

文章编号: 1006-3080(2025)02-0197-12

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20240415001

超支化环氧树脂复合材料力学性能分子模拟

王 瑜¹, 陈苏芳¹, 张道洪², 杨 犁¹

(1. 武汉工程大学绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 化工与制药学院, 武汉 430205; 2. 中南民族大学超支化聚合物合成与应用技术湖北省工程研究中心, 化学与材料科学学院, 武汉 430074)

摘要:采用分子动力学(MD)模拟手段, 研究了以双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)支链分子和六氢均三嗪超支化环氧树脂(HHTE1)超支化分子作为改性剂的环氧树脂复合材料, 预测了材料三维结构和支链的改变其对力学性能的影响。结果表明, 二维平面材料的弹性模量(E)、体积模量(K)、剪切模量(G)均大于一维线性结构材料的对应值(分别高出 0.52%~1.61%、0.28%~1.04%、1.01%~2.89%); 三维立体结构较二维平面结构材料的 E 、 K 、 G 分别减少 1.52%~3.33%、1.05%~4.35%、2.30%~3.13%。与 DGEBA 支链相比, HHTE1 支链交联改性材料的 E 、 K 、 G 均有明显提升(分别提升 5.56%~11.90%、4.86%~10.86%、5.59%~10.74%)。本文构建的材料模型为晶体有序排列材料, 研究其各向异性的力学性能发现, 空间位阻与支链相互作用分别主导力学性能变化, 其 E_x 、 E_z 、 $G_{(010)}$ 受支链作用和主链取向改变的影响, E_y 、 $G_{(100)}$ 、 $G_{(001)}$ 受空间位阻作用。

关键词:超支化分子; 环氧树脂; 分子动力学模拟; 力学性能; 物化性质; 复合材料

中图分类号:TQ317.3

文献标志码:A

环氧树脂具有优异的力学性能和化学稳定性, 广泛应用于复合材料^[1]、绝缘材料^[2]、涂料^[3-4]等领域。双酚 A 型环氧树脂因具有原料来源广泛、合成容易、成本较低等优势, 故应用范围较广。双酚 A 型环氧树脂具有较多的刚性芳环结构, 且自由旋转化学键少、固化后交联结构为刚性, 具有较高的强度。但环氧树脂交联固化产生的内应力会使环氧树脂本身的强度和韧性降低, 使其应用受限。环氧树脂改性后可改善其性能, 满足更多需求, 因此改性环氧树脂成为重点研究对象^[5]。环氧树脂的改性方法有添加无机纳米粒子改性^[6]、添加橡胶改性^[1]、纤维改性^[7]、超支化聚合物(HBP)改性^[8]等。添加液体橡胶可显著提高环氧树脂的韧性, 但会导致环氧树脂热稳定性和力学模量的降低^[9]。掺入的纳米粒子会增加环氧树脂的强度, 但存在分散性较差的问题^[10-11]。超支

化聚合物因具有低黏度、多功能端基等特点^[12], 可同时降低基底树脂黏度、增强材料的强度和韧性^[13]。高性能生物基超支化聚合物材料成为环保领域的研究热点^[14], 其中环氧树脂以及其改性剂可用再生材料制备^[5, 15-16]。Zhong 等^[17]利用阿魏酸衍生环氧树脂(FEP)、阿魏酸基超支化环氧树脂(FEHBP)和柠檬酸(CA)制备了全生物基和可降解的环氧玻璃材料。其中, FEHBP 的超支化拓扑结构和多活性端基增加了环氧玻璃材料的交联密度, 同时提升了其强度和韧性。HBP 具有高度的支化结构, 其分子内含有大量空腔, 在其改性的双酚 A 缩水甘油醚(DGEBA)环氧树脂分子内起到了内增韧和降低固体收缩率的效果^[18], 同时, HBP 拥有大量可参与交联的端基, 可通过提升材料的交联密度来增加 DGEBA 超支化聚合材料的强度^[19]。

收稿日期: 2024-04-15

基金项目: 武汉工程大学第 14 届研究生创新基金(CX2022004)

作者简介: 王 瑜(1999—), 女, 湖北咸宁人, 硕士生, 主要研究方向为功能高分子材料。E-mail: 1721191679@qq.com

通信联系人: 杨 犁, E-mail: liyang@wit.edu.cn; 陈苏芳, E-mail: sufangchen@wit.edu.cn

引用本文: 王 瑜, 陈苏芳, 张道洪, 等. 超支化环氧树脂复合材料力学性能分子模拟[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2025, 51(2): 197-208.

Citation: WANG Yu, CHEN Sufang, ZHANG Daohong, *et al.* Molecular Simulation of Mechanical Properties of Hyperbranched Epoxy Resin Composites[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2025, 51(2): 197-208.

随着计算化学的发展,分子动力学(MD)模拟被广泛应用于高分子材料的力学性能研究。Li 等^[20]通过 MD 模拟了以研究 DGEBA 和脂环环氧树脂(OSC)共聚高分子 3,3-二氨基二苯砜(DDS)为固化剂交联的 DGEBA/OSC 环氧复合材料的力学性能。结果表明, DGEBA/OSC(1:1) (物质的量之比,下同) 环氧树脂复合材料相较于未交联的环氧树脂,其玻璃化温度升高 28 K,弹性模量提升 10%; DGEBA/OSC(3:1)、DGEBA/OSC(1:1) 环氧树脂复合材料相较于未交联的环氧树脂,其自由体积分别减少 4.4% 和 8.6%。OSC 交联度的提升能抑制环氧树脂分子链的运动,降低自由体积分数,提升弹性模量。Zhang 等^[21]通过 MD 模拟研究 HBP 接枝二氧化硅对环氧树脂微观结构和力学性能的影响,结果表明, HBP/二氧化硅改性环氧树脂复合材料与未改性环氧树脂相比,其弹性模量(E)、体积模量(K)、剪切模量(G)分别提高了 44.68%、29.52%、36.65%,此复合材料因具有最低的链段运动能力和自由体积分数而形成紧密的交联结构,使复合材料的性能提升。

利用 MD 模拟可以观测分子尺度的作用关系,从微观角度分析材料的结构和性能。本文通过 MD 模拟方法探究生物基超支化聚合物改性环氧树脂的结构对材料性能的影响,通过对微观结构变化的分析,进一步探究材料结构对力学性能的构效机理。

1 模拟细节

1.1 分子模型

环氧树脂主链为聚 1-(4-(2-(4-(2-羟基-3-((4-(4-(甲基氨基)苄基)苯基)氨基)丙氧基)苯基)丙-2-基)苯氧基)丁-2-醇高分子(PDD, 如图 1(a)所示),由双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)分子和二氨基二苯甲烷(DDM)分子聚合形成。DGEBA 链段上伯氨和仲氨可与支链分子交联,形成平面网状聚合物或三维立体聚合物。支链分子选用 DGEBA 分子(图 1(b))和六氢均三嗪生物基超支化环氧树脂(HHTE1)超支化分子(图 1(c)),交联位点为环氧基团开环后与固化剂上的伯胺基团反应生成仲胺,或环氧基团开环后与仲胺基团反应生成叔胺。本文构建 6 种复合材料,未交联的线性高分子(PL)材料结构如图 2(a)~2(c)所示, PL 晶胞中为 15 条聚合度为 10 的 PDD 分子以 5×3 形式放置,其原子数为 13605。DGEBA 支链分子交联构建的平面网状高分子(PN)材料结构如图 2(d)~2(f)所示, PN 晶胞为 DGEBA 的支链分子

随机连接同一面的两条 PDD 分子,其原子数为 14472。DGEBA 支链分子交联构建的三维立体结构高分子(PF)材料结构如图 2(g)~2(i)所示, PF 晶胞是在 PN 晶胞的面与面之间以 DGEBA 支链分子连接,其原子数为 14668。利用 HHTE1 超支化分子交联可以构建超支化复合材料。将 PL 晶胞的每层用 2 个 HHTE1 超支化分子随机连接得到 HHTE1/PL, 其二维平面网状结构如图 3(a)~3(c)所示,原子数为 15336。将 PN 晶胞每层的随机 4 个 DGEBA 支链分子用 HHTE1 超支化分子替换得到 HHTE1/PN 平面网状结构,如图 3(d)~3(f)所示,原子数为 15627。将 PF 晶胞每层的 4 个 DGEBA 支链分子随机选 4 个用 HHTE1 超支化分子替换,得到 HHTE1/PF 三维立体结构,如图 3(g)~3(i)所示,原子数为 15816。定义为 x 方向是与主链平行的方向, y 方向是与主链在 (001) 晶面垂直的方向, z 方向是与主链在 (010) 晶面垂直的方向。

