

國立臺灣大學工學院高分子科學與工程學研究所

碩士論文

Institute of Polymer Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis



運用分子動力學探討分子結構對於環氧樹脂系統機械
性質的影響

Investigating the Effects of Molecular Structures on the
Mechanical Properties of Epoxy Resin Systems by
Molecular Dynamics

張宇賢

Yu-Xian Zhang


指導教授：黃慶怡 博士

Advisor: Ching-I Huang, Ph.D.

中華民國 112 年 6 月

June, 2023

誌謝



在這兩年快樂又充實的碩士班生活當中，非常感謝黃慶怡老師的包容與教導，這兩年我與您一起經歷了許多事，透過這些經歷我轉變了很多，從原本完全無法忍受討厭的人轉變為學習接納不一樣的人的心態，還有很多時候我提出一些要求時，您也會包容與接納我。在研究能力上，老師也讓我學習了很多以往我不具備的能力，讓我從只看的見結果變成會去探索結果發生的原因，以及讓我了解解決問題的喜悅。完成這份研究的過程中與老師多次的會議交談，給了我許多如雷貫耳的建議，也非常感謝老師注意我身體狀況，不讓我不死不休的完成研究，讓我能安穩畢業，再次誠摯的感謝黃老師陪伴我的碩士班生活。在此也感謝鄭如忠教授與陳錦文教授抽空來參加我的口試並給予我許多有用的意見，使我的研究論文更加完整。

接著要感謝實驗室與我同屆的好夥伴元方、宇鴻與怡晨（明翰），首先感謝元方，你是第一個一直給我關懷的人，沒有你的話我可能已經加入西國人的行列，而且我們也一起腦力激盪許多我們覺得有趣但不會使人愉快的事情，我永遠記得你在林口車上最帥的那一刻；接著感謝宇鴻，實驗室最帥最坦的宇鴻，由於我們做相同的材料，所以時常一起合作一些事，你是我這麼多年合作最愉快的一個好夥伴，除了研究外我們也一起時常講垃圾話，你也教會我做人要多點真誠，祝福你跟玉庭早日修成正果；接著感謝怡晨，實驗室的 154cm 萬磁王怡晨，我永遠記得那精彩的花襯衫事件與都回家吃事件，都讓我了解人外有人天外有天這句話，還有實驗室黃色的話也是講最多，宇鴻認證的 XXX，祝福早日成為泰喜王妃，壹萬塊隨時等著你，最後是（明翰），我不確定你是不是跟我同屆，但是我只能說你永遠是我的 TA 哥，還有名揚學長你永遠是我的神，等會我現在就過去找你。

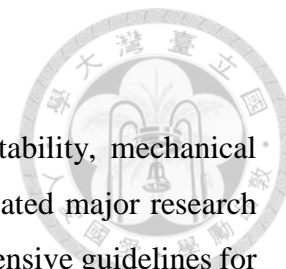
最後實驗室的學弟妹：品均、浩廷與敏煊，首先感謝品均，實驗室的製圖王，自從你的加入計畫很多圖都變得很美觀，讓我輕鬆很多，也因為我們從很早就認識也很常做事方法不一樣，但是還是很感謝你的到來，下一屆第一個畢業這一棒交給你加油；至於浩廷我們認識了六年，我們都一起見過大場面了就不浪費篇幅在你這裡了；最後謝謝皿軒，實驗室的大姐我很尊敬你的，CO₂ 的領頭羊。最後再感謝巴適經典麻辣鍋林口店、宗聲、鈞宏（這是兩個人）、咖啡小姐、101、102、103、113、114、AB 優酪乳、兩朵小花花，最後，紙條人我的超人，張宇賢碩士班生活下台一鞠躬，高歌離席囉。

摘要

環氧樹脂是一種廣泛應用的高分子聚合物，具備優異的化學穩定性、機械性質及容易加工等優點，長久以來，學者們已投入了大量研究成本與資源在環氧樹脂的研究當中，但對於環氧樹脂的研發上尚未存在一個通用的準則，因此本論文導入分子動力學(Molecular dynamics)應用於開發具備優異機械性質的環氧樹脂固化劑，選用最常用的環氧單體 DGEBA 作為主要系統。首先我們優化現存分子動力學預測機械性質的模擬流程，使預測更加準確、快速且具有可再現性，並將優化後的模擬方法預測現今工業及學術領域當中最具代表性的環氧樹脂系統 DGEBA/DETDA 及 DGEBA/TETA 的機械性質，並與該系統文獻中實驗值與模擬值進行比較，成功驗證經由優化後模擬方法的正確性，同時也利用徑向分佈函數(radial distribution function)及分子形貌圖探討以上兩系統經動力學平衡後構型的差異性。接著運用優化後的模擬方法分析芳香環種類及胺基數目對機械性質的影響，其中觀察到經由萘環(Naphthalene)改質後能大幅提升系統所表現機械性質與胺基數目並不是越多對機械性質提升便愈好。然後我們將工業級固化劑 DDS 及非工業級固化劑 BABB 作為參考對象，並進行一系列的改質設計，探討改質芳香環數目對機械性質表現的關聯性，根據研究結果得出改質芳香環數目並不是愈多愈好。最後結合以上所找出重要關鍵因素，設計出具有優異機械性質的芳香接枝環氧樹脂固化劑，相較於未改質固化劑楊氏模量提升了 41%。主要工作在建立一個以計算模擬預測優先，實驗驗證在後的新材料研發方法，從而取代現有的以經驗和實驗為主要的材料研發模式，有效地降低研發成本並可以應用於不同材料系統。

關鍵字:環氧樹脂、機械性質、分子動力學、徑向分布函數、分子形貌圖

ABSTRACT



Epoxy resin is a popular polymer that has great chemical stability, mechanical properties, and manufacturing simplicity. Scholars have long dedicated major research funds and efforts in the study of epoxy resins. However, no comprehensive guidelines for the creation of epoxy resins are currently available. Therefore, the most widely used epoxy monomer, DGEBA, is selected as the main system in this thesis, which also introduces the application of Molecular Dynamics to develop curing agents of epoxy resin with outstanding mechanical properties. First, we optimize the existing MD simulation process for predicting mechanical properties, making predictions faster, more accurate, and more reproducible. The optimized simulation approach is then utilized to estimate the mechanical properties of two representative epoxy resin systems, DGEBA/DETDA and DGEBA/TETA, which are frequently employed in industrial and academic settings. We successfully validate the accuracy of the optimized simulation method by comparing simulated results to experimental values from the literatures. Additionally, we analyze the differences in configurations of the two systems following dynamic equilibrium using the radial distribution function and molecular morphology analysis. Next, we investigate the influence of different aromatic ring types and the quantity of amine groups on mechanical properties using the optimal simulation method. It is observed that adding a naphthalene to the system greatly enhances its mechanical properties, although increasing the amount of amine groups does not always result in superior mechanical properties. Then, using industrial-grade curing agent DDS and non-industrial-grade curing agent BABB as reference materials, we run a series of modification designs to investigate the relationship between the number of modified aromatic rings and mechanical property performance. According to the research results, increasing in the number of modified aromatic rings does not necessarily result in improved mechanical properties. Finally, combining the identified key factors, we design aromatic-grafted epoxy resin curing agents with excellent mechanical properties. The Young's modulus is enhanced by 41% when compared to the unmodified curing agent. The primary goal of this work is to design a novel material development process that prioritizes computational simulation prediction over empirical and experimental methodologies, effectively lowering development costs and allowing applicability in a wide range of material systems.

Keywords: Epoxy resin, Mechanical properties, Molecular dynamic, Radial distribution function, Molecular morphology.

目錄



誌謝	i
摘要	ii
ABSTRACT	iii
目錄	iv
圖目錄	v
表目錄	vi
第一章 前言	1
第二章 模擬方法	11
2.1 力場選擇	11
2.2 模型建構	12
2.3 模擬流程	12
2.4 徑向分布函數(Radial distribution function, RDF)	15
第三章 結果與討論	18
3.1 DETDA/TETA—環氧樹脂系統各交聯密度機械性質	18
3.2 探討影響單一芳香環固化劑機械性質之因素	20
3.3 探討影響多芳香環固化劑機械性質之因素	23
第四章 結論	44
參考文獻	46

圖目錄



圖 1-1	環氧樹脂文獻趨勢(資料取自 SciFinder ⁿ)。.....	1
圖 1-2	環氧樹脂材料中物理共混原理示意圖。.....	4
圖 1-3	環氧樹脂材料中化學共聚原理示意圖。.....	5
圖 1-4	環氧樹脂材料中結構改質原理示意圖。.....	6
圖 2-1	整體模型建構與模擬流程圖。.....	16
圖 2-2	晶胞內環氧樹脂與固化劑建立共價鍵示意圖。.....	17
圖 3-1	DGEBA/DETDA 環氧樹脂系統在不同交聯密度下所預測機械性質，(a)機械性質為楊氏模量、剪切模量及體積模量(b)為系統密度及蒲菘比。.....	28
圖 3-2	DGEBA/TETA 環氧樹脂系統在不同交聯密度下所預測機械性質，(a)機械性質為楊氏模量、剪切模量及體積模量(b)為系統密度及蒲菘比。.....	29
圖 3-3	DGEBA/DETDA 環氧樹脂不同交聯密度 C-N 分子內徑向分布函數與分子形貌圖。.....	31
圖 3-4	DGEBA/TETA 環氧樹脂不同交聯密度 C-N 分子內徑向分布函數與分子形貌圖。.....	32
圖 3-5	改質後固化劑所組成環氧樹脂系統與 DETDA 和 m-PDA 各機械性質比較圖，(a)為固化劑分子結構(b)機械性質為楊氏模量、剪切模量及體積模量(c)為系統密度及蒲菘比。.....	33
圖 3-6	改質後固化劑經動力學平衡前後分子形貌圖(a)為含萘改質後固化劑，(b)為含蔥改質後固化劑(c)為含駢四苯改質後固化劑。.....	34
圖 3-7	不同胺基數目改質固化劑環氧樹脂系統各機械性質比較圖(a)為固化劑分子結構 (b)機械性質為楊氏模量、剪切模量及體積模量(c)為系統密度及蒲菘比。.....	35
圖 3-8	胺基數目為三個與四個的含萘改質固化劑經動力學平衡前後分子形貌圖。.....	36
圖 3-9	工業級固化劑 DDS 改質策略圖。.....	37
圖 3-10	非工業級固化劑 BABB 改質策略圖。.....	39
圖 3-11	非含異吡啶及蔥的芳香接枝改質固化劑分子形貌圖。.....	42

表目錄

表 1-1	為環氧樹脂系統當中代表性的環氧單體與固化劑。·····	9
表 3-1	DGEBA/DETDA 與 DGEBA/TETA 環氧樹脂系統實驗所得機械性質。 ·····	30
表 3-2	DDS 為主體改質後固化劑所組成環氧樹脂系統機械性質。·····	38
表 3-3	BABB 為主體改質後固化劑所組成環氧樹脂系統機械性質。·····	40
表 3-4	芳香接枝改質固化劑所組成環氧樹脂系統機械性質。·····	43



第一章 前言



環氧樹脂是一種廣泛應用於生活各領域的高分子聚合物，具備優良的機械性質、耐化學性、黏著性及容易加工等特性[1-3]。憑藉其以上優秀的特性各國紛紛投入環氧樹脂的開發，環氧樹脂相關產品紛紛問世，並持續活躍工業當中，迄今為止，環氧樹脂已在航天航太[4, 5]、土木工程[6, 7]、電子封裝[8, 9]及食品加工[10, 11].....領域中大放異彩，隨著科技日新月異，人們的需求逐漸開始多樣化，為了滿足這些需求環氧樹脂性能的提升是極其重要的。

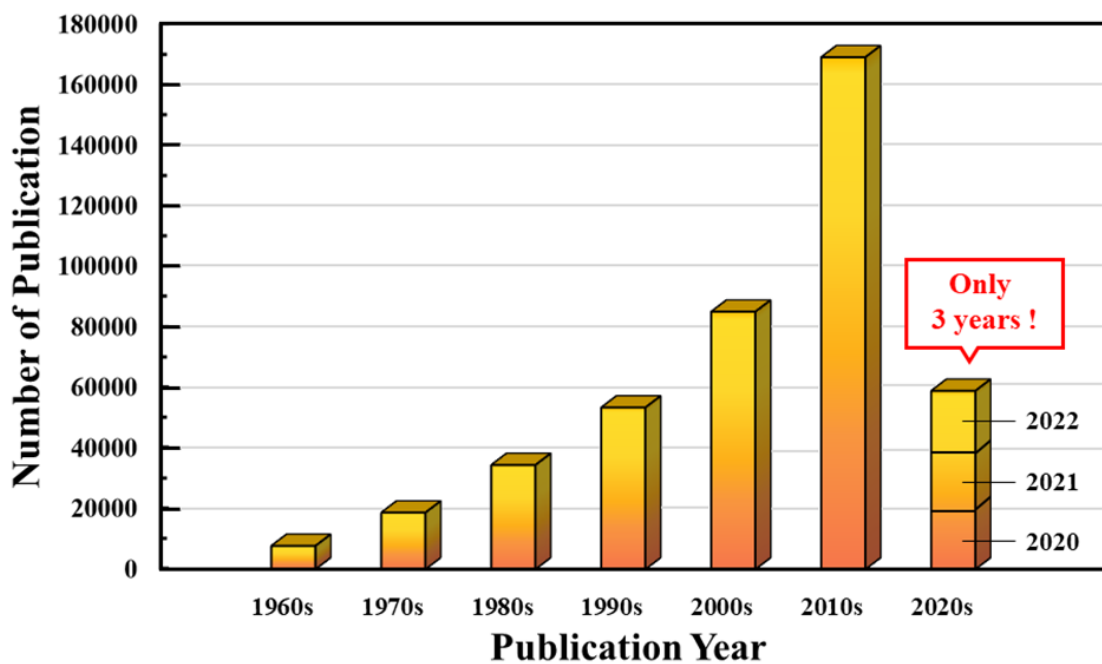
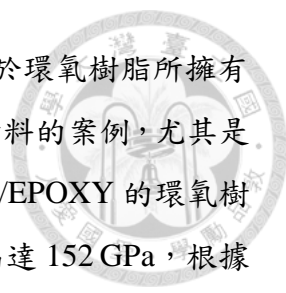


圖 1-1、環氧樹脂文獻趨勢(資料取自 SciFinder[®])。

圖 1-1 列出了根據 SciFinder[®] 以環氧樹脂為關鍵字搜尋得到從 1960 年代至今所發表的期刊論文數，從圖表上數據可以得知除了工業上的應用外，全世界學者對於環氧樹脂發展也極為重視。在眾多環氧樹脂的研究當中，根據 SciFinder[®] 搜尋結果可以發現機械性質為環氧樹脂最熱門的研究主題之一，自 1947 至今擁有 13655 篇的相關文獻，可以從文獻中發現有許多擁有優秀機械性能環氧樹脂被開發，除了追求更高的機械性質外，也開始有許多人關注環境如何影響機械性質，使環氧樹脂耐用性與應用性提升，可見環氧樹脂以其優異的機械性質成為許多行業中不可獲缺的重要角色，例如：土木工程中常使用固化後環氧樹脂當作防水材料與土木建築之間建材的黏著劑；航太航天工程等需要高機械性質強度的材料一般都使用鋁合金當作其外殼材料，鋁合金其楊氏模量範圍為 69-210 GPa，近年來也會使用環氧



樹脂為基材的複合材料取代鋁合金當作飛行器的外殼，這歸功於環氧樹脂所擁有的優異性能；複合材料領域當中也有非常多以環氧樹脂為基準材料的案例，尤其是與碳奈米管的應用[12-14]，例如 Viet 等人[12] 所研發 MWCNTs/EPOXY 的環氧樹脂系統，其中碳奈米管體積分率為 14.5%，所測量楊氏模數則高達 152 GPa，根據歐洲標準鋼的楊氏模量 210 GPa，可以發現以環氧樹脂為主的複合材料其潛力是十分巨大的，由於環氧樹脂比起金屬有著更加輕量化的特性，因此近年來許多人致力於研發更強機械性質的環氧樹脂材料。

一般來說，環氧樹脂材料由環氧單體及固化劑所組成，系統所表現性質也會受到這兩者的不同而產生截然不同的結果。表 1-1 為環氧樹脂系統當中代表性的環氧單體與固化劑，其中最常被使用的環氧單體為 DGEBA(Diglycidyl ether of bisphenol A)，DGEBA 分子結構中擁有著豐富的化學官能基，也因此相較於其他環氧單體有著高機械強度、耐化學性、易加工與可調性等優勢[15-17]，這也使得該環氧單體成為不論在工業及學術界最常被使用的環氧單體，約占以上搜尋結果四成；固化劑則與環氧單體不同，依據其結構上官能基的種類分為胺類、酸酐類及其他類固化劑，其中胺類固化劑為最常被使用，胺類固化劑上通常具有多個胺基官能基，能夠與環氧機團進行開環反應，該類固化劑有著固化速度快、耐化學性及成本低廉等優勢，除此之外還有著改質容易的優點[18-21]，舉例來說：若想使環氧樹脂系統擁有較高的力學強度，便會在其固化劑加入芳香環[19]；想使環氧樹脂系統擁有良好接著力則會使用直鏈型固化劑[21]，由於以上優勢因此使用胺類固化劑的文獻約占以上搜尋結果八成。Razack 等人[22]研究了不同固化劑對機械性質和熱性質的影響，研究中使用了四種不同種類常用固化劑，分別為 TETA(Triethylenetetramin)、DICY(Dicyandiamide)、DDS(Diamindiphenylsulphone)、m-PDA(M-phenylenediamine)，其中環氧單體選用 DGEBA，結果顯示，含有 DDS 與 m-PDA 環氧樹脂系統所擁有剪切強度(Shear strength)與剝離強度(Peel strength)皆優於 TETA 與 DICY，優異的力學性質歸功於苯環使得固化劑能與環氧單體形成更加穩定的化學鍵，透過更改胺類固化劑上分子結構來改善力學性質也可以在 Babayevsky 等人[23]研究結果中看見，其研究結果顯示 DDS 所擁有的力學性質大於 DDM(Diaminodiphenylmethane)，其原因在於 DDS 分子結構中的砒基的存在加強了分子間的作用力因而提升整體系統所表現出的機械性質。第二類常用的固化劑種類則以酸酐固化劑為主，常見的酸酐固化劑如表 1-1 所列，該環氧樹脂系統是由固化劑上酸酐基團與環氧單體的醇基

反應後固化所形成，擁有著毒性低、使用期長及低黏度所帶來可加工性等優點[24]，但由於酸酐基比起胺基較不易改質且固化時間也較長等缺點，導致其比起胺類固化劑較少人選用，Grimsley 等人[25]進行了胺類固化劑與酸酐固化劑機械性質的比較，研究結果顯示酸酐固化劑在機械性質上的表現不如胺類固化劑，其原因在於酸酐固化劑固化時間長且產生交聯密度較低[26]，除此之外固化過程也容易產生揮發性有機化合物[27-29]，進而導致材料缺陷降低所表現出的機械性質[30]，承上所述酸酐類固化劑可應用範圍較小。隨著環氧樹脂的研究發展也出現由其他種類官能基所組成的固化劑，例如：硫醇、咪唑類、酸類及氰酸酯類等不同於胺基與酸酐基等固化劑[31-34]，並根據官能基的不同，表現出截然不同的性質。

近年來，提升環氧樹脂性能的研究已累積許多，而有關機械性質的研究涵蓋了多個面向，包括脆化機理、疲勞性能、摩擦和磨損性能以及力學強度等特性，其中關於環氧樹脂材料的力學強度是許多人所關注的。在眾多研究當中提升環氧樹脂性能所使用的方法主要有三種，其一為物理共混[35]，圖 1-2 為環氧樹脂材料中物理共混原理示意圖，此方法為通過添加具有高機械強度的無機奈米填料與熱塑性樹脂顆粒來增強環氧樹脂，這些添加物能夠顯著提升環氧樹脂系統所表現出的機械性質、熱性質與導電性能，此外還能提升環氧樹脂的耐久性及加工性，並且方法操作簡單且能以成本較為低廉的方式得到具有優良性能的環氧樹脂，但其增強效果與填料相容性密不可分，常見用以環氧樹脂的填料為尼龍、碳奈米管及 POSS 籠（籠型聚倍半矽氧烷）。例如 Groleau 等人[35-38]將尼龍填入 TGDDM/DDS 的環氧樹脂系統當中，其斷裂韌性(Fracture toughness)從未添加尼龍時的 $0.54(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2})$ 提升至 $0.99(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2})$ 。主要原因在於填料會使應力集中在填料周圍，進而吸收應力，導致斷裂韌性提高，除此之外填料的存在還能使環氧樹脂系統均勻混合，進而提高系統交聯密度，達到使材料所表現出機械性質提升；Gou 等人[36]添加單壁奈米碳管(SWNT)至 DGEBA/DETDA 環氧樹脂系統當中，從實驗測試得到在添加奈米碳管 20-30wt% 時會比起未添加奈米碳管增加了 250-300% 的儲能模量(Storage modulus)，主要原因在於奈米碳管的存在使得分子間的運動受到了限制，整體剛性提升，達到提升材料機械性質的效果，由此可見物理共混已成為一種常用於環氧樹脂改性的策略。

