

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ СОМОНОМЕРОВ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И ОТВЕРДИТЕЛЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ: МЕЗОМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

П.В. Комаров^{1,2}, М.Д. Малышев^{1,2}

¹ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН»
119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28

²ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

pv_komarov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.444

Аннотация: Данная публикация продолжает цикл наших работ, направленных на совершенствование методологии построения мезомасштабных моделей сетчатых полимеров и характеристики их физических свойств. В качестве объекта изучения выбрана система получаемая из эпоксидной смолы на основе диглицидилового эфира бисфенола А и отвердителя трикарбоновой жирной кислоты. Структура данной системы формируется в результате трех параллельных реакций. Для их корректного воспроизведения предложен алгоритм, позволяющий учитывать особенности взаимосвязи всех протекающих процессов. Построение модели системы выполнено посредством отображения химической структуры мономеров на эквивалентное мезомасштабное представление. Модель использовалась для изучения взаимосвязи между строением и механическими свойствами формирующихся сеток в зависимости от соотношения объемных долей сомономеров в исходной реакционной смеси. Все расчеты выполнены в рамках метода реакционной версии диссипативной динамики частиц. Структура полимерных сеток в построенных образцах была охарактеризована с помощью топологического анализа. Исследование механических свойств выполнено посредством построения зависимостей «напряжение-деформация». Полученные результаты демонстрируют хорошую корреляционную взаимосвязь между плотностью несущих нагрузку цепей и механическими свойствами формирующихся сеток. Показано, что наибольшей жесткостью обладают образцы материала имеющие наивысшую степень конверсии и плотность числа несущих нагрузку цепей.

Ключевые слова: сетчатые полимеры, мезомасштабное моделирование, диссипативная динамика частиц, механические свойства.

1. Введение

Полимерные материалы получили широкое распространение благодаря своей высокой технологичности, малого веса изделий и относительно низкой стоимости при массовом производстве. Кроме того, важным фактором является возможность регулировать свойства полимерных материалов посредством изменения их химической структуры [1]. При этом очевидно, что для эффективного регулирования свойств полимеров необходимо изучение взаимосвязи между их молекулярной структурой и ключевыми макроскопическими физико-химическими свойствами. Хотя современная наука о полимерах добилась колоссального прогресса в установлении связи структура-свойства, тем не менее

существующие теоретические методы обладают ограниченной предсказательной силой из-за разнообразия химических компонентов и молекулярной архитектуры, лежащих в основе строения полимеров.

В последнее время компьютерное моделирование [2] стало эффективным инструментом изучения полимерных материалов. Однако многие проблемы на переднем крае науки о полимерах связаны с коллективными явлениями, происходящими на различных масштабах времени и длины, что трудно уловить с использованием только атомистического моделирования. В этом случае одной из альтернатив является снижение числа степеней свободы модели материала [3], т. е. упрощения модели. Тем самым, упрощенные крупнозернистые модели допускают проведение расчетов на масштабах труднодоступных на атомистическом уровне. Показательным примером здесь является моделирование химических реакций, которые в большинстве случаев являются достаточно медленными процессами. Например, время отверждения эпоксидных смол может происходить от нескольких минут до нескольких часов. При этом, как было показано в работе [4], для корректного воспроизведения структуры сшитых эпоксидных смол необходимо строить образцы с длиной ребра ячейки моделирования не меньше чем 200 Å. Моделирование систем таких размеров в несколько минут модельного времени является недостижимым для современного уровня развития вычислительной техники.

Ранее (см. публикации [5-7]) нами была разработана мезомасштабная модель витримера [8, 9] на основе диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА) и отвердителя трикарбоновой жирной кислоты (ТЖК). Модель базируется на реакционной версии метода диссипативной динамики частиц (ДДЧ) [5] (подробно метод ДДЧ описан в работах [5, 10]). Она позволяет воспроизводить восстановление целостности полимерной сетки за счет перераспределения разорванных связей в объеме ячейки. Однако, как показали выполненные тестовые расчеты, использование разработанного нами ранее алгоритма моделирования отверждения эпоксидных смол на основе ДГЭБА может приводить к чрезмерно плотной сетчатой структуре и, соответственно, к некорректному воспроизведению физических свойств материала.

В данном исследовании мы предлагаем усовершенствованный алгоритм мезомасштабного моделирования отверждения эпоксидных смол, что позволяет строить модели реактопластов со структурой, близкой к реалистичной. Для тестирования мы выполнили изучение влияния соотношения мономеров в реакционной смеси на механические свойства полимера.

2. Методика моделирования и основные результаты

Мы изучаем структуру и механические свойства сетчатой системы ДГЭБА/ТЖК в зависимости от соотношения сомономеров. Структурные формулы сомономеров и их модельное представление дано на рис. 1 а. При отверждении протекает три параллельные реакции, показанные на рис. 1 б. Процесс начинается с присоединения карбоксильных групп карбоновой кислоты к мономерам ДГЭБА с раскрытием эпоксидных колец и образованием β -гидроксиэфиров (1). β -гидроксиэфиры, содержащие свободные гидроксильные группы, служат центрами для протекания двух дополнительных реакций: образования простых эфиров (2) и реакции этерификации по Фишеру (3) [8]. Для ускорения отверждения используются такие катализаторы, как 2-метилимидазол [8, 11, 12].

