聚酯亚胺改性环氧树脂的实验及仿真研究

张小俊[1],蔡 伟[2],杨 帅[1]*,熊 舟[2],何明鹏[1],程之栋[1],何 强[2],李灏楠[1]

(1.东方电气集团东方电机有限公司,四川 德阳 618000;2.中国长江电力股份有限公司,湖北 宜昌 443000)

摘 要:以双酚A型环氧树脂(DGEBA)、甲基纳迪克酸酐(MNA)为原料制备环氧酸酐树脂(EP-A),引入N,N'-4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺(BMI),制备BMI改性酸酐环氧树脂(EP-B),对比研究两种树脂的分子结构、元素组成、耐热性、密度、线性热膨胀系数(CTE)及热扩散率。同时,基于Materials Studio(MS)软件进行仿真模拟,设计交联反应机理,编写交联程序构建三维网络模型,计算密度及CTE。FTIR光谱与元素分析证实,BMI通过化学反应与DGEBA、MNA形成共交联网络。热失重测试显示,EP-B的热稳定性显著提升,热分解机制改变。基本物性测试表明,EP-B密度比EP-A更高,CTE降低,热扩散率略有提升。MS仿真计算的密度及CTE与实验结果高度吻合,验证了模拟方法的可靠性。研究结果为同类改性体系的设计与性能调控提供参考。

关键词:聚酯亚胺;环氧树脂;MS仿真;热膨胀系数;密度

中图分类号:TQ323.4 **文献标志码**:A **文章编号**:1005-3360(2026)09-0180-07

DOI:10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.09.032

Experimental and Simulation Study on Polyesterimide Modified Epoxy Resin

ZHANG Xiaojun[1], CAI Wei[2], YANG Shuai[1]*, XIONG Zhou[2], HE Mingpeng[1], CHENG Zhidong[1], HE Qiang[2], LI Haonan[1]

(1. Dongfang Electric Machinery Co. , Ltd. , Deyang 618000, China;
2. China Yangtze Power Co. , Ltd. , Yichang 443000, China)

Abstract: Bisphenol A epoxy resin (DGEBA) and methyl nadic anhydride (MNA) were used as raw materials to prepare the epoxy-anhydride resin (EP-A). N,N'-4,4'-diphenylmethane bismaleimide (BMI) was introduced to prepare the BMI-modified anhydride epoxy resin (EP-B). A comparative study was conducted on the molecular structure, elemental composition, thermal stability, density, coefficient of linear thermal expansion (CTE), and thermal diffusivity of the two resins. Concurrently, simulation studies were carried out using Materials Studio (MS) software, in which a crosslinking reaction mechanism was designed and a crosslinking program was written to construct a three-dimensional network model for calculating density and CTE. FTIR spectroscopy and elemental analysis confirmed that BMI formed a co-crosslinked network with DGEBA and MNA through chemical reactions. Thermogravimetric analysis demonstrated that EP-B exhibited significantly enhanced thermal stability and a distinct change in the thermal decomposition mechanism. Basic physical property measurements showed that EP-B exhibited higher density, lower CTE, and slightly increased thermal diffusivity compared to EP-A. The density and CTE calculated by MS simulation were in good agreement with the experimental results, thereby validating the reliability of the simulation method. The findings of this study provide a reference for the design and performance regulation of analogous modified systems.

Keywords: Polyesterimide; EP; MS simulation; Thermal expansion coefficient; Density

环氧树脂是一种性能优异的热固性高分子材料[1-3],兼具良好的力学性能、化学稳定性、黏结性及加工工艺性,被广泛应用于电子封装、航空航天、建筑结构及新能源装备等领域[3-6]。随着工业技术的持续升级,极端服役环境对材料性能提出更高要求,环氧树脂自身局限性逐渐显现。高温下分子链热运动加剧,导致耐热性不足[7];温度剧烈变化

收稿日期Submitted date 2025-08-20;修回日期Revised date 2025-09-12;录用日期Accepted date 2025-10-17

基金项目:中国长江电力股份有限公司科研项目(2123020001)

*联系人,langhaiyang@126.com

引用本文:张小俊,蔡伟,杨帅,等.聚酯亚胺改性环氧树脂的实验及仿真研究[J].塑料科技,2026,54(9):180-186.