以上 6 个复合材料模型的氨基与环氧基的物质的量之比、交联度和交联点等参数如表 1 所示。

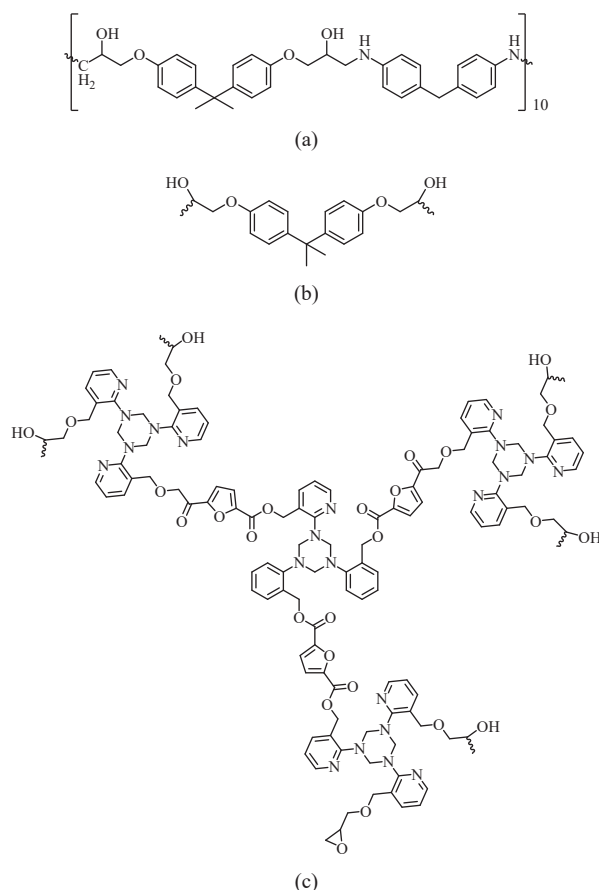


图 1 (a) PDD 主链重复单元; (b) DGEBA 支链分子; (c) 超支化分子 HHTE1 支链

Fig. 1 (a) Main chain repeating unit of PDD; (b) DGEBA fragment on the branched chain; (c) HHTE1 molecular fragment on the branched chain

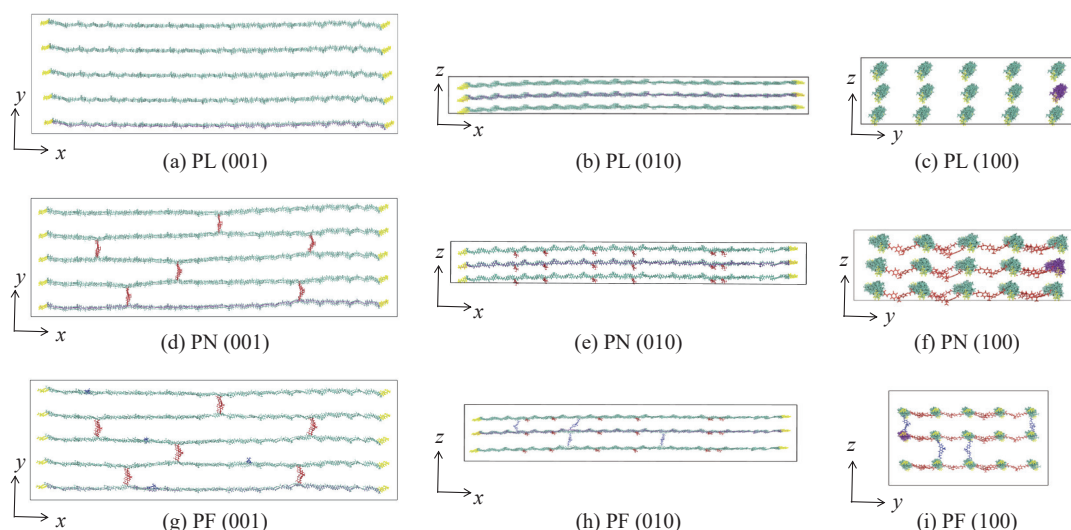


图2 PL、PN和PF材料模型,其中绿色为主链(选取其中1条主链标紫),红色为链与链之间的DGEBA支链,蓝色为面与面直接连接的DGEBA支链,黄色为分子链段尾端

Fig. 2 PL, PN, and PF material models, where the green one is the main chain (one of the main chains is selected and labeled purple), the red one is the DGEBA branching between chains, and the blue one is the DGEBA branching directly connected between surfaces, the yellow one is the end of the molecular chain segment

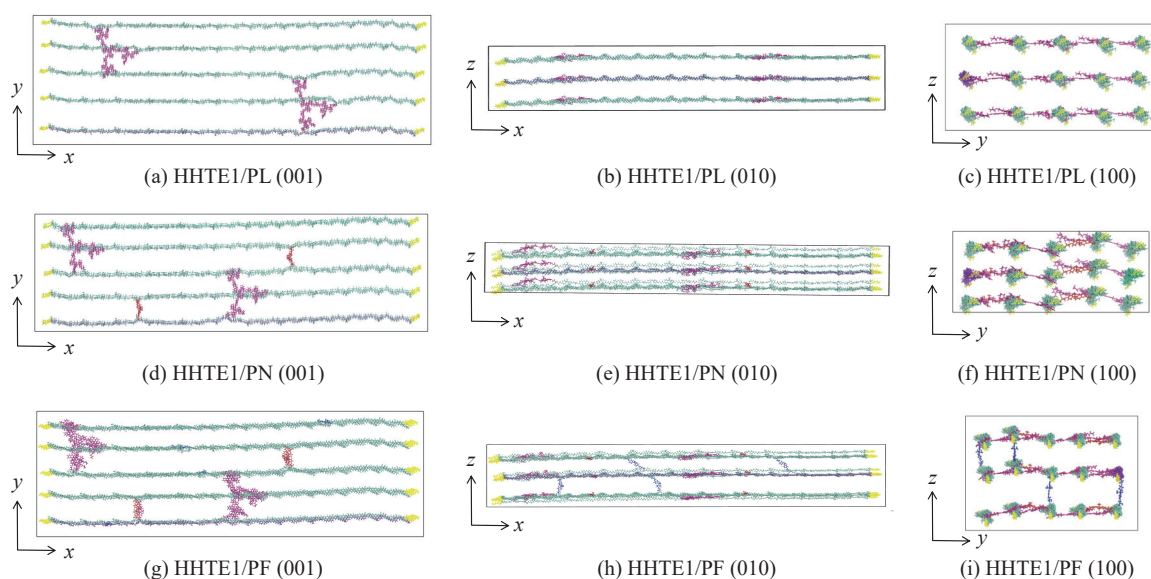


图3 HHTE1/PL、HHTE1/PN和HHTE1/PF材料模型,其中绿色为主链(选取其中1条主链标紫),玫红色为链与链之间的HHTE1支链,蓝色为面与面直接连接的DGEBA支链,黄色为分子链段尾端

Fig. 3 HHTE1/PL, HHTE1/PN, and HHTE1/PF material models, where the green one is the main chain (one of the main chains is selected and labeled purple), the rosy red one is the HHTE1 branching between chains, and the blue one is the DGEBA branching directly connected between surfaces, the yellow one is the end of the molecular chain segment

1.2 模拟方法

在MD模拟中,选择力场参数能够准确地研究高分子性质的COMPASS II^[22]。原子部分选用电荷平衡法(QEq)^[23]计算,并修正部分端基原子电荷使总电荷平衡。采用Ewald方法计算静电相互作用^[24],Lennard-Jones势能计算范德华相互作用^[25],截断半径均为1.25 nm,时间步长为1 fs。温度选用Nose-Hoover

方法^[26](控制在298.15 K),压力选用Parrinello-Rahman压力法^[27](控制在 10^5 Pa)。初始构型约束其x方向坐标,在正则(NVT)系综模拟100 ps,使分子弛豫消除晶胞内应力;继而在等温等压(NPT)系综进行1 ns平衡模拟,获得y和z方向压缩构型;解除x坐标限制后,在NPT系综完成1 ns平衡模拟和4 ns采样模拟。

