且图 8(a)二氧

化硅基底中 Oe—Hs 的 RDF 曲线峰值明显高于掺铝二氧化硅基底。研究表明,在 C—A—S—H 凝胶表面的铝羟基具有亲水性,铝羟基提供的氧位点能够接受溶液中水分子的氢键<sup>[25-26]</sup>,环氧树脂由于其疏水性与铝羟基作用较差,因此,二氧化硅基底部分硅原子被铝原子取代之后,其与环氧树脂粘结性能减弱。

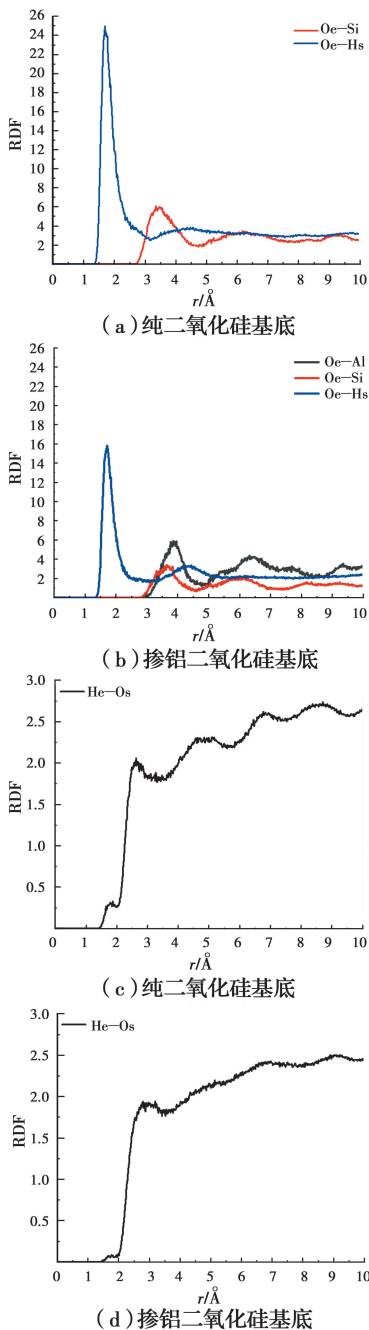


图 8 环氧树脂原子与基底原子的径向分布函数  
Fig. 8 Radial distribution function for atom pairs from epoxy and substrate

图 8(c)、(d) 中环氧树脂原子 He 与基底原子 Os 的径向分布函数中 He—Os 峰值在 3 Å 左右且

峰值较小,认为 He—Os 原子对反应距离较远且反应原子对数量少,对比图 8(c)、(d) 中 He—Os 的 RDF 数值并无明显变化。判断影响环氧树脂与基底的粘结界面的主要是 Oe—Hs—Os 这种氢键作用形式,即基底羟基氢原子为环氧树脂与基底间氢键的形成提供氢供体 Hs,与环氧树脂的氧原子 Oe 受体连接形成氢键。

1.3.2 水分子对环氧树脂在掺铝二氧化硅基底界面粘结界面的影响 水浸泡环境中,图 9 所示的 Oe—Hs 的 RDF 值比图 8(b) 干燥环境中明显减弱。结合图 10 环氧树脂与掺铝二氧化硅基底界面结合能随模拟时间逐渐降低,说明在水环境中,水分子会与环氧树脂中的氧原子 Oe、基底羟基上的氢原子 Hs 反应,破坏环氧树脂与基底粘结界面的主要作用原子对(Oe—Hs),从而使界面粘结界面的性能下降,甚至使环氧树脂从界面脱粘。

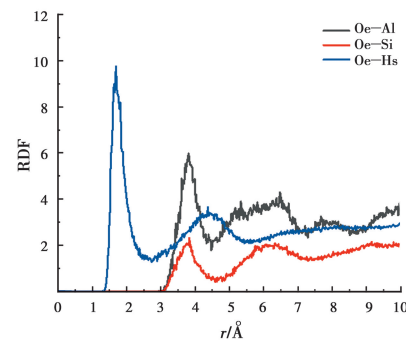


图 9 环氧树脂中 Oe-基底原子 Al、Si、Hs 的径向分布函数  
Fig. 9 Radial distribution function for atom pairs of Oe from epoxy and Al、Si、Hs from substrate