Citation:ZHANG X J, CAI W, YANG S, et al. Experimental and simulation study on polyesterimide modified epoxy resin[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(9): 180-186.

时，较高的热膨胀系数易引发热应力开裂[8]。此外，其交联网络致密性有限，在湿热与机械载荷协同作用下，性能衰减明显。这些不足限制了环氧树脂在高可靠性领域的应用[9-10]。针对上述问题，研究人员致力于通过化学改性提升环氧树脂性能。其中，聚酯亚胺因独特的分子结构成为颇具潜力的改性剂[10-13]。其分子中兼具刚性芳香环、耐热性酰亚胺基团及可反应活性位点，既能与环氧树脂形成致密共交联网络，又可利用刚性结构抑制分子链热运动，从而协同改善耐热性、尺寸稳定性及力学性能。目前，聚酯亚胺改性环氧树脂已在风力发电机叶片、新能源汽车驱动电机绝缘系统及高压输电设备绝缘部件(工作温度-40~120 ℃)等严苛场景中展现出优异的服役性能[13-14]。

尽管聚酯亚胺改性环氧树脂研究已取得一定进展，但现有工作多集中于工艺优化与宏观性能测试，对“分子结构-微观形貌-宏观性能”的内在关联机理仍缺乏系统认识[15]，尤其是分子层面的理论支撑依然薄弱，基于分子模拟技术的结构演化与性能预测研究少有报道[16-17]。为此，本研究以双酚A型环氧树脂为基体，采用聚酯亚胺进行改性，结合实验与Materials Studio (MS)分子仿真模拟技术，系统探究改性前后材料在分子结构、元素分布、热性能及物理性能方面的变化规律，揭示聚酯亚胺与环氧树脂的反应机理及构效关系，为聚酯亚胺改性环氧树脂体系的精准设计提供参考，推动其在更苛刻服役条件下的应用。

1 实验部分

1.1 主要原料

双酚A型环氧树脂(DGEBA)，工业纯，E51级，环氧当量184~195 g/mol，山东德源化工有限公司；甲基纳迪克酸酐(MNA)，工业纯，南京化学试剂股份有限公司；N,N'-4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺(BMI)，化学纯，湖北省洪湖双马树脂厂。

1.2 仪器与设备

傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)，Frontier，美国PerkinElmer公司；热机械分析仪(TMA)，TMA402F1，德国耐驰公司；激光法水平方向导热测试仪，LFA447，德国耐驰公司；热重分析仪(TG)，NETZSCH TG209F3，德国耐驰公司；能量色散型微区X射线荧光光谱仪(EDS)，ARTAX 40，德国Bruker公司；真空烘箱，DZF-6090，上海一恒科学仪器有限公司；氙灯，BGD 862Plus，广州标格达精密仪器有限公司；红外探测器，MI310，美国Raytek公司

1.3 样品制备

环氧酸酐树脂(EP-A)的制备：将DGEBA和固化剂MNA以质量比为4∶1均匀混合，然后在130 ℃下固化60 min。

BMI改性的EP-A (EP-B)的制备：首先，将BMI和MNA以物质的量比为1∶2均匀混合。然后，将环氧预聚物和BMI/MNA混合物以质量比为8∶3均匀混合。将混合物在130 ℃的油浴中搅拌60 min以完成固化反应。

1.4 性能测试与表征

FTIR测试：分辨率为4 cm^{-1}，扫描次数为16次，测试范围为4 000~500 cm^{-1}。测试前将试样在50 ℃的真空烘箱中干燥6 h。

线性热膨胀系数(CTE)测试：按ISO 11359—2:2021进行测试。温度范围为-40~150 ℃。

热扩散率测试：样品为直径25.400 mm、厚度大于0.015 mm的圆片，按ASTM E1461—01进行测试，Nanoflash®使用氙灯作为加热源加热样品表面，使用红外探测器读取样品温升，减少潜在的表面热阻，可以精确测量基质上的涂层、薄膜材料或多层样品水平方向的导热系数。