Для построения крупнозернистой модели сетчатых полимеров мы используем концепцию мезомасштабной химии [4, 12] и метод диссипативной динамики частиц [5, 10]. Для моделирования химических превращений в ДДЧ введены так называемые составные ДДЧ-частицы. Они строятся из обычной ДДЧ-частицы (на которую действуют консервативные, диссипативные и стохастические силы) и линкеров. Линкеры – это особая разновидность ДДЧ-частиц, которые могут образовывать новые химические связи [11, 12]. Количество и значение валентностей линкеров вводятся исходя из реакционных способностей атомов исходной химической структуры. Эти атомы обозначены на рис. 1 а. При моделировании химических превращений, когда два линкера i и j с ненулевой валентностью сближаются на расстояние меньше радиуса отсечки реакции $R_r < \sigma$, между ними может возникать перекрестная связь с вероятностью w_{ij} . Валентность прореагировавших линкеров уменьшается на единицу. На рис. 1 а показаны модели сомономеров ДГЭБА и ТЖК, построенные на основе одной обычной ДДЧ-частицы (они обозначены как А и В) и соответственно 4-х и 3-х линкеров.

В компьютерных моделях, реализованных ранее [5–7], описанная выше реакция отверждения моделировалась двумя способами. В первом варианте учитываются только реакции (1) и (2) схемы на рис. 1 б. При этом могут образовываться следующие связи ДГЭБА–С*–О*–ТЖК, ДГЭБА–С*–О**–ДГЭБА. Такой механизм обладает простотой реализации и позволяет имитировать основные черты топологии эпоксидной сетки. В случае второго варианта учитываются реакции всех типов [7]. Однако в силу того, что все линкеры в смеси ДГЭБА/ТЖК (согласно разработанной ранее концепции [4]) могут принимать участие в реакции, получаются сильносшитые сетки с неправильной топологией. Поэтому моделирование процесса отверждения с учетом всех протекающих реакций было искусственно реализовано в два этапа [7]. На первом этапе выполнялось

моделирование реакций (1) и (2), на втором этапе включалась возможность протекания реакции третьего этапа (3). Реализованный способ обладает очевидным недостатком, связанным с тем, что третья реакция включается после того, как большая часть сомономеров уже прореагировала, в то время как в реальности она начинается как только появляются гидроксильные группы в результате раскрытия эпоксидных колец. Таким образом, использовавшийся ранее алгоритм может приводить к неправильной топологии эпоксидной сетки.