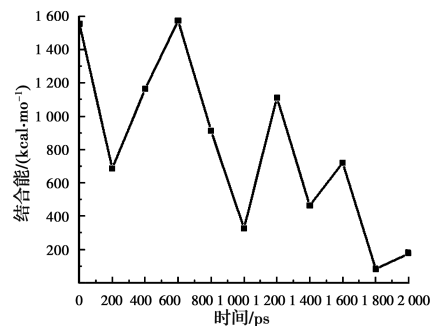
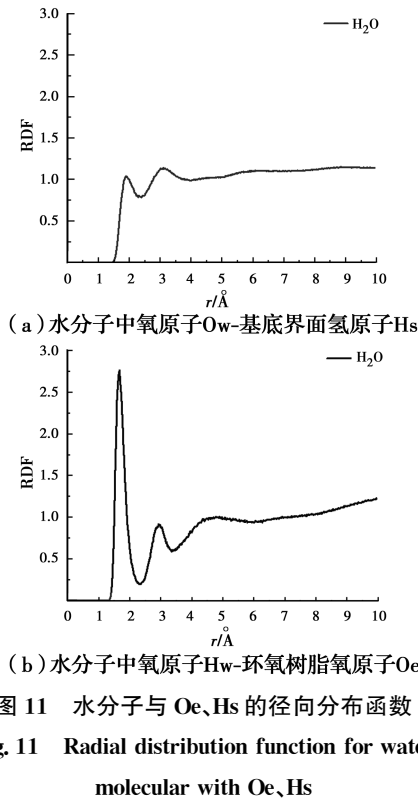


图 10 水环境中环氧树脂与掺铝二氧化硅基底界面结合能随时间变化曲线  
Fig. 10 Curve of interreaction energy between epoxy and Aluminum-doped silica substrate over time in water

为分析水分子对界面粘结界面的影响,计算水分子中氢原子(Hw)、氧原子(Ow)分别与环氧树脂中氧原子(Oe)、基底羟基氢原子(Hs)的径向分布函

数,如图 11 所示。Ow—Hs、Hw—Oe 的 RDF 峰值均在  $2 \text{ \AA}$  左右,说明 Hw、Ow 分别与 Oe、Hs 存在相互作用,其中 Hw—Oe 的 RDF 值最高,即在溶液环境中水分子的 Hw 与环氧树脂 Oe 的反应最强烈,从而降低了环氧树脂与掺铝二氧化硅基底的氢键键合作用。



## 2 试验方法

### 2.1 原材料与试样制备

环氧树脂(E44)、固化剂(MPD)、玄武岩纤维(BF)均由江苏绿材谷新材料科技发展有限公司提供。其中,E44 环氧树脂由环氧氯丙烷和双酚 A 两种物质合成;玄武岩纤维线密度为  $4\ 800 \text{ tex}$ ,单丝强度为  $0.55 \text{ N/tex}$ 。

试样制作过程为:1)制作两侧固定环氧树脂块,采用双层透明亚克力材质模具,如图 12 所示,上层板挖孔尺寸为  $7 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ ,孔间隔  $10 \text{ mm}$ ;下层板封闭,两层板厚度均为  $10 \text{ mm}$ ,板之间用螺栓固定,用真空硅脂密封板间孔隙防止树脂溢出并均匀喷涂脱模剂。将环氧树脂与固化剂以  $2:1$  的比例混合后注入模具,固化  $24 \text{ h}$  后取出、清洗、晾干;2)取 10 根玄武岩纤维为一束,裁剪长度分别为  $10$ 、 $20 \text{ mm}$ ,用丙酮清洗后放入烘箱中干燥后密封保存;

3)将两块环氧树脂块前端固定在聚四氟乙烯膜上,聚四氟乙烯膜厚度为  $1 \text{ mm}$ ,块间距为  $8 \sim 9 \text{ mm}$ ;4)取  $10 \text{ mm}$  玄武岩纤维束两端蘸取极少量环氧树脂轻放置在固定完成的两环氧树脂块间,保证玄武岩纤维束两端与环氧树脂块粘结埋入深度在  $2 \text{ mm}$  以内;5)取  $20 \text{ mm}$  玄武岩纤维束,两端蘸取大量环氧树脂,固定在环氧树脂块之间,保证纤维束不能从树脂中拔出,固化  $24 \text{ h}$  后干燥密封保存。所有试样均采用同一批玄武岩纤维,环氧树脂与固化剂的类型及比例均相同,每组试样数量不少于 5 个,保证同批有 5 个有效试样。