表 1 复合材料聚合度性质
Table 1 Polymerization properties of composites

Material	$n(\text{Amino}) :$ $n(\text{Epoxy})$	Degree of crosslinking/%	Cross-linking point
PL	330 : 360	91.6	0
PN	330 : 396	92.4	36
PF	330 : 404	92.6	44
HHTE1/PL	330 : 396	92.4	36
HHTE1/PN	330 : 408	92.6	48
HHTE1/PF	330 : 416	92.7	56

1.3 力学性能

选取平衡结构,采用恒定应变法^[28]计算材料的弹性模量,通过一系列有限差分近似来估算弹性常数矩阵。首先从系统中去除对称性,其次改变原子坐标使系统达到能量最小,设置每个应变的步数为 12,最大应变振幅为 0.05 GPa,则应变矩阵为

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1)$$

弹性常数表征材料在任何应力下变形的能力,通过广义胡克定律,应力与应变可以写成如下形式^[29]:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{xz} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ s_{41} & s_{42} & s_{43} & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ s_{51} & s_{52} & s_{53} & s_{54} & s_{55} & s_{56} \\ s_{61} & s_{62} & s_{63} & s_{64} & s_{65} & s_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{xz} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} \quad (2)$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{xz} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{xz} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (3)$$

其中: ε 为拉伸应变, σ 为拉伸应力, τ 为剪切应力, γ 为剪切应变, c 为形变系数, s 为弹性系数^[29]。

根据 Reuss 理论^[29]计算体积模量和剪切模量可得:

$$K_R = \frac{1}{s_{11} + s_{22} + s_{33} + 2s_{12} + 2s_{13} + 2s_{23}} \quad (4)$$

$$G_R = \frac{15}{4(s_{11} + s_{12} + s_{33} - s_{12} - s_{13} - s_{23}) + 3(s_{44} + s_{55} + s_{66})} \quad (5)$$

根据 Voigt 理论^[29]计算体积模量和剪切模量可得:

$$K_V = \frac{1}{9}(c_{11} + c_{22} + c_{33} + 2c_{12} + 2c_{13} + 2c_{23}) \quad (6)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(c_{11} + c_{22} + c_{33} + 2c_{44} + 2c_{55} + 2c_{66} - c_{12} - c_{13} - c_{23}) \quad (7)$$

根据 Hill 理论^[30]计算体积模量和剪切模量可得:

$$K_H = \frac{1}{2}(K_V + K_R) \quad (8)$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (9)$$

根据体积模量和剪切模量可确定弹性模量:

$$E = \frac{9KG}{3K+G} \quad (10)$$

假设材料分子的排列各向异性,则应力和应变的矩阵形式为:

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{xz} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_x} & -\frac{\nu_{xy}}{E_x} & -\frac{\nu_{xz}}{E_x} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{yz}}{E_y} & \frac{1}{E_y} & -\frac{\nu_{yz}}{E_y} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{zx}}{E_z} & -\frac{\nu_{zy}}{E_z} & \frac{1}{E_z} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{yz}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{xz}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{xy}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{xz} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (11)$$

2 结果与讨论

2.1 物化性质

各材料体系经平衡取样模拟,其模拟密度(ρ_{sim})与部分材料的实际密度(ρ_{exp})^[31-32]对比见表 2。由结果可知,部分材料的模拟密度在实际密度范围内,这可验证 COMPASS II 力场参数适合本文材料体系。

聚合物密度在玻璃化转变温度(T_g)时会出现拐点,通过在不同温度下的 NPT 平衡模拟可获取材料

表 2 模拟密度与实际密度结果对比

Table 2 Results comparison between simulated and actual values of density

Material	$\rho_{\text{sim}}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\rho_{\text{exp}}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
PL	1.149	—
PN	1.151	1.14—1.18 ^[31]
PF	1.151	—
HHTE1/PL	1.160	—
HHTE1/PN	1.160	1.190—1.210 ^[32]
HHTE1/PF	1.161	—

的 T_g ^[33]。本研究取不同材料的平衡结构, 分别在 200~600 K 的温度范围完成 NPT 系综平衡模拟, 取平均密度作 ρ - T 点线图, 线性回归的交点所对应的温度为该材料的 T_g , 如图 4 所示。表 3 列出所有材料的玻璃化转变温度模拟值 (T_g^{sim}) 和部分材料玻璃化指数温度实验值 (T_g^{exp})^[32, 34], 其中 HHTE1/PN 对应的 T_g^{exp} 为

与其结构相似的超支化聚合物改性 DGEBA 环氧树脂的玻璃化温度实验值。可见 PN 的部分模拟值与实验值较接近, 构建材料模型与实际符合。但 HHTE1/PN 的 T_g 和 ρ (表 2) 的实验值与模拟值相差过大, 这是由其特殊的交联结构所致。

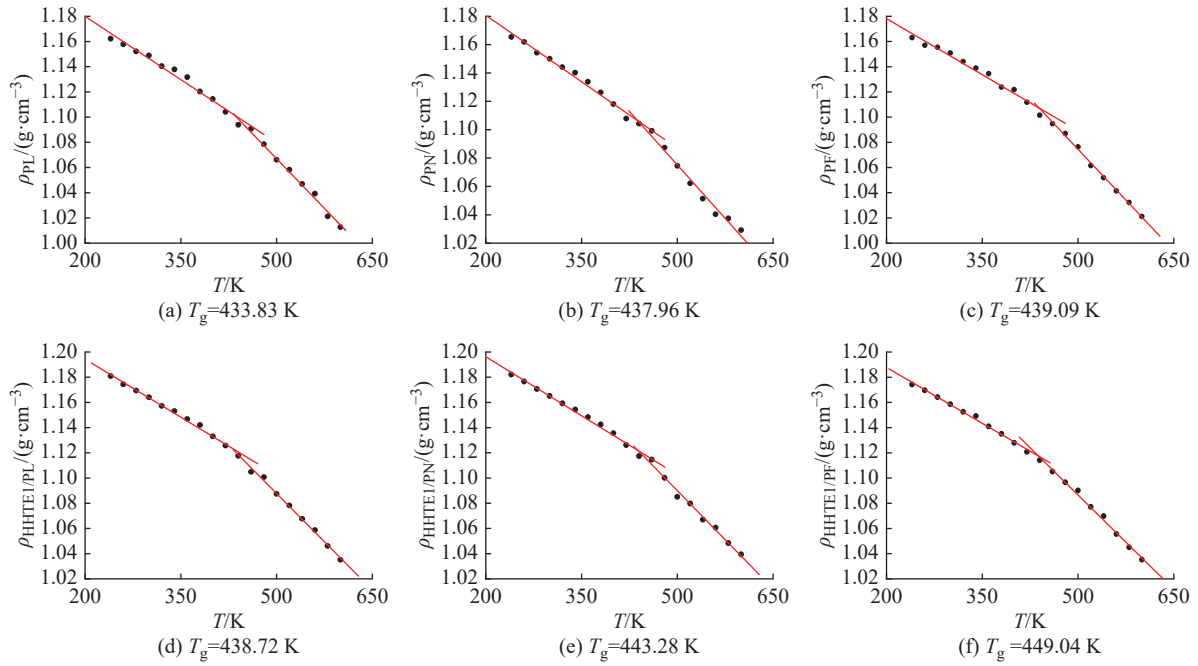


图 4 PL(a)、PN(b)、PF(c)、HHTE1/PL(d)、HHTE1/PN(e)、HHTE1/PF(f) 温度随密度变化图

Fig. 4 Temperature versus density plots for PL (a), PN (b), PF (c), HHTE1/PL (d), HHTE1/PN (e), HHTE1/PF (f)

表 3 玻璃化转变温度模拟值 T_g^{sim} 和实验值 T_g^{exp} 对比

Table 3 Comparison of experimental and simulated values of glass transition temperature

Material	$T_g^{\text{sim}}/\text{K}$	$T_g^{\text{exp}}/\text{K}$
PL	433.83	—
PN	437.96	441 ^[32]
PF	439.09	—
HHTE1/PL	438.72	—
HHTE1/PN	443.28	459 ^[34]
HHTE1/PF	449.04	—