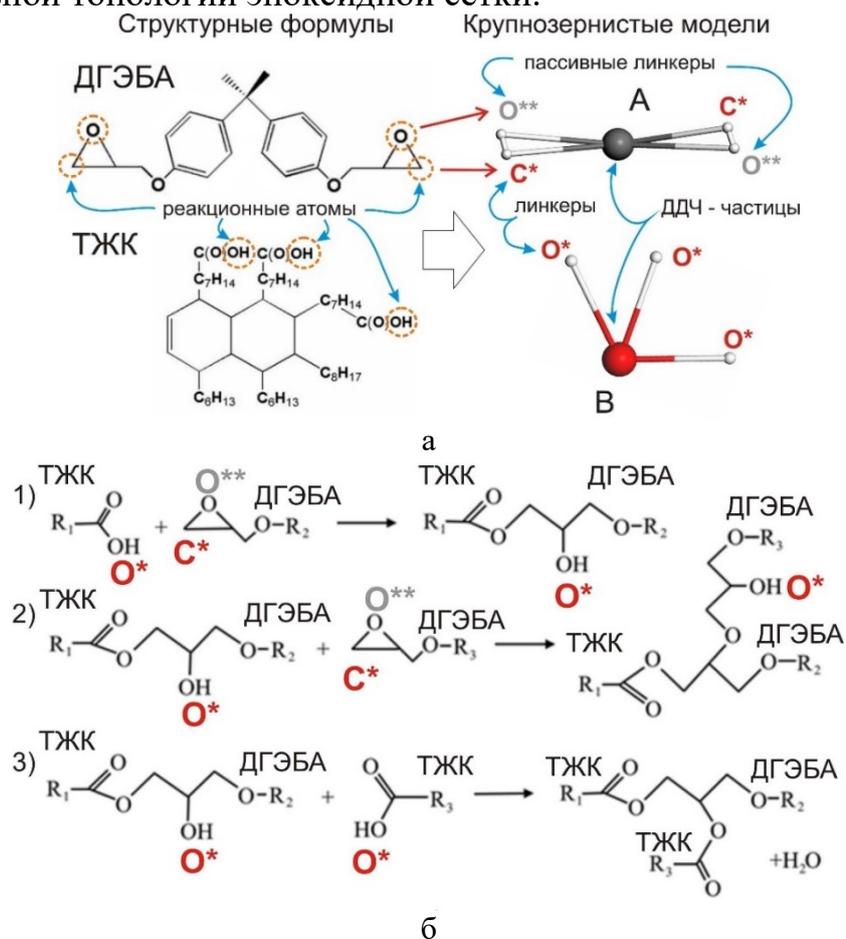


Рис. 1. а) Структурные формулы и крупнозернистые модели мономеров ДГЭБА и ТЖК. б) Этапы реакции отверждения: (1) этерификация эпоксидных колец в реакции ДГЭБА-ТЖК (пассивный линкер O^{**} переключается в активное состояние O^*), (2) этерификация эпоксидных групп в ходе реакции гомополимеризации (в ней участвуют активные линкеры C^* и O^* двух сомономеров, в результате этой реакции активизируется пассивный линкер O^{**}), (3) этерификация кислот по Фишеру. В исходных химических структурах цветом и кружками выделены реакционные атомы, которым в крупнозернистом представлении мы сопоставляем активные и пассивные линкеры, условно обозначаемые как C^* , O^* и O^{**} .

В данной работе мы усовершенствовали алгоритм моделирования процесса отверждения посредством введения дополнительного свойства у линкеров, отвечающих атому кислорода в эпоксидном кольце (O^{**}). Идея о новом типе линкеров базируется на том, что они активируются после того,

как прореагировал связанный с ними линкер C^* (сопоставляемый атому углерода в эпоксидном кольце). Это отвечает раскрытию эпоксидного кольца и формированию реакционной гидроксильной группы. Такой механизм поведения линкеров естественным образом позволяет моделировать все три реакции одновременно. Таким образом, линкеры O^{**} начинают участвовать в формировании сетчатой структуры по мере того, как реагируют линкеры типа C^* .

При проведении компьютерного эксперимента были использованы параметры из работ [5-7]. Константам жесткости деформации связи ДДЧ-частица-линкер и деформации угла между связями линкер-ДДЧ-частица-линкер были присвоены следующие значения: $K^{(bond)} = 200$ и $K^{(angle)} = 2$ (здесь и далее все значения даны в ДДЧ-единицах). Длины равновесных связей в ДДЧ-частицах были заданы равными единице. Константа жесткости возникающих межмономерных связей и их равновесная длина соответственно равны $2K^{(bond)}$ и $0,12\sigma$, см. [5]. Значение силовой константы консервативной силы [5, 10], $a_{A,B}$, определяющей особенности химической структуры сомономеров, было выбрано равным 25.

Построение моделей сеток было выполнено для следующих отношений объемных долей сомономеров ДГЭБА:ТЖК = 2/7:5/7, 3/7:4/7, 4/7:3/7 и 5/7:2/7. Эти значения были выбраны для получения сеток с различной степенью конверсии. Начальные состояния смеси сомономеров со среднечисленной плотностью ДДЧ-частиц $\rho = 3$ [5, 10] генерировались случайным образом в кубической ячейке с длиной ребра $L = 12\sigma$. Поскольку размер атомистических моделей сомономеров ДГЭБА и ТЖК дает единицу масштаба модели $\approx 20 \text{ \AA}$, длина ребра эквивалентной атомистической ячейки составляет $\approx 240 \text{ \AA}$. Согласно выводам [4] такой размер достаточен для корректного воспроизведения топологии сеток формируемых эпоксидными смолами.

Моделирование процесса отверждения с использованием переключаемых линкеров, было выполнено в условиях NPT -ансамбля [13], что позволяет воспроизводить усадку формирующегося образца полимера. Интегрирование системы уравнений движения проводилось модифицированным методом Верле с шагом $\Delta t = 0,002\tau$ в течении $3 \cdot 10^6$ ДДЧ-шагов. Вызов процедуры, реализующей химические реакции, выполнялся, как и в [5], через каждые 500 ДДЧ-шагов. Это достаточно для релаксации формирующихся связей и субцепей полимерной сетки. Для вероятностей образования перекрестных связей между линкерами были использованы следующие значения: $w_{AB} = 0,0025$ и $w_{AA} = 0,001$ из [5-7]. Контроль протекания реакции осуществлялся посредством расчета степени конверсии C_V . Она рассчитывалась как удельная доля числа сомономеров в составе

наибольшего кластера. Для каждого набора параметров было выполнено по три статистически независимых расчета.

По достижению 10^6 ДДЧ-шагов моделирования наибольшая степень конверсии $C_v = 0,96$ была получена для системы где ДГЭБА:ТЖК=3/7:4/7. Наименьшая степень $C_v = 0,69$ отвечает соотношению ДГЭБА:ТЖК=2/7:5/7. Дальнейшее увеличение времени моделирования не выявило изменения C_v . Также для этих систем было получено наибольшее и наименьшее изменение объема в результате эффекта усадки, вызванного формированием сетчатых структур (см. рис. 2). Таким образом, образцы с соотношением ДГЭБА:ТЖК=3/7:4/7 обладают наибольшей плотностью, что должно выражаться в наибольшем значении модуля упругости.