TG测试：取10 mg样品，进行热失重测试。测试温度范围为30~800 ℃，升温速率为10 ℃/min，测试气氛为空气。

EDS测试：铑(Rh)靶，电压30 kV，电流900 μA，氦气环境，测试时间300 s，束斑直径1 mm，测试精度为0.01%。

2 结果与讨论

2.1 EP-A和EP-B理化性质分析

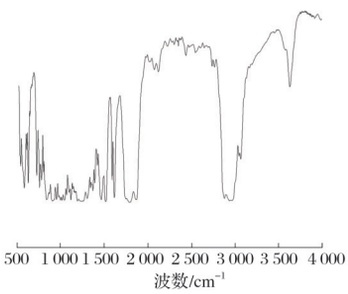
2.1.1 FTIR分析

图1为EP-A和EP-B的FTIR谱图。通过对比两者的特征峰位置和强度变化，可分析改性前后的结构差异。从图1a可以看出，EP-A的FTIR谱图呈现出多个特征吸收峰，分别对应特定官能团。2 874 cm^{-1}与2 966 cm^{-1}处的吸收峰源于饱和C—H键的伸缩振动；1 784 cm^{-1}和1 858 cm^{-1}处为酸酐基团(—CO—O—CO—)的特征吸收信号；910 cm^{-1}处的吸收峰对应DGEBA环氧端基中环氧三元环的伸缩振动；3 619 cm^{-1}附近则存在羟基(—OH)的伸缩振动峰。从图1b可以看出，1 700~1 730 cm^{-1}区间的吸收峰归属于马来酰亚胺环中羰基(C═O)的伸缩振动，这是BMI的特征性官能团，表明BMI已成功掺入该体系；1 390 cm^{-1}附近的吸收峰对应BMI分子中马来酰亚胺环与苯环相连的C—N键的伸缩振动。

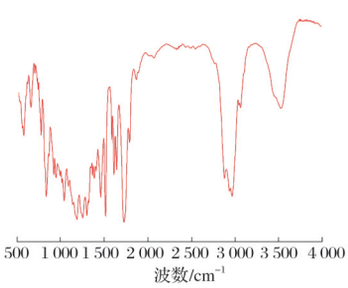
对比两种树脂的FTIR谱图可知，最显著的差异为EP-B中出现了BMI特有的官能团吸收峰(1 700~1 730 cm^{-1}的马来酰亚胺羰基峰和1 390 cm^{-1}的C—N键峰)，而这些峰在EP-A中并未出现。此外，EP-B中酸酐基团和环氧基团的特征峰强度较EP-A有所减弱，这说明BMI与DGEBA和MNA之间发生化学反应，并非简单的物理混合。上述差异直接证实BMI已成功引入EP-A体系，并通过化学反应参与交联网络的构建[18]。

2.1.2 EDS分析

图2为EP-A和EP-B的EDS测试结果。从图2可以看出，EP-A和EP-B的C、O元素分布均呈现均一性，未出现明显的元素富集或偏聚现象。这表明无论是未改性体系还是BMI改性体系，均已进行充分的固化反应，形成均匀的交联网络[19]。



