

# 含水环境高聚物注浆材料交联过程与 微观结构演变模拟

王翠霞<sup>1,2,3,4,5,6</sup>, 武永深<sup>1,2,3,5,6</sup>, 袁灵修<sup>1,2,3</sup>, 张超<sup>1,2,3,4,5,6</sup>,  
方宏远<sup>1,2,3,4,5,6</sup>, 朱朋佳<sup>7</sup>

(1. 郑州大学水利与交通学院,河南郑州 450001;2. 黄河实验室(郑州大学),河南郑州 450001;3. 郑州大学地下工程研究院,河南郑州 450001;4. 黄河实验室(河南),河南郑州 450001;5. 重大基础设施检测修复技术国家地方联合工程实验室,河南郑州 450001;  
6. 地下工程灾变防控省部共建协同创新中心,河南郑州 450001;7. 中铁七局集团第五工程有限公司,河南郑州 450016)

**摘要:** 为了研究在有水环境下注浆时水分子参与交联反应对高聚物注浆材料交联过程和微观结构特性的影响,构建了具有不同水分子质量分数的交联聚氨酯模型,采用分子动力学模拟方法,计算了不同含水量体系的参与交联反应的水分子数量、玻璃转变温度和自由体积,并提出一种计算交联分布均匀度的方法。结果表明:随着含水量增加,参与交联反应的水分子数先增大后趋于稳定,这是因为水分子团簇的体积随着水分子质量分数增加不断增大,限制了水分子参与交联反应。含水量越高,交联聚氨酯的玻璃转变温度越低,自由体积越小。水分子参加交联改善了体系的交联分布均匀性,含水量越高,体系的交联反应分布越均匀。研究结果可为有水环境下高聚物注浆材料反应过程和性能评价以及工程应用中高聚物注浆材料的设计研发提供理论参考。

**关键词:** 分子动力学模拟;微观结构;高聚物;交联分布;自由体积

中图分类号: TU57+5

文献标志码: A

## Simulation of Crosslinking Process and Microstructure Evolution of Polymer Grouting Material in Watery Environments

WANG Cuixia<sup>1,2,3,4,5,6</sup>, WU Yongshen<sup>1,2,3,5,6</sup>,  
YUAN Lingxiu<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Chao<sup>1,2,3,4,5,6</sup>,  
FANG Hongyuan<sup>1,2,3,4,5,6</sup>, ZHU Pengjia<sup>7</sup>

(1. School of Water Conservancy and Transportation, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Yellow River

Laboratory (Zhengzhou University), Zhengzhou 450001, China; 3. Underground Engineering Institute, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 4. Yellow River Laboratory (Henan), Zhengzhou 450001, China; 5. National Local Joint Engineering Laboratory of Major Infrastructure Testing and Rehabilitation Technology, Zhengzhou 450001, China; 6. Collaborative Innovation Center for Disaster Prevention and Control of Underground Engineering Jointly Built by Provinces and Ministries, Zhengzhou 450001, China; 7. Fifth Engineering Co., Ltd., China Railway Seventh Group, Zhengzhou 450016, China)

**Abstract:** To address the influence of water molecules participating in the crosslinking reaction on the crosslinking process and microstructure characteristics of polymer grouting material in watery environments, cross-linked polyurethane models with different water molecule mass fractions were constructed and molecular dynamics simulations were performed to calculate the number of water molecules participating in the crosslinking reaction, glass transition temperature, and free volume of systems with different water molecule mass fractions. Additionally, a method for calculating the uniformity of crosslinking distribution was proposed. The results show that as the water content increases, the number of water molecules participating in the crosslinking reaction first gradually increase and then stabilize, because the volume of water molecule clusters increases with the increase of water molecule mass fraction, which limits the participation of water molecules in crosslinking reaction.

收稿日期: 2023-08-05

基金项目: 国家自然科学基金(52178368, 51909242, 52009125);河南省自然科学基金重点项目(232300421137);河南省高校科技创新团队和人才培养计划(23IRTSTHN004, 23HASTIT007);中国博士后基金(2020TQ0285, 2022M722882);黄河实验室(郑州大学)一流课题(YRL22LT07);安徽省自然科学基金水科学联合基金(2308085US15)

第一作者: 王翠霞,副教授,硕士生导师,工学博士,主要研究方向为高聚物材料的物理力学性能、改性和应用。

E-mail: cuixia.wang@outlook.com

通信作者: 武永深,博士生,主要研究方向为非开挖修复用高聚物注浆材料的多尺度模拟。

E-mail: wys19970101@163.com



论文  
拓展  
介绍

With higher water content, the glass transition temperature of cross-linked polyurethane is lower and the free volume is smaller. Water molecules participating in the crosslinking reaction improve the uniformity of crosslinking distribution in the model. As the water content increases, the crosslinking distribution of the model becomes more uniform. The current results will provide valuable theoretical reference for understanding the reaction process and evaluating the performance of polymer grouting materials in watery environments, as well as for the design and development of these materials in engineering applications.