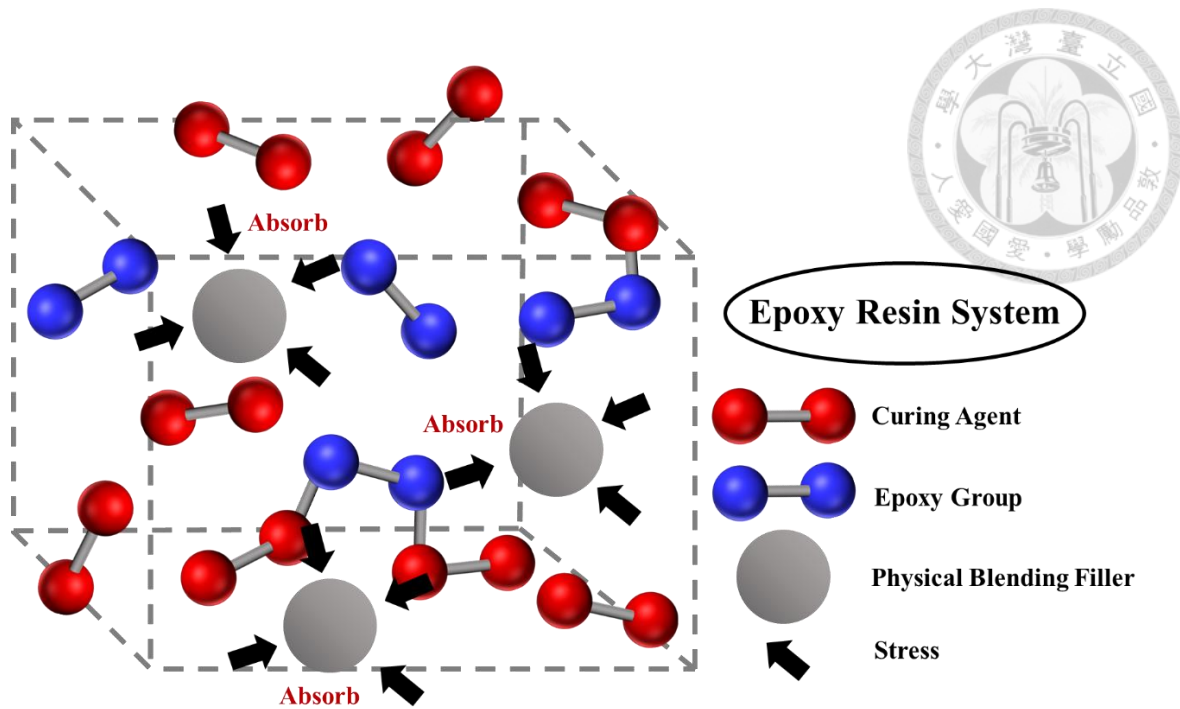


圖 1-2、環氧樹脂材料中物理共混原理示意圖。

接下來，第二種用於提升機械性質的方法為化學共聚[39-43]，圖 1-3 為環氧樹脂材料中化學共聚原理示意圖，透過改性材料中的活性官能基團與環氧樹脂中原有的官能基進行化學反應，以此改變網狀結構結合方式，進而提升環氧樹脂所表現出的機械性質，用以化學共聚的材料通常具有親核官能基(Nucleophile)，例如胺基、酸酐與羧酸，也可以是具有環氧官能基的化合物，如環氧化合物、環氧丙烷等。例如 Yoon 等人[39]則是加入胺基苯基官能活性聚醚砜(R-PES)和非反應性的聚醚砜(T-PES)，目的為增強 DGEBA/DDS 環氧樹脂系統機械性質。結果中表明，添加 15 % R-PES 後其斷裂韌性從 0.6 增加至 1.0 MPa，非常有效地改善斷裂韌性且無損失耐化學性，而其原因在於 PES 和環氧樹脂由於化學鍵所產生的優異吸附力；Hao 等人[40]將液晶環氧樹脂(LCE)加入 TGDDM/DDS 環氧樹脂系統探討對機械性質的變化，實驗結果顯示添加 5 wt% LCE 後環氧樹脂系統的衝擊強度相較於未添加時提升了 175%，而添加 2.5 wt% LCE 後環氧樹脂系統的彎曲強度相較於未添加時提升了 11.5%，其原因在於 LCE 的存在會促使交聯反應的發生，進而提升材料所表現出的機械性質；Zhang 等人[43]將 POSS 摻入環氧樹脂系統並探究其機械性能變化，從結果中可以得知由於 POSS 籠擁有的剛性導致其系統中的分子鏈的移動受到了限制，進而提高網狀結構的交聯密度及氫鍵作用力，使整體的機械性能有著顯著的提升。斷裂強度從未添加 94 MPa 到添加 10 % 的 POSS 104 MPa。這些研究表明了化學共聚可以有效地改良環氧樹脂系統之性能。

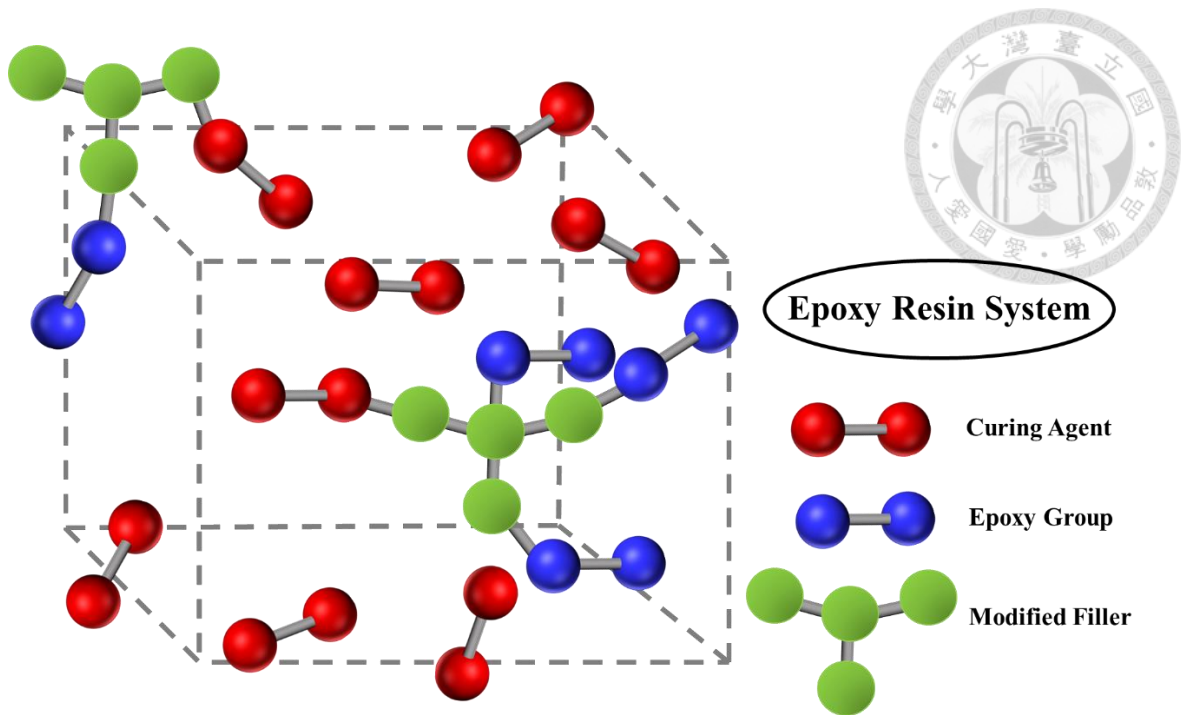


圖 1-3、環氧樹脂材料中化學共聚原理示意圖。

最後第三種為本論文最關注的方法，該方法為在不添加任何填料情況下對環氧單體或固化劑本身的化學結構進行改質，從中加入可以增加機械性質的分子結構，如：苯環及稠環等剛性基團[44-47]，或針對環氧單體與固化劑反應機制，添加特定官能基改變系統分子間作用力，如：砒基或胺基等高活性官能基，圖 1-4 為環氧樹脂材料中結構改質原理示意圖。前者可以從 Ho 等人[44]研究中看見，該研究團隊合成一種新型含萘環氧單體(MDI)並與固化劑 DDS 組成環氧樹脂系統，從其研究結果顯示經由改質後所形成環氧樹脂系統相較於未改質楊氏模量從 0.85GPa 提升至 1.91GPa，其原因在於萘環的高平面性使得整體系統交聯密度提高帶來機械性質的提升；後者可以從 Yiwen 等人[45]在環氧單體結構中引入剛性長鏈段(Oxazolidinone segment)得知，它既能保持環氧樹脂的耐熱性也能提高其機械性質，且改性後的環氧單體比起未改性的環氧單體其彎曲強度、彎曲模量及衝擊強度分別提升了 30.1%、12.1%、82.9%，剛性長鏈段的加入使材料當中分子更加不易移動，使自由體積分率下降因而提升機械強度。由此可見，經由環氧單體和固化劑的改質可以有效地提升環氧樹脂的綜合性能，並且也能藉由此方法探討環氧單體與固化劑化學結構中官能基與機械性質的關係，找尋出能有效提升機械性質的特定官能基。

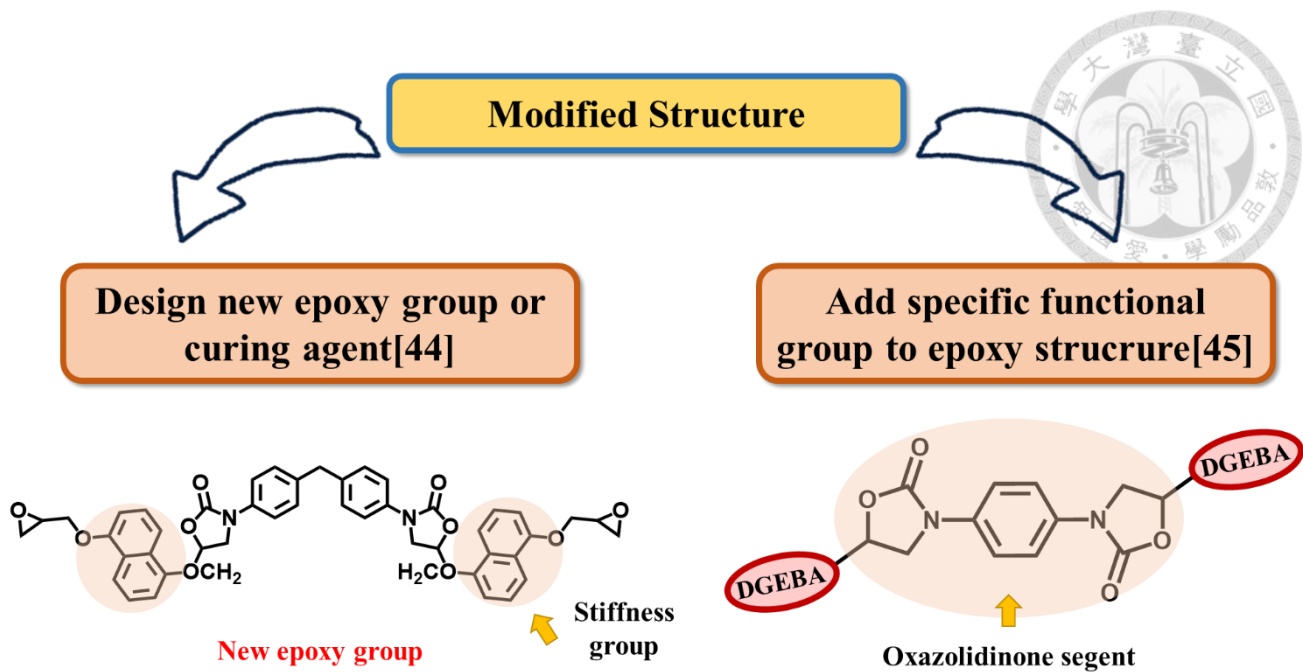
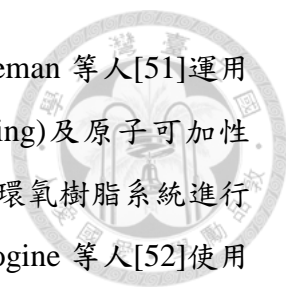


圖 1-4、環氧樹脂材料中結構改質原理示意圖。

由此可見，學者們透過許多實驗成果找出更加優良的製程條件以及開發出擁有優秀機械性質的新型環氧樹脂材料，直至今日也仍然有許多學者透過實驗方法不斷使環氧樹脂性質達到突破，實驗方法往往也伴隨著許多缺點，其中包括：非常耗時、實驗昂貴成本及實驗誤差，最為關鍵的是，在眾多實驗文獻當中儘管有許多彌足珍貴的研究成果，但是其中並沒有統整出能使環氧樹脂機械性質提升的通用準則，透過實驗的研究方法僅能以試誤法來得知材料所表現的性質，以上缺點使環氧樹脂發展速度受到了限制，然而隨著電腦科技的發展此領域也漸漸不再受到限制，這些限制也出現了許多解決方法。

電腦模擬技術運用在環氧樹脂系統相較於實驗研究具有許多的優勢，首先，不需合成即可得到材料的性質，有效地節省了時間和成本。其次，具有可再現性，使用相同的模型及參數便可得到幾近相同的結果，最為重要的是具有更高的可控性及靈活性，可以精準控制條件及系統，以得到更精確的結果。分子動力學為電腦模擬技術在材料領域當中學者經常使用的技術[48-50]，此種模擬方法的原理為使用牛頓運動定律以及量子力學進而預測分子間的作用力，在模擬當中，系統中每一原子為獨立粒子，根據所選擇力場每一原子將對在截斷半徑(Cutoff radius)內的原子施予力場，進而得到分子間庫倫作用力、凡德瓦力、鍵結能等，接著透過數值的積分運算以精準預測分子系統所表現出各項物理性質。最早應用於環氧樹脂的分子動力學及量子力學的模擬研究中[51-53]，主要為以多尺度的情形探討各分子間隨

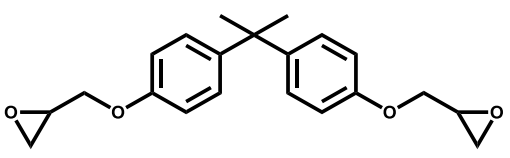
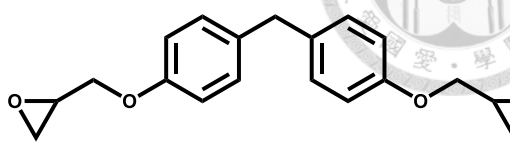
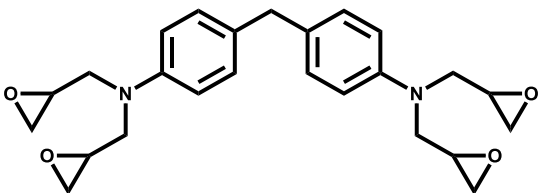
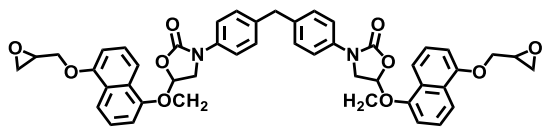
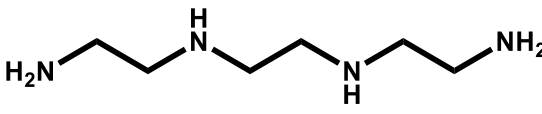
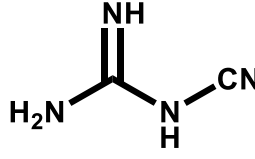
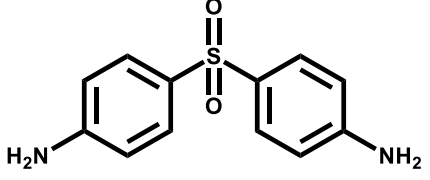
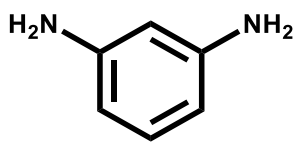
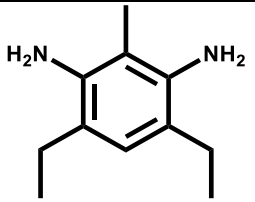
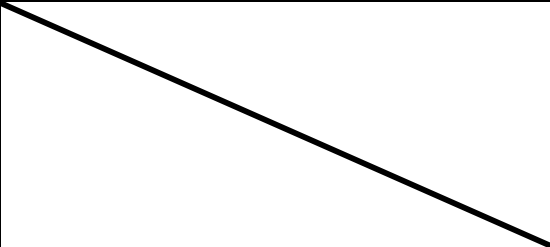
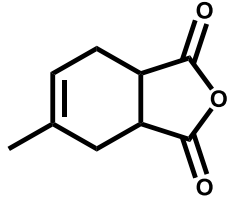
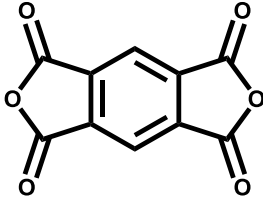


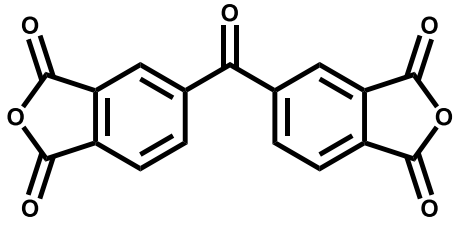

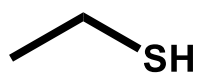
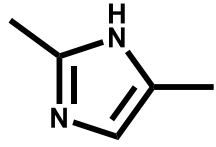
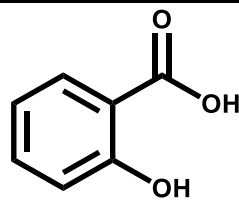
時間變化的運動關係，進而得到材料在特定條件下的特性。Foreman 等人[51]運用分子動力學結合基團相互作用力模型(Group interaction modeling)及原子可加性(Atomic additivity)來對由環氧單體 TGDDM 與固化劑 DDS 組成環氧樹脂系統進行玻璃轉移溫度(Tg)的預測，並得到與實驗值良好的一致性；Shenogine 等人[52]使用分子動力學在力場 COMPASS 下模擬 DGEBA/DETDA 環氧樹脂系統探討交聯密度對熱性質與機械性質的關係，得出環氧樹脂系統交聯密度的提升會帶來楊氏模數、體積模數及剪切模數的上升，進而提升機械性質，其主要原因在於系統中自由體積分率的下降限制了分子間的運動，進而導致其結果的發生；另外在 Bermejo 等人[54]則使用分子動力學對 PVA/1,2 ethanediol 系統探討其交聯密度對鍊堆積、氫鍵作用力、玻璃轉移溫度與機械性質的影響，他們利用不同交聯密度的系統得出 PVA 的氫鍵形成與交聯密度高度相關，分子內與分子間的氫鍵都會隨著高分子間堆積效率的較低而增加，而隨著交聯密度上升到 50 % 以上時，則只有分子內的氫鍵會增加，其原因在於當交聯密度上升至一定程度時，其分子間氫鍵已達到飽和，分子間已無任何空間可形成氫鍵，同時該團隊也針對機械性質與交聯密度關係針對一系列探討，也發現與先前研究團隊相似的結果，交聯密度上升會隨之帶來機械性質上升。近三年運用分子動力學探討環氧樹脂系統所表現機械性質的期刊論文根據 SciFinderⁿ 搜尋結果共有 168 篇，其中大部分為探討環氧樹脂所組成的複合材料，僅探討純環氧樹脂材料的有 27 篇[55-81]，文獻當中的研究方向主要分成三大類，分別為模擬方法的創新、環境對環氧樹脂材料的影響以及改質環氧樹脂系統的分子結構以提升機械性質。Zihan 等人[55]在環氧單體中引入不同數量的環氧基團用以探討對機械性質的影響，從其研究成果顯示在交聯密度為 60% 時，擁有三環氧基團和四環氧基團的環氧單體所組成環氧樹脂系統所表現楊氏模量分別為 3.32GPa 和 3.58GPa，比起 DGEBA 所組成環氧樹脂系統分別提升了 5% 及 13%，原因在於環氧基團數量的上升使系統當中的交聯網路變得更加複雜，使系統內分子間移動更加不易，因而使機械性質有所提升；Li 等人[56]則在環氧單體當中芳香環引入擁有高電負度容易形成氫鍵的原子，探討氫鍵的形成對機械性質的影響，從其研究成果可以見到，具有高電負度原子的環氧單體所組成環氧樹脂系統所表現楊氏模量為 2.45GPa 相較於普通的環氧單體提升了 26%，其原因為氫鍵的形成會導致系統的自由體積分率的下降進而使機械性質有所提升。從以上我們可以看見環氧單體透過分子結構的改質可以有效提升環氧樹脂系統的機械性質，但是在近

三年的研究當中我們並未看見針對固化劑分子結構系統性對機械性質的一系列探討，因此也使我們看見了本論文的研究方向，期望能透過一系列固化劑的改質來探討分子結構對機械性質的影響。

我們已看見了環氧樹脂性質提升的方法及重要性，本論文將利用分子動力學探討影響環氧樹脂系統所表現機械性質之重要關鍵因素，並結合找尋出的重要關鍵因素進而設計出具備優異機械性質的新型環氧樹脂固化劑。首先本研究將利用現有文獻已存在的模擬方法，優化此模擬方法以達到更快速且更精準的預測環氧樹脂機械性質，將此模擬方法應用於探討改質後新型固化劑，從中探討分子結構中不同數目及種類官能基對機械性質之影響以找出提升機械性質的重要關鍵因素，接著更進一步利用分子形貌圖及徑向分佈函數(Radial distribution function, RDF)以微觀的角度探討產生此重要關鍵因素的原因，最後結合上述所找出重要關鍵因素進而設計出具有高機械性質的環氧樹脂新型固化劑，此新型固化劑與環氧單體 DGEBA 所組成的環氧樹脂系統所具備的楊氏模量為 4.45GPa，一般來說以 DGEBA 所組成的環氧樹脂系統實驗端所測得楊氏模量位於 0.34-3.69GPa 範圍之間[82, 83]，可以看出我們所設計出的新型環氧樹脂固化劑比起該範圍最高值高上許多，由此可見我們所設計出的新型固化劑在未來的重大潛力。除此之外本研究也提供 57 組 (共 285 數據) 新型固化劑的機械性質擴展了現今環氧樹脂系統的資料庫，使實驗及模擬學者設計時可參考及使用，這能有效地使未來環氧樹脂開發上都能更加地快速且低耗，使未來環氧樹脂的發展能夠快速進步。