Как и ранее, характеристика строения сеток была выполнена с использованием топологического анализа, предложенного проф. П.Г. Халатуром [4]. Поскольку мы неоднократно описывали методику данного анализа, мы рекомендуем читателям ознакомиться с работами [4, 5]. Полученные результаты показывают, что доминирующими топологическими структурами являются простые циклы. Их максимальная доля среди выявленных топологических структур составляет $\sim 99\%$ для ДГЭБА:ТЖК=3/7:4/7, что свидетельствует о том, что в системе прореагировали почти все мономеры в составе смеси. Наименьшая доля простых циклов $\sim 68\%$ была получена для образцов с наименьшим содержанием ДГЭБА, а именно когда ДГЭБА:ТЖК=2/7:5/7. Это свидетельствует о слабой степени сшитости данной системы.

На рис. 2 показаны зависимости наименьшей плотности числа несущих нагрузку цепей (ННЦ) (\tilde{L}_α^{\min} , $\alpha = x, y, z$) [4, 5] от значения ДГЭБА:ТЖК. Величина \tilde{L}_α^{\min} рассчитывалась по формуле $\min\{L_{\alpha,i}\}_{i=1..51}/S_{\beta\gamma}$ как отношение наименьшего числа ННЦ, проходящих через ряд плоскостей, секущих ячейку моделирования перпендикулярно оси α (индекс i нумерует секущие плоскости) с шагом 1, к площади $S_{\beta\gamma}$ ($\beta, \gamma \neq \alpha$) соответствующей грани ячейки моделирования. Как видно из рисунка, наибольшим значением плотности числа ННЦ (и наименьшим объемом) обладает вторая система (с ДГЭБА:ТЖК=3/7:4/7), а наименьшим — первая (когда ДГЭБА:ТЖК=2/7:5/7). Также видно, что по всем трем направлениям число $\tilde{L}_x^{\min} \approx \tilde{L}_y^{\min} \approx \tilde{L}_z^{\min}$, что свидетельствует об изотропном строении образцов. Поскольку именно плотность числа ННЦ определяет механические свойства сшитых полимерных систем, исходя из полученных результатов и выводов работы [5], можно заключить, что все образцы должны обладать изотропными механическими свойствами, при этом наибольшим значением модуля упругости будет обладать система с ДГЭБА:ТЖК=3/7:4/7.

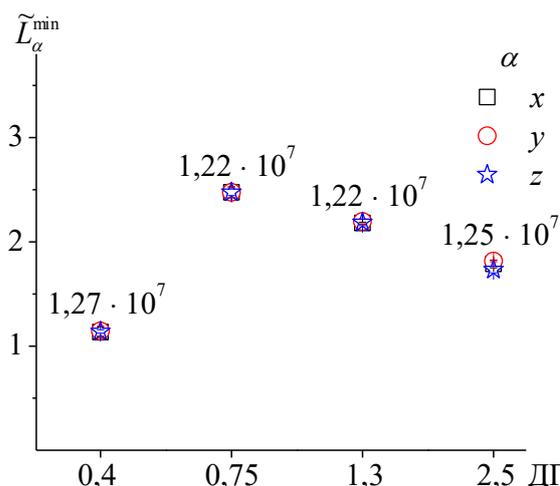


Рис. 2. Наименьшая плотность несущих нагрузки цепей вдоль трех главных направлений ячейки моделирования ($\alpha = x, y, z; \beta, \gamma \neq \alpha$) в зависимости от отношения числа сомономеров в системе ДГЭБА:ТЖК. Цифрами напротив маркеров обозначены значения объема систем (в \AA^3) после завершения реакции отверждения.

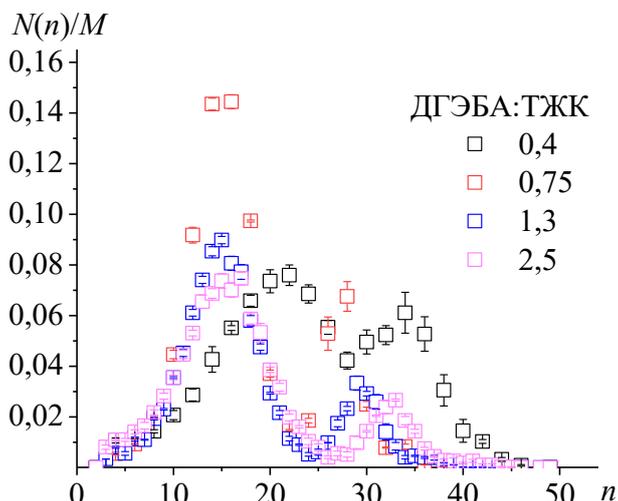


Рис. 3. Нормированные распределения длин простых циклов n в зависимости от отношения ДГЭБА:ТЖК.

На рис. 3 показано сравнение профилей $N(n)/M$ распределения длин простых циклов n (нормированных на число узлов сетки M) в зависимости от отношения объемных долей сомономеров в системе ДГЭБА:ТЖК. Все распределения имеют двухмодальные профили, что является типичным для эпоксидных сеток. Это указывает на то, что объем моделируемой системы является репрезентативным. Согласно [4, 5], позиция первого максимума соотносится со средней длиной неперидических простых циклов. Второй максимум отвечает средней длине несущих нагрузку цепей, которые являются замкнутыми через периодические граничные условия. Из обсуждаемого рисунка видно, что наибольшие средние длины простых циклов характерны для наименее сшитой системы с ДГЭБА:ТЖК=2/7:5/7, а наибольшие значения амплитуд

двух максимумов получены для наиболее плотной системы когда отношение ДГЭБА:ТЖК равно 3/7:4/7.