**Keywords:** molecular dynamics simulation; microstructure; polymer; crosslinking distribution; free volume

近年来高聚物注浆技术被广泛应用于堤坝防渗<sup>[1]</sup>、地下排水管道修复<sup>[2]</sup>、隧道突涌水防治<sup>[3-4]</sup>等领域,这使得高聚物注浆经常在有水环境下进行。在有水环境下注浆时,水分子会参与高聚物的交联反应,而水分子参与交联反应对高聚物微观结构和性质产生的影响还不清楚。

在注浆后,高聚物注浆材料的反应迅速且为原子之间的相互作用,传统的宏观试验与扫描电子显微镜观察等方法很难观察到水分子参与交联反应对其微观结构的影响。分子动力学模拟可以根据原子之间的相互作用求解运动方程,获得原子在不同时刻的运动状态,进而计算体系的微观结构和性质,是

对实验方法的有效补充,广泛应用于对高聚物微观结构的研究<sup>[5-7]</sup>。Li等<sup>[8]</sup>构建了不同含水量的环氧树脂分子模型,分析了含水量对环氧树脂蠕变特性的影响。Lin等<sup>[9]</sup>和Xin等<sup>[10]</sup>研究了水分子在环氧树脂中的扩散特性,发现水分子的扩散能力随着含水量的增大而增大。Wu等<sup>[11]</sup>研究了水分子与交联环氧树脂形成氢键的情况,发现水分子主要与体系中的极性基团形成氢键,在较高含水量时,水分子会聚集成团簇。Lee等<sup>[12]</sup>研究了水分子在环氧树脂中的分布特性,发现水分子分布在环氧树脂的亲水基团附近。然而,上述研究在建模时直接将水分子添加进模型中,均未考虑水分子与聚合物的交联反应。所以,构建水分子参与交联反应的交联聚氨酯模型,研究水参与交联反应对高聚物注浆材料的微观结构和性质的影响十分必要。

本文构建了具有不同水分子质量分数( $w$ )的交联聚氨酯模型,构建交联模型时,水分子参与交联反应。基于不同含水量的交联模型,分析了含水量对交联聚氨酯密度、自由体积和玻璃转变温度的影响,提出一种计算交联分布均匀度的方法,分析了含水量对交联聚氨酯分布均匀性的影响。

## 1 模拟方法

### 1.1 模型构建

工程中常用的聚氨酯注浆材料的原材料为多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI),和蔗糖聚醚多元醇(SPEPO),其化学结构式如图1所示。

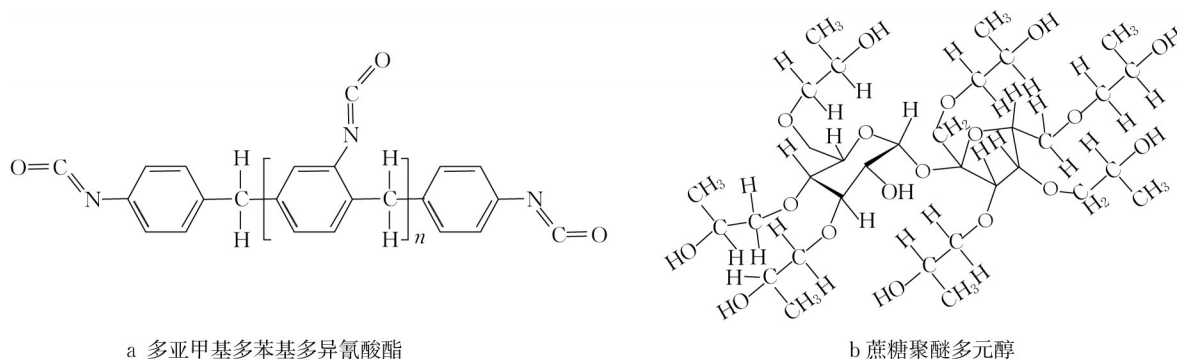


图1 聚氨酯注浆材料原材料化学结构式

Fig. 1 Chemical structural formula of polyurethane grouting material raw materials

首先在MS中构建PAPI、SPEPO和水分子的结构式,并对PAPI和SPEPO的结构进行优化,然后利用MS中的Amorphous Cell模块建立PAPI、SPEPO和水分子的共混模型。构建共混模型时,PAPI和

SPEPO的分子个数为104,通过改变水分子的个数可以调整模型的水分子质量分数,不同水分子质量分数模型中包含的水分子数量如表1所示。模型构建完成后,在LAMMPS中对模型进行平衡弛豫。

首先,对体系在 600 K、正则系综(NVT,其粒子数  $N$ 、体积  $V$  和温度  $T$  都相同)下进行 250 ps 的模拟,消除体系内部应力。然后在 600 K 温度下进行 250 ps 的等温等压系综(NPT,其粒子数  $N$ 、压强  $P$  和温度  $T$  都相同)模拟,使体系中的聚合物链得到进一步松弛。之后以  $1.0 \text{ K}\cdot\text{ps}^{-1}$  的降温速率将体系的温度从 600 K 降至 300 K。最后,在 300 K 温度下对体系进行 250 ps 的 NPT 模拟,弛豫完成的模型可用于交联模拟。

表 1 水分子质量分数

Tab. 1 Mass fraction ratio of water molecules

水分子数量/个	水分子质量分数/%
0	0
500	4
1 041	8
1 632	12
2 280	16

在模拟过程中采用 OPLSAA 力场描述原子间相互作用<sup>[13-14]</sup>,原子的电荷采用 QEq 方法求得。采用 Verlet 跳蛙法求解牛顿运动方程,设定时间步长为 0.5 fs。采用 Particle-Particle Particle-Mesh (PPPM) 方法<sup>[15]</sup>计算长程力,设定截断半径为 1.2 nm<sup>[16]</sup>。采用 Nose-Hoover 方法对温度和压力进行调节<sup>[17-19]</sup>。

### 1.2 交联模拟

体系中水分子质量分数为零时,异氰酸酯中的 NCO 和多元醇中的 OH 会发生交联反应,如图 2 所示。体系中含有水分子时,水分子也会和异氰酸酯中的 NCO 发生交联反应。如图 3 所示,水分子与异