表 1-1、環氧樹脂系統當中代表性的環氧單體與固化劑。

常見的環氧單體分子結構與名稱	
 <p>Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)</p>	 <p>Diglycidyl ether of bisphenol F (DGEBF)</p>
 <p>Tetraglycidyl methylenedianiline (TGDDM)</p>	 <p>Modified epoxy resin (MDI)</p>
常見的胺類固化劑分子結構與名稱	
 <p>2,2,2-Tetramine (TETA)</p>	 <p>Dicyandiamide (DICY)</p>
 <p>Diaminodiphenylsulphone (DDS)</p>	 <p>M-phenylenediamine (m-PDA)</p>
 <p>Diethyl toluene diamine (DETDA)</p>	
常見的酸酐類固化劑分子結構與名稱	
 <p>Tetrahydromethylphthalic anhydride (MTHPA)</p>	 <p>Pyromellitic anhydride (PMDA)</p>

 <p>Benzophenone-3,3,4,4-tetracarboxylic acid dianhydride (BTDA)</p>	
<p>其他類固化劑分子結構與名稱</p>	
 <p>Ethyl mercaptan</p>	 <p>2,5-dimethyl-1H-imidazole</p>
 <p>Salicylic acid</p>	

第二章 模擬方法

2.1 力場選擇

本論文將選用 Materials Studio 8.0 軟體中的 Forcite 模組來進行全原子分子動力學，並選用 COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potential for Atomistic Simulation Studies)力場來進行所有模擬工作。其中 Forcite 的優勢在於它可以進行幾何優化、能量量值、密度和動力學模擬，並且使用 Forcite 所發表的文獻數量眾多是公認的經典工具[84, 85]；另外力場的選擇對模擬系統是相當重要的，我們選用的是 COMPASS，其勢能函數如式(1)所表示，式中包含分子鍵結、非鍵結及分子彼此交互力作用項，該函數被證實可以廣泛的應用在有機聚合物與金屬的分子動力學模擬中[86, 87]。

$$U = \sum_b [K_2(b - b_0)^2 + K_3(b - b_0)^3 + K_4(b - b_0)^4] \quad (1A)$$

$$+ \sum_\theta [H_2(\theta - \theta_0)^2 + H_3(\theta - \theta_0)^3 + H_4(\theta - \theta_0)^4] \quad (1B)$$

$$+ \sum_\phi [V_1(1 - \cos(\phi - \phi_1^0)) + V_2(1 - \cos 2(\phi - \phi_2^0)) + V_3(1 - \cos 3(\phi - \phi_2^0))] \quad (1C)$$

$$+ \sum_\chi K^\chi \chi^2 \quad (1D)$$

$$+ \sum_b \sum_{b'} K_{bb'}(b - b_0)(b' - b'_0) \quad (1E)$$

$$+ \sum_b \sum_\theta K_{b\theta}(b - b_0)(\theta - \theta_0) \quad (1F)$$

$$+ \sum_\theta \sum_{\theta'} K_{\theta\theta'}(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \quad (1G)$$

$$+ \sum_b \sum_\phi (b - b_0) [V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] \quad (1H)$$

$$+ \sum_\theta \sum_\phi (\theta - \theta_0) [V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] \quad (1I)$$

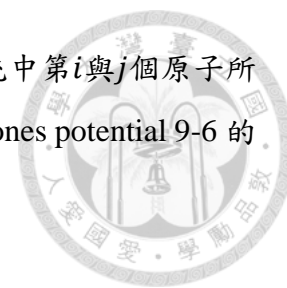
$$+ \sum_\phi \sum_\theta \sum_{\theta'} k_{\phi\theta\theta'} \cos \phi (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \quad (1J)$$

$$+ \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1K)$$

$$+ \sum_{i>j} E_{ij} [2(\frac{\sigma}{r_{ij}})^9 - 3(\frac{\sigma}{r_{ij}})^6] \quad (1L)$$

1A、1B 及 1C 項分別代表振動位能、鍵角、彎曲位能與扭角位能。K、H 及 V 分別鍵長的彈簧常數、鍵角彎曲力常數和維持平面的彈簧常數， b 、 ϕ 、 θ 分別為兩原子間距離、兩鍵結夾角、兩平面間的扭轉角。1D 項代表非平面內能；1E 至 1J 項分別代表振動-振動位能、振動-彎角位能、彎角-彎角位能、振動-扭角位能、彎角-扭角位能、彎角-彎角-扭角位能。 $K_{bb'}$ 、 $K_{b\theta}$ 、 $K_{\theta\theta'}$ 、 $k_{\phi\theta\theta'}$ 分別表示振動-振動常數、振動-彎角常數、彎角-彎角常數、彎角-彎角-扭角常數。非鍵結作用項包括庫倫作

用力(1K)與凡德瓦力(1L)。庫倫作用力項中 q_i 和 q_j 分別表示系統中第 i 與 j 個原子所帶電荷， r_{ij} 表第 i 與 j 個原子間的距離；凡德瓦力項以 Lennard-Jones potential 9-6 的形式表示。



2.2 模型建構

模擬中所使用的環氧單體皆選用雙酚 A 型環氧樹脂(Diglycidyl Ether of Bisphenol-A, DGEBA)，環氧樹脂系統內環氧單體與固化劑分子數比依所選用固化劑上胺基數目而決定，本章模型建構與模擬流程皆以 DGEBA/DETDA 環氧樹脂系統為例，我們以 Materials Studio 8.0 軟體中的 Amorphous cell 建立 DGEBA/DETDA 環氧樹脂系統，使用週期性邊界條件創建初始密度為 0.5g/cm^3 的非定性晶胞，溫度設置在室溫下(298K)，非定性晶胞內由 8 個 DGEBA 與 4 個 DETDA 所組成，使用此分子數比原因在於 DETDA 上具有可進行交聯反應的兩個胺基，每個胺基可與兩個環氧基團進行反應，而每個 DGEBA 具有兩個環氧基團，使用以上分子數晶胞內所有 DGEBA 與 DETDA 皆具有 16 個可交聯點。本研究所有環氧樹脂系統固化劑數量皆設為四個，其原因在於計算時間不會過長且兼具系統隨機性，使用以上條件建立多個(至少五個)不同的初始態。

分子動力學模型建構與所有模擬流程中的求和方法皆選用具有高精確性 Ewald summation[88]，截斷半徑設為 18.5\AA ，雖然需要較長的運算時間，但可減少因週期性邊界所導致庫倫作用力的錯誤，並可得到更精準的數值，圖 2-1 為整體模型建構與模擬流程圖。

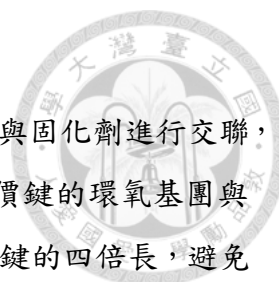
2.3 模擬流程

幾何優化

對所有初始態進行幾何優化以使系統達到幾何最佳化，幾何優化所使用算法為 Smart 算法，收斂標準為 $2.0 \times 10^{-5} \text{kcal/mol}$ 。

預平衡

以室溫 298K、1atm 執行時間步長 1fs 的 2000ps 的 NPT (Isothermal-isobaric) 動力學平衡，使得系統達到真實密度並平衡系統，過程中檢測系統總能量、溫度、與密度變化圖直至到達穩定(誤差 5% 以內)。



建立共價鍵

當系統完成預平衡後，接著便對環氧樹脂系統中的環氧樹脂與固化劑進行交聯，其進行交聯的方式為建立環氧樹脂與固化劑間共價鍵，建立共價鍵的環氧基團與固化劑氨基距離不可超過交聯截止距離 5.74Å，此距離為碳氮單鍵的四倍長，避免產生高度應變的結構產生造成誤差。圖 2-2 為建立共價鍵示意圖，其中可以看到固化劑具有兩個可交聯氨基，測量所有氨基附近環氧基團的距離，將位於交聯截止距離範圍內的環氧基團進行開環並與氨基建立共價鍵即可完成交聯。接著進行幾何優化，幾何優化後進行以 NVT (Canonical)、500K、1atm、100ps 的動力學平衡，此過程目的在於提供系統足夠的動能，以使未交聯的氨基能移動至位於交聯截止距離內以便形成共價鍵，重複以上建立共價鍵-幾何優化-動力學平衡直到達到所需要的交聯密度。

最終平衡

達成所需交聯密度後，為了達到最穩定的結構以精準計算其機械性質，每一個環氧樹脂系統皆需進行以室溫 298K、1atm 執行時間步長 1fs 的 1100ps 的 NPT 動力學平衡，選擇時間 1100ps 原因為從預平衡過程中可以看見當平衡時間為 1000ps 系統已達穩定，並且我們將選擇 900-1100ps 作為用以計算機械性質的採樣軌跡 (Sampling trajectories)。

計算機械性質

目前利用分子動力學來測定機械性質的方法主要有三種(1)分子靜態模擬 (Constant-strain minimization)、(2)波動方程式(Fluctuation formula)與(3)動力學模擬 (Constant-stress molecular dynamics)，在目前分子動力學的研究當中，第一種方法常被使用在預測環氧樹脂系統的機械性質[55, 89, 90]，本計畫將選用第一種方法來執行預測機械性質。應力-應變關係可由虎克定律來表示，式(2)為關係式。

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (2)$$

$ij=1、2、3$ 表示方向， σ_{ij} 為應力向量， ϵ_{kl} 為應變向量， C_{ijkl} 為六微剛度矩陣，由於應力所帶來系統中原子相對位置改變的應變向量可以用式(3)來表示。

$$\epsilon = \frac{1}{2}[(h_0^T)^{-1}Gh_0^{-1} - 1] \quad (3)$$



h_0 為初始結構矩陣， h 為形變結構矩陣， G 為度量張量。而我們可以藉由維里關係式來得出應力向量，式(4)為維里方程關係式[91]。

$$\sigma = -\frac{1}{V_0} [(\sum_{i=1}^N m_i (v_i v_i^T)) + (\sum_{i<j} r_{ij} f_{ij}^T)] \quad (4)$$

V 為系統體積， m_i 為第*i*個原子質量， v_i 為第*i*個原子速度， r_{ij} 為第*i*個原子與第*j*個原子之間距離， f_{ij} 為第*i*個原子與第*j*個原子彼此交互作用力，由於我們採用的是第一種方法，因此維里方程中有關速率的項可以忽略不計，我們也可藉由維里方程的一階導數獲得楊氏模量。換句話說我們可以藉由拉伸與剪切的一階導數來獲得 C_{ij} 六維剛度矩陣。六維剛度矩陣定義為相對於應變每單位體積(V)位能(U)對應變向量的二階導數，因此 C_{ij} 六維剛度矩陣可由式(5)來進行計算，根據式(6)便得出材料的剛度矩陣假設分子結構為各向同性材料，之後便可藉拉姆常數(lame coefficient)來定義此剛度矩陣， λ 與 μ ，矩陣如式(6)所示[53]。

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \times \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \quad (5)$$

$$\begin{bmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix} \quad (6)$$

從式(6)可以看到由於假設為各向同性材料矩陣呈現對稱形式，對角線為材料的主要特徵，由於實際材料的分子結構不會如我們假設各向同性，所以模擬結果會與實際有所誤差，但此仍可藉由此矩陣獲得材料基本性質，可藉由矩陣中所得拉姆常數計算楊氏模量、體積模量、剪切模量等機械性質。式(7)、(8)為拉姆常數(Lame coefficient)關係式，式(9)、(10)、(11)為楊氏模量、體積模量、剪切模量關係式。

$$\lambda = \frac{1}{6}(C_{12} + C_{13} + C_{21} + C_{23} + C_{31} + C_{12} + C_{32}) \approx \frac{1}{3}(C_{12} + C_{23} + C_{13}) \quad (7)$$

$$\mu = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (8)$$

$$E = \mu \left(\frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \right) \quad (9)$$

$$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu \quad (10)$$

$$G = \mu \quad (11)$$

2.4 徑向分布函數(Radial distribution function, RDF)

為觀察環氧樹脂系統中環氧單體與固化劑的位置分布及交聯後構型變化，我們使用徑向分布函數(RDF)進行統計分析，徑向分布函數即為局部原子數密度與總系統數密度之比值，以描述系統內任一*i*原子在距離 *r* 內找到*j*原子的機率，今以任意*i*原子為中心，於第 *n* 殼層上 *dr* 區間內發現 *j* 原子數量 f_n 除以 *dr* 殼層局部體積 V_n 即為局部的原子數密度 p_n ，整個系統的總系統原子數密度即為 p_0 ，*N* 代表總系統原子數，*V* 系統總體積，則 RDF 如式(12)表示；

$$g_{i-j}(r) = \frac{p_n}{p_0} = \frac{\frac{f_n}{V_n}}{\frac{N}{V}} = \frac{3f_n}{4\pi(n \cdot \Delta r^3 - (n-1) \cdot \Delta r^3)} \frac{N}{V} \quad (12)$$

其中 f_n 為從 $(n-1)\Delta r \leq r_{ij} \leq n\Delta r$ 範圍內的相對兩原子距離 r_{ij} 配對統計數量。

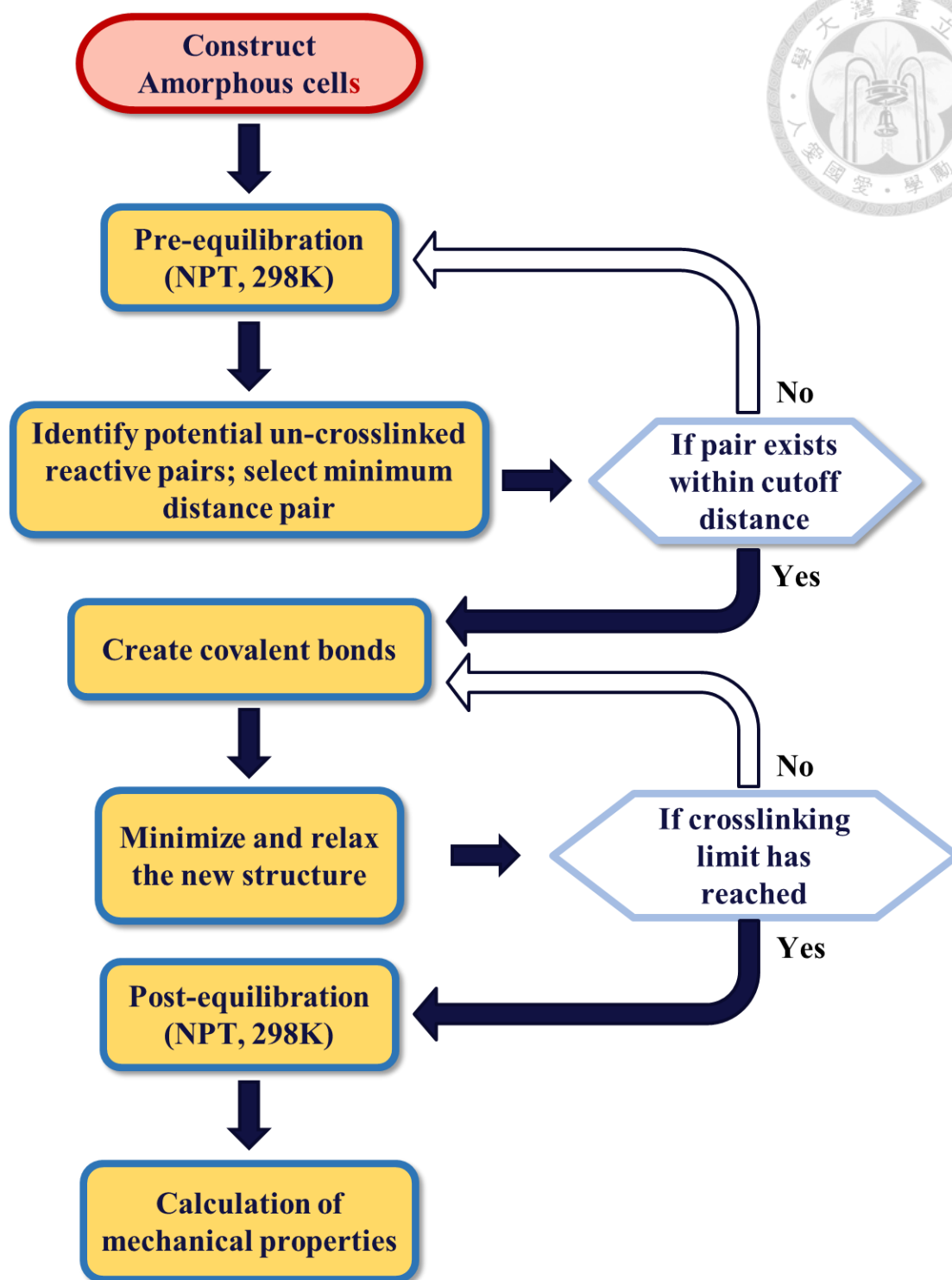


圖 2-1、整體模型建構與模擬流程圖。

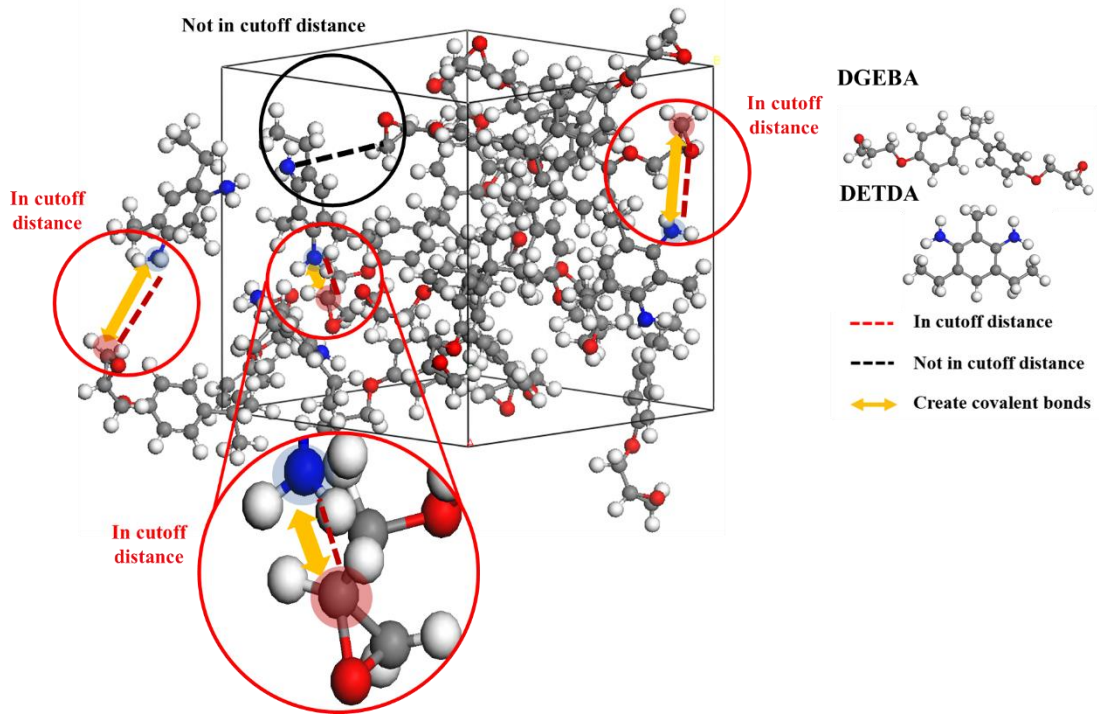


圖 2-2、晶胞內環氧樹脂與固化劑建立共價鍵示意圖。



第三章 結果與討論

本模擬研究以探討環氧單體 DGEBA 與具有不同分子結構的胺類固化劑形成的環氧樹脂系統為主軸，討論固化劑中分子結構對系統所表現出的機械性質關聯性，主要使用的研究方法為分子動力學，該方法用以測量系統機械性質，並藉由徑向分布函數(RDF)以及分子形貌圖形觀察系統中固化劑交聯前後構型變化。本論文結果與討論主要分為三個部分，第一部分 3.1 節中為探討優化後模擬流程之正確性，並使用此模擬流程分別計算由環氧單體 DGEBA 與固化劑 DETDA 或 TETA 所形成的兩種環氧樹脂系統在各交聯密度下所擁有機械性質，將模擬所得結果與其他研究團隊模擬結果及實驗值進行比對，從中驗證該方法的正確性及挑選合適的交聯密度以進行後續研究，並探討兩固化劑分子結構如何影響所表現機械性質。第二部分 3.2 節將分析擁有單一芳香環固化劑與各種機械性質關聯性，探討不同芳香環種類與固化劑上胺基的數目對其機械性質之影響。然後在 3.3 節中分析擁有多芳香環改質固化劑所表現出各項機械性質，探討所用改質芳香環數量對其系統所表現機械性質之影響，最後結合 3.1 及 3.2 節內的重要成果與實驗合成可行性，從中設計出具備優異機械性質環氧樹脂固化劑。

3.1 DETDA/TETA—環氧樹脂系統各交聯密度機械性質

圖 3-1(a)(b)為 DGEBA/DETD 環氧樹脂系統在不同交聯密度下所預測機械性質，(a)機械性質為楊氏模量、剪切模量及體積模量(b)為系統密度及蒲菘比。圖 3-1(a)顯示所有模量皆有著隨交聯密度上升而隨之上升的趨勢，值得注意其他研究團隊[90]在計算體積模量上在交聯密度較高時出現異常下降的現象，但與之相比我們在此組環氧系統中無出現此現象，此異常下降存在的原因為模擬過程中我們及其他研究團隊皆使用較小的晶胞進行模擬，因此晶胞內分子位置不同便會比起大晶胞系統具有更大的影響，因而導致體積模量在較高交聯密度下出現異常下降。為了解決此問題我們採用的方法為進行多種初始態模擬並進行取平均的方式，其目的在於藉由不同初始態的平均來近似現實存在的環氧樹脂系統，現實中環氧樹脂系統每一位置的固化程度皆不同，此解決方法便是利用不同初始態來代表現實中環氧樹脂的不同位置，同時也藉由多種初始態來取平均的方式來減少晶胞內分子位置不同的差異性，從結果中可看見經由此種方式所得的體積模量在高交聯密度下並無出現異常下降的現象，由此可見此解決方式是有效的。圖 3-1(b)顯示系統密度