比较表 3 中 6 种材料的 T_g 发现, HHTE1/PL 相较于 PL、HHTE1/PN 相较于 PN、HHTE1/PF 相较于 PF, T_g 分别提升 1.13%、1.21% 和 2.27%。这是因为: 首先, HHTE1 超支化单元限制了高分子链的运动, 以及不同交联度的网络结构使材料可自由运动的单键数发生变化, 同时超支化 HHTE1 分子使材料内的空腔减小^[34]; 其次, 交联度的增加也使 T_g 提升, 交联度大小为 $\text{PL} < \text{PN} < \text{PF}$, 其 T_g 大小为 $T_g^{\text{PL}} < T_g^{\text{PN}} < T_g^{\text{PF}}$,

T_g 变化与交联度变化趋势一致, 加入 HHTE1 结构的材料也有相同规律。

采用爱因斯坦关系式进行自扩散系数 (D_s) 计算^[35]:

$$D_s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left[\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N |r_k(t) - r_k(0)|^2 \right] \quad (12)$$

其中, $r_k(0)$ 和 $r_k(t)$ 分别为第 k 个分子在初始时刻和 t 时刻的位置, N 为分子总数。取 NPT 平衡模拟的最后 1 ns 作为碳原子的均方位移斜率, 自扩散系数计算结果如图 5 所示。自扩散系数可表征链段的运动能力^[36], 自扩散系数越大, T_g 越小。PL、PN、PF、HHTE1/PL、HHTE1/PN 和 HHTE1/PF 的自扩散系数分别为 2.95×10^{-12} 、 2.39×10^{-12} 、 1.26×10^{-12} 、 1.70×10^{-12} 、 0.97×10^{-12} m^2/s 和 0.19×10^{-12} m^2/s , 自扩散系数与 T_g 变化情况一致。

2.2 各向同性力学性能

根据 Voigt, Reuss 和 Hill 的理论研究高分子材料不同构型和 HHTE1 超支化分子对力学性能的增强效果, 分别计算材料的弹性模量 (E_v , E_R , E_h)、剪切模量 (G_v , G_R , G_h) 和体积模量 (K_v , K_R , K_h), 结果如图 6

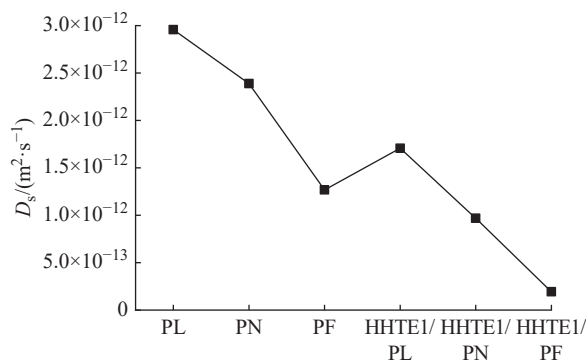


图 5 各材料的碳原子自扩散系数

Fig. 5 Self-diffusion coefficient of carbon atoms for each material

所示。

弹性模量表征材料抵抗形变的能力,受材料的交联度和化学结构等微观参数影响。PN 相比于 PL, E_V 、 E_R 、 E_H 分别提升 1.61%、0.52%、1.08%,这是因为适度交联可增加分子链之间的联系,使高分子链不易发生偏移,机械强度增加^[37];但 PF 与 PN 相比, E_V 、 E_R 、 E_H 分别降低 2.61%、1.52%、3.33%,这是因为过度的交联使网链结构不能均匀承载应力,产生应力集中,导致聚合物的强度下降。加入含有刚性基团的 HHTE1 超支化分子后,对聚合物材料的弹性模量有较大提升,其中 HHTE1/PL 相比于 PL, E_V 、 E_R 、 E_H 分别提升 5.56%、6.02%、5.95%; HHTE1/PN 相比于 PN, E_V 、 E_R 、 E_H 分别提升 9.94%、11.90%、11.03%; HHTE1/PF 相比于 PF, E_V 、 E_R 、 E_H 分别提升 10.05%、10.74%、10.4%,超支化分子 HHTE1 对基底树脂有可观的增强效果,与实验结果趋势一致^[38]。

体积模量代表材料的断裂强度。PN 相比于 PL, 其 K_V 、 K_R 、 K_H 分别增加 1.40%、0.41%、0.28%, PF 相比于 PN, K_V 、 K_R 、 K_H 分别减少 4.35%、1.48%、1.05%,适当的交联提升可增强材料的刚性,因为 PN 结构的刚性较大,因此 PN 断裂强度较大;加入 HHTE1 结构后,HHTE1/PL 的 K_V 、 K_R 、 K_H 相较于 PL 分别提升 4.86%、5.71%、5.39%; HHTE1/PN 的 K_V 、 K_R 、 K_H 相较于 PN 分别提升 7.91%、8.88%、9.30%; HHTE1/PF 的 K_V 、 K_R 、 K_H 相较于 PF 分别提升 10.86%、9.37%、8.61%,说明加入 HHTE1 超分子可提升复合材料的断裂强度。HHTE1/PN 的 K_V 、 K_R 、 K_H 相较于 HHTE1/PL 分别提升 4.34%、3.40%、3.92%, HHTE1/PN 的 K_V 、 K_R 、 K_H 相较于 HHTE1/PF 分别提升 2.19%、1.04%、1.68%, PN 和 HHTE1/PN 结构的断裂强度较大。

剪切模量表示材料的抗摩擦能力。PN 相较于

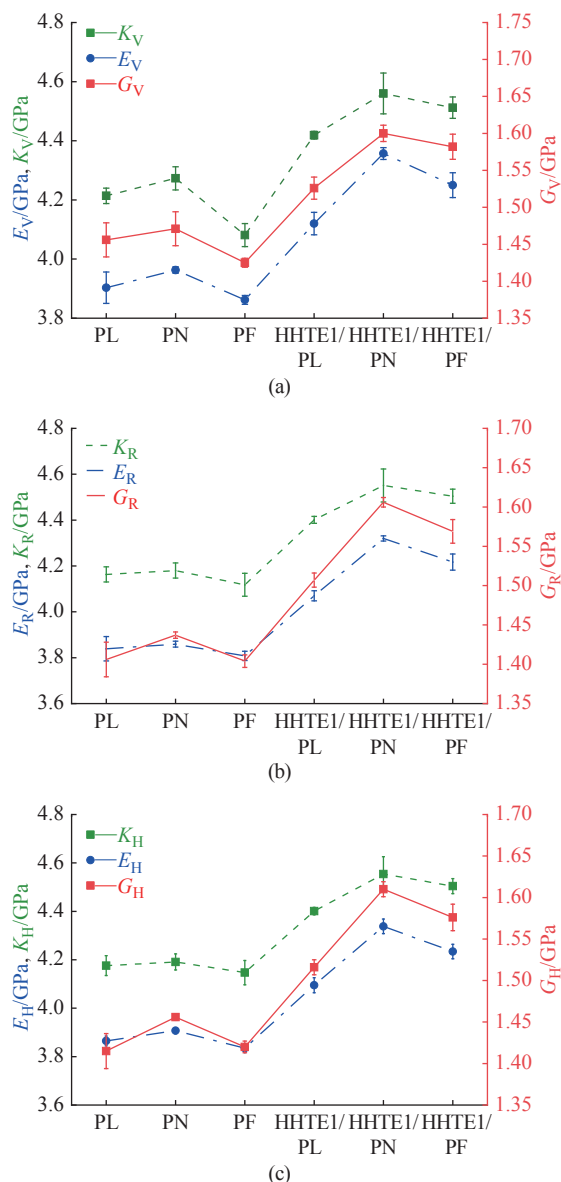


图 6 Voigt (a)、Reuss (b) 和 Hill (c) 理论计算得到的力学性能

Fig. 6 Mechanical properties obtained from Voigt (a), Reuss (b) and Hill (c) theories

PL, 其 G_V 、 G_R 、 G_H 分别提升 1.01%、2.20%、2.89%, 因而交联度增加抗摩擦能力增强。PF 与 PN 相比, G_V 、 G_R 、 G_H 分别下降 3.13%、2.30%、2.47%,这是因为 PF 结构的分子间空隙增大,因而抗摩擦能力减弱。HHTE1/PL 与 PL 相比, G_V 、 G_R 、 G_H 分别提升了 4.81%、7.18%、7.13%; HHTE1/PN 与 PN 相比, G_V 、 G_R 、 G_H 分别提升 14.41%、15.65%、14.49%; HHTE1/PF 与 PF 相比, G_V 、 G_R 、 G_H 分别提升 11.02%、11.75%、10.99%,原因是 HHTE1 使复合材料中的空隙减小,材料刚性增强,抗摩擦能力大幅度增强。HHTE1/PN 相较于 HHTE1/PL, 其 G_V 、 G_R 、 G_H 分别提升了 10.29%、10.29%、9.96%; HHTE1/PF 相较于 HHTE1/PN, G_V 、