Подготовленные образцы эпоксидных сеток использовались для исследования механических свойств с использованием методологии из работы [14]. В *NVT* ансамбле были рассчитаны зависимости «напряжение-деформация» для случая аффинной ($V = const$) одноосной деформации. Для реализации этого процесса использовались следующие взаимосвязи. Текущая длина ребра ячейки L_α связана с начальной длиной $L_{\alpha 0}$ через коэффициент деформации λ_α линейным соотношением $L_\alpha = \lambda_\alpha L_{\alpha 0}$ (где $\alpha = x, y, z$ – направления, вдоль которых происходит деформация). Взаимосвязь коэффициентов деформации с инженерной деформацией e_α дается следующим выражением: $e_\alpha = (L_\alpha - L_{\alpha 0}) / L_{\alpha 0} = \lambda_\alpha - 1$. При этом учитывались следующие ограничения: $\lambda_x \times \lambda_y \times \lambda_z = 1$ и $\lambda_\alpha^{1/2} = \lambda_\beta = \lambda_\gamma$ ($\alpha \neq \beta \neq \gamma$).

Как и в [5, 14], для расчета истинного напряжения $t_\alpha(\lambda_\alpha)$ использовалась вычислительная процедура, содержащая три этапа продолжительностью $2 \cdot 10^5$ ДДЧ шагов. Такая длительность достаточна для приведения системы в равновесное состояние и обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов. В ходе первого этапа коэффициент деформации λ_α для выбранного направления плавно изменяется на шаг $\Delta\lambda$. Второй этап используется для релаксации системы. На третьем этапе производится вычисление компонент тензора давления $p_{\alpha\beta}$ с последующим вычислением средних значений $\langle p_{\alpha\beta} \rangle$, что позволяет рассчитать значение истинного напряжения $t_\alpha = \langle p_{\alpha\alpha} \rangle - (\langle p_{\beta\beta} \rangle + \langle p_{\gamma\gamma} \rangle) / 2$. Непосредственно модули упругости E_α оценивались посредством линейной аппроксимации кривой $t_\alpha(\lambda_\alpha)$ при малых растяжениях ($\lambda \in [1; 1,05]$) и сжатиях системы ($\lambda \in [0,95; 1]$) с последующим расчетом тангенса угла наклона.

Примеры полученных зависимостей $t_\alpha(\lambda_\alpha)$ ($\alpha = x, y, z$) в окрестности $\lambda_\alpha \approx 1$ представлены на рис. 4. Как видно из рисунка, наблюдается хорошо выраженное линейное поведение функций истинного напряжения. Хорошее совпадение кривых $t_\alpha(\lambda_\alpha)$ для $\alpha = x, y, z$ при растяжении и сжатии свидетельствует о высокой степени однородности внутренней структуры, что согласуется с выводами топологического анализа.

Полученные значения модулей упругости для разного соотношения мономеров показаны на рис. 5. В целом наблюдаемая картина поведения E_α хорошо согласуется с выводами топологического анализа. Как и ожидалось, в пределах погрешности для всех рассмотренных соотношений мономеров (ДГЭБА:ТЖК) значения модулей упругости хорошо совпадают $E_x \approx E_y \approx E_z$.