隨交聯密度上升而微幅上升與蒲菘比在各交聯密度下皆落在 0.32-0.35 區間，其他研究團隊在低交聯密度下出現蒲菘比過低的現象，與之相比我們在各交聯密度下所得蒲菘比皆符合現實中環氧樹脂所擁有蒲菘比(0.2-0.33)，原因如同上述討論，我們透過建立多種初始態解決了以上問題。圖 3-2(a)(b)顯示 DGEBA/TETA 環氧樹脂系統隨交聯密度改變所表現出的機械性質變化與 DGEBA/DETDA 相同，此外相比於其他研究團隊在此系統中所計算出的體積模量，在高交聯密度時出現明顯不合理的下降，我們在此系統中所得體積模量則在低交聯密度時僅出現微幅波動，接者隨交聯密度上升後而皆穩定上升，這都歸功於上述所提及的解決方法有效地改善此問題的發生。

表 3-1 為 DGEBA/DETDA 與 DGEBA/TETA 系統在實驗中所表現各機械性質，根據表 3-1 我們發現不論是 DGEBA/DETDA 或 DGEBA/TETA 環氧樹脂系統在各交聯密度所表現出的楊氏模量大部分比起實驗值來的更高，其原因在於比起真實的環氧樹脂系統，模擬中的系統是不存在缺陷且為一理想狀態，而現實情況的系統是存在各種缺陷，便會使得我們模擬所得機械性質會比起實驗所得來的更高，因此兩系統在交聯密度 12.5% 時所得楊氏模量與實驗值最接近，但是在此交聯密度下其他研究團隊所得蒲菘比皆出現不合理的數值，儘管我們在此交聯密度下仍得到合理的蒲菘比，由於產生此問題的原因還尚不明確，為了防止研究中出現問題，我們將不選擇此交聯密度用以進行後續探討。兩系統在交聯密度 25% 時儘管楊氏模量比起交聯密度 12.5% 高了一些，但在此交聯密度下所得體積模量與剪切模量更加接近實驗值，且在其他研究團隊模擬當中也未出現任何問題，由此可見此交聯密度是很好的選擇，最後在更高的交聯密度下所得機械性質均遠高於實驗所得機械性質。綜上所述，我們將選擇交聯密度 25% 用以後續研究當中。

眾所皆知，環氧樹脂系統所表現性質與固化劑息息相關，因此了解固化劑上的分子結構如何影響環氧樹脂系統所表現性質對開發新型固化劑是極其重要的，上述我們已計算芳香胺類固化劑 DETDA 及脂肪胺類固化劑 TETA 各交聯密度下所表現出的機械性質，接著為了更進一步瞭解兩者固化劑在與環氧單體固化後的不同之處，我們計算了不同交聯密度下 DGEBA/DETDA 系統與 DGEBA/TETA 系統的徑向分佈函數。

圖 3-3 顯示 DGEBA/DETDA 系統 C-N 分子內的徑向分佈函數與分子形貌圖，此徑向分佈函數圖具有五個主要峰值，第一個峰值位於 1.45Å 處，此峰值為碳與氮

直接連結所形成的共價鍵，值得注意的是隨系統交聯密度的上升其峰值逐漸轉移至 1.47\AA ，其原因在於 DETDA 上的苯環在固化劑與環氧單體交聯的過程產生空間阻礙的效應使交聯不易進行，為了更加容易進行交聯固化劑上碳氮單鍵便隨之伸長至 1.47\AA ，此峰值同時也隨著交聯密度上升而增強，證明了交聯反應後固化劑的氮與環氧單體的環氧基團所形成的共價鍵。第二個峰值位於約 2.55\AA ，來自相鄰的兩個共價鍵的碳與氮，此峰值隨著交聯密度上升而微幅增強。第三、第四與第五個峰值屬於固化劑上氮與苯環上碳原子所形成的原子對，分別為鄰位、間位與對位，峰值強度比例關係為 2:2:1，由於未牽涉到環氧單體，因此這三個峰值不隨交聯密度上升而增強。

圖 3-4 顯示 DGEBA/TETA 系統 C-N 分子內的徑向分佈函數與分子形貌圖，此徑向分佈函數圖具有兩個主要峰值，第一個峰值位於 1.45\AA 處，此峰值為碳與氮直接連結所形成的共價鍵，值得注意的是此峰值不會如同 DGEBA/DETD A 系統隨交聯密度上升而有峰值改變的情況發生，其原因在於 TETA 為脂肪胺類固化劑，分子結構為直鏈型且皆為單鍵，因此在固化反應發生時 TETA 可自由轉變至環氧單體容易建立共價鍵的構型，因此不會有如同 DETDA 碳氮單鍵伸長的現象發生，此峰值也隨著交聯密度上升而隨之增強。第二個峰值位於約 2.55\AA ，此峰值與 DETDA 第二個峰值相同，皆來自相鄰兩個共價鍵的碳與氮。綜上所述我們可以看見苯環的存在會造成空間阻礙的效應，而此空間阻礙的產生對機械性質的影響我們還不得而知，因此我們後續探討將以芳香胺類固化劑為主軸，期望得知空間阻礙對機械性質的影響並找出具有優良機械性質的重要關鍵因素。

3.2 探討影響單一芳香環固化劑機械性質之因素

探討芳香環種類對機械性質之影響

承如 3.1 節所述，我們已經得知了芳香環在環氧樹脂系統會產生空間阻礙的效應，接著為了瞭解空間阻礙對機械性質造成的影響，我們選擇了數種不同種類芳香環對現有工業級固化劑 m-PDA 進行改質，選擇此工業級固化劑的原因為其分子結構上除了用以交聯的胺基與芳香環主體外無任何額外的官能基，因此無任何可能對機械性質造成影響的額外因素存在，同時我們也能藉由 m-PDA 與 DETDA 進行

比較，從而得知固化劑中側鏈的存在對機械性質的影響，因此我們選擇此固化劑作為我們改質的主體。

圖 3-5(a)(b)(c)為改質後固化劑所組成環氧樹脂系統與 DETDA 和 m-PDA 各機械性質比較圖，(a)為固化劑分子結構(b)機械性質為楊氏模量、剪切模量及體積模量(c)為系統密度及蒲菘比。圖 3-5(b)顯示將苯環置換成雙環芳香環時楊氏模量及剪切模量皆有所提升，其中雙環芳香環中萘環所表現各項機械性質最為突出，機械性質提升的原因在於雙環芳香環共軛系統及剛性皆較苯環來的更大，更大的共軛系統與剛性的提升分別導致系統穩定性的提升與固化劑在環氧樹脂系統更加不易移動，因而使機械性質表現有所提升，除此之外我們也可以看見當替換成芳香雜環時體積模量則不會有明顯的提升，猜測其原因為雜原子的出現導致晶胞內不對稱性的增加，造成晶胞內自由體積分率的上升，使得體積模量反而有所下降，值得注意的是若置換的芳香環種類環的數量繼續增加時，所表現機械性質反而會下降。最後圖 3-5(b)也顯示 m-PDA 系統在各機械性質表現均優於 DETDA，這意味著固化劑中的側鏈會對機械性質造成負面影響。圖 3-5(c)顯示改質後環氧樹脂系統其蒲菘比皆位於 0.3-0.35，與現實存在其他環氧樹脂系統所擁有蒲菘比相近，而系統密度經改質後沒有明顯提升或下降，整體系統密度皆落在相近的值。

接著為了瞭解芳香環中環的數量如何對機械性質造成影響，我們對改質後固化劑所組成的環氧樹脂系統進行分子形貌圖的分析，圖 3-6 (a)(b)(c)為改質後固化劑經動力學平衡前後分子形貌圖，(a)為含萘改質後固化劑(b)為含蒽改質後固化劑(c)為含駢四苯改質後固化劑，為了去除固化劑因交聯環氧單體數目不同所造成的影響，因此我們以上所探討的固化劑皆為每一胺基皆與一個環氧單體進行交聯，圖 3-6 顯示當所使用芳香環種類當中環的數目愈多時，經交聯後固化劑長度變化愈大，並且固化劑中各苯環之間二面角角度的變化也愈大，芳香環所擁有共平面性破壞的愈加嚴重，意味著固化劑的剛性下降，共平面性的破壞也意味著共軛系統所帶來的穩定性也隨之下降，同時系統中的自由體積分率也隨著環的數目上升而隨之上升，這意味著系統中空隙來的更大，除此之外我們也發現經由含蒽及駢四苯的改質固化劑在與環氧單體交聯後其分子結構的末端距(End to end distance)比起含萘的改質固化劑明顯較低，這同時也意味著固化劑在與環氧單體進行交聯後蜷曲嚴重，以上這些因素進而使改質後所表現機械性質反而有所下降。

綜上所述我們可以得知芳香環中環的數目增加所帶來的穩定性及剛性可對機械性質帶來提升，但是芳香環結構中環的數目並不是越多越好，當環數目為兩個以上時其楊氏模量與剪切模量反而會下降，而芳香雜環雖然可帶來楊氏模量與剪切模量的提升，但是體積模量並不會顯著提升，反而有可能下降，因此當改質芳香環種類為萘時，其各項機械性質表現皆最優異。

探討胺基數目對機械性質之影響

眾所皆知，環氧樹脂系統固化機制為固化劑上的胺基與環氧單體上的環氧基團進行開環反應並建立共價鍵完成交聯，因此固化劑上的胺基數目對系統最終所表現出的機械性質影響重大。儘管目前文獻中已有其他研究團隊[92]進行了脂肪胺類固化劑不同胺基數目對機械性質影響的探討，但是我們仍未發現有關芳香胺類固化劑胺基數目的探討，為了瞭解胺基數目對芳香胺類固化劑的影響，我們選擇以萘進行改質的 m-PDA 固化劑為主體，在經改質後固化劑上繼續添加胺基，接著測量其機械性質，選擇以萘為主體的改質固化劑原因在於所擁有各機械性質比起其他芳香環種類來的更高。圖 3-7 為不同胺基數目改質後固化劑環氧樹脂系統各機械性質比較圖，(a)為固化劑分子結構(b)機械性質為楊氏模量、剪切模量及體積模量(c)為系統密度及蒲菘比。圖 3-7 顯示當胺基數目從兩個提升至三個時，楊氏模量及剪切模量皆有所上升，而當胺基數目再度上升至四個時所擁有楊氏模量及剪切模量反而有所下降，為了瞭解造成下降的原因，我們對胺基數目為四個的改質固化劑進行分子形貌圖的分析。圖 3-8 為胺基數目為三個與四個的含萘改質固化劑經動力學平衡前後分子形貌圖，從圖中我們可見固化劑中位於間位的兩胺基在未經交聯前便與芳香環無共平面性，其原因在於兩胺基距離過近彼此產生了空間阻礙，導致兩胺基分別往相反方向進行偏離而失去共平面性，兩胺基的二面角從 15.7° 變大為 16.7° ，同時也能發現在經交聯後固化劑長度蜷曲現象比起兩胺基時更加嚴重，除此之外我們也能發現胺基數目為四個的改質固化劑在與環氧單體交聯後其末端距 (End to end distance) 比起胺基數目為三個的改質固化劑明顯較低，意味著此固化劑與環氧單體交聯後產生嚴重蜷曲，因而使得所表現出的楊氏模量及剪切模量改質後反而降低，同時也由於較低的自由體積分率使得體積模量反而有所上升。

綜上所述，我們可以得到以下結論，芳香胺類固化劑上的胺基數目並不是越多所表現出機械性質便愈高，而是必須考慮固化劑上胺基彼此距離是否過近，彼此距



離過近便會產生空間阻礙的效應，反而會使所表現出的機械性質有所下降，若是所增加的胺基皆不會因距離過近而產生空間阻礙的效應，所表現出的機械性質便會有所提升。

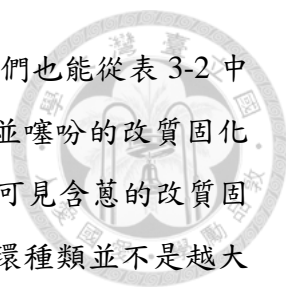
3.3 探討影響多芳香環固化劑機械性質之因素

在前兩節中我們看見了幾個對機械性質具有重大影響的重要關鍵因素，分別為空間阻礙、芳香環種類與固化劑上的胺基數目，但是以上討論皆建立在固化劑僅有一個芳香環可供我們進行改質，從 3.2 節中我們已經看到其他種類芳香環在機械性質的提升上有著巨大的潛力，我們便開始思考若置換的芳香環數量更多時，是否能進而得到更優秀的機械性質，為了測試改質多個芳香環對機械性質之影響，我們分別選用擁有兩個芳香環的 DDS 固化劑與擁有三個芳香環的 BABB 進行改質並進行後續探討。

探討分子排列對機械性質之影響-工業級固化劑 DDS 改質

圖 3-9 為 DDS 的改質策略圖，首先由於 DDS 具有兩個芳香環可供置換，因此我們改質策略先分為兩大方向，第一個方向為將兩個芳香環置換成相同種類芳香環，第二個方向為置換成不同種類芳香環，並且此方向我們將再細分為三個小方向探討，分別為固定一邊改質為萘環另一邊則更改為其他種類芳香環、僅改質一邊芳香環與兩邊改質為相似芳香環進行探討，從中改質的芳香環種類為異吲哚(isoindole)、異苯並噻吩(Benzo[c]thiophene)、萘(Naphthalene)及蒽(Anthracene)，不探討上述討論過的吡啶(Pyridine)與駢四苯(Tetracene)的原因分別為以下原因，首先吡啶與苯環具有相似結構並且經吡啶改質後所表現機械性質與原先苯環結構相似，接著在 3.2 節的討論中我們發現具有兩環以上的芳香環種類其機械性質會有所下降，因此駢四苯與蒽皆擁有超過兩環，在單一芳香環系統的改質下所表現出的機械性質也相似，綜合以上兩點原因在多芳香環固化劑的改質中我們不進行吡啶與駢四苯的改質探討。

表 3-2 列出了以 DDS 為主體改質後固化劑所組成環氧樹脂系統所擁有機械性質，首先我們開始探討使用相同種類芳香環進行改質後固化劑所擁有機械性質，從表 3-2 中我們能看見含萘的改質固化劑在各項機械性質皆擁有最好的表現，接著依序為含有異吲哚、異苯並噻吩、苯最後為蒽，值得注意的是在雙芳香環的改質下，



芳香環種類的影響程度與單一芳香環影響程度相同，除此之外我們也能從表 3-2 中見含異吡啶的改質固化劑所擁有體積模量仍然明顯高於含異苯並噻吩的改質固化劑，再度印證在 3.2 節推測含硫原子會造成體積模量的降低，也可見含萘的改質固化劑比起改質前有所下降，此結果也再度驗證了改質所用芳香環種類並不是越大越好，最後也能從表 3-2 中看見雙芳香環的改質比起單一芳香環機械性質的提升來的更大，且經改質後機械性質的上限也來的更高。

接著我們開始探討不同種類芳香環進行改質後固化劑所擁有機械性質，首先為將 DDS 固化劑兩個苯環分別置換成萘與不同於萘的芳香環，將其與置換成相同種類芳香環改質固化劑進行比較，固定改質萘的原因在於萘對機械性質的提升是最大的，我們希望能藉由此實驗設計探討若萘與其他種類芳香環組合是否能得到更優秀的機械性質。從表 3-2 中我們能看見透過萘與其他種類芳香環所改質的固化劑並沒有得到更好的機械性質，透過此方法改質後固化劑所擁有機械性質介於兩相同種類改質固化劑之間。接著我們將探討僅改質固化劑 DDS 其中一個苯環，將其與兩邊皆改質成相同種類芳香環的改質固化劑進行比較，我們可從表 3-2 中看到僅改質一個芳香環的改質固化劑所提升的機械性質不如兩邊皆改質的固化劑，因此可以發現改質芳香環數量變多對機械性質提升是有所幫助的。最後我們將探討兩邊改質為相似種類芳香環，將其與兩邊相同種類芳香環改質固化劑與之比對性質差異，表 3-2 編號 13 為由一個異吡啶及一個異苯並噻吩所組成的改質固化劑，其所表現的機械性質介於兩邊皆為異吡啶(編號 3)與兩邊皆為異苯並噻吩(編號 4)之間，由此可得出固化劑結構不對稱性對機械性質影響不大。

綜上所述我們可以得知以下三點:第一點，在雙芳香環的改質下，芳香環種類影響程度與單一芳香環的影響程度相同，並且雙芳香環的改質比起單一芳香環的改質機械性質的提昇較大且機械性質上限也較高。第二點，在雙芳香環的改質下須考慮固化劑經改質後的長度，若改質後固化劑過長會造成交聯後嚴重蠕曲反而導致機械性質有所下降。第三點，從雙芳香環的改質結果可看出比起改質固化劑結構的對稱性，改質所用芳香環的種類影響較大，因此若要使得改質後的固化劑擁有最佳的機械性質，使用不同種類的芳香環種類用以改質幫助不大。

探討分子排列對機械性質之影響-非工業級固化劑 BABB 改質



圖 3-10 為 BABB 的改質策略圖，BABB 具有三個芳香環可供置換，因此我們改質策略同樣先分為兩大方向，第一個方向為將三個芳香環置換成相同種類芳香環，第二方向為置換成不同種類芳香環。表 3-3 為列出了以 BABB 為主體改質後固化劑所組成環氧樹脂系統所擁有機械性質，首先我們開始探討使用相同種類芳香環進行改質後固化劑所擁有機械性質，從表 3-3 我們可以看出經由異吡啶改質後的固化劑擁有最優秀的機械性質，值得注意的是三個苯環皆替換成萘後機械性質反而較未改質前有所下降，驗證了上述所提及固化劑長度過長反而會導致機械性質有所下降，除此之外我們也發現在三芳香環的改質下機械性質的提升比起雙芳香環的改質並無明顯的提升，因此改質芳香環數目愈多不一定可以得到更好的機械性質。

接著我們開始探討使用不同種類芳香環進行改質後固化劑所擁有機械性質，從以上論述我們已發現了 BABB 經由三個萘環改質後所擁有機械性質反而因固化劑過長而有所下降，我們便開始好奇若改質數目下降使固化劑避免嚴重蠕曲的發生是否能進而提升機械性質，從表 3-3 中我們可以看到萘環改質數目從三個下降後改質固化劑所擁有機械性質皆有所提升，其中萘環改質數目為兩個較改質數目為一個時機械性質提升更大，異吡啶及異苯並噻吩的改質固化劑則隨改質數目愈多機械性質提升愈顯著，而由蔥改質後的固化劑若改質數目大於一個時機械性質皆發生下降的情況。由於改質所用固化劑 BABB 擁有三個可供改質芳香環的位置，因此同樣的改質數量也會因排列方式不同而設計出不同改質固化劑，排列方式分別為 ABA 及 AAB，因此我們也同時從以上改質固化劑中看出排列方式的不同對機械性質的影響，我們發現當改質固化劑所擁有芳香環種類及數目相同時，若位於中間的芳香環為剛性較大的結構，則固化劑所表現的機械性質便愈高。最後我們也嘗試透過混合不同種類芳香環試圖使固化劑獲得更好的機械性質，我們選用了萘及異吡啶用以進行改質，原因為這兩種芳香環在本研究對機械性質提升最為明顯，從表 3-3 中可以看到不論是何種排列方式及芳香環數量比例皆無獲得更好的機械性質。

綜上所述我們可以得知以下四點:第一點，三芳香環的改質比起雙芳香環改質下機械性質無明顯的提升，因此改質所用固化劑並不是愈長便愈好；第二點，改質

芳香環數目並不是愈多愈好，若改質後固化劑長度過長導致嚴重蜷曲機械性質反而會有所下降；第三點，改質固化劑中心位置的結構若為剛性較大的芳香環則機械性質便會有所提升；第四點，無法透過混合不同種類的芳香環進而得到更加優秀的機械性質，因此若要使固化劑擁有最佳的機械性質，應使用同一種類的芳香環進行改質設計。

設計具有優秀機械性質新型固化劑

承上所述，我們已經掌握了影響環氧樹脂系統中的固化劑如何影響機械性質的重大關鍵因素，分別為以下幾點：第一點，固化劑中分子結構若存在烷基側鏈會對機械性質造成負面影響；第二點，改質所用芳香環種類對機械性質造成的影響，其中萘環對機械性質提升最為顯著；第三點，固化劑上的胺基數目並不是愈多愈好，胺基數目為三個時所表現機械性質最為優異；第四點，改質芳香環數目過多會導致機械性質下降，結合以上我們所掌握的重大關鍵因素，我們設計出具有芳香環且分子構型為接枝的固化劑，選擇接枝的原因在於避免固化劑過長而導致蜷曲造成機械性質下降，此接枝固化劑並無任何烷基側鏈並將胺基數目設定為機械性質最優異的三個，同時為了兼顧實驗合成可行性我們將其固化劑中心固定為苯環，整體為一個對稱性的化學結構。表 3-4 為芳香接枝改質固化劑所組成環氧樹脂系統所擁有機械性質，從表 3-4 中我們可以看出芳香接枝固化劑比起雙芳香環及三芳香環改質固化劑機械性質提升更大及擁有更高的機械性質，其中含萘環的改質固化劑相較於常見的工業級固化劑 DDS 楊氏模量、剪切模量與體積模量分別提升了 34 %、31%與 53%，值得注意的是從表 3-4 中我們可以看出經由異吡啶及異苯並噻吩的改質後體積模量比起未改質反而有所下降，而經由蔥改質後雖然楊氏模量有所下降，但是體積模量反而有所上升，為了瞭解此現象發生的原因，我們對異吡啶及蔥的改質固化劑進行分子形貌圖的分析。圖 3-11 為含異吡啶及蔥的芳香接枝改質固化劑分子形貌圖，從圖中我們可以發現由異吡啶改質而成的固化劑在與環氧單體進行交聯後其分子結構轉變成線型，固化劑上兩胺基的距離大幅縮短成 4.535 埃，而由蔥改質而成的固化劑在於環氧單體進行交聯後其分子結構的構型維持為接枝型，分子結構的形狀在與環氧單體進行交聯後並沒有大幅的改變，除此之外我們也進行自由體積分率及系統總能量的分析，我們可以從表 3-4 中看見含蔥的改質固化劑的自由體積分率比起含異吡啶的改質固化劑分別來的更低，因此由於分子構型呈