G_R 、 G_H 分别下降 6.00%、5.60%、5.46%, 可见 PN 和 HHTE1/PN 抗摩擦能力最佳。

内聚能密度(CED)可用来表征高分子材料的分子间作用能(可用 E_{CED} 表示),^[39] 计算式如式(13)所示:

$$E_{CED} = E_{inter} = E_{total} - E_{intra} \quad (13)$$

其中, E_{inter} 为体系中分子间作用能, E_{total} 为体系的总能量, E_{intra} 为体系中分子内作用能。 E_{CED} 越大, 分子间作用力越大, 抵抗形变的能力越强。不同结构材料的 E_{CED} 如图 7 所示, 可知 E_{CED} 大小顺序为 PN > PL > PF, HHTE1/PN > HHTE1/PF > HHTE1/PL, 其变化趋势与力学性能变化趋势吻合。

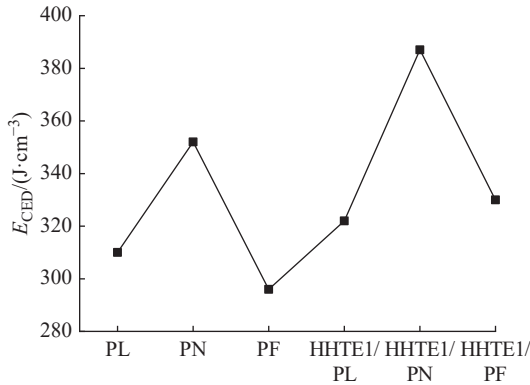


图 7 不同材料的内聚能密度

Fig. 7 Cohesive energy density of different materials

聚合物体积由两部分组成, 分子占据的体积和自由体积^[32]。图 8 为各材料平衡结构的(001)面自由体积示意图, 其中蓝色部分为自由体积, 自由体积与总体积的比值即为自由体积比(V_f), 可描述材料的紧密度^[40]。

图 9 是 V_f 和比表面积(S_a)变化示意图。PN 的 V_f 相比于 PL 上升 0.40%, 相比于 PF 下降 1.54%; 但 PN 的 S_a 相比于 PL 下降 0.83%, 相比于 PF 下降 0.41%,

而 E 、 G 、 H 的大小顺序均为 PN > PL > PF, 可推论得出强度的提升归因于复合材料自由体积和比表面积的减少, 分子间空隙减小。加入超支化分子 HHTE1 后, 可见 HHTE1/PL 相比于 PL、HHTE1/PN 相比于 PN、HHTE1/PL 相比于 PL, V_f 分别下降 1.62%、0.40%、1.52%; S_a 分别下降 1.20%、0.83%、2.05%。由图 6 和图 7 可知, E 、 G 、 H 的大小顺序均为 HHTE1/PL > PL, HHTE1/PN > PN, HHTE1/PF > PF。由表 1 可知, 加入超支化分子 HHTE1 后, 复合材料的交联度提升不大, 故加入 HHTE1 后强度提升可归因于 HHTE1 中含有的刚性结构(例如吡啶环)可填充主链间的空隙, 使复合材料内部的 V_f 下降^[32]和 S_a 减少^[41], 分子间空隙减小, 相互作用增大, 导致聚合物的强度变大^[42-43]。

2.3 各向异性的力学性能

PL、PN、PF、HHTE1/PL、HHTE1/PN 和 HHTE1/PF 不同方向的弹性模量和不同剪切面的剪切模量如图 10 所示, 平衡态分子模型如图 11~图 12 所示。

PN 相比于 PL, E_x 提升 9.33%; PF 相较于 PN, E_x 下降 3.59%, 其中 PL 的 E_x 最小。从表 1 可知, PF 和 PN 结构的交联点均大于或等于 PL 和 HHTE1/PL。图 10(a)表明, PN 相比于 PL, E_z 提升 1.06%; PF 相比于 PN, E_z 提升 6.12%, 这是因为支链交联导致主链取向改变。HHTE1/PL 与 PN 相比, E_x 下降 7.71%、 E_z 提升 13.62%, 这是因为支链变化引起主链取向改变。HHTE1/PL 相比于 PL, HHTE1/PN 相比于 PN, HHTE1/PF 相比于 PF, E_x 分别提升 0.9%、6.27%、3.09%; E_z 分别提升 14.8%、15.77%、13.4%, 这是因为 x 和 z 方向的 HHTE1 支链作用使偏向于 x 和 z 方向的共价键增多。由于交联度的提升, HHTE1/PN 与 HHTE1/PL 相比, E_x 提升 15.16%、 E_z 提升 1.89%。

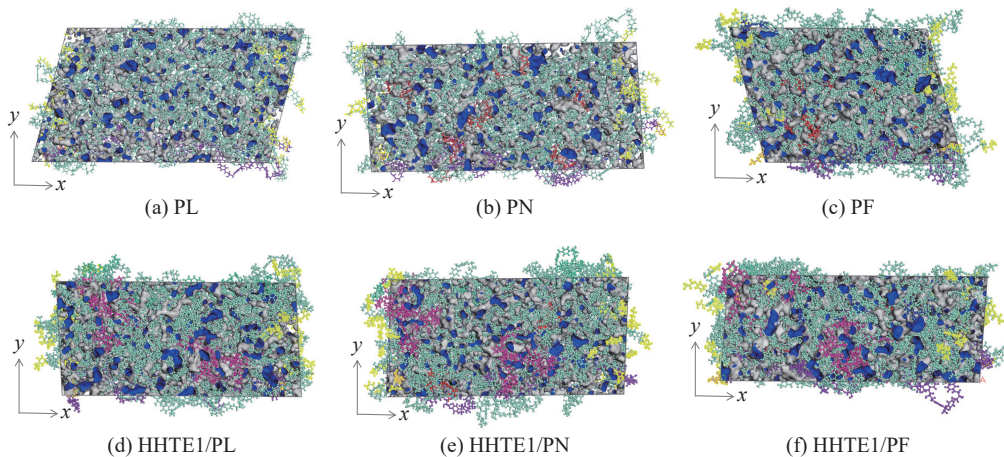


图 8 不同结构交联树脂(001)面的自由体积示意图(蓝色部分为自由体积)

Fig. 8 Schematic free volume diagrams of crosslinked resins with different structures(Free volume in blue)

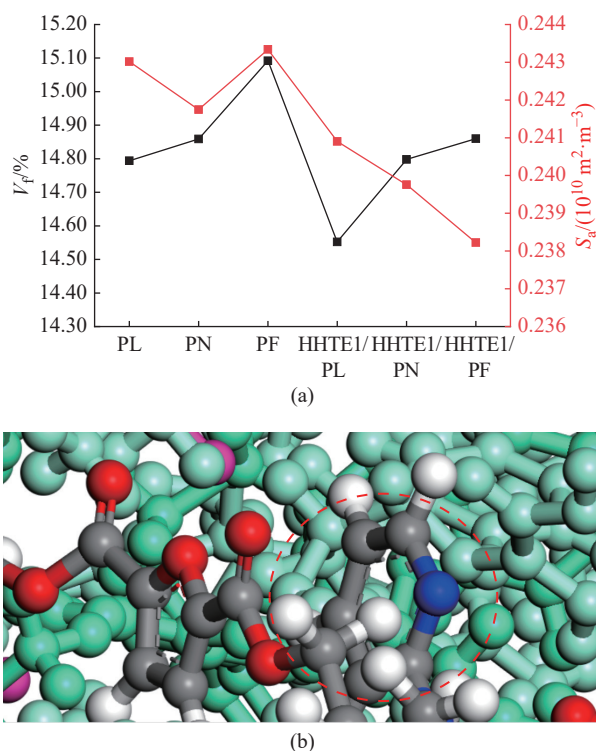


图 9 (a) 不同材料的自由体积比和比表面积; (b) HHTE1/PL 的部分放大图

Fig. 9 (a) Free volume ratio and specific surface area of the different materials; (b) Partial magnification of HHTE1/PL

由于主链取向改变, HHTE1/PF 与 HHTE1/PN 相比, E_x 下降 6.48%、 E_z 提升 3.95%。所以各材料 E_x 和 E_z 变化的原因主要是结构上的支链作用和主链取向改变。