(a) EP–A



(b) EP–B

图 1　EP-A 和 EP-B 的 FTIR 谱图

Fig.1 FTIR spectra of EP-A and EP-B

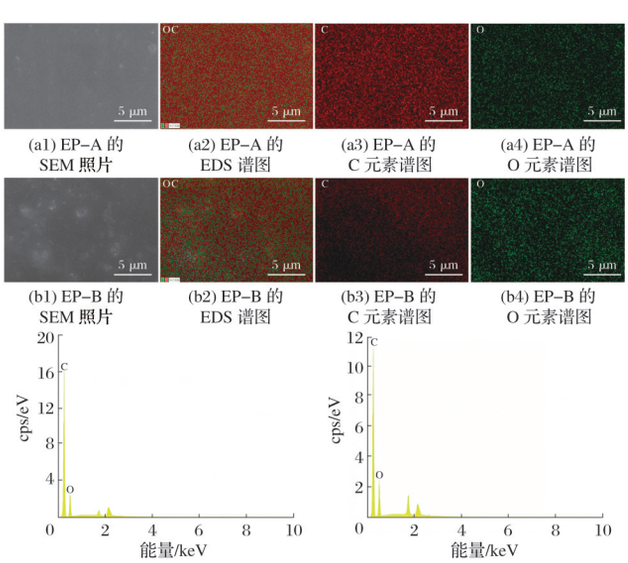


图 2　EP-A 和 EP-B 的 EDS 测试结果

Fig.2 EDS test results of EP-A and EP-B

表 1 为 EP-A 和 EP-B 中主要元素含量。从表 1 可以看出，EP-A 中 C 元素质量分数为 75.4%，O 元素质量分数为 24.6%；而 EP-B 中 C 元素质量分数降至 71.2%，O 元素则升至 28.8%。这一显著变化与 FTIR 分析结果形成呼应。BMI 的引入(含马来酰亚胺环结构)带来更多含氧官能团(如羰基 C═O)，导致体系中 O 元素占比大幅提升。同时，BMI 分子中 C 元素的相对比例低于 EP-A 体系，且其与 DGEBA、BMI 的交联反应可能改变碳链的排布密度，最终使 C 元素占比显著下降。

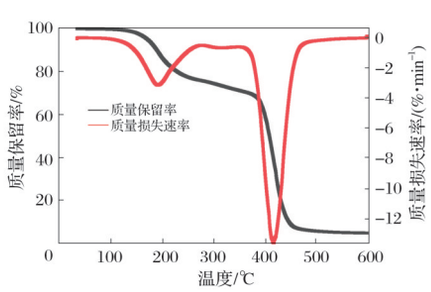
2.1.3　TG 分析

图 3 为 EP-A 和 EP-B 的 TG 和 DTG 曲线。表 2 为 EP-A 和 EP-B 的 TG 数据。从图 3 和表 2 可以看出，EP-A 和 EP-B 的热分解行为存在显著差异。EP-A 的初始分解温度($t_{5\%}$)为 170.3 ℃，而 EP-B 的 $t_{5\%}$ 升至 203.1 ℃。这表明 BMI 的引入使材料初始热降解略有延缓，这与 BMI 分子中马来酰亚胺环的刚性结构增强分子链耐热性有关。在最大失重速率温度(t_{max})方面，EP-A 呈现两个明显的失重峰(t_{max-1}=191.6 ℃、t_{max-2}=415.5 ℃)，对应两步分解过程；而 EP-B 仅出现一个主要失重峰(t_{max}=396.9 ℃)，且无低温段失重峰。这说明 BMI 改性改变了材料的分解机制，可能通过交联反应将低耐热组分(如未反应的小分子)纳入网络结构，减少早期挥发物的产生。EP-A 在 600 ℃时残炭率为 3.4%，表明其几乎完全分解；而 EP-B 残炭率达 10.5%。这得益于 BMI 引入的芳香环结构在高温下形成稳定的炭化层，阻碍进一步氧化分解[20]。

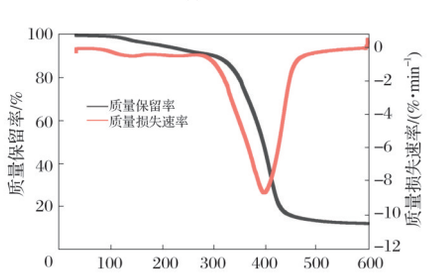
表 1　EP-A 和 EP-B 中主要元素含量

Tab.1 Main elements content in EP-A and EP-B　单位：%

样品	$w_{C元素}$	$w_{O元素}$
EP-A	75.4	24.6
EP-B	71.2	28.8



(a) EP–A



(b) EP–B

图 3　EP-A 和 EP-B 的 TG 和 DTG 曲线

Fig.3 TG and DTG curves of EP-A and EP-B

表 2　EP-A 和 EP-B 的 TG 数据

Tab.2 TG data for EP-A and EP-B

样品	$t_{5\%}$/℃	t_{max}/℃	残炭率(600 ℃)/%
EP-A	170.3	191.6、415.5	3.4
EP-B	203.1	396.9	10.5