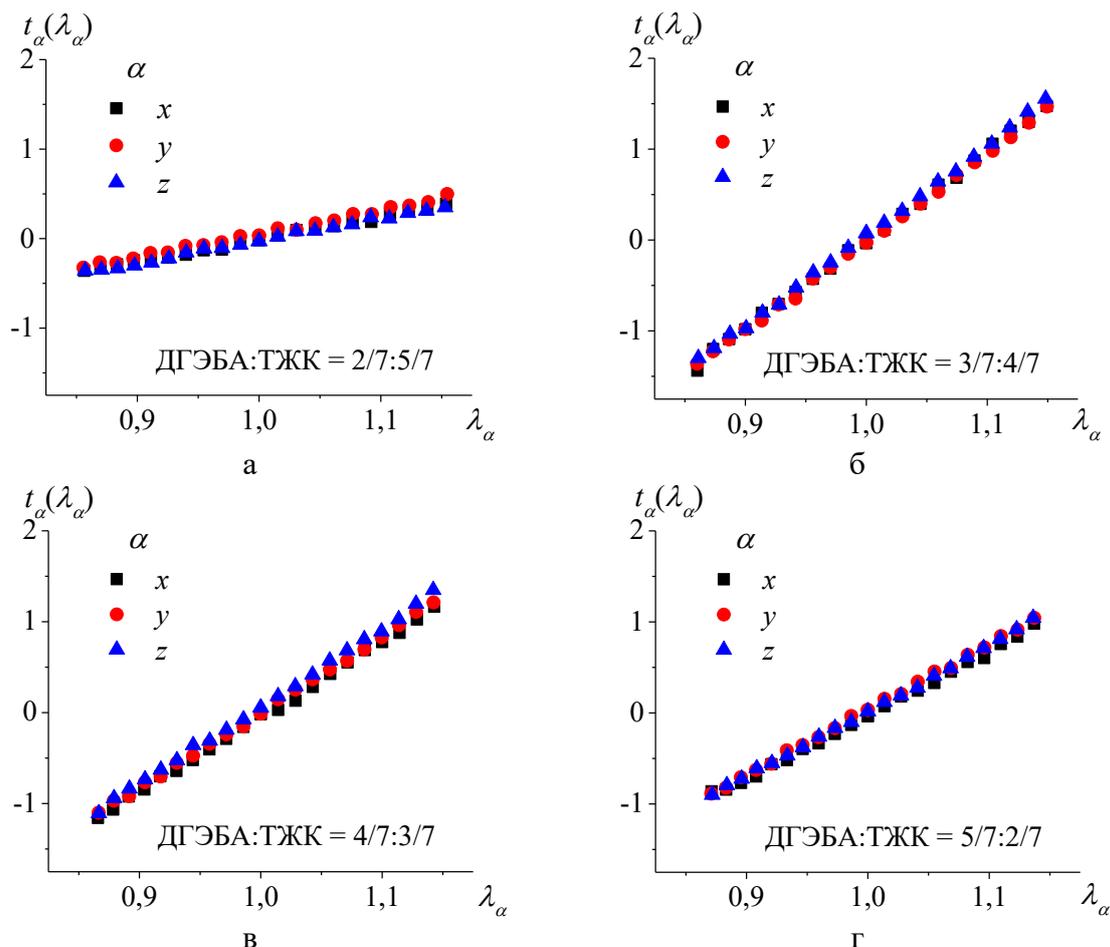


Рис. 4. Зависимости «напряжение-деформация» для ненаполненной полимерной сетки (а); нанокompозита с наночастицами типов i (б), ii (в) и iii (г).

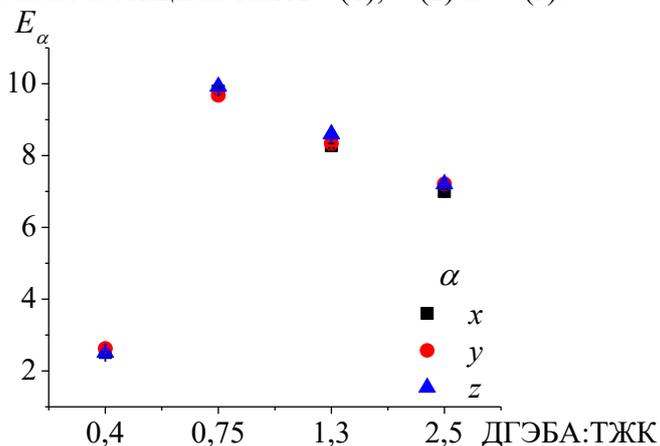


Рис. 5. Модуль упругости E_α как функция соотношения количества мономеров в системе ДГЭБА:ТЖК.

Сопоставление рис. 2 и рис. 5 показывает наличие хорошей корреляции между поведением плотности ННЦ и модулем упругости. Это согласуется с выводом работы [5], в которой было сделано заключение, что о изменении механических свойств образцов полимерных материалов при проведении крупнозернистого моделирования можно судить исходя из

информации топологического анализа без расчета кривых «напряжение-деформация».

Также из сопоставления рис. 5 и результатов топологического анализа видно, что максимальное значение E_α достигается для системы с наименьшим значением объема и наивысшей степенью конверсии.

3. Заключение

В рамках метода ДДЧ выполнено изучение взаимосвязи структуры и механических свойств сетчатого полимера, получаемого на основе диглицидилового эфира бисфенола А и трикарбоновой жирной кислоты. Основным параметром модели было изменение соотношения сомономеров ДГЭБА:ТЖК. Для моделирования процесса отверждения был предложен улучшенный алгоритм, позволяющий учитывать одновременное протекание всех типов реакций. Полученные результаты демонстрируют хорошую корреляционную зависимость топологических и механических свойств. Показано, что наибольшей жесткостью обладают образцы материала, имеющие наивысшую степень конверсии и плотность числа несущих нагрузку цепей. Разработанная модель синтеза сетчатых полимеров может использоваться для построения образцов сетчатых полимеров любого типа и предсказаний изменения их механических свойств в зависимости от соотношения объемной доли мономеров в реакционной смеси, что определяет структуру сетчатого полимера.

Работа выполнена в рамках Государственного задания №075–03–2023–642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова [15]. Авторы выражают признательность П.Г. Халатуру за программы топологического анализа, а также А.А. Гаврилову за программу dpdBig.