PN 相比于 PL, E_y 下降 4.71%; PF 相比于 PN, E_y 下降 5.95%, 这是因为 PL 分子链运动的空间位阻较大, PN、PF 由于支链作用, 分子链距离较大, 空间位阻较小, 所以 E_y 较小。HHTE1/PL 相比于 PL, 其 E_y 无变化, 这是因为 PL 结构中链与链之间的空隙较

小, 加入 HHTE1 分子后, 由于 HHTE1 较大的体积使间隙增大, 与较大的空间位阻的相互作用抵消。HHTE1/PL 相比于 PN, HHTE1/PN 相比于 PN, HHTE1/PF 相比于 PF, 其 E_y 分别提升 4.37%、3.95%、9.02%, 原因是 HHTE1 支链使得空隙减小, 空间位阻增大; HHTE1/PN 相比于 HHTE1/PL, 其 E_y 下降 0.41%; HHTE1/PN 相比于 HHTE1/PF, 其 E_y 下降 1.37%, 原因是分子间空隙增大, 空间位阻减小。因此, 各材料 E_y 的变化主要受空间位阻影响。

相比于 PL, PN 有较多的 DGEBA 片段以短链连接, 但 PL 主链间空隙较 PN 小, 由于支链作用和空间位阻作用的共同影响, 故 PN 比 PL 的 $G_{(100)}$ 降低 6.85%。PF 相比于 PN, 其 $G_{(100)}$ 减小 1.67%, 原因是 (100) 面主链空隙较大, 空间位阻较小。对于 $G_{(001)}$ 而言, PN 比 PL 增加 0.24%, PF 比 PN 减小 14.25%, 原因是 PF 中短链结构较多, (001) 面的空隙较多, PN 虽有短链结构, 但空隙较 PL 少。HHTE1/PL 与 PL 相比, $G_{(100)}$ 、 $G_{(001)}$ 分别降低 8.38%、0.80%, 原因是 HHTE1 支链使 (100) 和 (001) 面空隙增大, 导致空间位阻减小。HHTE1/PL 与 PN 相比, $G_{(001)}$ 减小 1.03%, 是因为 HHTE1 支链使分子间空隙增大, 导致空间位阻减小。HHTE1/PN 与 PN 相比, $G_{(100)}$ 、 $G_{(001)}$ 分别增加 21.75%、7.26%; HHTE1/PF 与 PF 相比, $G_{(100)}$ 、 $G_{(001)}$ 分别增加 15.8%、12.33%, 原因是 HHTE1 支链使 (001) 和 (100) 面主链结构中间的空隙减小, 抗剪切能力变强。HHTE1/PN 与 HHTE1/PL 相比, $G_{(001)}$ 、 $G_{(100)}$ 分别增加 8.38%、21.6%, 原因是交联度增大, 导致空间位阻变大。HHTE1/PF 与 HHTE1/PN 相比, $G_{(001)}$ 、 $G_{(100)}$ 分别减小 10.40%、6.48%, 原因是空隙增大导致空间位阻减小。故材料 $G_{(001)}$ 和 $G_{(100)}$ 面主要受空间位阻变化的影响。

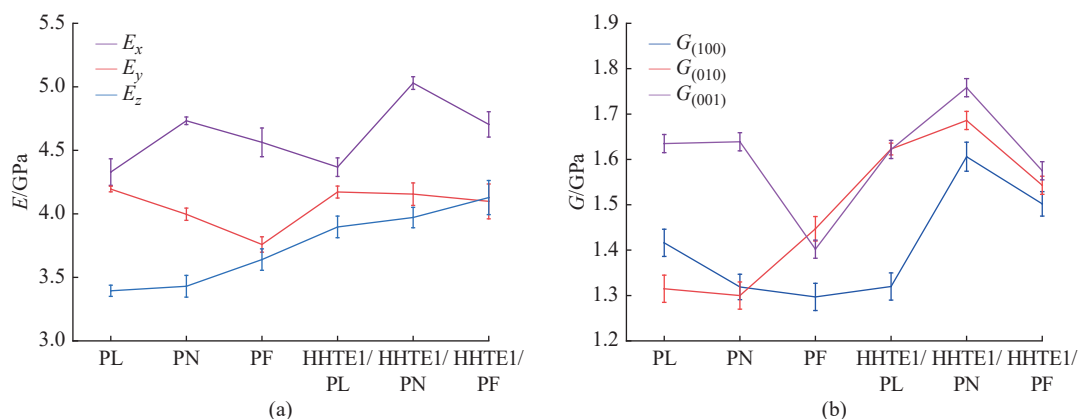


图 10 (a) 材料不同方向的弹性模量; (b) 不同剪切面的剪切模量

Fig. 10 (a) Young's modulus at different directions and (b) shear modulus in different shear surfaces of the different materials

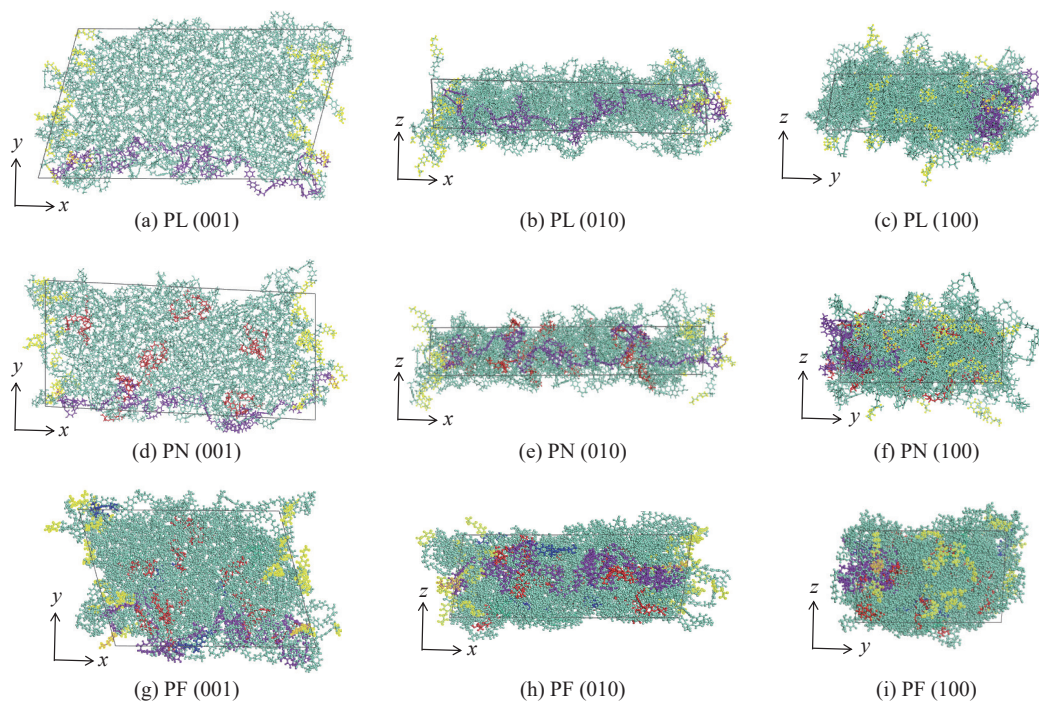


图 11 PL、PN 和 PF 平衡态分子模型, 其中绿色为主链(选取其中 1 条主链标紫), 红色为链与链之间的 DGEBA 分支, 蓝色为面与面之间的 DGEBA 分支, 黄色为分子链段尾端

Fig. 11 Molecular modeling of PL, PN and PF equilibrium states, where the green one is the main chain (one of the main chains is chosen to be labeled purple), the red one is the DGEBA branching between chains, and the blue one is the face-to-face direct DGEBA branching, the yellow one is the end of the molecular chain segment