2.1.4　基本物性测试

表 3 为 EP-A 和 EP-B 的密度、CTE 和热扩散率。从

表3可以看出，EP-A的密度为1.14 g/cm^3，而EP-B的密度升至1.28 g/cm^3，增幅约12.3%。这一变化与EDS测试中元素分布的均匀性及FTIR谱图证实的交联结构形成密切相关。BMI与DGEBA、MNA的共交联反应构建了更致密的三维网络，使分子链排列更紧密，减少体系内的空隙。同时，BMI分子中芳香环的刚性结构能够降低分子链的堆砌自由度，进一步提高单位体积内的质量占比，使密度显著增加[21]。CTE反映材料随温度变化的尺寸稳定性。EP-A的CTE为56.5×10^{-6} K^{-1}；而EP-B显著降至21.8×10^{-6} K^{-1}。这一改善源于BMI引入的刚性结构，马来酰亚胺环与环氧体系的苯环形成共轭效应，能够增强分子链间的相互作用力，限制温度升高时分子链的热运动幅度，从而减少材料的热膨胀趋势。热扩散率反映材料传递热量的能力。EP-A的热扩散率为1.10 mm^2/s，而EP-B略升至1.17 mm^2/s，提升约6.4%。这可能是因为BMI与DGEBA形成的共交联网络减少热传导过程中的散射中心，使热量更易通过分子链传递。

表3 EP-A和EP-B的密度、CTE和热扩散率

Tab.3 Density, CTE and thermal diffusivity of EP-A and EP-B

样品	密度/(g·cm^{-3})	CTE/(10^{-6} K^{-1})	热扩散率/(mm^2·s^{-1})
EP-A	1.14	56.5	1.10
EP-B	1.28	21.8	1.17

2.2 基于MS仿真模拟的CTE计算

2.2.1 化学反应式设计

在EP-A的交联反应仿真模拟中，树脂单体为DGEBA，固化剂为MNA，二者质量比为100∶20。经过平衡后的DGEBA/MNA混合物无定型结构还需要根据固化反应机理进行交联，以形成高度交联的3D网状结构模型[22]。经文献查阅，MNA与DGEBA的主要反应分为4个步骤，图4为环氧树脂和酸酐类固化剂的反应机理。

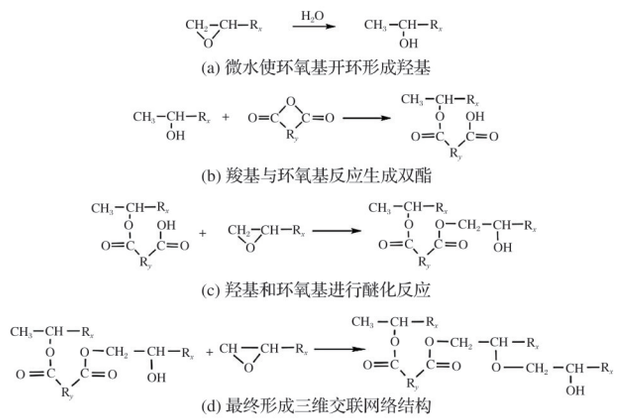


图4 环氧树脂和酸酐类固化剂的反应机理

Fig.4 Reaction mechanism of epoxy resin and anhydride curing agent

图5为不饱和聚酯亚胺的交联固化反应机理。EP-B是DGEBA和不饱和聚酯亚胺的混合物，二者各自交联，最后形成多重交联互穿网络。其中，DGEBA部分的固化机理与EP-A相同。这里主要阐述不饱和聚酯亚胺的交联固化。不饱和聚酯亚胺的固化机理主要包括以下两种[23]：一是分子链上的C═O双键，在引发剂的作用下打开双键，进而发生交联；二是促进剂苯乙烯参与交联反应，在上述引发剂引发双键打开后，与不饱和聚酯亚胺发生交联反应，形成三维交联网络结构。