Библиографический список:

1. **Lutz, J.-F.** From precision polymers to complex materials and systems / J.-F. Lutz, J.-M. Lehn, E.W. Meijer, K. Matyjaszewski // Nature Reviews Materials. – 2016. – V. 1. – I. 5. – P. 1-14. DOI: 10.1038/natrevmats.2016.24.
2. **Kremer, K.** Computer simulations for macromolecular science / K. Kremer // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2003. – V. 204. – I. 2. – P. 257-264. DOI: 10.1002/macp.200290079.
3. **Joshi, S.Y.** A review of advancements in coarse-grained molecular dynamics simulations / S.Y. Joshi, S.A. Deshmukh // Molecular Simulation. – 2020. – V. 47. – I. 10-11. – P. 786-803. DOI: 10.1080/08927022.2020.1828583.
4. **Gavrilov, A.A.** Thermal properties and topology of epoxy networks: a multiscale simulation methodology / A.A. Gavrilov, P.V. Komarov, P.G. Khalatur // Macromolecules. – 2015. – V. 48. – I.1. – P. 206-212. DOI: 10.1021/ma502220k.
5. **Komarov, P.V.** Magneto-responsive smart nanocomposites with highly cross-linked polymer matrix / P.V. Komarov, P.G. Khalatur, A.R. Khokhlov // Polymer for Advanced Technologies. – 2021. – V. 32. – I. 10. – P. 3922-3933. DOI: 10.1002/pat.5354.
6. **Мальшев, М.Д.** Мезоскопическое моделирование витримера на основе диглицидилового эфира бисфенола А / М.Д. Мальшев, П.В. Комаров // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2021. – № 4 (46). – С. 105-117. DOI: 10.26456/vtchem2021.4.13.

7. **Комаров, П.В.** Изучение процесса сварки материала на основе витримера: мезомасштабное моделирование / П.В. Комаров, М.Д. Малышев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 435-449. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.435.
8. **Capelot, M.** Catalytic control of the vitrimer glass transition / M. Capelot, M.M. Unterlass, F. Tournilhac, L. Leibler // ACS Macro Letters. – 2012. – V. 1. – I. 7. – P. 789-792. DOI: 10.1021/mz300239f.
9. **Capelot, M.** Metal-catalyzed transesterification for healing and assembling of thermosets / M. Capelot, D. Montarnal, F. Tournilhac, L. Leibler // Journal of the American Chemical Society. – 2012. – V. 134. – I. 18. – P. 7664-7667. DOI: 10.1021/ja302894k.
10. **Groot, R.D.** Dissipative particle dynamics: bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation / R.D. Groot, P.B. Warren // The Journal of Chemical Physics. – 1997. – V. 107. – I. 11. – P. 4423-4435. DOI: 10.1063/1.474784.
11. **Demongeot, A.** Coordination and catalysis of Zn²⁺ in epoxy-based vitrimers / A. Demongeot, S.J. Mougner, S. Okada et al. // Polymer Chemistry. – 2016. – V. 7. – I. 27. – P. 4486-4493. DOI: 10.1039/C6PY00752J.
12. **Antonietti, M.** Promises and problems of mesoscale materials chemistry or why meso? / M. Antonietti, G.A. Ozin // Chemistry: A European Journal. – 2004. – V. 10. – I. 1. – P. 28-41. DOI: 10.1002/chem.200305009.
13. **Kriksin, Y.A.** Directed assembly of block copolymers by sparsely patterned substrates / Y.A. Kriksin, P.G. Khalatur, I.V. Neratova et al. // Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – V. 115. – I. 51. – P. 25185-25200. DOI: 10.1021/JP204629K.
14. **Gavrilov, A.A.** Effect of nanotube size on the mechanical properties of elastomeric composites / A.A. Gavrilov, A.V. Chertovich, P.G. Khalatur, A.R. Khokhlov // Soft Matter. – 2013. – V. 9. – I. 15. – P. 4067-4072. DOI: 10.1039/c3sm27281h.
15. **Sadovnichy, V.** «Lomonosov»: Supercomputing at Moscow state university / V. Sadovnichy, A. Tikhonravov, V. Voevodin, V. Opanasenko // In book: Contemporary high performance computing: from petascale toward exascale; ed. by J.S. Vetter. – London: CRC Press, 2013. – Ch. 2. – P. 283-307. DOI: 10.1201/9781351036863.

References:

1. Lutz J.-F., Lehn J.-M., Meijer E.W., Matyjaszewski K. From precision polymers to complex materials and systems, *Nature Reviews Materials*, 2016, vol. 1, issue 5, pp. 1-14. DOI:10.1038/natrevmats.2016.24.
2. Kremer K. Computer simulations for macromolecular science, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2003, vol. 204, issue 2, pp. 257-264. DOI: 10.1002/macp.200290079.
3. Joshi S.Y., Deshmukh S.A. A review of advancements in coarse-grained molecular dynamics simulations, *Molecular Simulation*, 2020, vol. 47, issue 10-11, pp. 786-803. DOI: 10.1080/08927022.2020.1828583.
4. Gavrilov A.A., Komarov P.V., Khalatur P.G. Thermal properties and topology of epoxy networks: a multiscale simulation methodology, *Macromolecules*, 2015, vol. 48, issue 1, pp. 206-212. DOI: 10.1021/ma502220k.
5. Komarov P.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. Magneto-responsive smart nanocomposites with highly cross-linked polymer matrix, *Polymer for Advanced Technologies*, 2021, vol. 32, issue 10, pp. 3922-3933. DOI: 10.1002/pat.5354.
6. Malyshev M.D., Komarov P.V. Mezoskopicheskoe modelirovanie vitrimer na osnove diglicidilovogo efira bisfenola A [Mesoscopic modeling of a vitrimer based on diglycidyl ether bisphenol A], *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya [Herald of Tver State University. Series: Chemistry]*, 2021, vol. 4, issue 46, pp. 105-117. DOI: 10.26456/vtchem2021.4.13. (In Russian)
7. Komarov P.V., Malyshev M.D. Izuchenie processa svarki materiala na osnove vitrimer: mezomasshtabnoe modelirovanie [Investigation of welding process of vitrimer-based material: meso-scale simulation], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 435-449. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.435. (In Russian)
8. Capelot M., Unterlass M.M., Tournilhac F., Leibler L. Catalytic control of the vitrimer glass transition, *ACS Macro Letters*, 2012, vol. 1, issue 7, pp. 789-792. DOI: 10.1021/mz300239f.
9. Capelot M., Montarnal D., Tournilhac F., Leibler L. Metal-catalyzed transesterification for healing and assembling of thermosets, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, vol. 134, issue 18, pp. 7664-7667. DOI: 10.1021/ja302894k.
10. Groot R.D., Warren P.B. Dissipative particle dynamics: bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation, *The Journal of Chemical Physics*, 1997, vol. 107, issue 11, pp. 4423-4435. DOI: 10.1063/1.474784.
11. Demongeot A., Mougner S.J., Okada S. et al. Coordination and catalysis of Zn²⁺ in epoxy-based vitrimers, *Polymer Chemistry*, 2016, vol. 7, issue 27, pp. 4486-4493. DOI: 10.1039/C6PY00752J.

12. Antonietti M., Ozin G.A. Promises and problems of mesoscale materials chemistry or why meso?, *Chemistry: A European Journal*, 2004, vol. 10, issue 1, pp. 28-41. DOI: 10.1002/chem.200305009.
13. Kriksin Y.A., Khalatur P.G., Neratova I.V. et al. Directed assembly of block copolymers by sparsely patterned substrates, *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, vol. 115, issue 51, pp. 25185-25200. DOI: 10.1021/JP204629K.
14. Gavrilov A.A., Chertovich A.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. Effect of nanotube size on the mechanical properties of elastomeric composites, *Soft Matter*, 2013, vol. 9, issue 15, pp. 4067-4072. DOI: 10.1039/c3sm27281h.
15. Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin V., Opanasenko V. «Lomonosov»: Supercomputing at Moscow state university, *Contemporary high performance computing: from petascale toward exascale*, ed. by J.S. Vetter. London, CRC Press, 2013, chapter 2, pp. 283-307. DOI: 10.1201/9781351036863.

Original paper

**STUDY OF THE EFFECT OF THE RATIO OF EPOXY RESIN AND CURING AGENT
COMONOMERS ON MECHANICAL PROPERTIES OF THE SYSTEM: MESOSCALE
SIMULATION**

P.V. Komarov^{1,2}, M.D. Malyshev^{1,2}

¹*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*

²*Tver State University, Tver, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.444

Abstract: This publication continues the cycle of our work aimed at improving the methodology for constructing mesoscale models of network polymers and characterizing their physical properties. As the object of study, the epoxy resin of bisphenol A, diglycidyl ether, and a tricarboxylic fatty acid hardener was chosen. Its structure is the result of three parallel reactions. For their correct reproduction, an algorithm was proposed, which allows to take into account the peculiarities of the relationship of all ongoing processes. The system model was constructed by mapping the chemical structure of the monomers onto an equivalent mesoscale representation. It was used to study the relationship between the structure and mechanical properties of feeding networks as a function of the ratio of volume fractions of comonomers in the initial reaction mixture. All calculations were performed within the reaction version of the dissipative particle dynamics method. The structure of polymer networks in the constructed samples was characterized by topological analysis. The study of mechanical properties was carried out by constructing the "stress-strain" dependencies. The results obtained show a good correlation between the density of the load-bearing chains and the mechanical properties of the resulting networks. It is shown that the material samples with the highest degree of transformation and the density of the number of load-bearing chains have the highest stiffness.

Keywords: *network polymers, mesoscopic simulation, dissipative particle dynamics, mechanical properties.*

Комаров Павел Вячеславович – д.ф.-м.н., доцент, кафедра общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», ведущий научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН»

Мальшев Максим Дмитриевич – к.ф.-м.н., старший преподаватель кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», младший научный сотрудник лаборатории компьютерного моделирования макромолекул ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН»

Pavel V. Komarov – Dr. Sc., Docent, General Physics Department, Tver State University, Leading Researcher Laboratory of Physical Chemistry of Polymers, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences

Maxim D. Malyshev – Ph. D., Senior Lecturer, Department of Physical Chemistry, Tver State University, Associate Researcher Laboratory of Computer Simulations of Macromolecules, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences

Поступила в редакцию/received: 01.08.2023; после рецензирования/revised: 02.09.2023; принята/accepted: 04.09.2023.