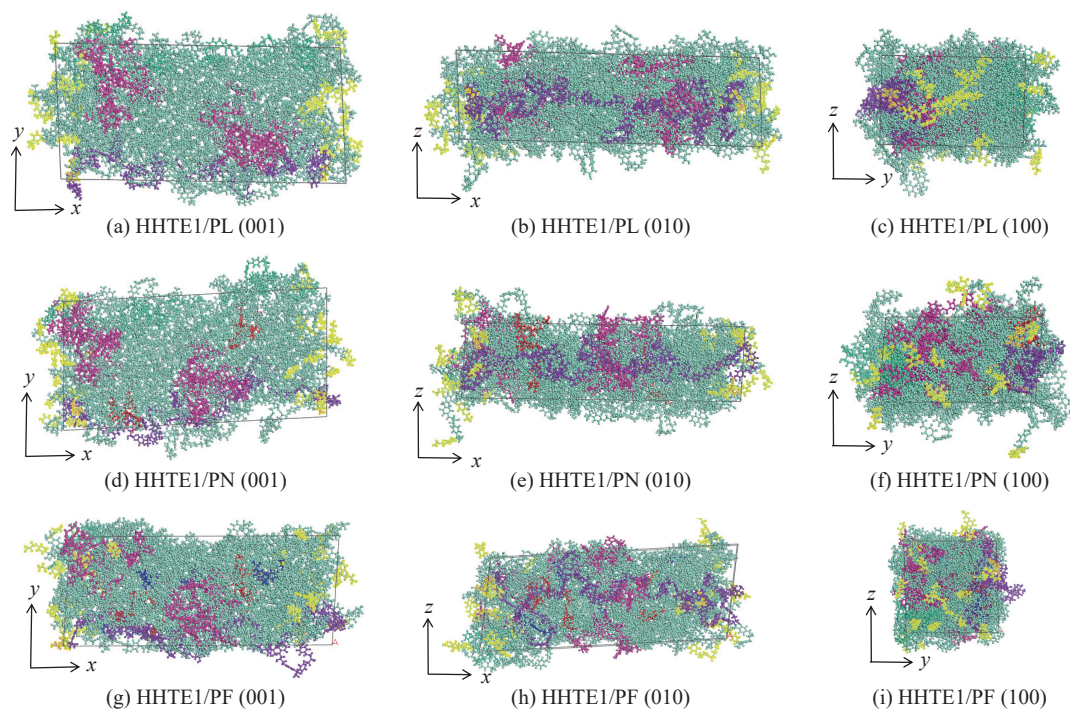


图 12 HHTE1/PL、HHTE1/PN 和 HHTE1/PF 平衡态分子模型, 其中绿色为主链(选取其中 1 条主链标紫), 玫红色为链与链之间的 HHTE1 分支, 蓝色为面与面之间的 DGEBA 分支, 黄色为分子链段尾端

Fig. 12 Molecular model of HHTE1/PL, HHTE1/PN and HHTE1/PF equilibrium states, where the green one is the main chain (one of the main chains is selected and labeled purple), the rose one is the HHTE1 branching between chains, and the blue one is the face-to-face DGEBA branching between surfaces, the yellow one is the end of the molecular chain segment

PN 和 PL 的 $G_{(010)}$ 接近, 而 PF 相比于 PL, 其 $G_{(010)}$ 提升 10.04%, 这是由于 PF 的支链较多所致。HHTE1/PL 与 PN 相比, $G_{(010)}$ 提升 29.69%, 原因是其支链变化使共价键密度增大, 抗摩擦能力增强。HHTE1/PL 与 PL, HHTE1/PN 与 PN, 以及 HHTE1/PF 与 PF 相比, $G_{(010)}$ 分别提升 23.42%、24.85%、6.63%, 原因是 HHTE1 支链使空间作用加强, 主链之间交联密度提升。HHTE1/PN 与 HHTE1/PL 相比, $G_{(010)}$ 提升 3.88%, HHTE1/PF 与 HHTE1/PN 相比, $G_{(010)}$ 减小 8.48%, 这是因为支链增多导致交联度变大, 但交联度过度增加引起应力集中, 所以各材料 $G_{(010)}$ 主要受支链作用变化的影响。

综上所述, 空间位阻作用与支链作用共同影响材料力学性能, 其 E_x 、 E_z 、 $G_{(010)}$ 受支链作用和主链取向改变的影响, E_y 、 $G_{(100)}$ 、 $G_{(001)}$ 受空间位阻作用。

3 结 论

(1) 当材料在宏观状态被看作各向同性时, 相较于 PL, PN 的 E 、 K 、 G 分别提升 0.52%~1.61%、0.28%~1.04%、1.01%~2.89%; 相较于 PN, PF 的 E 、 K 、 G 分别减小 1.52%~3.33%、1.05%~4.35%、2.30%~3.13%。与传统 DGEBA 支链相比, HHTE1 支链交联改性的材料其力学性能均有明显提升, E 、 K 、 G 分别提升 5.56%~11.90%、4.86%~10.86%、5.59%~10.74%。

(2) 当材料被看作微观有序结构时, 其各向力学性能表现出明显差异。其中, 支链添加导致主链取向和交联点改变, 所以 PN 相比于 PL, 其 E_x 提升 9.33%、 E_z 提升 1.06%; PF 相比于 PN, 其 E_x 下降 3.59%、 E_z 提升 6.12%; PN 和 PL 的 $G_{(010)}$ 相差不大, 而 PF 相比于 PL, 其 $G_{(010)}$ 提升 10.04%。支链添加导致空间位阻变化, 所以 PN 相比于 PL, 其 E_y 下降 4.71%; PF 相比于 PN, 其 E_y 下降 5.95%; PN 相比于 PL, $G_{(100)}$ 降低 6.85%, $G_{(001)}$ 增加 0.24%; PF 相比于 PN, $G_{(100)}$ 下降 1.67%、 $G_{(001)}$ 减小 14.25%。综上所述, 在三维有序空间中, 其空间位阻作用与支链相互作用对力学性能存在影响, E_x 、 E_z 、 $G_{(010)}$ 受支链作用和主链取向的改变影响较大, E_y 、 $G_{(100)}$ 、 $G_{(001)}$ 受空间位阻作用的影响较大。

(3) 支链的改变同时改变了三维空间中的主链取向、交联点和空间位阻, HHTE1/PN 相较于 PN、HHTE1/PF 相较于 PF, 其 E_x 分别提升 6.27%、3.09%; E_z 分别提升 15.77%、13.4%; E_y 分别提升 3.95%、9.02%; $G_{(001)}$ 分别提升了 7.26%、12.33%; $G_{(100)}$ 分别提

升 21.75%、15.80%。

参考文献:

- [1] NASSAR A, YOUNIS M, ISMAIL M, *et al.* Improved wear-resistant performance of epoxy resin composites using ceramic particles[J]. *Polymers*, 2022, 14(2): 333.
- [2] WANG Y, ZENG Z, HUANG Z, *et al.* Preparation and characteristics of silicone-modified aging-resistant epoxy resin insulation material[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(5): 3295-3308.
- [3] CHOWANIEC A, SADOWSKI L, ZAK A. The chemical and microstructural analysis of the adhesive properties of epoxy resin coatings modified using waste glass powder[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 504: 144373.
- [4] 解国庆, 张衍, 刘育建, 等. 溶剂挥发和相分离法制备环氧树脂基疏水涂层[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2022, 48(5): 609-615.
- [5] MA X, GUO W, XU Z, *et al.* Synthesis of degradable hyperbranched epoxy resins with high tensile, elongation, modulus and low-temperature resistance[J]. *Composites: Part B. Engineering*, 2020, 192: 108005.
- [6] CHEN B, WU Q, LI J, *et al.* A novel and green method to synthesize a epoxidized biomass eucommia gum as the nanofiller in the epoxy composite coating with excellent anticorrosive performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122323.
- [7] SABA N, JAWAID M, ALTHMAN O Y, *et al.* Recent advances in epoxy resin, natural fiber-reinforced epoxy composites and their applications[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2015, 35(6): 447-470.
- [8] LIU T, HAN B, ZHANG L, *et al.* Environmentally friendly high performance homopolymerized epoxy using hyperbranched epoxy as a modifier[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(17): 14211-14221.
- [9] JANUSZEWSKI R, DUTKIEWICZ M, NOWICKI M, *et al.* Synthesis and properties of epoxy resin modified with novel reactive liquid rubber-based systems[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(5): 2178-2186.
- [10] KONG Q, WU T, ZHANG J *et al.* Simultaneously improving flame retardancy and dynamic mechanical properties of epoxy resin nanocomposites through layered copper phenylphosphate[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 154: 136-144.
- [11] DOMUN N, HADAVINIA H, ZHANG T, *et al.* Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials: A review of the current status[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(23): 10294-10329.
- [12] WU W, TANG R, LI Q, *et al.* Functional hyperbranched polymers with advanced optical, electrical and magnetic