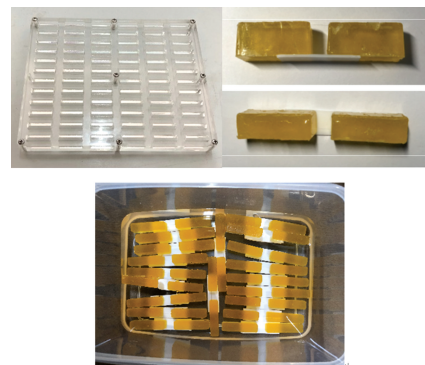


图 12 环氧树脂块固化模具、纤维拔出试样及试样浸泡

Fig. 12 Mould of epoxy, fiber bundle pull-out specimen and immersion environment

### 2.2 试验方法与表征

上述试样采用干燥和水浸泡方法,干燥环境为  $T=(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、 $RH=65\%$  的恒温恒湿室,水浸泡环境是室温蒸馏水浸泡。将蒸馏水中浸泡不同龄期的试样取出、擦干后进行纤维拔出试验。纤维拔出测试如图 13 所示,两端环氧树脂块由夹头固定后,取下聚四氟乙烯膜,同时保证两端环氧树脂块严格对中,防止纤维束出现偏心受拉的情况。推动摇杆至纤维束从环氧树脂中拔出,通过超景深显微镜观测纤维束完整拔出即为有效试样,同时,记录纤维束拔出应力峰值。

### 2.3 粘结力试验结果分析

利用超景深显微镜放大 100 倍,观测玄武岩纤维束从环氧树脂基体的拔出及玄武岩纤维束拉断情况,结果如图 14 所示。显然,纤维拔出将导致树脂基体较大范围的损伤,玄武岩纤维束上附着环氧树脂。测试玄武岩纤维束与环氧树脂基体在干燥环境下的纤维拔出力、纤维拉断时应力分别为  $2.23$ 、 $2.6 \text{ N}$ 。玄武岩纤维束与环氧树脂基体在蒸馏水中

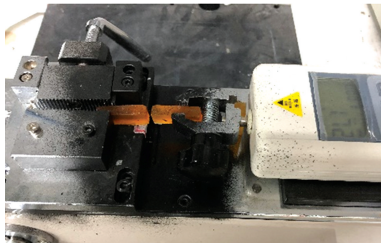


图 13 玄武岩纤维束拔出实验图

Fig. 13 Pull-out test of basalt fiber bundle

浸泡 3、7、14、21、28 d, 纤维束拔出力以及纤维束拉断力变化如图 15 所示。蒸馏水浸泡 28 d, 使纤维束拔出力从 2.23 N 降到 1.06 N, 衰减幅度达到 47.53%, 远大于水对玄武岩纤维束强度的影响。纤维拔出力下降的主要原因是环氧树脂吸水膨胀<sup>[28]</sup>。另外, 水渗入玄武岩纤维束与树脂基质间的微裂缝, 界面裂缝逐渐扩展最终导致界面粘结性能下降。

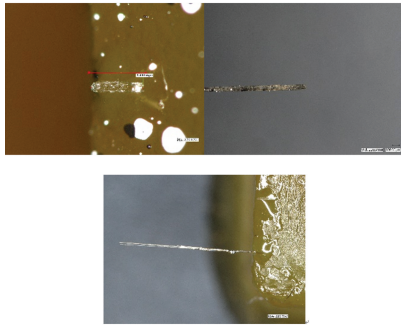


图 14 环氧树脂上纤维束拔出端、拔出纤维束、拉断纤维束

Fig. 14 Pull-out end of fiber bundle in epoxy resin, pull-out fiber bundle and broken fiber bundle

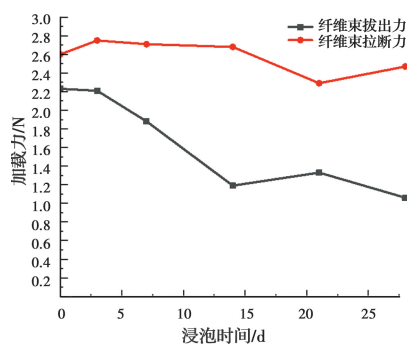


图 15 纤维束拔出力及纤维束拉断力随浸泡时间变化曲线

Fig. 15 Curve of pull-out force and tensile force with soaking time

### 3 结论

基于分子动力学方法模拟, 分析了水环境中环氧树脂在掺铝二氧化硅基底界面的粘结性能变化, 以及水分子对界面两相物质相互作用的影响。从分子角度多方面分析环氧树脂在水分子作用下从掺铝