氰酸酯反应时,首先生成胺和二氧化碳气体,然后,生成的胺会继续与周围的异氰酸酯进一步发生反应生成脲。初始模型平衡弛豫完成后,采用“多步交联法”建立聚氨酯交联结构<sup>[20-21]</sup>,在交联过程中,将参与交联反应的原子设为活性原子,活性原子的距离小于反应阈值距离(6 Å)时,反应位点会发生图 2 和图 3 所示的交联反应。交联过程通过 Python 脚本实现,每一次交联后,采用 QEq 方法更新交联体系的电荷,然后,在 LAMMPS 中对交联后的模型进行平衡弛豫,模型的交联度达到 80%<sup>[22]</sup>后停止交联,继续对交联模型进行平衡弛豫,使模型达到稳定状态。平衡弛豫后,具有不同水分子质量分数的交联模型如图 4 所示。

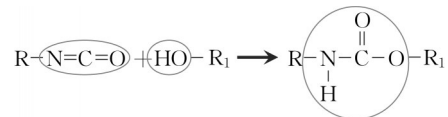


图 2 多元醇与异氰酸酯的反应示意

Fig. 2 Crosslinking reaction mechanism between polyols and isocyanates

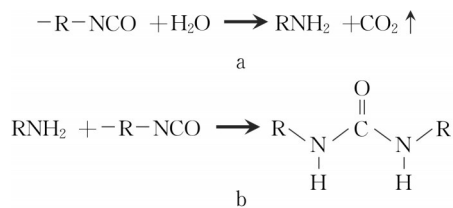


图 3 水分子与异氰酸酯的反应示意

Fig. 3 Crosslinking reaction mechanism between water molecules and isocyanates

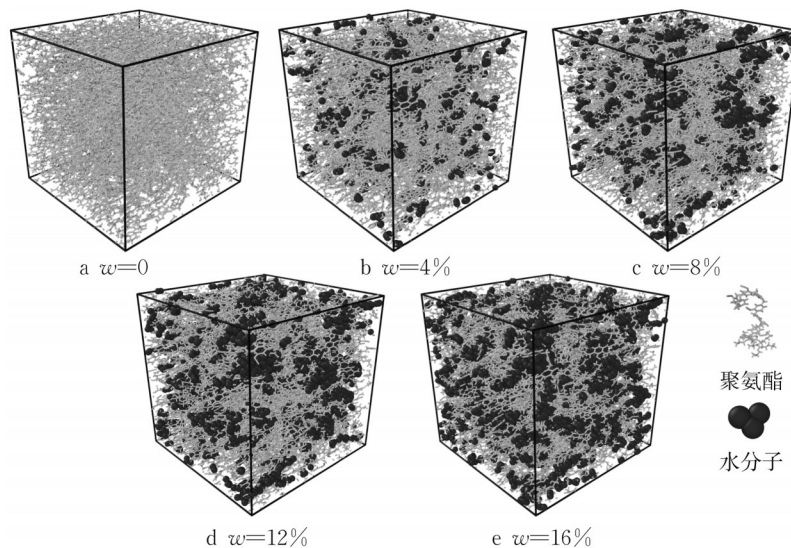


图 4 具有不同水分子质量分数的模型

Fig. 4 Models with different water molecule mass fractions



### 1.3 玻璃转变温度

根据体积随温度的变化关系可求得聚合物体系的玻璃转变温度<sup>[23-25]</sup>。为了获得模型在不同温度下的体积,采用NPT系综对模型进行退火处理。首先在600 K下对交联后模型进行平衡弛豫,然后将模型温度从600 K降至100 K,降温梯度为25 K,在每一个降温梯度下将模型平衡100 ps后取最后20 ps的平均体积为该温度下的平衡体积。最后对体积—温度曲线中的左部和右部进行线性拟合,2条直线的交点对应的温度即为模型的玻璃转变温度。

### 1.4 自由体积

聚合物的自由体积是聚合物内未被聚合物原子占据的空间<sup>[26]</sup>,硬球探针法可以用来求得聚合物的自由体积<sup>[27]</sup>,计算方法如下:将模拟盒子分成若干个体积大小相等的立方体格子,每个立方体格子内包含一个硬球探针,硬球的半径为 $0.7 \text{ \AA}$ <sup>[28]</sup>,立方体格子的边长与硬球探针的直径相等。体系内的聚合物原子被当成原子硬球,每种原子硬球的半径为该类型原子的范德华半径<sup>[29]</sup>。然后式(1)被用于判断硬球探针是否与其周围的原子硬球重叠,如果二者的中心距离大于其半径之和,说明该硬球探针不会与其周围的原子硬球发生重叠,该硬球探针所在的立方体格子被视为自由探针格子,如图5所示。立方体格子的划分和自由探针格子的判断均通过编写的Python脚本实现,计算完成后,将盒子中所有自由探针格子的总体积视为体系的自由体积。

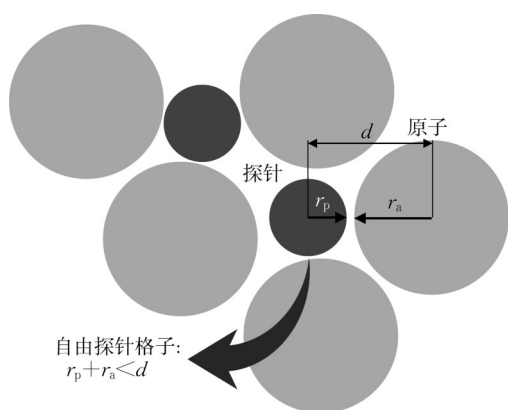


图5 硬球探针方法示意

Fig. 5 Schematic illustrating the hard-sphere probe method

$$r_p + r_a < d \quad (1)$$

式中: $r_p$ 为硬球探针的半径; $r_a$ 为原子硬球的范德华半径; $d$ 为硬球探针和原子硬球的中心距离。

### 1.5 交联分布均匀度

为了计算不同水分子质量分数模型的交联分布的均匀性,将体系分成196个体积大小相等的立方体格子,以一NHCOO—基团或—NHCONH—基团中的氮原子的位置表示交联点的位置。根据每个立方体格子内包含的氮原子数可得到不同水分子质量分数体系的交联分布均匀度系数,如式(3)所示:

$$N_{AVE} = N_n / N_p \quad (2)$$

$$R = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} N_i / N_{AVE} \quad (3)$$