- properties[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(12): 3997-4022.
- [13] 程娟, 王怡蓓, 张俊珩, 等. 不同环氧当量超支化环氧树脂/双酚 A 型环氧树脂固化体系的相结构 [J]. *功能高分子学报*, 2022, 35(3): 285-291.
- [14] HAIDER T P, VOLKER C, KRAMM J, *et al.* Plastics of the future? The impact of biodegradable polymers on the environment and on society[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(1): 50-62.
- [15] KUMAR S, KRISHNAN S, SAMAL S K, *et al.* Toughening of petroleum based (DGEBA) epoxy resins with various renewable resources based flexible chains for high performance applications: A review[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(8): 2711-2726.
- [16] 王汉武, 贾瑞明, 冉起超. 生物基苯并噁嗪作为环氧树脂潜伏性固化剂的研究 [J]. *功能高分子学报*, 2022, 35(3): 236-243.
- [17] ZHONG L, HAO Y, ZHANG J, *et al.* Closed-loop recyclable fully bio-based epoxy vitrimers from ferulic acid-derived hyperbranched epoxy resin[J]. *Macromolecules*, 2022, 55(2): 595-607.
- [18] LIU T, NIE Y, CHEN R, *et al.* Hyperbranched polyether as an all-purpose epoxy modifier: Controlled synthesis and toughening mechanisms[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(3): 1188-1198.
- [19] ZHAO Y, HUANG R, WU Z, *et al.* Effect of free volume on cryogenic mechanical properties of epoxy resin reinforced by hyperbranched polymers[J]. *Materials & Design*, 2021, 202: 109565.
- [20] LI S C, HAO C C. Molecular dynamics simulations of DGEBA/OSC epoxy composites for improving heat-resistance and elastic modulus[J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2022, 11(10): 103012.
- [21] ZHANG J, WANG D, WANG L, *et al.* Thermomechanical properties of silica-epoxy nanocomposite modified by hyperbranched polyester: A molecular dynamics simulation[J]. *High Performance Polymers*, 2021, 33(10): 1153-1164.
- [22] 杨敏, 王卫泽, 苏雅琪, 等. H₂O 在 PBT 聚酯聚氨酯弹性体渗透行为的分子模拟 [J]. *华东理工大学学报 (自然科学版)*, 2023, 49(1): 34-40.
- [23] GENG P, ZYBIN S, NASERIFAR S, *et al.* Quantum mechanics based non-bonded force field functions for use in molecular dynamics simulations of materials and systems: The nitrogen and oxygen columns[J]. *The Journal Chemical Physics*, 2023, 159(16): 164104.
- [24] TOUKMAJI A, SAGUI C, BOARD J, *et al.* Efficient particle-mesh Ewald based approach to fixed and induced dipolar interactions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 113(24): 10913-10927.
- [25] YANG L, SANDLER S I, VLACHOS D G, *et al.* Adsorption and diffusion of methanol, glycerol, and their mixtures in a metal organic framework[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(24): 14084-14089.
- [26] 陈晓锋, 宁贺佳, 杨犁, 等. 分子模拟研究微孔材料对光气吸附扩散性能的影响及材料筛选 [J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(2): 317-325.
- [27] KALLIVOKAS S V, SGOUROS A P, THEOROUS D N. Molecular dynamics simulations of EPON-862/DETDA epoxy networks: Structure, topology, elastic constants, and local dynamics[J]. *Soft Matter*, 2019, 15(4): 721-733.
- [28] TALAPATRA A, DATTA D. Graphene-reinforced thermoplastic polyurethane nanocomposites: A simulation and experimental study[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2019, 34(2): 143-161.
- [29] DOBSON P. *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*[M]. New York: Oxford University Press, 1985.
- [30] HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate[J]. *Proceedings of the Physical Society*, 1952, 65(5): 349-354.
- [31] ORSELLY M, DEVEMY J, BOUVET-MARCHAND A, *et al.* Molecular simulations of thermomechanical properties of epoxy-amine resins[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(34): 30040-30050.
- [32] LIU X, WU H, XU W, *et al.* Ultrastrong and high-tough thermoset epoxy resins from hyperbranched topological structure and subnanoscaled free volume[J]. *Advanced Material*, 2023, 36(9): 2308434.
- [33] 杜灵根, 焦丕玉, 王晓梅. 环氧树脂结构建模及玻璃化转变温度模拟计算 [J]. *绝缘材料*, 2012, 45(2): 44-47.
- [34] TENG N, DAI J, WANG S, *et al.* Hyperbranched flame retardant to simultaneously improve the fire-safety, toughness and glass transition temperature of epoxy resin[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 157: 110638.
- [35] 余园园, 杨犁, 彭昌军, 等. 分子动力学模拟不同类型 MOFs 材料对 NO₂ 气体扩散影响 [J]. *高校化学工程学报*, 2018, 32(4): 823-830.
- [36] 唐黎明, 赵永强, 刘金阳, 等. 碳纳米管直径对丁腈橡胶复合材料性能影响的分子模拟 [J]. *润滑与密封*, 2023, 48(12): 138-143.
- [37] FANG J, ANASTASSIOU A, MACOSKO C W, *et al.* Molecular dynamics predictions of thermomechanical properties of an epoxy thermosetting polymer[J]. *Polymer*, 2020, 196: 122477.
- [38] MA X, LIANG Y, XU Z, *et al.* The versatility of hyperbranched epoxy resins containing hexahydro-s-triazine on diglycidyl ether of bisphenol: A composites[J]. *Composites Part B. Engineering*, 2020, 196: 108109.
- [39] 罗雪莉, 郎美东. 聚合物前药载药性能的计算机模拟 [J]. *华东理工大学学报 (自然科学版)*, 2020, 46(5): 631-641.
- [40] LI C, STRACHAN A. Free volume evolution in the process of epoxy curing and its effect on mechanical properties[J]. *Polymer*, 2016, 97: 456-464.
- [41] 杨温鑫, 孟晓燕, 邓欣. 粉体粒径对数字光处理 3D 打印

- 金刚石复合材料性能的影响[J]. *材料导报*, 2023, 37(12): 71-76.
- [42] WHITE R P, LIPSON J E G. Free volume, cohesive energy density, and internal pressure as predictors of polymer miscibility[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(12): 3959-3968.
- [43] WHITE R P, LIPSON J E G. Polymer free volume and its connection to the glass transition[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(11): 3987-4007.

Molecular Simulation of Mechanical Properties of Hyperbranched Epoxy Resin Composites

WANG Yu¹, CHEN Sufang¹, ZHANG Daohong², YANG Li¹

(1. Key Laboratory of Green Chemical Process of Ministry of Education, Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology of Hubei Province, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China; 2. Key Laboratory of Hubei R&D Center of Hyperbranched Polymers Synthesis and Applications, School of Chemistry and Materials Science, South-Central Minzu University, Wuhan Hubei 430074, China)

Abstract: This research employed molecular dynamics (MD) simulations to study the modification of epoxy resin composite materials using bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA) branched molecules and hexahydrotriazine hyperbranched epoxy resin (HHTe1) molecules. The objective was to analyze the impact of structural dimensionality as well as alterations in branching of the material on its mechanical properties. Comparing to those of linear structures (PL), the Young's modulus (E), bulk modulus (K) and shear modulus (G) of two-dimensional planar materials (PN) slightly increased by 0.52%—1.61%, 0.28%—1.04%, and 1.01%—2.89%, respectively. In contrast, transitioning from PN to three-dimensional structures (PF) resulted in decreases in E , K , and G by about 1.52%—3.33%, 1.05%—4.35%, and 2.30%—3.13%, respectively. Comparatively, materials modified with HHTe1 hyperbranched molecules exhibited significantly improved mechanical properties with the E , K , and G enhanced by about 5.56%—11.90%, 4.86%—10.86% and 5.59%—10.74%, respectively, compared to those with DGEBA branching. The materials model established in this study was verified to follow a crystalline ordered arrangement, suggesting that its anisotropic mechanical properties were influenced by spatial hindrance and branching interactions. Changes in branching affected main chain orientation, crosslinking points, and spatial hindrance concurrently in the three-dimensional space. Specifically, E_x , E_z , and $G_{(010)}$ were impacted by branching and alterations in main chain orientation, and E_y , $G_{(100)}$, and $G_{(001)}$ were influenced by spatial hindrance.

Key words: hyperbranched molecular; epoxy resin; molecular dynamics simulation; mechanical properties; physicochemical properties; composite materials

(责任编辑: 张欣)