現接枝狀及更低的自由體積分率導致含蔥的改質固化劑體積模量大於含異吡啶的改質固化劑。

總結來說我們可以從表 3-4 中看見芳香接枝改質固化劑擁有優秀的機械性質，雖然經由芳香雜環的改質後所表現出的體積模量會有所下降，但是所表現出的楊氏模量及剪切模量表現仍相當優異，而含萘的改質固化劑各項機械性質均有相當顯著的提升，由此可見此種分子構型的固化劑未來的發展潛力及應用性，以上所提及重要關鍵因素也可供後續學者發展新型固化劑參考及使用，推動環氧樹脂的蓬勃發展。

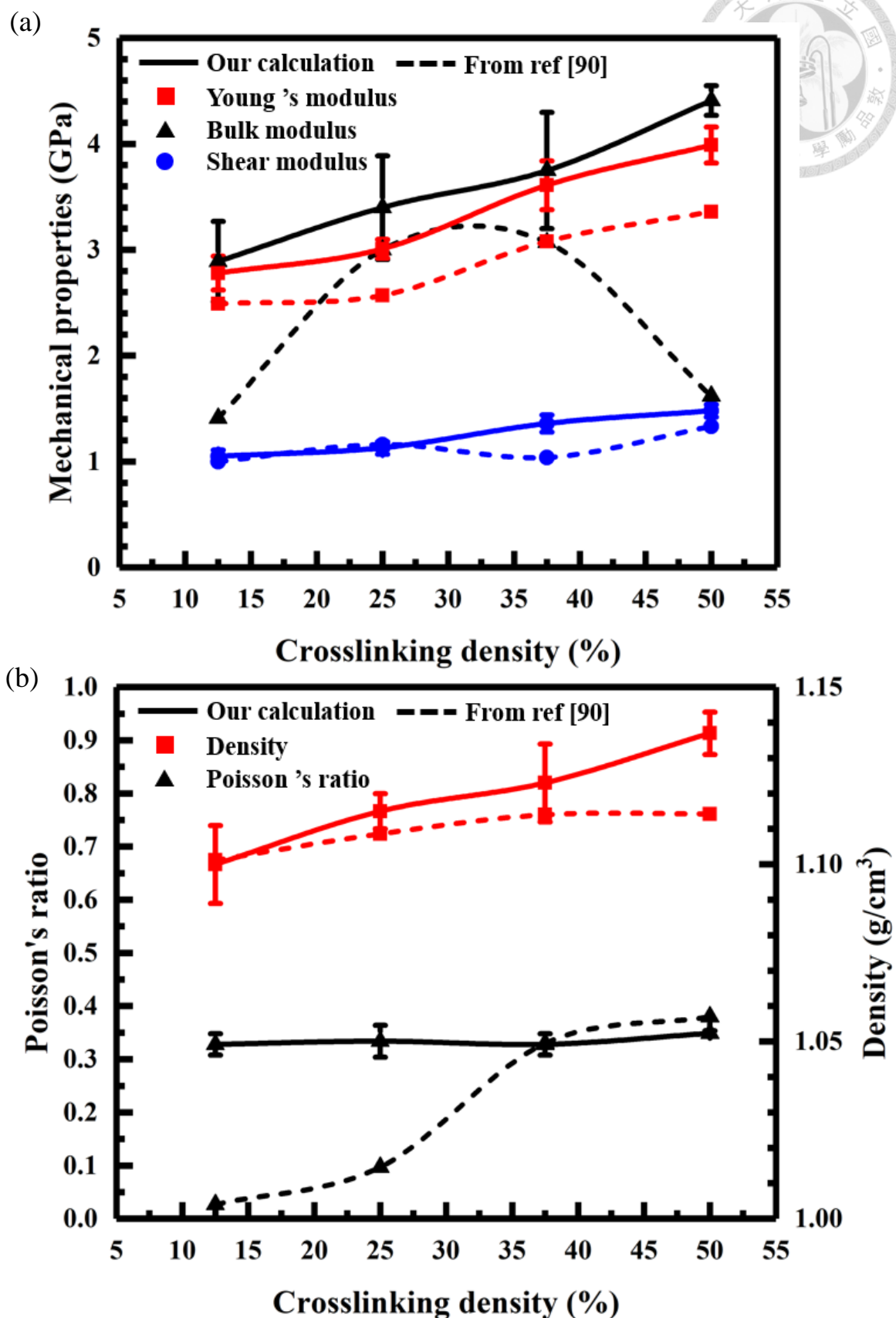


圖 3-1、DGEBA/DETDA 環氧樹脂系統在不同交聯密度下所預測機械性質，(a)機械性質為楊氏模量、剪切模量及體積模量(b)為系統密度及蒲菘比。

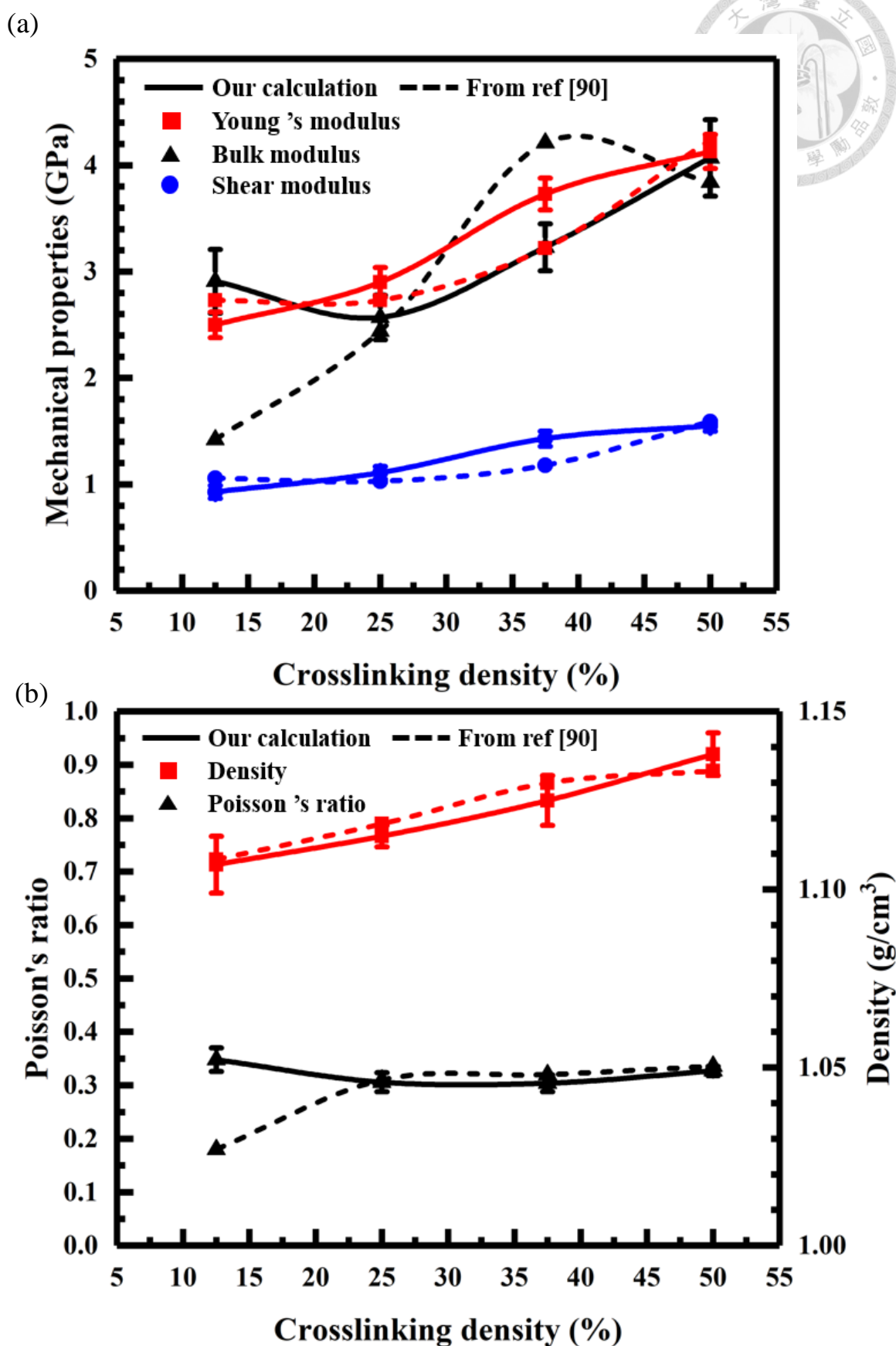


圖 3-2、DGEBA/TETA 環氧樹脂系統在不同交聯密度下所預測機械性質，(a)機械性質為楊氏模量、剪切模量及體積模量(b)為系統密度及蒲菘比。

表 3-1、DGEBA/DETDA 與 DGEBA/TETA 環氧樹脂系統實驗所得機械性質。

Epoxy system	Density (g/cm ³)	Young's modulus (GPa)	Shear modulus (GPa)	Bulk modulus (GPa)	Poisson's ratio
DBEBA/DETDA	1.16[1]	2.71[93] 2.60-2.82[94] 2.30-3.40[95] 2.19-2.33[96]	1.50-3.20[93]	3.5-7.0[93]	
DGEBA/TETA	1.12[5]	2.27-2.57[92] 0.95-1.14[97] 1.30-1.70[98] 2.32-2.44[99]			

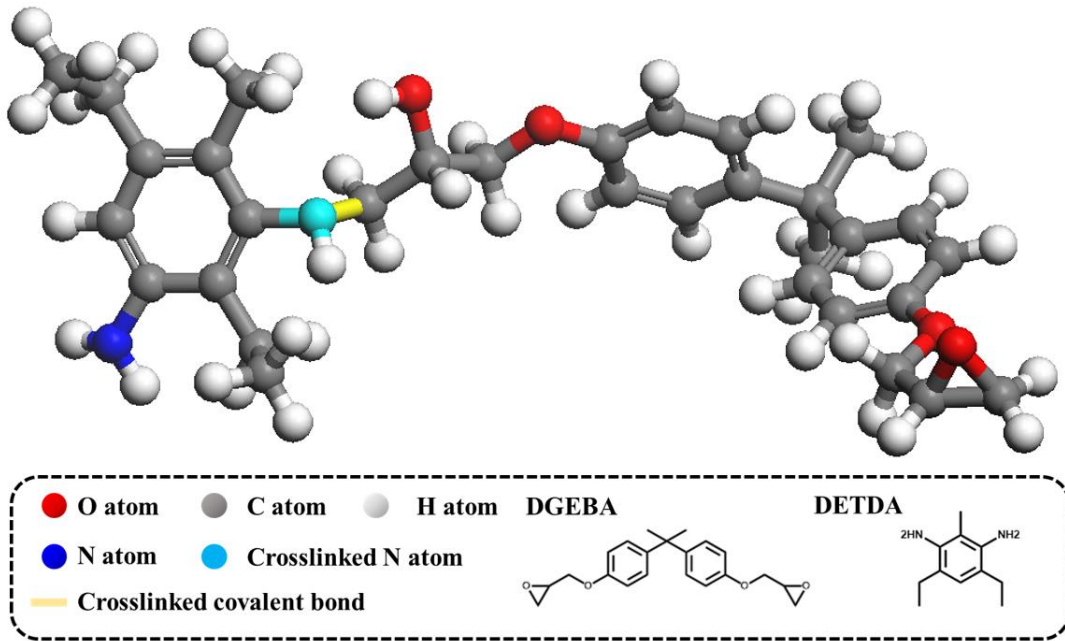
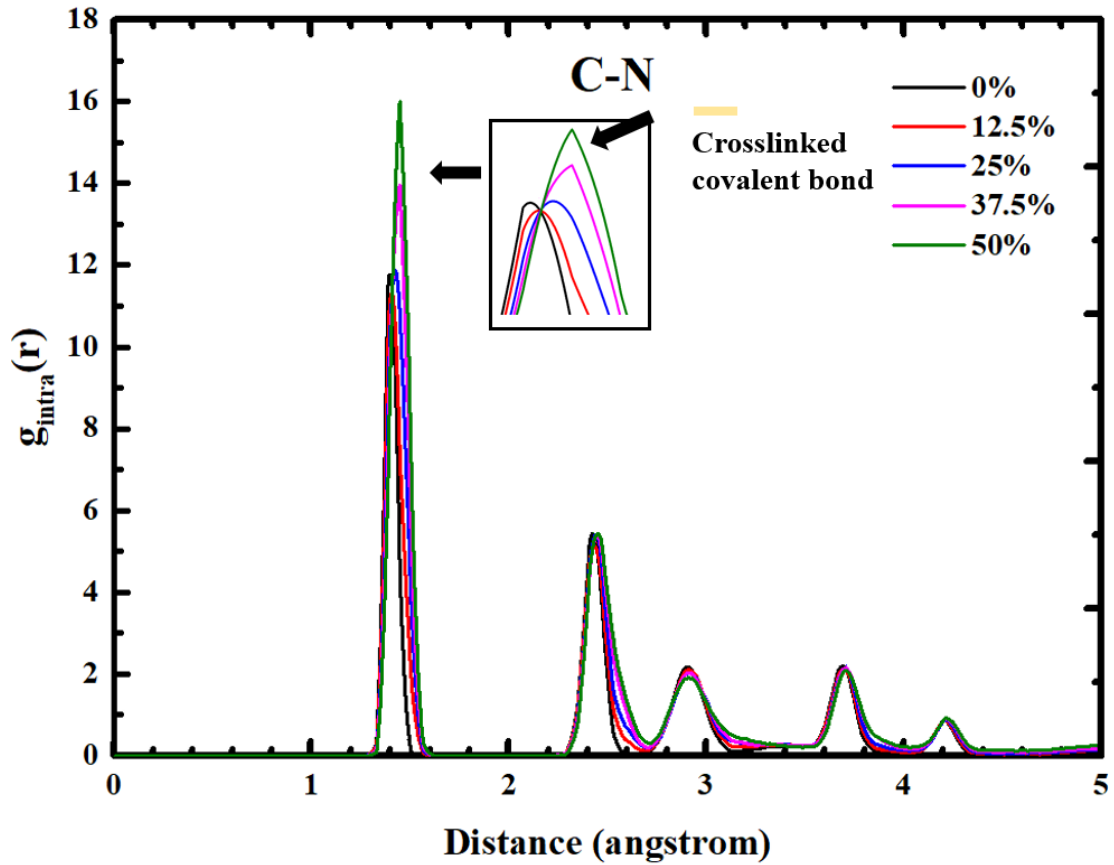


圖 3-3、DGEBA/DETDA 環氧樹脂不同交聯密度 C-N 分子內徑向分布函數與分子形貌圖。

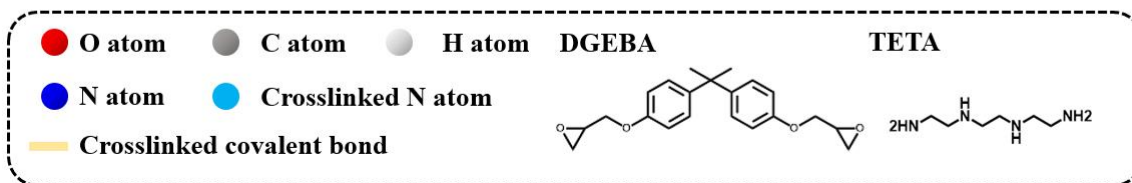
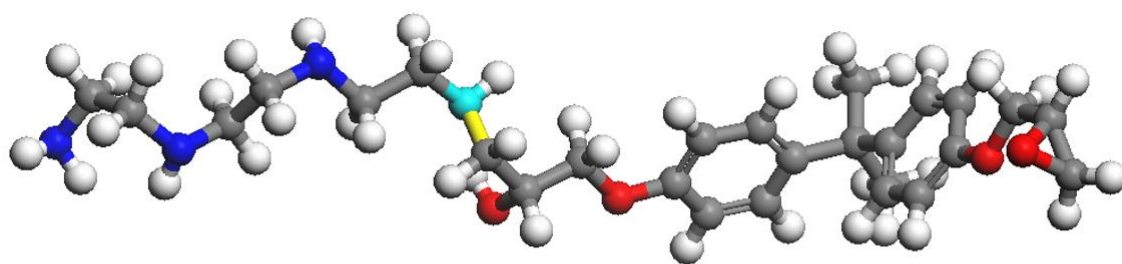
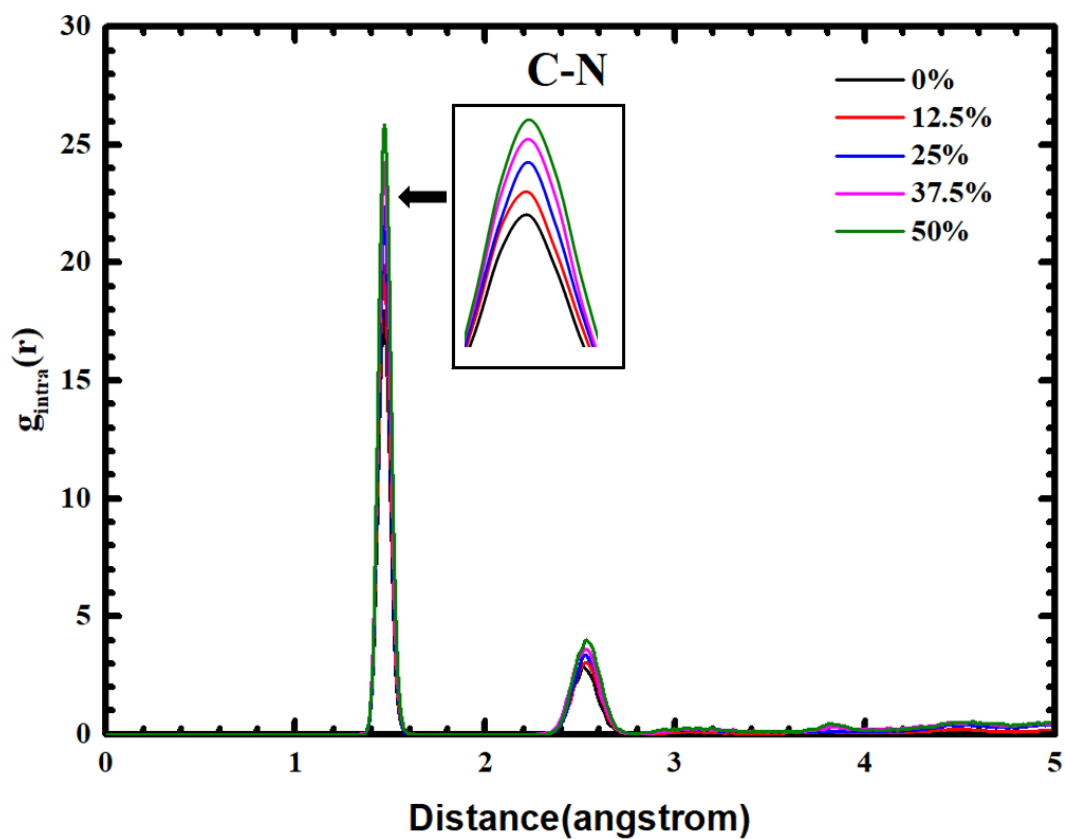
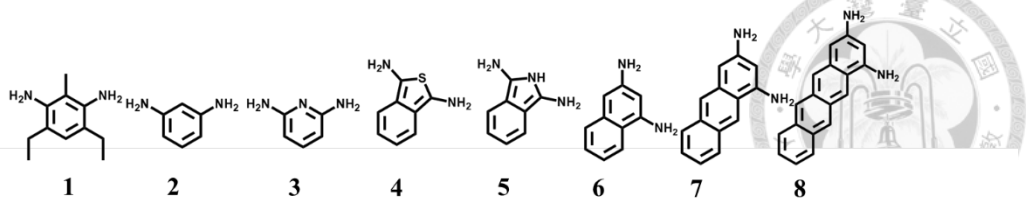


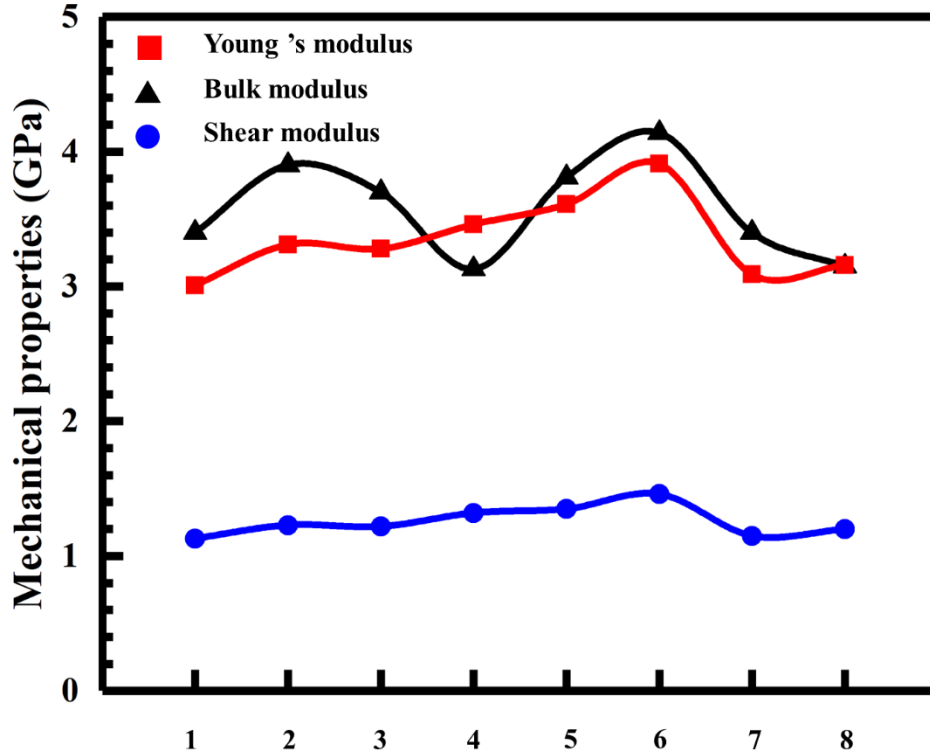
圖 3-4、DGEBA/TETA 環氧樹脂不同交聯密度 C-N 分子內徑向分布函數與分子形貌圖。