式中: $N_{AVE}$ 为完全均匀分布时每个探针立方体内包含的氮原子数; $N_n$ 为体系内所有的氮原子总数; $N_p$ 为立方体格子总数; $N_i$ 为每个探针立方体格子内的氮原子数; $R$ 为交联分布均匀度系数, $R$ 值越接近1,模型的交联分布越均匀。

### 1.6 水分子团簇

水分子团簇是通过氢键结合在一起的水分子群体,相邻准则可以用来判断水分子是否属于同一团簇,即当中心距离小于截断距离时,2个水分子属于同一团簇。截断距离通过水分子中氧原子间的径向分布函数( $g(r)$ )确定,如图6所示。可以看到,水分子中氧原子间的径向分布函数只有一个明显的峰,峰的位置为 $2.75 \text{ \AA}$ ,说明在这个距离内水分子更有可能通过氢键结合。因此,用于判断水分子团簇的截断距离为 $2.75 \text{ \AA}$ 。

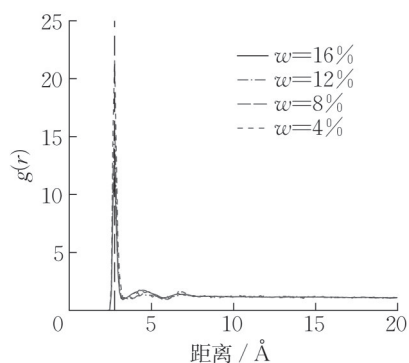


图6 水分子中氧原子间的径向分布函数

Fig. 6 RDFs between oxygen atoms of water molecules

## 2 结果和讨论

### 2.1 水分子参与交联反应分析

图7a为不同水分子质量分数模型内参与交联反应的水分子的数量。可以看到,随着水分子质量分数的增大,参与交联反应的水分子数量先增大后趋于稳定,体系内剩余的水分子逐渐增多,如图7b所示。这

是因为水分子含量较高时,水分子更容易聚集形成较大体积的团簇。图 8 为不同水分子质量分数体系的水分子团簇分析结果,可以看到,水分子质量分数越大,体系内形成的大体积水分子团簇越多,水分子质量分数为 4%、8%、12% 和 16% 时,体系内最大团簇包含的水分子数分别为 6、11、34 和 117。水分子团簇体积的增大会限制水分子参与交联反应,因为团簇体积越大,团簇内包裹的水分子增多,此时,只有团簇外

部的水分子可以参与交联反应,团簇内包含的大量水分子不再参与交联反应。为了进一步验证模拟中关于水分子参与交联反应和团簇形成的结果,在后续的研究中,可以利用拉曼光谱技术对不同含水量体系进行分析,以观察水分子在交联聚氨酯中的分布和交联过程中的变化。其次,通过核磁共振(NMR)技术,可以研究水分子团簇的形成和结构,从而验证分子动力学模拟中的团簇形成机制。

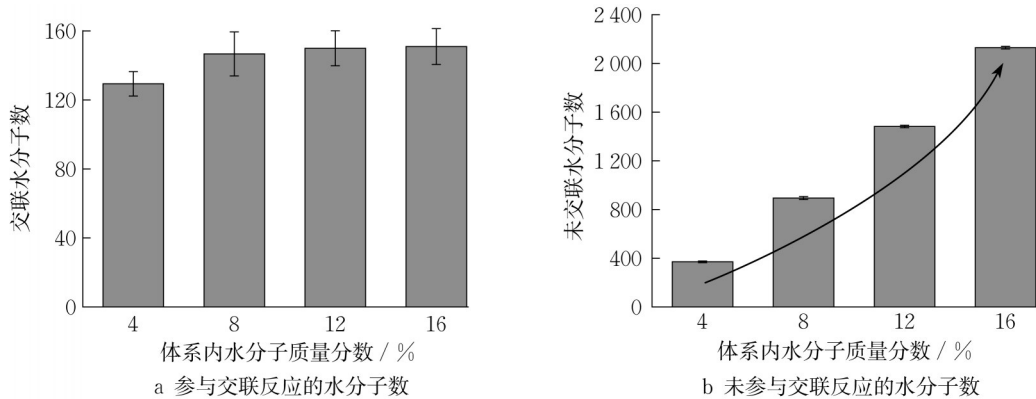


图 7 水分子质量分数对交联水分子数量的影响

Fig. 7 Effect of water molecule mass fraction on the number of cross-linked water molecules