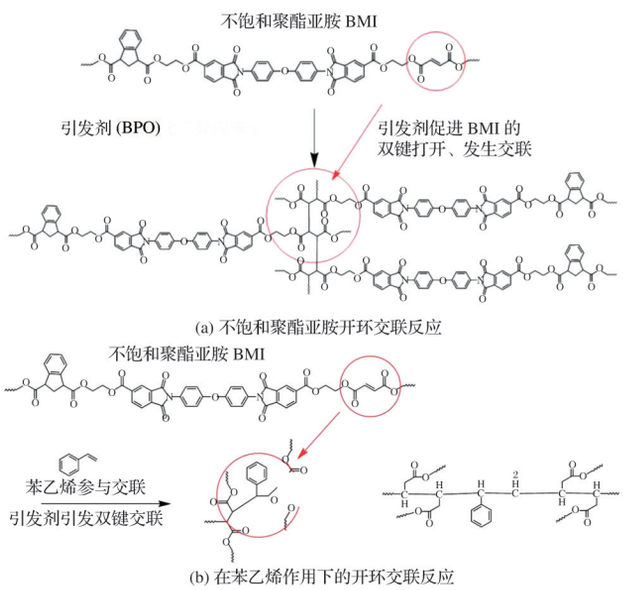


图5 不饱和聚酯亚胺的交联固化反应机理

Fig.5 Crosslinking and curing reaction mechanism of unsaturated polyesterimide

2.2.2 编写交联程序实现聚合物的交联

根据上述反应机理和假设，采用自编的交联程序实现聚合物的交联，具体过程如下：

首先，利用MS软件建立EP-A的环氧预聚物和固化剂的分子链结构。图6为DGEBA和MNA的分子结构。

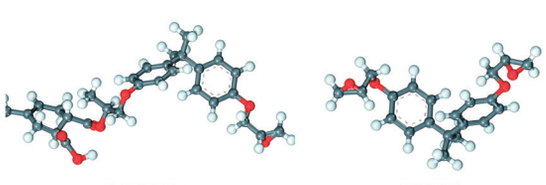


图6 DGEBA和MNA的分子结构

Fig.6 Molecular structures of DGEBA and MNA

交联程序设计按照如下步骤进行[24]：

(1)首先，分别将DGEBA和MNA分子的反应性原子名称设定为R1和R2，定义截断半径范围、交联温度和目标交联度。本研究选择的交联温度为500 K，这是为了使原子获得足够的动能以及交联过程中体系更容易平衡，交联度定义为实际所形成键与理论上可形成键数目的比值，预设交联度为100%，截断半径作为判断反应基团能否交联的依据，设定为0.35 nm。

(2)进行一次20 000步的能量优化，接着进行50 ps的等温等压(NPT)系综分子动力学(MD)模拟。计算DGEBA/

MNA混合物体系内所有环氧基团中CH_2上C原子(R1)与酸酐原子(R2)之间的距离，并与当前截断半径进行比较。如果其小于截断半径，则按照反应机理完成交联反应，生成新的交联键；反之则无交联键生成，跳到步骤(3)。虽然不能检查生成的新交联键是否存在因成键而引起的环结构穿插，但是可以通过对交联键键能进行分析以判断是否存在力学上的空间位阻或应力集中。如果存在则删除新形成的共价键，然后进行20 000步的能量优化和50 ps的NPT MD平衡，以消除内应力，重复步骤(2) 3次。

(3)将截断距离增大0.05 nm，重复步骤(2)，直到截断半径大于0.65 nm或达到预设定的交联度，则交联过程结束，然后分析体系交联情况。

实际的工作中，将上述过程编成一个perl脚本程序[25]，在分子模拟软件MS里构建相应的参数输入界面。上述过程的MD模拟均采用500 K下的NPT系综，时间步长1 fs，采用Andersen和Berendsen方法分别控制温度和压强，非截断半径为0.95 nm，缓冲宽度选取0.05 nm，用Atom-based和Ewald方法分别计算范德华和静电作用，整个MD过程中均采用Compass力场，其余参数取Forcite模块的缺省值。

交联后的模型还需要降至室温以便分析热力学性能，对交联后的体系再进行降温模拟。温度间隔采取10 K，降温速率控制为10 K/100 ps，压强设定为1.01×10^5 Pa。每个温度下均进行两个50 ps的动力学模拟：第一个动力学过程采用正则(NVT)系综以消除模型局部的内应力，同时使体系的密度达到均衡；第二个50 ps的动力学过程采用NPT系综用以分析密度特征，记录降温过程温度、体积、密度等其他信息，用于分析玻璃化转变温度(t_g)。在整个模拟过程中，力场选择Compass，采用Andersen和Berendsen方法分别控制温度和压强。非截断半径为0.95 nm，缓冲宽度选取0.05 nm，时间步长1 fs，用Atom-based和Ewald方法分别计算范德华和静电作用。参照交联过程的实现方法，将上述过程编成一个perl脚本程序，并在分子模拟软件MS里构建参数输入的界面。

EP-B发生两种固化交联反应，一种是环氧树脂与固化剂，另外一种是不饱和聚酯亚胺。二者最后形成互穿交联网络。因此，在此建立两种不同的模型[26]。其中，环氧树脂的交联反应式和上面基本类似，故此处直接沿用前面的设定，不再赘述。图7为不饱和聚酯亚胺的结构式，图8为不饱和聚酯亚胺交联反应的设计。