二氧化硅表面的脱粘机理, 并通过纤维-树脂基体拉拔试验进行验证, 主要结论如下:

1) 二氧化硅基底中硅原子部分替换为铝原子之后, 相同时间内环氧树脂对掺铝二氧化硅基底的湿润长度缩短, 环氧树脂与基底的氢键、共价键数量减少, 粘结力小于纯二氧化硅基底。

2) 环氧树脂与掺铝二氧化硅基底的粘结, 主要是通过 Oe—Hs—Os 氢键作用实现, 即掺铝二氧化硅基底羟基氢原子为氢键的形成提供氢供体, 与环氧树脂的氧原子受体连接形成氢键, 促使环氧树脂与掺铝二氧化硅基底粘结。

3) 在水环境中, 环氧树脂与纤维基体连接的 Oe—Hs—Os 氢键网络中 Oe 反应位点被 H<sub>w</sub> 大量占据, 与 Hs 反应的 Oe 减少, 使环氧树脂与基底粘结性能变差甚至脱粘。

4) 蒸馏水浸泡 28 d 对玄武岩纤维自身强度影响较小, 但玄武岩纤维与环氧树脂间粘结力下降了 47.53%, 弱化了界面粘结性能, 实验结果验证了分子动力学模拟结果。

### 参考文献:

- [1] 金祖权, 赵铁军, 陈惠苏, 等. 海洋环境下裂缝混凝土氯盐腐蚀[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(7): 2821-2826.
- JIN Z Q, ZHAO T J, CHEN H S, et al. Chloride corrosion of splitting cracked concrete under marine environment [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2012, 43(7): 2821-2826. (in Chinese)
- [2] WANG Z K, ZHAO X L, XIAN G J, et al. Long-term durability of basalt- and glass-fibre reinforced polymer (BFRP/GFRP) bars in seawater and sea sand concrete environment [J]. Construction and Building Materials, 2017, 139: 467-489.
- [3] 董志强, 吴刚. FRP 筋增强混凝土结构耐久性研究进展[J]. 土木工程学报, 2019, 52(10): 1-19, 29.
- DONG Z Q, WU G. Research progress on durability of FRP bars reinforced concrete structures [J]. China Civil Engineering Journal, 2019, 52(10): 1-19, 29. (in Chinese)
- [4] NANNI A, AHMAD S, ALBRECHT P, et al. Abstract of: State-of-the-art-report on fiber reinforced plastic (FRP) for concrete structures [J]. ACI Structural Journal, 1995, 92(5): 627-628.