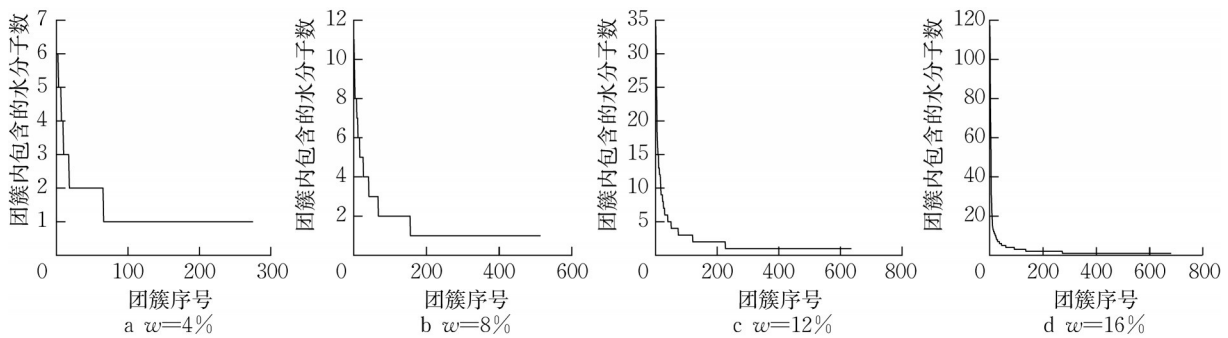


图 8 水分子质量分数对水分子团簇特性的影响

Fig. 8 Effect of water molecule mass fraction on the characteristics of water molecule clusters

## 2.2 密度和玻璃转变温度

对各个水分子质量分数的交联模型进行平衡弛豫和退火处理,得到 300 K 温度下各个模型的密度,(图 9)。可见,水分子的存在会使模型的密度增大,这是因为水分子填充了体系的自由体积,使体系更加密实。图 10 为不同水分子质量分数体系的自由体积示意图,其中,黑色部分为体系的自由体积,可以看出,随着水分子质量分数的增大,自由体积部分逐渐减少。为了更直观地比较出含水量对交联模型自由体积的影响,计算了不同水分子质量分数模型的自由体积比,即体系中的自由体积与体系总体积的比值,如图 11a 所示。从图 11a 中可以

看出,自由体积比随着水分子质量分数的增大而减小,这是由于水分子填充了聚合物体系内的自由体积。此外,水分子质量分数的增大使聚合物的自由体积减小的同时,也会使聚合物的总体积增大,如图 11b 所示。所以,交联体系的密度不会随着体系内水分子质量分数的增大一直增大,而是在一定增大范围内上下波动。

根据 2.2 节的计算方法,计算了不同水分子质量分数交联模型的玻璃转变温度,如图 12a—12e 所示。可见,水分子质量分数为零的交联模型的玻璃转变温度为 472.25 K,该值与文献[22]中求得的 485 K 接近,验证了本文模型的合理性。图 12f 为交

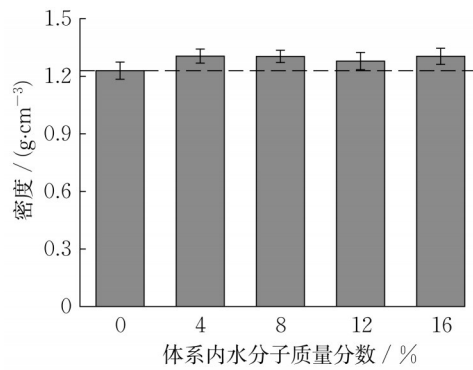


图9 不同水分子质量分数体系的密度  
Fig. 9 Density of systems with different water molecule mass fractions

联模型的玻璃转变温度随体系内水分子质量分数的变化关系,可以看到,随着水分子质量分数的增大,体系的玻璃转变温度不断减小,与文献[8]中得到的结果一致。这是因为水分子与聚合物分子间相互作用降低了聚合物内分子间的相互作用力,使聚合物可以在更低温度下实现玻璃转变。此外,不同含水量交联聚氨酯的玻璃转变温度可以利用差示扫描热法(DSC)实验来测定<sup>[30]</sup>,这将在后续的研究中开展,以验证数值模拟结果与实验数据的一致性。

### 2.3 交联分布均匀度

在不同水分子质量分数条件下,包含不同氮原

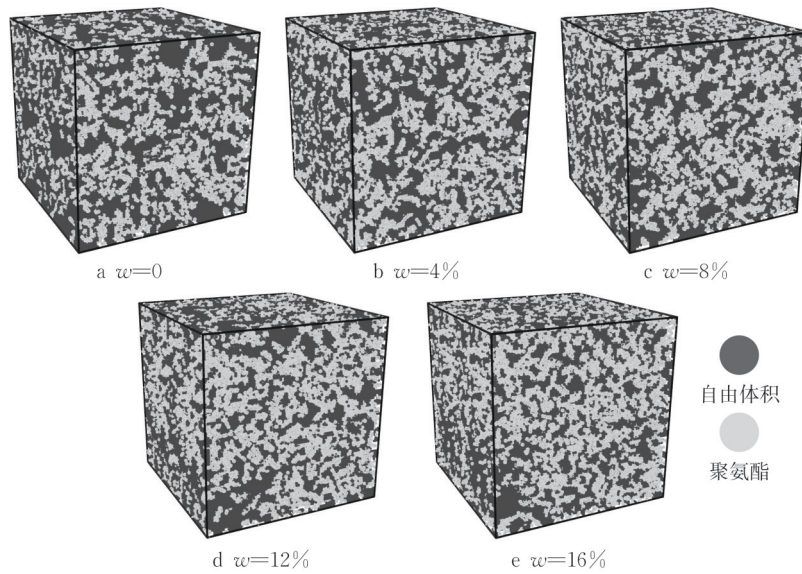


图10 不同水分子质量分数模型的自由体积示意

Fig. 10 Schematic diagram of free volume in models with different water molecule mass fractions