(a)



FFV (%) 13.1±0.3 12.8±1.0 11.7±0.7 14.3±0.6 12.4±1.0 11.9±0.7 12.5±0.2 13.1±1.0

(b)



(c)

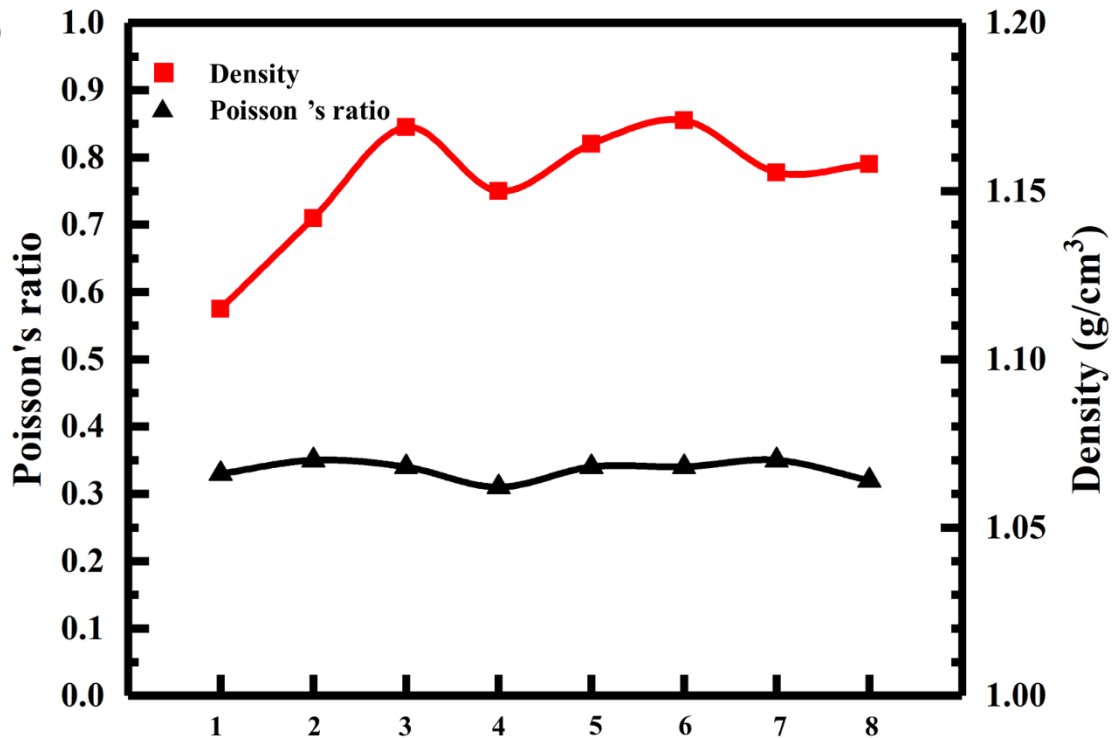


圖 3-5、改質後固化劑所組成環氧樹脂系統與 DETDA 和 m-PDA 各機械性質比較圖，(a)為固化劑分子結構(b)機械性質為楊氏模量、剪切模量及體積模量(c)為系統密度及蒲菘比。

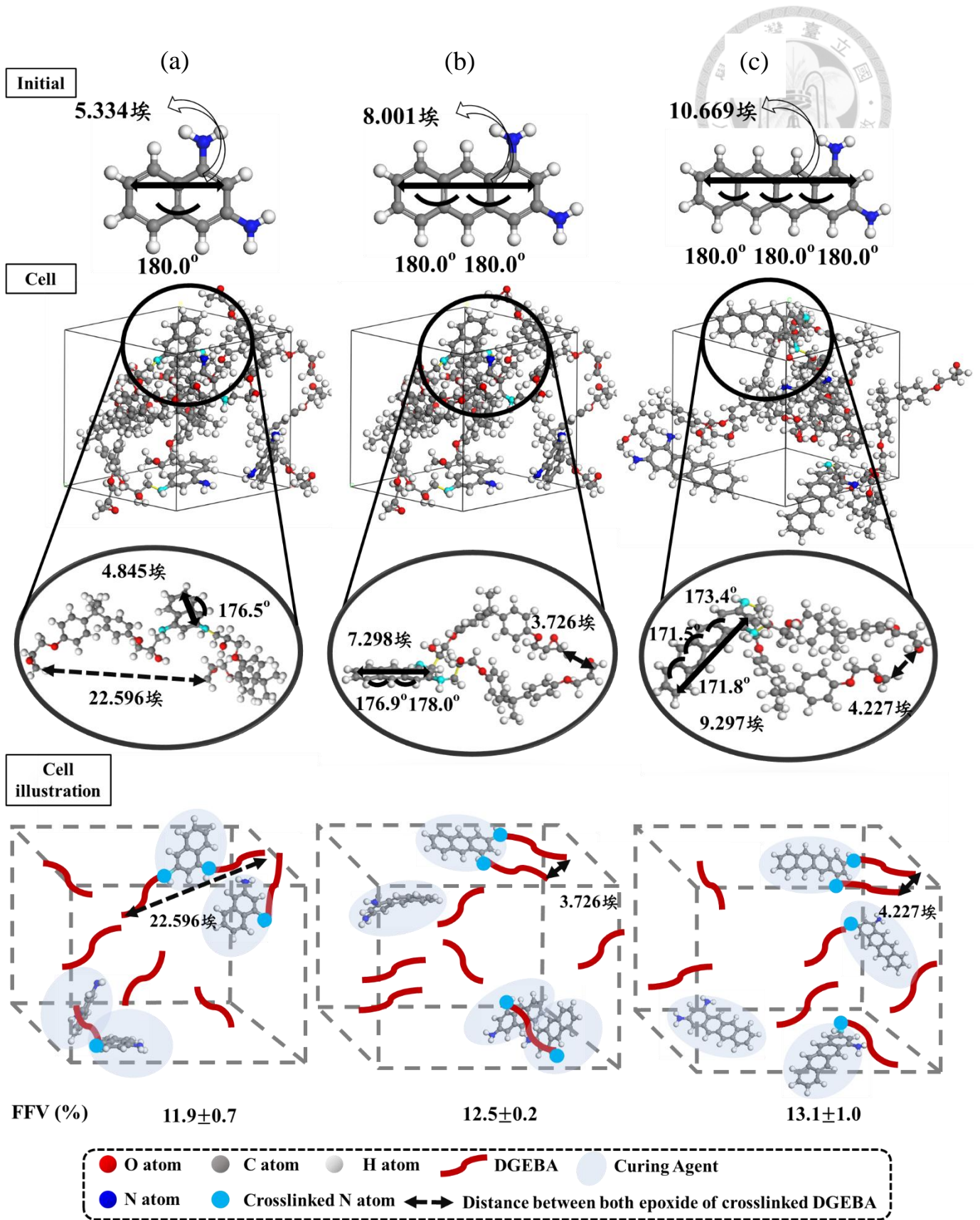


圖 3-6、改質後固化劑經動力學平衡前後分子形貌圖，(a)為含萘改質後固化劑(b)為含蒽改質後固化劑(c)為含駢四苯改質後固化劑。

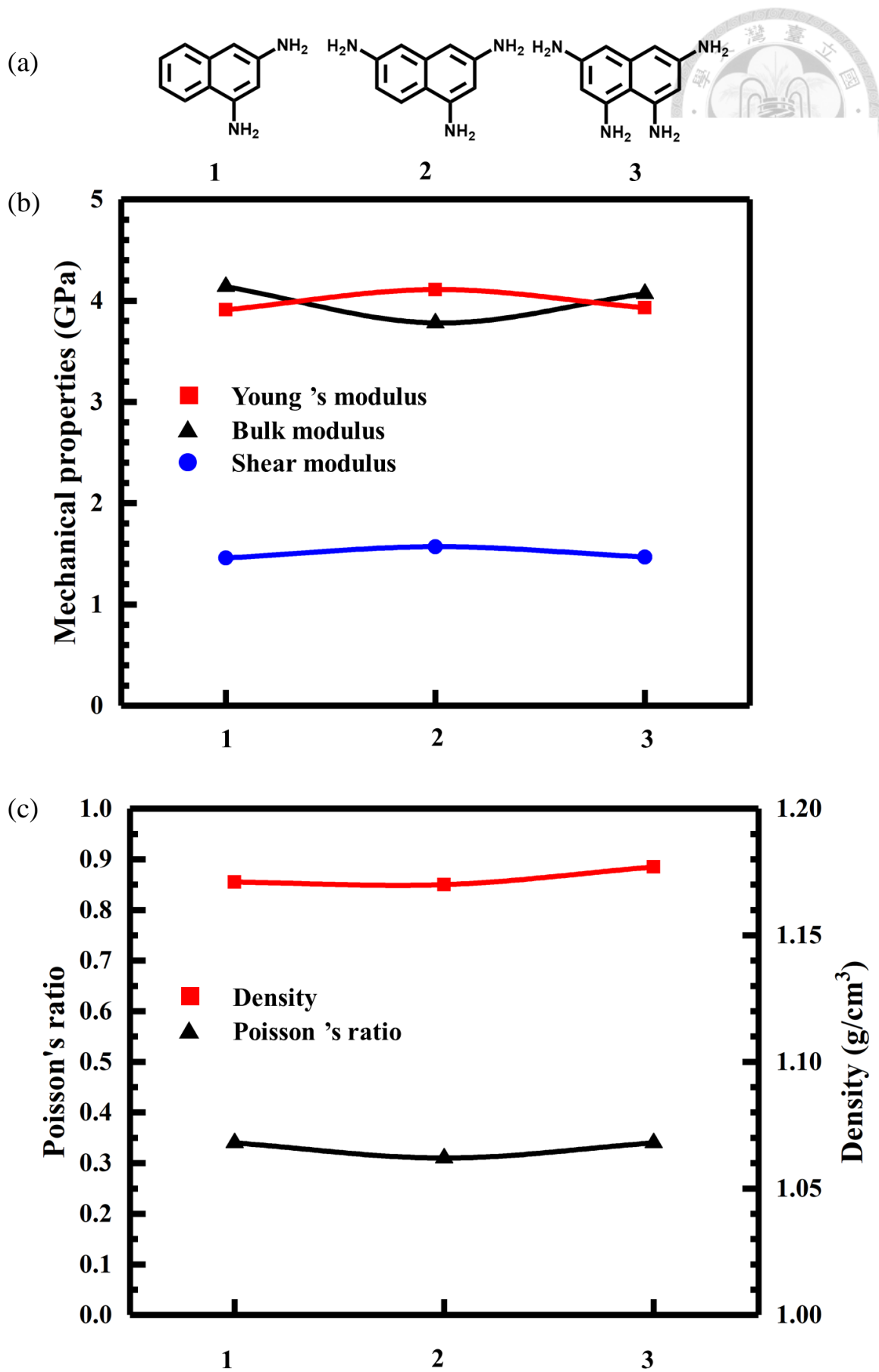


圖 3-7、不同胺基數目改質固化劑環氧樹脂系統各機械性質比較圖，(a)為固化劑分子結構(b)機械性質為楊氏模量、剪切模量及體積模量(c)為系統密度及蒲菘比。

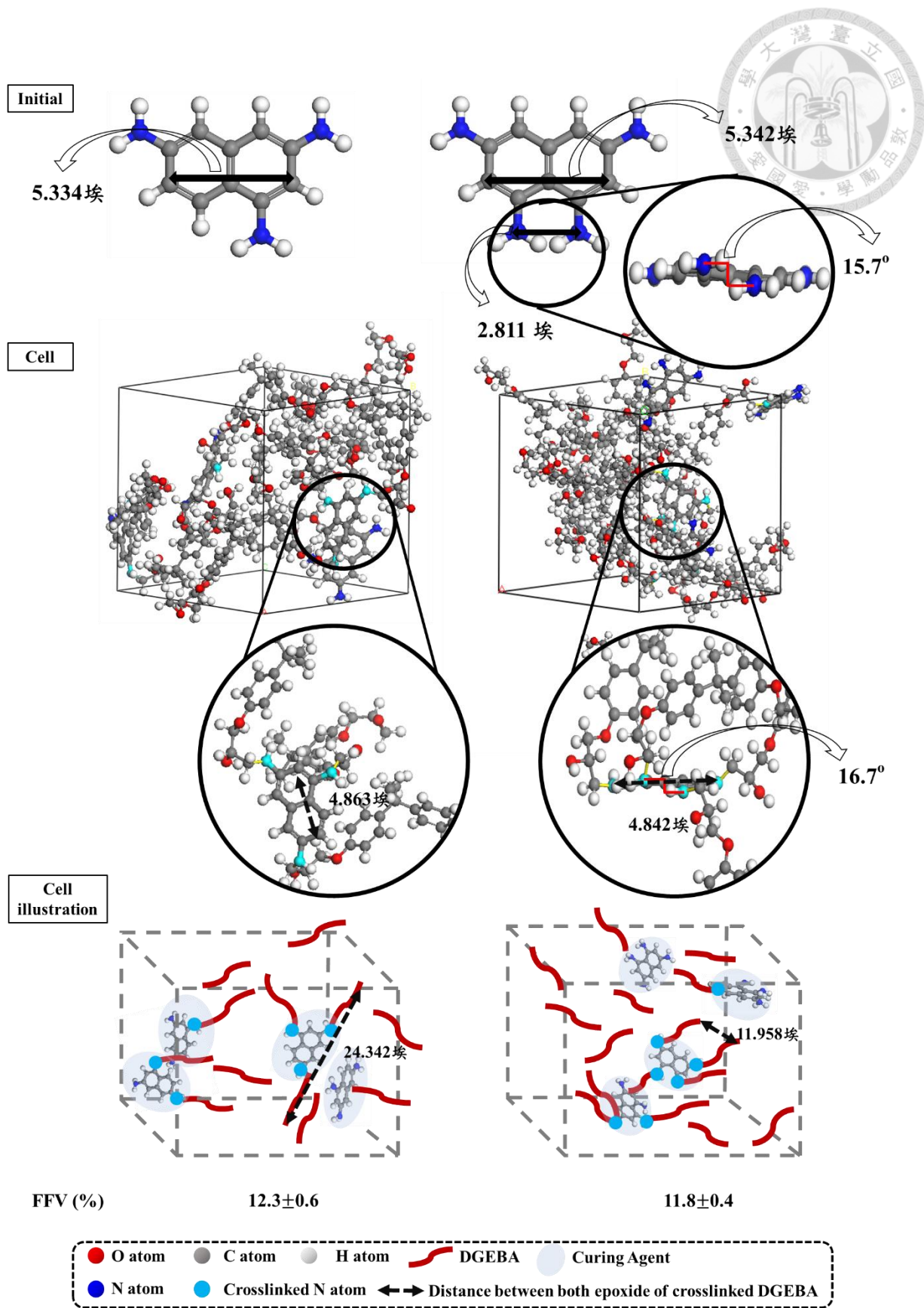


圖 3-8、胺基數目為三個與四個含萘改質固化劑經動力學平衡前後分子形貌圖。

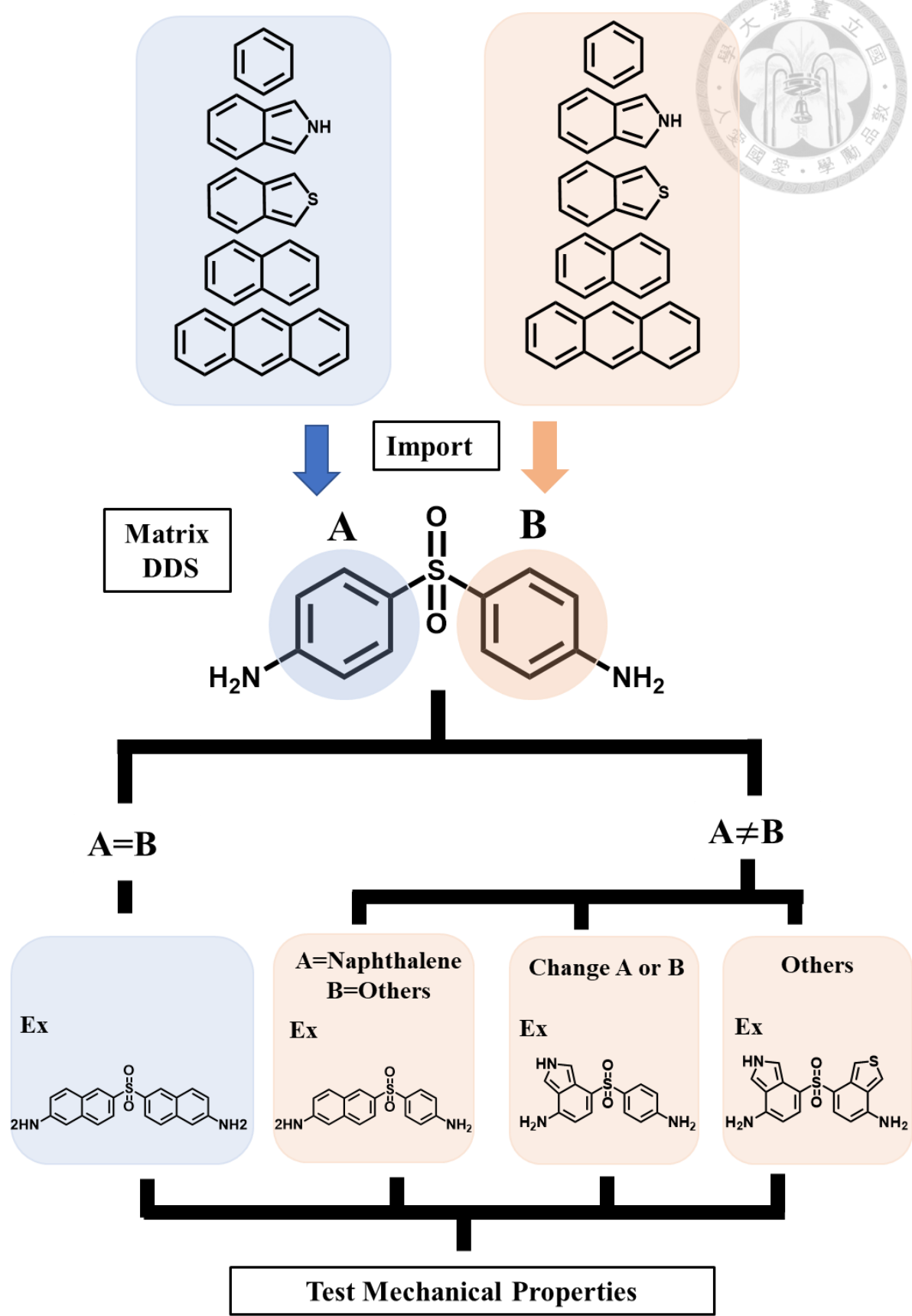
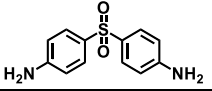
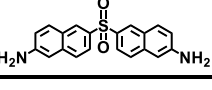
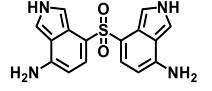
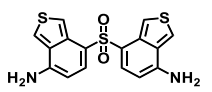
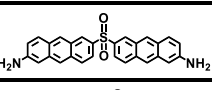
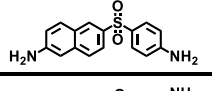
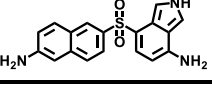
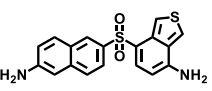
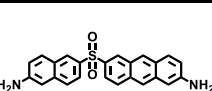
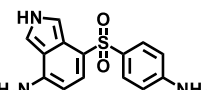
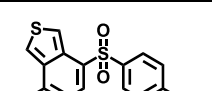
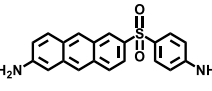
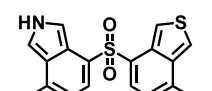
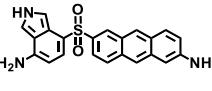
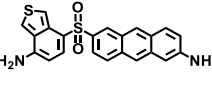
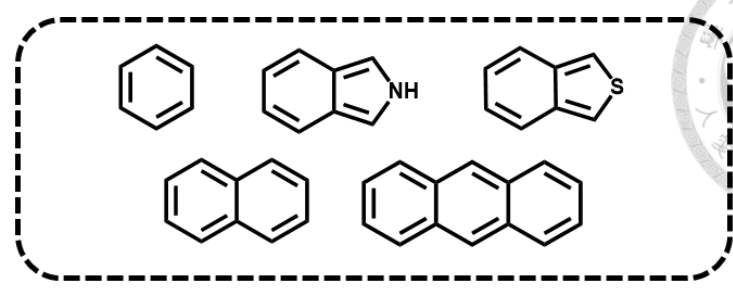