- [5] AL-SALLOUM Y A, EL-GAMAL S, ALMUSALLAM T H, et al. Effect of harsh environmental conditions on the tensile properties of GFRP bars [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2013, 45(1): 835-844.
- [6] CHEN Y, DAVALOS J F, RAY I. Durability prediction for GFRP reinforcing bars using short-term data of accelerated aging tests [J]. *Journal of Composites for Construction*, 2006, 10(4): 279-286.
- [7] SEN R, MULLINS G, SALEM T. Durability of E-glass/vinylester reinforcement in alkaline solution [J]. *ACI Structural Journal*, 2002, 99(3): 369-375.
- [8] BENMOKRANE B, WANG P, TON-THAT T M, et al. Durability of glass fiber-reinforced polymer reinforcing bars in concrete environment [J]. *Journal of Composites for Construction*, 2002, 6(3): 143-153.
- [9] ROBERT M, COUSIN P, BENMOKRANE B. Durability of GFRP reinforcing bars embedded in moist concrete [J]. *Journal of Composites for Construction*, 2009, 13(2): 66-73.
- [10] KAMAL A S M, BOULFIZA M. Durability of GFRP rebars in simulated concrete solutions under accelerated aging conditions [J]. *Journal of Composites for Construction*, 2011, 15(4): 473-481.
- [11] BENMOKRANE B, ROBERT M, MOHAMED H M, et al. Durability assessment of glass FRP solid and hollow bars (rock bolts) for application in ground control of Jurong rock caverns in Singapore [J]. *Journal of Composites for Construction*, 2017, 21(3): 06016002.
- [12] 李趁趁, 于国卿, 张大鹏, 等. 潮湿环境下纤维增强复合材料筋的耐久性[J]. *人民黄河*, 2015, 37(5): 119-121.  
LI C C, YU G Q, ZHANG D P, et al. Durability of fiber reinforced composite bars in moisture environment [J]. *Yellow River*, 2015, 37(5): 119-121. (in Chinese)
- [13] TAM L H, ZHOU A, ZHANG R X, et al. Effect of hygrothermal environment on traction-separation behavior of carbon fiber/epoxy interface [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 220: 728-738.
- [14] TAM L H, ZHOU A, WU C. Nanomechanical behavior of carbon fiber/epoxy interface in hygrothermal conditioning: A molecular dynamics study [J]. *Materials Today Communications*, 2019, 19: 495-505.
- [15] 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.
- [16] ZHANG Y, LI T, HOU D S, et al. Insights on magnesium and sulfate ions' adsorption on the surface of sodium aluminosilicate hydrate (NASH) gel: A molecular dynamics study [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(27): 18297-18310.
- [17] 李璉, 王小群. 碳纤维/环氧树脂界面分子模型建立与界面结合能计算方法探索研究[J]. *材料工程*, 2008 (Sup1): 382-387, 391.  
LI J, WANG X Q. Study on molecular model and interaction energy of carbon fiber/epoxy interface [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2008 (Sup1): 382-387, 391. (in Chinese)
- [18] HOU D S, LI Z, ZHAO T. Reactive force field simulation on polymerization and hydrolytic reactions in calcium aluminate silicate hydrate (C-A-S-H) gel: Structure, dynamics and mechanical properties [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(1): 448-461.
- [19] HOU D S, ZHAO T J, MA H Y, et al. Reactive molecular simulation on water confined in the nanopores of the calcium silicate hydrate gel: Structure, reactivity, and mechanical properties [J]. *the Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(3): 1346-1358.
- [20] YAPHARY Y L, YU Z C, 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.
- [21] LAU D, BÜYÜKÖZTÜRK O, BUEHLER M J. Characterization of the intrinsic strength between epoxy and silica using a multiscale approach [J]. *Journal of Materials Research*, 2012, 27(14): 1787-1796.
- [22] 王自柯. FRP筋在模拟海水-海砂混凝土孔溶液浸泡下的耐久性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.  
WANG Z K. Study on the durability performances of fiber reinforced polymer (FRP) bars exposed to simulated seawater and sea sand concrete pore solution [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018. (in Chinese)
- [23] 宇慧平, 皮本松, 陈沛, 等. 交联环氧树脂热力学性能



- 的分子模拟[J]. 北京工业大学学报, 2019, 45(4): 322-329.
- YU H P, PI B S, CHEN P, et al. Thermal and mechanical properties of crosslinked epoxy based on molecular dynamics [J]. Journal of Beijing University of Technology, 2019, 45(4): 322-329. (in Chinese)
- [24] ROSA A L, EL-BARBARY A A, HEGGIE M I, et al. Structural and thermodynamic properties of water related defects in  $\alpha$ -quartz [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2005, 32(5/6): 323-331.
- [25] 李涛. 基于分子动力学理论水和离子在掺铝相水泥基材料中的吸附与传输特性研究[D]. 山东青岛: 青岛理工大学, 2018.
- LI T. Study on adsorption and transport characteristics of water and ions in aluminumdoped cement-based materials based on molecular dynamics method [D]. Qingdao, Shandong: Qingdao Tehcnology University, 2018. (in Chinese)
- [26] RAHIER H, MELE B, BIESEMANS M, et al. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses [J]. Journal of Materials Science, 1996, 31(1): 71-79.
- [27] ZHANG J, LI W, YAN Y G, et al. Molecular insight into nanoscale water films dewetting on modified silica surfaces [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(1): 451-458.
- [28] 邹在平, 孟兵, 何文佩, 等. 不同水环境下碳纤维增强EP复合材料的吸湿老化[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(9): 116-120,143.
- ZOU Z P, MENG B, HE W P, et al. Hygroscopic aging of carbon fiber reinforced EP resin composites in different water environment [J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9): 116-120,143. (in Chinese)

(编辑 章润红)