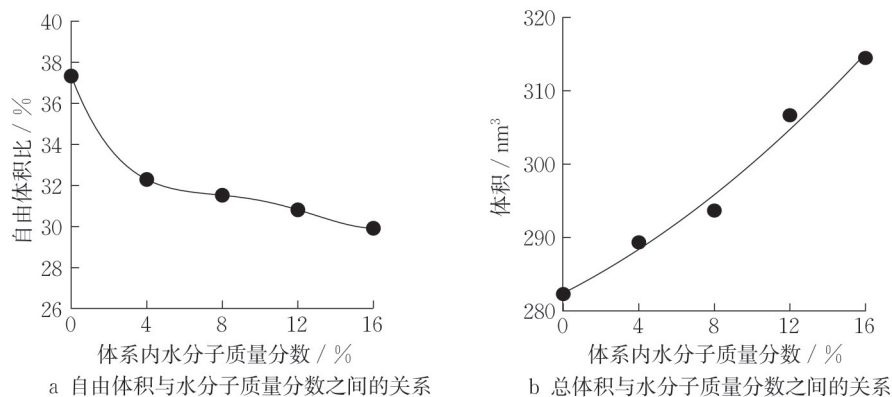


图11 水分子质量分数对体系的自由体积和总体积的影响

Fig. 11 Effect of water molecule mass fraction on the free volume and total volume of the system

子数目的立方体格子的频率分布如图13a—13e所示。根据每个立方体格子内包含的氮原子数,可以

得到不同水分子质量分数体系的交联度分布均匀度系数。图13f为体系的交联分布均匀度系数随体

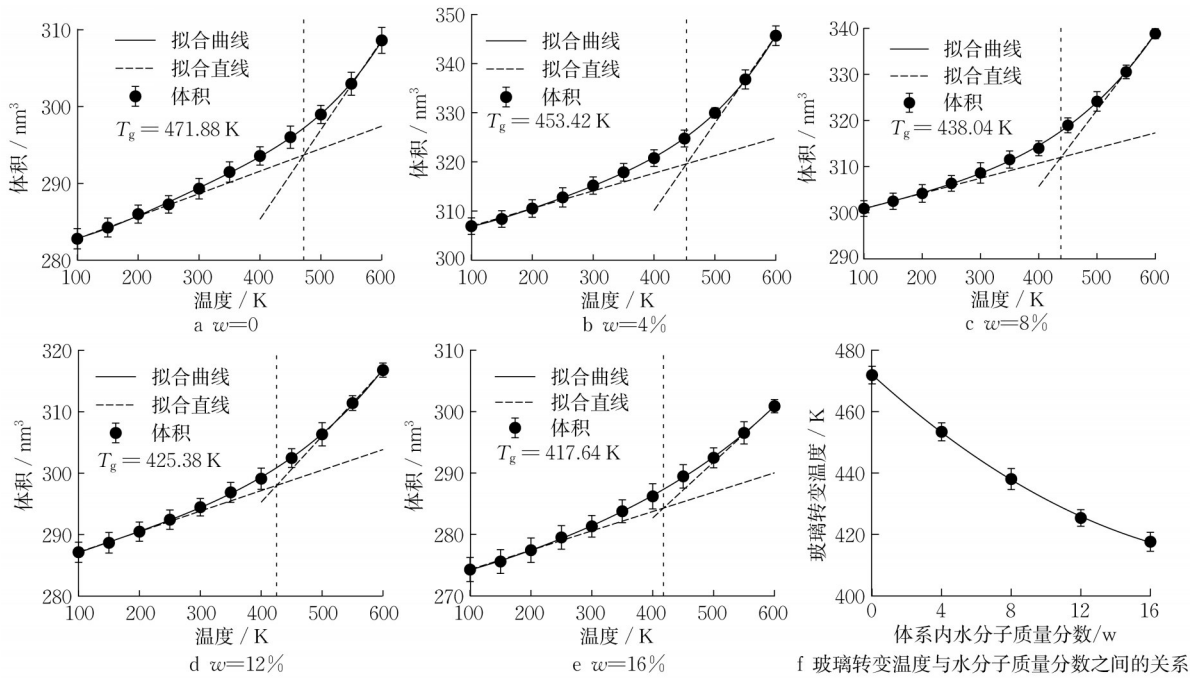


图 12 水分子质量分数对体系玻璃转变温度的影响

Fig. 12 Effect of water molecule mass fraction on the glass transition temperature of the system