圖 3-9、工業級固化劑 DDS 改質策略圖。

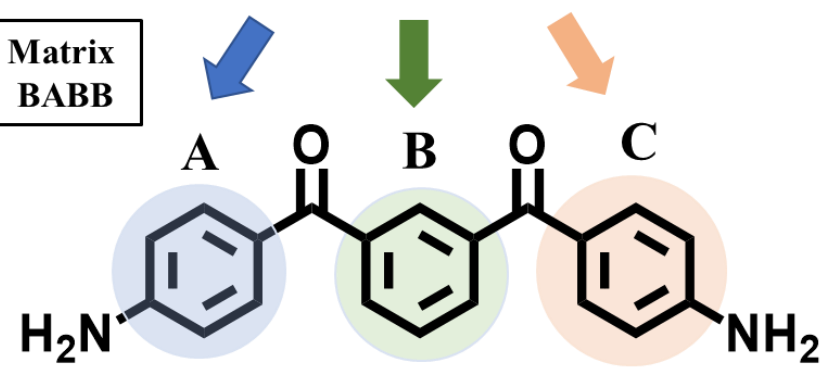
表 3-2、DDS 為主體改質後固化劑所組成環氧樹脂系統機械性質

Number	Structure	Density (g/cm ³)	Young's modulus (GPa)	Shear modulus (GPa)	Bulk modulus (GPa)	Poisson's ratio	FFV(%)
1		1.166±0.004	3.32±0.14	1.27±0.07	3.10±0.21	0.32±0.02	14.5±0.2
2		1.201±0.009	4.17±0.24	1.53±0.09	5.45±0.49	0.37±0.01	12.9±0.7
3		1.193±0.004	3.75±0.28	1.43±0.11	3.43±0.31	0.31±0.02	13.9±0.3
4		1.217±0.007	3.65±0.08	1.41±0.04	2.95±0.11	0.29±0.01	13.7±0.6
5		1.185±0.010	3.22±0.08	1.20±0.03	3.62±0.39	0.34±0.02	14.4±1.0
6		1.182±0.004	3.68±0.18	1.39±0.09	3.78±0.29	0.33±0.02	12.9±0.2
7		1.208±0.012	4.01±0.18	1.50±0.06	4.48±0.65	0.34±0.02	12.6±0.9
8		1.218±0.009	3.81±0.25	1.42±0.10	4.28±0.36	0.35±0.02	12.5±0.6
9		1.190±0.006	3.38±0.12	1.26±0.05	3.53±0.21	0.34±0.01	13.4±0.6
10		1.191±0.003	3.66±0.22	1.36±0.09	3.98±0.10	0.35±0.01	13.3±0.2
11		1.200±0.007	3.63±0.03	1.41±0.03	2.98±0.26	0.29±0.02	14.0±0.5
12		1.177±0.006	3.53±0.13	1.33±0.05	3.63±0.48	0.33±0.02	14.2±0.4
13		1.210±0.006	3.67±0.24	1.40±0.10	3.41±0.20	0.32±0.02	13.4±0.3
14		1.197±0.005	3.52±0.23	1.33±0.10	3.57±0.37	0.33±0.02	13.2±0.4
15		1.213±0.006	3.50±0.18	1.29±0.07	4.31±0.48	0.36±0.02	13.0±0.4



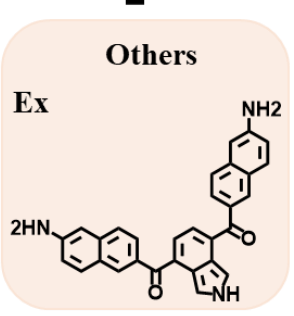
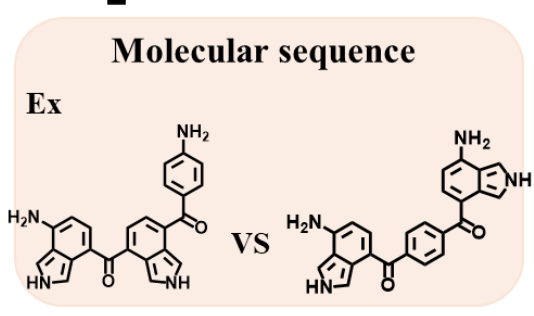
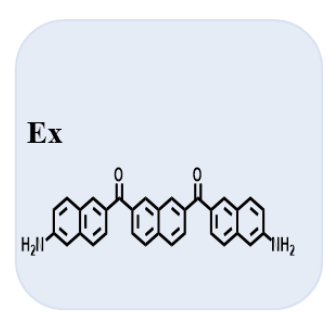
Import

Matrix
BABB



A=B=C

A=B≠C OR A=C≠B



Test Mechanical Properties

圖 3-10、非工業級固化劑 BABB 改質策略圖。

表 3-3、BABB 為主體改質後固化劑所組成環氧樹脂系統機械性質

Number	Structure	Density (g/cm ³)	Young's modulus (GPa)	Shear modulus (GPa)	Bulk modulus (GPa)	Poisson's ratio	FFV(%)
1		1.176±0.004	3.68±0.14	1.37±0.06	4.13±0.41	0.34±0.02	12.1±0.5
2		1.193±0.004	3.64±0.16	1.33±0.07	4.70±0.28	0.37±0.01	11.9±0.5
3		1.204±0.006	4.16±0.21	1.57±0.09	4.10±0.31	0.33±0.01	12.1±0.4
4		1.240±0.011	3.82±0.26	1.41±0.09	4.65±0.88	0.35±0.01	12.3±0.7
5		1.171±0.005	3.22±0.35	1.18±0.14	3.93±0.18	0.36±0.01	14.2±0.2
6		1.183±0.004	4.15±0.11	1.56±0.05	4.27±0.28	0.33±0.01	12.3±0.3
7		1.162±0.006	3.83±0.20	1.44±0.09	4.00±0.36	0.34±0.02	13.7±0.7
8		1.190±0.002	4.14±0.30	1.56±0.12	4.14±0.31	0.33±0.01	12.9±0.2
9		1.166±0.006	3.21±0.19	1.21±0.06	3.06±0.34	0.32±0.02	13.3±0.6
10		1.209±0.006	3.71±0.23	1.39±0.10	3.94±0.38	0.34±0.02	12.9±0.6
11		1.175±0.008	3.09±0.11	1.14±0.04	3.62±0.29	0.35±0.01	13.3±0.8
12		1.179±0.008	3.31±0.27	1.24±0.11	4.13±0.59	0.35±0.04	13.8±0.7
13		1.169±0.006	3.74±0.26	1.41±0.10	3.65±0.30	0.33±0.01	13.7±0.7
14		1.185±0.007	3.70±0.14	1.39±0.05	3.86±0.53	0.33±0.02	12.7±0.6

15		1.208 ± 0.008	3.91 ± 0.14	1.43 ± 0.05	5.17 ± 0.30	0.37 ± 0.01	12.0 ± 0.5
16		1.175 ± 0.010	3.43 ± 0.20	1.27 ± 0.09	4.24 ± 0.45	0.36 ± 0.02	12.9 ± 0.6
17		1.176 ± 0.004	3.90 ± 0.15	1.44 ± 0.06	4.59 ± 0.29	0.36 ± 0.01	13.1 ± 0.5
18		1.184 ± 0.003	3.85 ± 0.16	1.43 ± 0.06	4.12 ± 0.32	0.34 ± 0.01	13.4 ± 0.3
19		1.193 ± 0.005	3.80 ± 0.15	1.39 ± 0.06	4.91 ± 0.33	0.37 ± 0.01	11.6 ± 0.2
20		1.212 ± 0.007	3.59 ± 0.21	1.33 ± 0.08	4.07 ± 0.37	0.35 ± 0.01	13.0 ± 0.6
21		1.193 ± 0.003	3.67 ± 0.25	1.37 ± 0.10	3.81 ± 0.37	0.34 ± 0.01	12.8 ± 0.2
22		1.180 ± 0.003	3.30 ± 0.17	1.21 ± 0.07	4.10 ± 0.28	0.36 ± 0.01	13.0 ± 0.3
23		1.174 ± 0.007	3.57 ± 0.13	1.34 ± 0.06	3.74 ± 0.26	0.34 ± 0.01	12.8 ± 0.9
24		1.198 ± 0.005	3.87 ± 0.04	1.41 ± 0.02	5.09 ± 0.40	0.37 ± 0.01	12.1 ± 0.2
25		1.197 ± 0.006	3.68 ± 0.05	1.35 ± 0.03	4.37 ± 0.30	0.36 ± 0.01	12.7 ± 0.6

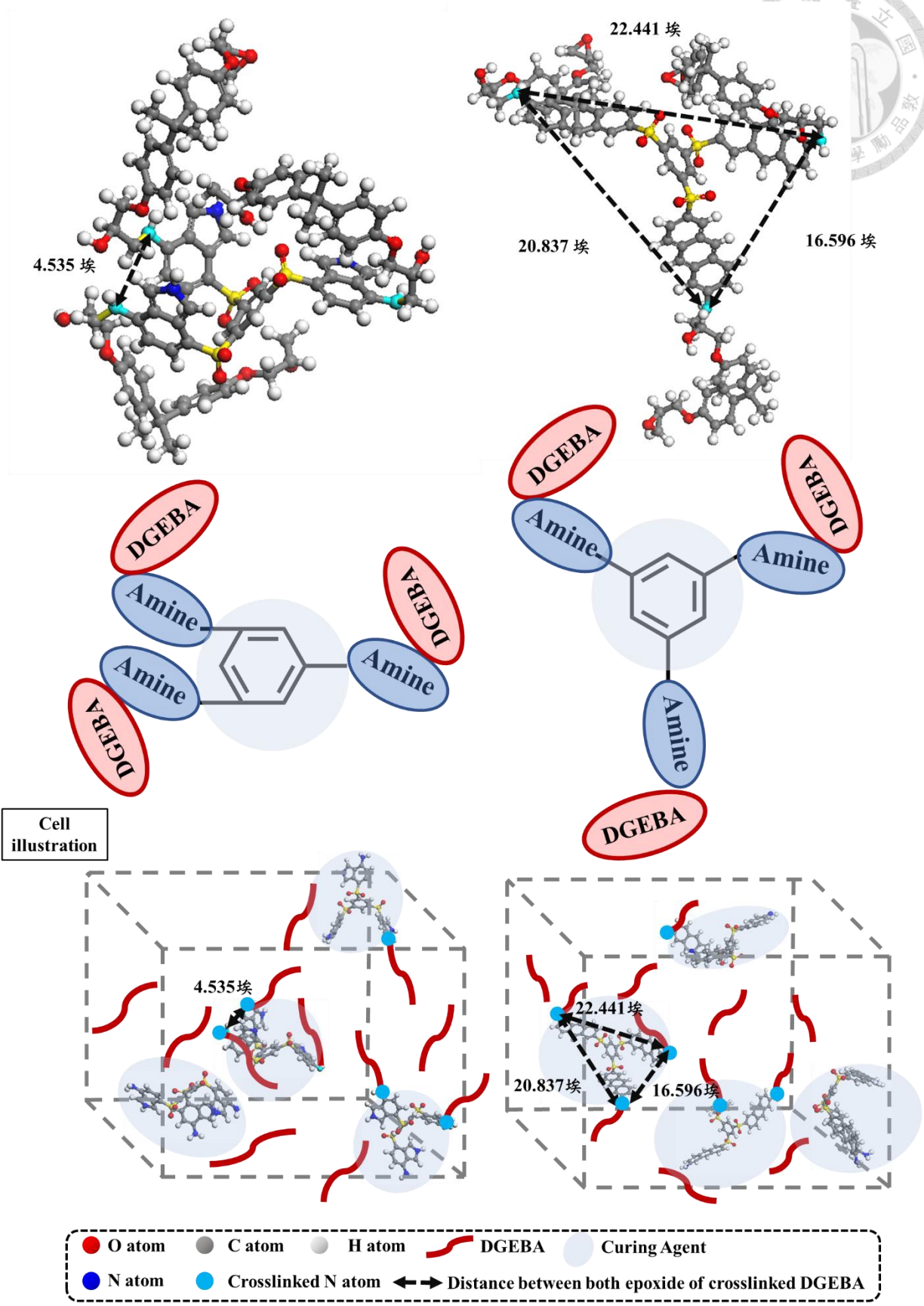
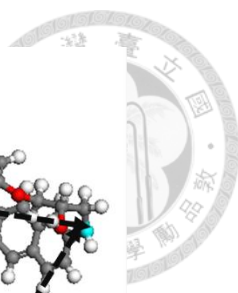
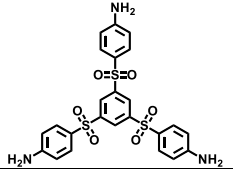
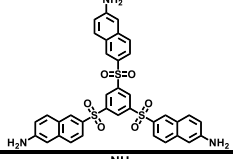
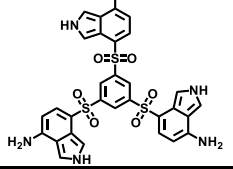
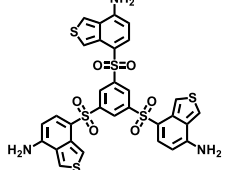
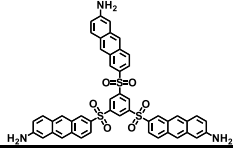



圖 3-11、含異吡啶及蔥的芳香接枝改質固化劑與 DGEBA 組成的環氧樹脂系統分子形貌圖。

表 3-4、芳香接枝改質固化劑所組成環氧樹脂系統機械性質

Number	Structure	Density (g/cm ³)	Young's modulus (GPa)	Shear modulus (GPa)	Bulk modulus (GPa)	Poisson's ratio	FFV(%)
1		1.218±0.004	4.07±0.04	1.53±0.02	4.07±0.25	0.33±0.01	13.2±0.3
2		1.247±0.007	4.45±0.18	1.66±0.07	4.74±0.28	0.34±0.01	11.9±0.5
3		1.236±0.002	4.23±0.09	1.61±0.04	3.79±0.34	0.31±0.01	13.8±0.3
4		1.258±0.006	4.20±0.09	1.60±0.02	3.79±0.34	0.31±0.01	13.7±0.3
5		1.227±0.007	3.86±0.09	1.44±0.05	4.31±0.42	0.34±0.02	13.6±0.4


第四章 結論



我們運用全原子模型的分子動力學電腦模擬，優化了分子動力學模擬機械性質的流程以及探討了固化劑分子結構不同對機械性質的影響，本論文透過計算不同非定型晶胞並對其結果取平均的方式，從而模擬現實存在的環氧樹脂系統，從研究結果可以發現，經由此優化後的模擬流程，很好的解決了其他研究團隊使用小晶胞進行分子動力學預測機械性質出現的問題，舉例來說：其他研究團隊在高交聯密度時體積模量出現不合理的波動及低交聯時蒲菘比出現不合理的數值，在我們的模擬結果都並沒有出現，除此之外，我們的所模擬環氧樹脂系統在各交聯密度下楊氏模量及剪切模量最大誤差僅約 7%，並且我們所預測 DGEBA/DETDA 系統機械性質大於 DGEBA/TETA 系統，與實驗所得結果相同，從而驗證經由優化後的模擬方法是具有更快速、精確性、再現性及合理性的。另外我們也對這兩組系統進行了徑向分佈函數與分子形貌圖的分析，發現由於 DETDA 分子結構中含有苯環在經由與環氧單體交聯並經動力學平衡後，固化劑上碳氮單鍵會伸長，而 TETA 則由於直鏈形的分子結構不會出現此現象，從而發現含有芳香環的固化劑在與環氧單體進行交聯的過程中會產生空間阻礙的效應。

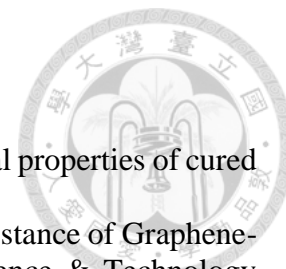
接著，我們使用優化後的分子動力學模擬方法探討芳香環種類與固化劑胺基數目對機械性質的關聯性，研究結果發現，當苯環替換成雙環芳香環時楊氏模量及剪切模量皆有所提升，其中萘環對於機械性質的提升最為顯著，若環的數目繼續增加時，所表現機械性質反而會有所下降，從而得知改質所用芳香環種類並不是擁有愈多環便愈好，此外我們也發現了若改質所用芳香環種類擁有碳氫以外的雜原子，會導致系統所表現體積模量有所下降以及固化劑上烷基側鏈會對機械性質造成負面影響；在胺基數目的探討中，可以從結果中看見固化劑上的胺基數目並不是愈多機械性質表現便愈好，當改質固化劑上胺基的數目從兩個上升至三個時，楊氏模量及剪切模量皆就有顯著上升，分別提升了 5% 及 8%，而胺基數目再度上升至四個時楊氏模量及剪切模量反而有所下降，原因為胺基數目上升至四個時胺基彼此距離過於擁擠，因而產生空間阻礙破壞了固化劑的共平面性，因而造成機械性質的下降，從而得知固化劑上胺基數目並不是愈多便可以使機械性質有所提升。

另外我們也將工業級固化劑 DDS 及非工業級固化劑 BABB 作為參考對象，並進行一系列的改質設計，探討芳香環改質數目對機械性質的影響，從模擬結果可見



以 BABB 為參考對象的改質固化劑最高楊氏模量為 4.16GPa，而 DDS 改質固化劑則為 4.17GPa，由此可見改質芳香環數目並不是愈多愈好，原因為改質芳香環數目愈多時愈容易造成固化劑經交聯後造成嚴重蜷曲因而導致機械性質有所下降，舉例來說：經由三個萘所改質的固化劑其機械性質相較未改質有所降低，而由兩個萘所改質的固化劑反而有所提升。此外我們也發現在 BABB 的改質中若中心結構為剛性較強的芳香環種類對機械性質將有著正面影響及混合不同種類芳香環無法得到更好的機械性質。最後結合以上重要關鍵因素，設計出具有優異機械性質的芳香接枝環氧樹脂固化劑，從表 3-4 中可見此種分子構型固化劑在各芳香環種類改質下皆擁有優秀的機械性質，其中含萘的改質固化劑楊氏模量更是相較於改質前提升了 34 %。透過本研究所找出重要關鍵因素，提供後續學者們在開發新材料的明確方向，期望能加速新材料的研究發展，為人類生活帶來更多的便利及進步。

參考文獻



- [1] Al-Turaif, H. A., Effect of nano TiO₂ particle size on mechanical properties of cured epoxy resin. *Progress in Organic Coatings* (2010) 69 (3), 241-246.
- [2] Liu, S.; Gu, L.; Zhao, H.; Chen, J.; Yu, H., Corrosion Resistance of Graphene-Reinforced Waterborne Epoxy Coatings. *Journal of Materials Science & Technology* (2016) 32 (5), 425-431.
- [3] Jin, F.-L.; Li, X.; Park, S.-J., Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2015) 29, 1-11.
- [4] Wazalwar, R.; Sahu, M.; Raichur, A. M., Mechanical properties of aerospace epoxy composites reinforced with 2D nano-fillers: current status and road to industrialization. *Nanoscale Adv* (2021) 3 (10), 2741-2776.
- [5] Toldy, A.; Szolnoki, B.; Marosi, G., Flame retardancy of fibre-reinforced epoxy resin composites for aerospace applications. *Polymer Degradation and Stability* (2011) 96 (3), 371-376.
- [6] Queennec, B.; Delpouve, N.; Delbreilh, L.; Delannoy, R.; Richaud, E., Physical Aging of an Epoxy Resin for Civil Engineering Applications from Fast Scanning Calorimetry Investigations. *Macromolecular Symposia* (2022) 405 (1).
- [7] Krzywiński, K.; Sadowski, Ł.; Stefaniuk, D.; Obrosof, A.; Weiß, S., Engineering and Manufacturing Technology of Green Epoxy Resin Coatings Modified with Recycled Fine Aggregates. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology* (2021) 9 (1), 253-271.
- [8] Kim, Y. J.; Shin, T. S.; Choi, H. D.; Kwon, J. H.; Chung, Y.-C.; Yoon, H. G., Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites. *Carbon* (2005) 43 (1), 23-30.
- [9] Aradhana, R.; Mohanty, S.; Nayak, S. K., A review on epoxy-based electrically conductive adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives* (2020) 99.
- [10] Spagna, G.; Pifferi, P. G.; Martino, A., Pectinlyase immobilization on epoxy supports for application in the food processing industry. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* (2007) 57 (4), 379-385.
- [11] Yousef, S.; Eimontas, J.; Subadra, S. P.; Striūgas, N., Functionalization of char derived from pyrolysis of metallised food packaging plastics waste and its application as a filler in fiberglass/epoxy composites. *Process Safety and Environmental Protection* (2021) 147, 723-733.
- [12] Viet, N. V.; Wang, Q.; Kuo, W. S., Effective Young's modulus of carbon nanotube/epoxy composites. *Composites Part B: Engineering* (2016) 94, 160-166.
- [13] Gonzalez-Dominguez, J. M.; Anson-Casaos, A.; Diez-Pascual, A. M.; Ashrafi, B.; Naffakh, M.; Backman, D.; Stadler, H.; Johnston, A.; Gomez, M.; Martinez, M. T., Solvent-free preparation of high-toughness epoxy--SWNT composite materials. *ACS Appl Mater Interfaces* (2011) 3 (5), 1441-50.
- [14] Moiala, A.; Li, Q.; Kinloch, I. A.; Windle, A. H., Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites. *Composites Science and Technology* (2006) 66 (10), 1285-1288.
- [15] McCoy, J. D.; Ancipink, W. B.; Clarkson, C. M.; Kropka, J. M.; Celina, M. C.; Giron, N. H.; Hailesilassie, L.; Fredj, N., Cure mechanisms of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) epoxy with diethanolamine. *Polymer* (2016) 105, 243-254.
- [16] Fang, X.; Guo, X.; Tang, W.; Gu, Q.; Wu, Y.; Sun, H.; Gao, J., Efficient Toughening of DGEBA with a Bio-Based Protocatechuic Acid Derivative. *ACS Omega* (2023) 8 (11), 9962-9968.
- [17] Zhanpeng, G.; Hechen, L.; Le, L.; Xuan, W.; Yu, S. In Comparative study on

the performance of Itaconic Acid based epoxy resin and bisphenol a epoxy resin, 22nd International Symposium on High Voltage Engineering (ISH 2021), 21-26 Nov. 2021; 2021; pp 966-971.