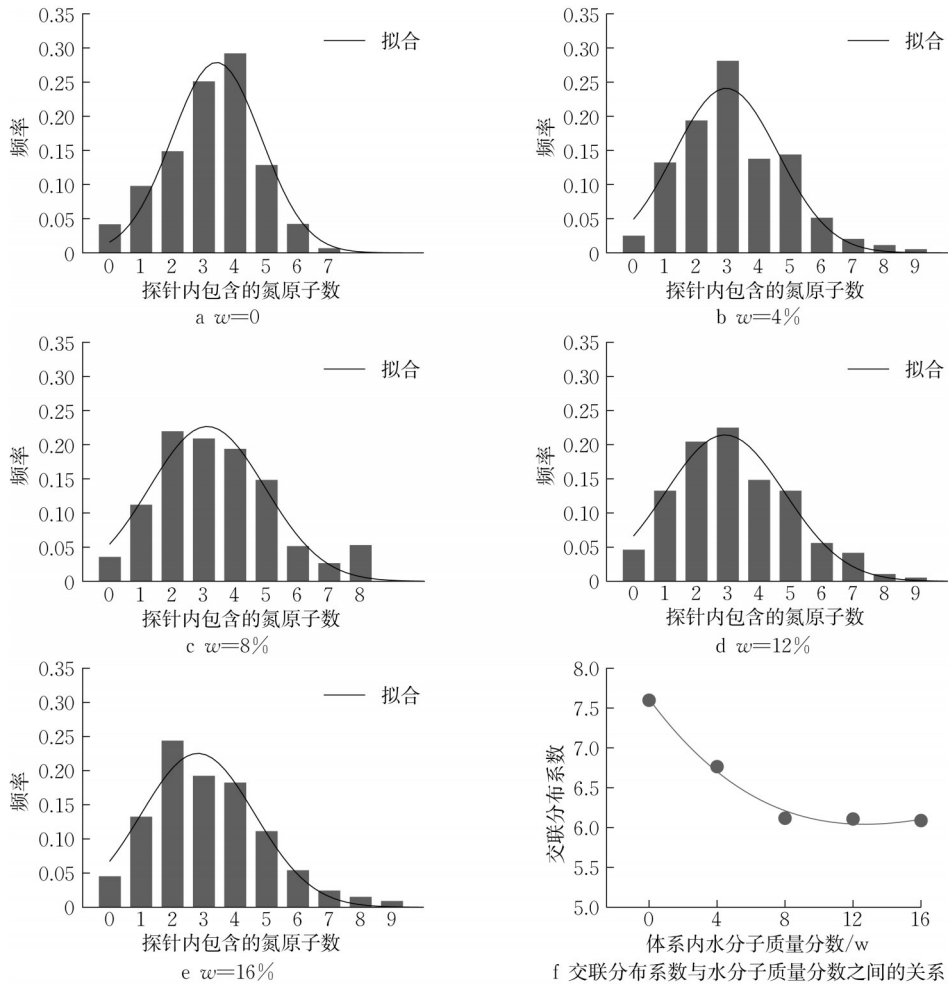


图 13 水分子质量分数对体系交联分布的影响

Fig. 13 Effect of water molecule mass fraction on the crosslinking distribution of the system



系水分子质量分数的变化关系。从图13f中可以看出,体系的交联分布均匀度系数随体系水分子质量分数的增大先逐渐减小后趋于稳定,这与体系内参与交联反应的水分子数随体系水分子质量分数的变化结果一致。说明水分子参与交联反应可以改善体系的交联分布均匀性,参与交联反应的水分子越多,体系的交联分布越均匀。这是因为聚合物的交联反应更容易发生在交联点附近,使交联倾向于集中分布,体系内存在水分子时,水分子分布在聚合物链间的自由体积内,不在OH的反应截断距离内的NCO中的氮原子可以与水分子发生交联反应成为交联点。

### 3 结语

构建了具有不同水分子质量分数的交联聚氨酯模型,对水分子参与交联反应的过程及其对交联聚氨酯微观结构的影响进行分析研究,根据模拟结果,主要得到以下结论。

(1)随着水分子质量分数的增加,参与交联反应的水分子数先增大后趋于稳定,体系内剩余的水分子逐渐增多。这是因为含水量越高,体系内形成的水分子团簇的体积也越大,团簇体积的增大限制了水分子参与交联反应。

(2)水分子质量分数越大,体系的玻璃转变温度越低,自由体积越小,但体系的密度不会随着含水量的增大一直增大,而是在一定的增大范围内上下波动。

(3)水分子参与交联反应可以改善体系的交联分布均匀性,参与交联反应的水分子越多,体系的交联分布越均匀。

(4)通过定量分析模拟结果,研究了水分子参与交联反应对交联聚氨酯微观结构的影响,在后续研究中可以开展相关实验,以验证模拟结果和实验结果的一致性。

#### 作者贡献声明:

- 王翠霞:提供研究思路,论文撰写。  
武永深:图形绘制,数据整理,论文撰写。  
袁灵修:模型构建。  
张超:提供研究思路,论文修订。  
方宏远:数据校核,论文修订。  
朱朋佳:数据校核,论文修订。

#### 参考文献:

- [1] 王复明,李嘉,石明生,等.堤坝防渗加固新技术研究与应用[J].水力发电学报,2016,35(12):1.  
WANG Fuming, LI Jia, SHI Mingsheng, *et al.* New seepage-proof and reinforcing technologies for dikes and dams and their applications[J]. Journal of Hydroelectric Engineering, 2016, 35(12): 1.
- [2] 唐瑶,李碧清,肖先念,等.高聚物注浆技术在城市污水管道修复中的应用[J].净水技术,2015,34(6):90.  
TANG Yao, LI Biqing, XIAO Xiannian, *et al.* Application of polymer grouting technology for urban sewage pipeline rehabilitation [J]. Water Purification Technology, 2015, 35(6): 90.
- [3] 林沛元,郭潘峰,郭成超,等.钢板、高聚物、土不同材料界面剪切特性试验研究[J].岩土工程学报,2023,45(1):85.  
LIN Peiyuan, GUO Panfeng, GUO Chengchao, *et al.* Experimental study on interfacial shear properties of steel plate, polymer and soil [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2023, 45(1): 85.
- [4] 刘永超,袁振宇,程雪松,等.不同注浆材料对隧道漏水漏砂封堵效果试验研究[J].岩土工程学报,2021,43(S2):249.  
LIU Yongchao, YUAN Zhenyu, CHENG Xuesong, *et al.* Experimental study on plugging effect of different grouting materials for water and sand leakage of tunnels [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2021, 43(S2): 249.
- [5] WU Yongshen, ZHANG Chao, WANG Cuixia, *et al.* Micro-mechanical properties of foamed polymer rehabilitation material: A molecular dynamics study [J]. Polymer, 2022, 263: 125480.
- [6] WU Yongshen, ZHANG Chao, WANG Cuixia, *et al.* The micro response mechanisms of foamed polymer rehabilitation material under compression: From a closed cell view [J]. Polymer Testing, 2023, 124: 108082.
- [7] HOSSAIN D, TSCHOPP M A, WARD D K, *et al.* Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene [J]. Polymer, 2010, 51: 6071.
- [8] LI Xueliang, ZHANG Xiaoyu, CHEN Jianzhong, *et al.* The mechanical properties and creep behavior of epoxy polymer under the marine environment: A molecular dynamics investigation [J]. Materials Today Communications, 2021, 28: 102737.
- [9] LIN Yongcheng, CHEN Xu. Investigation of moisture diffusion in epoxy system: Experiments and molecular dynamics simulations [J]. Chemical Physics Letters, 2005, 412: 322.
- [10] XIN Dongrong, HAN Qiang. Investigation of moisture diffusion in cross-linked epoxy moulding compound by molecular dynamics simulation [J]. Molecular Simulation, 2013, 39(4): 322.
- [11] WU Chaofu, XU Weijian. Atomistic simulation study of absorbed water influence on structure and properties of



- crosslinked epoxy resin[J]. *Polymer*, 2007, 48(18): 5440.
- [12] LEE S G, JANG S S, KIM J, *et al.* Distribution and diffusion of water in model epoxy molding compound: Molecular dynamics simulation approach [J]. *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, 2010, 33: 333.
- [13] JORGENSEN W L, MAXWELL D S, TIRADORIVES J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(45): 11225.
- [14] HELMA Vakili, MOHSEN Mohseni, HESAM Makki, *et al.* Self-assembly of a patterned hydrophobic-hydrophilic surface by soft segment microphase separation in a segmented polyurethane: Combined experimental study and molecular dynamics simulation [J]. *Polymer*, 2020, 195: 122424.
- [15] ROGER W H, JAMES W E. *Computer simulation using particles*. Boca Raton: CRC Press, 1998.
- [16] PAR A O, PIETER J V, ESKIL A, *et al.* All-atomic and coarse-grained molecular dynamics investigation of deformation in semi-crystalline lamellar polyethylene [J]. *Polymer*, 2018, 153: 305.
- [17] HOOVER W G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions [J]. *Physical Review A*, 1985, 31: 1695.
- [18] HOOVER W G. Constant-pressure equations of motion [J]. *Physical Review A*, 1986, 34: 2499.
- [19] JI Jiachao, WANG Jiaojiao, ZHU Chunhua, *et al.* Revealing density thresholds of carbon nanotube cross-links for load transfer: A graph theory strategy [J]. *ACS Nano*, 2022, 16: 6929.
- [20] WU Chaofu, XU Weijian. Atomistic molecular modelling of crosslinked epoxy resin [J]. *Polymer*, 2006, 47(16): 6004.
- [21] VIKAS V, SOUMYA S P, AJIT K R, *et al.* A molecular dynamics study of epoxybased networks: cross-linking procedure and prediction of molecular and material properties [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(18): 6837.
- [22] YUAN Lingxiu, ZHANG Chao, WANG cuixia, *et al.* Effect of the crosslinking degree on the microstructure and thermomechanical properties of a polymer grouting material [J]. *Polymer*, 2022, 259: 125342.
- [23] ZHANG Cuili, HU Jinlian, JI Fenglong, *et al.* A combined experimental and computational study on the material properties of shape memory polyurethane [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2012, 18: 1263.
- [24] 黄多辉, 万明杰, 杨俊升. 聚甲基丙烯酸甲酯与碳纳米管纳米复合材料玻璃化转变及其非线性力学行为的分子动力学模拟 [J]. *物理学报*, 2021, 70: 218101.
- HUANG Duohui, WAN Mingjie, YANG Junsheng. Mmolecular dynamics study of glass transition and nonlinear mechanical behavior of poly (methyl methacrylate)/carbon nanotubes nanocomposites [J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70: 218101.
- [25] 曲家利, 周丽霞, 李齐方. 分子动力学模拟结合实验精确预测聚苯乙烯玻璃化转变温度的研究 [J]. *高分子通报*, 2020, 10: 66.
- QU Jiali, ZHOU Lixia, LI Qifang. Accuracy prediction on glass transition temperature of polystyrene with molecular dynamics simulation and experimental studies [J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 10: 66.
- [26] SIDDARAMAIAH KUMAR H, KUMARASWAMY G N, *et al.* Free volume and the physic-mechanical behavior of polyurethane/polyacrylonitrile interpenetrating polymer networks: positron annihilation results [J]. *Polymer International*, 2005, 54(10): 1401.
- [27] HEUCHELM, BOEHNING M, HOLCK O, *et al.* Atomistic packing models for experimentally investigated swelling states induced by CO<sub>2</sub> in glassy polysulfone and poly(ether sulfone) [J]. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2002, 44(13): 1874.
- [28] ARUN SS. Effect of stoichiometry on crosslinked epoxy resin characteristics: structural heterogeneities, topological defects, properties, free volume and segmental mobility [J]. *Soft Matter*, 2022, 18: 2354.
- [29] HOFMANN D, HEUCHEL M, YAMPOLSKII Y, *et al.* Free volume distributions in ultrahigh and lower free volume polymers: Comparison between molecular modeling and positron lifetime studies [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(6): 2129.
- [30] HELMA Vakili, MOHSEN Mohseni, HESAM Makki, *et al.* Synthesis of segmented polyurethanes containing different oligo segments: Experimental and computational approach [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 195: 122424.