[18] Liu, Y.; Yang, G.; Xiao, H.-M.; Feng, Q.-P.; Fu, S.-Y., Mechanical properties of cryogenic epoxy adhesives: Effects of mixed curing agent content. *International Journal of Adhesion and Adhesives* (2013) 41, 113-118.

[19] Yu, S.; Li, X.; Zou, M.; Guo, X.; Ma, H.; Wang, S., Effect of the Aromatic Amine Curing Agent Structure on Properties of Epoxy Resin-Based Syntactic Foams. *ACS Omega* (2020) 5 (36), 23268-23275.

[20] Ren, Q.; Xu, H.; Yu, Q.; Zhu, S., Development of Epoxy Foaming with CO₂ as Latent Blowing Agent and Principle in Selection of Amine Curing Agent. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2015) 54 (44), 11056-11064.

[21] Chunfu, C.; Bin, L.; Masao, K.; Daoqiang, L., Epoxy Adhesives. In *Adhesives and Adhesive Joints in Industry Applications*, Anna, R., Ed. IntechOpen: Rijeka, 2019; p Ch. 3.

[22] Razack, N. A.; Varghese, L. A., The effect of various hardeners on the mechanical and thermal properties of epoxy resin. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)* (2014) 3 (1), 2662-2665.

[23] Babayevsky, P. G.; Gillham, J. K., Epoxy thermosetting systems: Dynamic mechanical analysis of the reactions of aromatic diamines with the diglycidyl ether of bisphenol A. *Journal of Applied Polymer Science* (1973) 17 (7), 2067-2088.

[24] Liang, B.; Cao, J.; Hong, X.; Wang, C., Synthesis and properties of a novel phosphorous-containing flame-retardant hardener for epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science* (2013) 128 (5), 2759-2765.

[25] Grimsley, B. W.; Cano, R. J.; Hubert, P.; Loos, A. C.; Pipes, R. B.; Song, X., Effects of Amine and Anhydride Curing Agents on the VARTM Matrix Processing Properties. *S.A.M.P.E.* (2002) 38 (4).

[26] Wazarkar, K.; Kathalewar, M.; Sabnis, A., Anticorrosive and insulating properties of cardanol based anhydride curing agent for epoxy coatings. *Reactive and Functional Polymers* (2018) 122, 148-157.

[27] Fawcett, I. W.; Taylor, A. J.; Pepys, J., Asthma due to inhaled chemical agents--epoxy resin systems containing phthalic acid anhydride, trimellitic acid anhydride and triethylene tetramine. *Clin Allergy* (1977) 7 (1), 1-14.

[28] Kumar, S.; Samal, S. K.; Mohanty, S.; Nayak, S. K., Study of curing kinetics of anhydride cured petroleum-based (DGEBA) epoxy resin and renewable resource based epoxidized soybean oil (ESO) systems catalyzed by 2-methylimidazole. *Thermochimica Acta* (2017) 654, 112-120.

[29] Zhou, J.; Shi, C.; Mei, B.; Yuan, R.; Fu, Z., Research on the technology and the mechanical properties of the microwave processing of polymer. *Journal of Materials Processing Technology* (2003) 137 (1-3), 156-158.

[30] Huang, K.; Liu, Z.; Zhang, J.; Li, S.; Li, M.; Xia, J.; Zhou, Y., A self-crosslinking thermosetting monomer with both epoxy and anhydride groups derived from tung oil fatty acids: Synthesis and properties. *European Polymer Journal* (2015) 70, 45-54.

[31] Yuan, Y. C.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q.; Chen, J.; Yang, G. C.; Li, X. M., Self-Healing Polymeric Materials Using Epoxy/Mercaptan as the Healant. *Macromolecules* (2008) 41 (14), 5197-5202.

[32] Arimitsu, K.; Fuse, S.; Kudo, K.; Furutani, M., Imidazole derivatives as latent curing agents for epoxy thermosetting resins. *Materials Letters* (2015) 161, 408-410.

[33] Qin, J.; Wolcott, M.; Zhang, J., Use of Polycarboxylic Acid Derived from Partially

Depolymerized Lignin As a Curing Agent for Epoxy Application. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* (2013) 2 (2), 188-193.

[34] Atchekzai, J.; Bonnetot, B.; France, B.; Mongeot, H.; Anton, A.; Dubuisson, A.; Chastagner, P., Catalytic curing agents. *Polymer Bulletin* (1991) 27 (1), 47-52.

[35] Groleau, M. R.; Shi, Y. B.; Yee, A. F.; Bertram, J. L.; Sue, H. J.; Yang, P. C., Mode II fracture of composites interlayered with nylon particles. *Composites Science and Technology* (1996) 56 (11), 1223-1240.

[36] Gou, J.; Minaie, B.; Wang, B.; Liang, Z.; Zhang, C., Computational and experimental study of interfacial bonding of single-walled nanotube reinforced composites. *Computational Materials Science* (2004) 31 (3-4), 225-236.

[37] Unnikrishnan, K. P.; Thachil, E. T., Toughening of epoxy resins. *Designed Monomers and Polymers* (2006) 9 (2), 129-152.

[38] Chen, L.; Chen, S., Latex interpenetrating networks based on polyurethane, polyacrylate and epoxy resin. *Progress in Organic Coatings* (2004) 49 (3), 252-258.

[39] Yoon, T. H.; Priddy Jr, D. B.; Lyle, G. D.; McGrath, J. E., Mechanical and morphological investigations of reactive polysulfone toughened epoxy networks. *Macromolecular Symposia* (1995) 98 (1), 673-686.

[40] Jiang, H.; Wang, R.; Farhan, S.; Zhang, D.; Zheng, S., Curing behavior and thermal and mechanical properties enhancement of tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane/4,4'-diaminodiphenylsulfone using a liquid crystalline epoxy. *Polymer International* (2016) 65 (4), 430-438.

[41] Sweet, K. R.; Stanzione, J. F., Epoxy-functional thermoplastic copolymers and their incorporation into a thermosetting resin. *Journal of Applied Polymer Science* (2021) 138 (26).

[42] Siddique, S. K.; Sadek, H.; Lee, T. L.; Tsai, C. Y.; Chang, S. Y.; Tsai, H. H.; Lin, T. S.; Manesi, G. M.; Avgeropoulos, A.; Ho, R. M., Block Copolymer Modified Nanonetwork Epoxy Resin for Superior Energy Dissipation. *Polymers (Basel)* (2022) 14 (9).

[43] Zhang, Z.; Liang, G.; Wang, J.; Ren, P., Epoxy/POSS organic-inorganic hybrids: Viscoelastic, mechanical properties and micromorphologies. *Polymer Composites* (2007) 28 (2), 175-179.

[44] Ho, T. H.; Leu, T. S.; Cheng, S. S., Synthesis and properties for interpenetrating polymer network of modified epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science* (2006) 101 (3), 1872-1879.

[45] Yiwen, Y.; Beijun, L.; Li, P., Significantly improving mechanical properties of epoxy resin-based carbon fiber-reinforced plastic composites via introducing oxazolidinone segments. *Polymers and Polymer Composites* (2022) 30, 09673911211065196.

[46] Peng, C.; Wu, Z.; Li, J.; Wang, Z.; Wang, H.; Zhao, M., Synthesis, thermal and mechanical behavior of a silicon/phosphorus containing epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science* (2015) 132 (46).

[47] Hedrick, J. L.; Yilgor, I.; Jurek, M.; Hedrick, J. C.; Wilkes, G. L.; McGrath, J. E., Chemical modification of matrix resin networks with engineering thermoplastics: 1. Synthesis, morphology, physical behaviour and toughening mechanisms of poly(arylene ether sulphone) modified epoxy networks. *Polymer* (1991) 32 (11), 2020-2032.

[48] Hollingsworth, S. A.; Dror, R. O., *Molecular Dynamics Simulation for All*. *Neuron* (2018) 99 (6), 1129-1143.

[49] Rountree, C. L.; Kalia, R. K.; Lidorikis, E.; Nakano, A.; Van Brutzel, L.; Vashishta, P., Atomistic Aspects of Crack Propagation in Brittle Materials: Multimillion

Atom Molecular Dynamics Simulations. Annual Review of Materials Research (2002) 32 (1), 377-400.

[50] Fan, H. B.; Yuen, M. M. F., Material properties of the cross-linked epoxy resin compound predicted by molecular dynamics simulation. *Polymer* (2007) 48 (7), 2174-2178.

[51] Foreman, J. P.; Porter, D.; Behzadi, S.; Travis, K. P.; Jones, F. R., Thermodynamic and mechanical properties of amine-cured epoxy resins using group interaction modelling. *Journal of Materials Science* (2006) 41 (20), 6631-6638.

[52] Shenogina, N. B.; Tsige, M.; Patnaik, S. S.; Mukhopadhyay, S. M., Molecular modeling of elastic properties of thermosetting polymers using a dynamic deformation approach. *Polymer* (2013) 54 (13), 3370-3376.

[53] Arab, B.; Shokuhfar, A., Molecular Dynamics Simulation of Cross-Linked Epoxy Polymers: the Effect of Force Field on the Estimation of Properties. *Journal of Nano-and electronic Physics* (2013) 5.

[54] Bermejo, J. S.; Ugarte, C. M., Chemical Crosslinking of PVA and Prediction of Material Properties by Means of Fully Atomistic MD Simulations. *Macromolecular Theory and Simulations* (2009) 18 (4-5), 259-267.

[55] Zihan, W.; Peibin, K.; Tianyu, W.; Dongli, C.; Xiaoping, Y.; Gang, S., Atomistic understanding of cross-linking network in different epoxy resin: Effect of loop structure. *Polymer* (2022) 243.

[56] Li, W.; Ma, J.; Wu, S.; Zhang, J.; Cheng, J., The effect of hydrogen bond on the thermal and mechanical properties of furan epoxy resins: Molecular dynamics simulation study. *Polymer Testing* (2021) 101.

[57] Kim, H.; Choi, J., Subcontinuum Interpretation of Mechanical Behavior for Cross-Linked Epoxy Networks. *Macromolecules* (2022) 55 (14), 5916-5925.

[58] Gaikwad, P. S.; Krieg, A. S.; Deshpande, P. P.; Patil, S. U.; King, J. A.; Maiaru, M.; Odegard, G. M., Understanding the Origin of the Low Cure Shrinkage of Polybenzoxazine Resin by Computational Simulation. *ACS Applied Polymer Materials* (2021) 3 (12), 6407-6415.

[59] Zhao, Y.; Zhang, Z.; Zhang, S.; Dou, H.; Yang, K.; Yang, W., Molecular dynamics study on thermal and mechanical properties of AOO modified DGEBA - anhydride insulating materials for high voltage GIS. *Journal of Applied Polymer Science* (2021) 138 (40).

[60] Odagiri, N.; Shirasu, K.; Kawagoe, Y.; Kikugawa, G.; Oya, Y.; Kishimoto, N.; Ohuchi, F. S.; Okabe, T., Amine/epoxy stoichiometric ratio dependence of crosslinked structure and ductility in amine-cured epoxy thermosetting resins. *Journal of Applied Polymer Science* (2021) 138 (23).

[61] Chowdhury, S. C.; Elder, R. M.; Sirk, T. W.; Gillespie, J. W., Epoxy resin thermo-mechanics and failure modes: Effects of cure and cross-linker length. *Composites Part B: Engineering* (2020) 186.

[62] Liu, C.; Ning, W.; Tam, L. H.; Yu, Z., Understanding fracture behavior of epoxy-based polymer using molecular dynamics simulation. *J Mol Graph Model* (2020) 101, 107757.

[63] Schichtel, J. J.; Chattopadhyay, A., Modeling thermoset polymers using an improved molecular dynamics crosslinking methodology. *Computational Materials Science* (2020) 174.

[64] Karuth, A.; Alesadi, A.; Vashisth, A.; Xia, W.; Rasulev, B., Reactive Molecular Dynamics Study of Hygrothermal Degradation of Crosslinked Epoxy Polymers. *ACS Applied Polymer Materials* (2022) 4 (6), 4411-4423.

[65] Li, X.; Zhang, X.; Chen, J.; Huang, L.; Lv, Y., The mechanical properties and

creep behavior of epoxy polymer under the marine environment: A molecular dynamics investigation. *Materials Today Communications* (2021) 28.

[66] Hou, D.; Yang, Q.; Wang, P.; Jin, Z.; Wang, M.; Zhang, Y.; Wang, X., Unraveling disadhesion mechanism of epoxy/CSH interface under aggressive conditions. *Cement and Concrete Research* (2021) 146.

[67] Sheng, C.; Wu, G.; Sun, X.; Liu, S., Molecular Dynamics Investigation of the Thermo-Mechanical Properties of the Moisture Invaded and Cross-Linked Epoxy System. *Polymers (Basel)* (2021) 14 (1).

[68] Xie, J.; Chen, K.; Xiao, C.; Xie, Q.; Lü, F., Deterioration of FRP/RPUF interfacial bond strength under moisture intrusion: An analysis from the perspective of adsorption. *Journal of Molecular Liquids* (2022) 366.

[69] Jin, K.; Luo, H.; Wang, Z.; Wang, H.; Tao, J., Composition optimization of a high-performance epoxy resin based on molecular dynamics and machine learning. *Materials & Design* (2020) 194.

[70] Li, Y.; Goswami, M.; Zhang, Y.; Liu, T.; Zhang, J.; Kessler, M. R.; Wang, L.; Rios, O., Combined light- and heat-induced shape memory behavior of anthracene-based epoxy elastomers. *Sci Rep* (2020) 10 (1), 20214.

[71] Vuković, F.; Swan, S. R.; Reyes, L. Q.; Varley, R. J.; Walsh, T. R., Beyond the ring flip: A molecular signature of the glass–rubber transition in tetrafunctional epoxy resins. *Polymer* (2020) 206.

[72] Cao, L.; Yang, L.; Xu, Y.; Yin, Q.; Huang, Y.; Chang, G., A Toughening and Anti-Counterfeiting Benzotriazole-Based High-Performance Polymer Film Driven by Appropriate Intermolecular Coordination Force. *Macromol Rapid Commun* (2021) 42 (4), e2000617.

[73] Zhou, J.; Heng, Z.; Wu, H.; Zhang, H.; Chen, Y.; Zhou, S.; Zou, H.; Liang, M., Preparation of Damping Structural Integrated Epoxy Resin via “Rigid-Structure Dilution” and the Study on Dangling Chains Involved Segment Interactions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2019) 59 (1), 205-214.

[74] Zhao, F.; Zhang, H.; Zhang, D.; Wang, X.; Wang, D.; Zhang, J.; Cheng, J.; Gao, F., Molecular insights into the 'defects' network in the thermosets and the influence on the mechanical performance. *RSC Adv* (2022) 12 (35), 22342-22350.

[75] Cao, K.; Zhou, W.; Chen, L.; He, J.; Zhan, L.; Chen, Q.; Yu, H.; He, X., Investigation of packaging adhesive properties by molecular dynamics and experiments. *Journal of Applied Polymer Science* (2020) 138 (1).

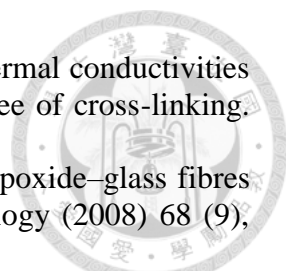
[76] Patil, S. U.; Shah, S. P.; Olaya, M.; Deshpande, P. P.; Maiaru, M.; Odegard, G. M., Reactive Molecular Dynamics Simulation of Epoxy for the Full Cross-Linking Process. *ACS Applied Polymer Materials* (2021) 3 (11), 5788-5797.

[77] Maicas, R.; Yungerman, I.; Weber, Y. B.; Srebnik, S., United-Atom Molecular Dynamics Study of the Mechanical and Thermomechanical Properties of an Industrial Epoxy. *Polymers (Basel)* (2021) 13 (19).

[78] Odegard, G. M.; Patil, S. U.; Deshpande, P. P.; Kanhaiya, K.; Winetrout, J. J.; Heinz, H.; Shah, S. P.; Maiaru, M., Molecular Dynamics Modeling of Epoxy Resins Using the Reactive Interface Force Field. *Macromolecules* (2021) 54 (21), 9815-9824.

[79] Erdol, M.; Konukman, A. E. S.; Oktem, A. S., The effect of cell-size, cross-linking ratio, and force fields on the determination of properties of epoxy crosslinked by heuristic protocol. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* (2021) 29 (8).

[80] Li, X.; Zhang, X.; Chen, J.; Huang, L.; Lv, Y., Uniaxial Tensile Creep Behavior of Epoxy-Based Polymer Using Molecular Simulation. *Polymers (Basel)* (2021) 13 (2).

- 
- [81] Wan, X.; Demir, B.; An, M.; Walsh, T. R.; Yang, N., Thermal conductivities and mechanical properties of epoxy resin as a function of the degree of cross-linking. *International Journal of Heat and Mass Transfer* (2021) 180.
- [82] Zinck, P.; Gérard, J.-F., Thermo-hydrolytic resistance of polyepoxide–glass fibres interfaces by the microbond test. *Composites Science and Technology* (2008) 68 (9), 2028-2033.
- [83] Ribeiro, H.; Trigueiro, J. P. C.; Silva, W. M.; Woellner, C. F.; Owuor, P. S.; Cristian Chipara, A.; Lopes, M. C.; Tiwary, C. S.; Pedrotti, J. J.; Villegas Salvatierra, R.; Tour, J. M.; Chopra, N.; Odeh, I. N.; Silva, G. G.; Ajayan, P. M., Hybrid MoS₂/h-BN Nanofillers As Synergic Heat Dissipation and Reinforcement Additives in Epoxy Nanocomposites. *ACS Applied Materials & Interfaces* (2019) 11 (27), 24485-24492.
- [84] Sun, D.; Sun, G.; Zhu, X.; Ye, F.; Xu, J., Intrinsic temperature sensitive self-healing character of asphalt binders based on molecular dynamics simulations. *Fuel* (2018) 211, 609-620.
- [85] Ding, W.; Shi, J.; Wei, W.; Cao, C.; Jin, H., A molecular dynamics simulation study on solubility behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons in supercritical water/hydrogen environment. *International Journal of Hydrogen Energy* (2021) 46 (3), 2899-2904.
- [86] Pei, J.; Wu, Z.; Hu, Y.; Fu, X.; Wang, J.; Song, X.; Sun, Z.; Wang, M., Molecular dynamic simulations and experimental study on pBAMO-b-GAP copolymer/energetic plasticizer mixed systems. *FirePhysChem* (2022) 2 (1), 67-71.
- [87] Sun, H.; Jin, Z.; Yang, C.; Akkermans, R. L.; Robertson, S. H.; Spenley, N. A.; Miller, S.; Todd, S. M., COMPASS II: extended coverage for polymer and drug-like molecule databases. *J Mol Model* (2016) 22 (2), 47.
- [88] Toukmaji, A. Y.; Board Jr, J. A., Ewald summation techniques in perspective: a survey. *Computer physics communications* (1996) 95 (2-3), 73-92.
- [89] Shokuhfar, A.; Arab, B., The effect of cross linking density on the mechanical properties and structure of the epoxy polymers: molecular dynamics simulation. *J Mol Model* (2013) 19 (9), 3719-31.
- [90] Jeyranpour, F.; Alahyarizadeh, G.; Arab, B., Comparative investigation of thermal and mechanical properties of cross-linked epoxy polymers with different curing agents by molecular dynamics simulation. *J Mol Graph Model* (2015) 62, 157-164.
- [91] Wu, C.; Xu, W., Atomistic molecular simulations of structure and dynamics of crosslinked epoxy resin. *Polymer* (2007) 48 (19), 5802-5812.
- [92] Garcia, F. G.; Soares, B. G.; Pita, V. J. R. R.; Sánchez, R.; Rieumont, J., Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines. *Journal of Applied Polymer Science* (2007) 106 (3), 2047-2055.
- [93] Shenogina, N. B.; Tsige, M.; Mukhopadhyay, S.; Patnaik, S., Molecular modeling of thermosetting polymers: Effects of degree of curing and chain length on thermo-mechanical properties. *ICCM International Conferences on Composite Materials* (2011).
- [94] Qi, B.; Zhang, Q.; Bannister, M.; Mai, Y.-W., Investigation of the mechanical properties of DGEBA-based epoxy resin with nanoclay additives. *Composite structures* (2006) 75 (1-4), 514-519.
- [95] Misumi, J.; Ganesh, R.; Sockalingam, S.; Gillespie Jr, J. W., Experimental characterization of tensile properties of epoxy resin by using micro-fiber specimens. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* (2016) 35 (24), 1792-1801.
- [96] Niedermann, P.; Szebényi, G.; Toldy, A., Novel high glass temperature sugar-based epoxy resins: Characterization and comparison to mineral oil-based aliphatic and

aromatic resins. *Express Polymer Letters* (2015) 9 (2), 85-94.

[97] Fonseca, E.; da Silva, V. D.; Klitzke, J. S.; Schrekker, H. S.; Amico, S. C., Imidazolium ionic liquids as fracture toughening agents in DGEBA-TETA epoxy resin. *Polymer Testing* (2020) 87, 106556.

[98] Aziz, M. E., A study mechanical properties of epoxy resin cured at constant curing time and temperature with different hardeners. (2011).

[99] Thangaraj, M.; Arjunan, S.; Radha Krishnan, M.; Chelladurai, P. S., Heat tolerant epoxy-amine functionalized graphene oxide composites for insulation applications. *Journal of Adhesion Science and Technology* (2020) 34 (16), 1774-1795.