2.2.3 CTE计算

CTE是将实用CTE以微分方法表示成温度的函数。由此制成表格或用图形表示，以便在实际使用时能精确知道某一温度点的CTE。借助浸渍树脂在不同温度下NPT系综MD模拟，微分线膨胀系数(α，K^{-1})和微分体膨胀系数(β，K^{-1})计算公式为：

$$\alpha=\frac{1}{L_n}\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T} \tag{1}$$

$$\beta=\frac{1}{V_n}\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T} \tag{2}$$

式(1)~式(2)中：T为测试温度，K；L为瞬时晶胞边长，nm；L_n为在温度T下，浸渍树脂固化后平均晶胞的边长，nm；V_n为在温度T下，浸渍树脂固化后平均晶胞的体积，nm^3。

平均晶胞边长和体积与T的关系可表示为：

$$Y=A+BT \tag{3}$$

式(3)中：Y为晶胞参数拟合的因变量。

对不同温度下晶胞参数数据进行线性拟合，可得线性拟合截距A和线性拟合斜率B的数值(A和B的单位与Y相同，若Y为晶胞边长则为nm，若Y为体积则为nm^3)。对式(3)两边求微分可得$\mathrm{d}Y/\mathrm{d}T=\mathrm{d}B$，而相应的$B$可分别视为$\mathrm{d}L/\mathrm{d}T$和$\mathrm{d}V/\mathrm{d}T$。

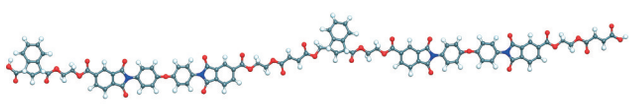
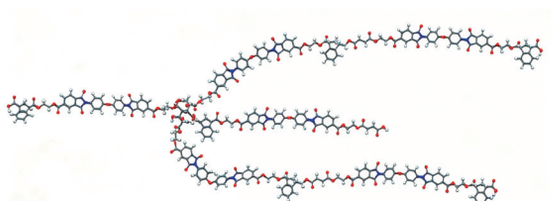
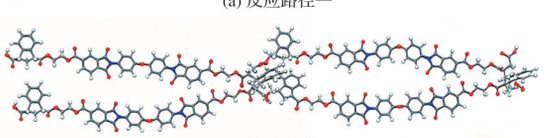


图7 不饱和聚酯亚胺的结构式

Fig.7 Structural formula of unsaturated polyesterimide



(a) 反应路径一



(b) 反应路径二

图8 不饱和聚酯亚胺交联反应的设计

Fig.8 Design of unsaturated polyesterimide crosslinking reaction

2.2.4 密度计算结果

表4为EP-A和EP-B在不同温度下的密度计算结果。从表4可以看出，通过仿真模拟计算出的EP-A的密度最低，EP-B的密度更大，这和浸渍树脂的交联密度一致。

表4 EP-A和EP-B在不同温度下的密度计算结果

Tab.4 Density calculation results of EP-A and EP-B at different temperatures

单位：$g\cdot cm^{-3}$

样品	密度					
	250 K	300 K	350 K	400 K	450 K	500 K
EP-A	1.140	1.131	1.107	1.081	1.051	1.021
EP-B	1.277	1.274	1.258	1.243	1.226	1.215

2.2.5 晶格常数计算结果

进一步根据密度计算两种样品分别沿着a、b、c 3个方向在不同温度下的晶格常数，为计算CTE奠定基础。表5为EP-A和EP-B在a、b、c方向上的晶格常数。

表5 EP-A和EP-B在*a*、*b*、*c*方向上的晶格常数

Tab.5 Lattice constants of EP-A and EP-B in the *a*, *b* and *c* directions 单位:nm

温度/K	EP-A的晶格常数			EP-B的晶格常数		
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*
250	4.235 3	4.235 3	4.235 3	3.184 1	3.184 1	3.184 1
300	4.268 3	4.268 3	4.268 3	3.191 6	3.191 6	3.191 6
350	4.359 1	4.359 1	4.359 1	3.232 1	3.232 1	3.232 1
400	4.461 8	4.461 8	4.461 8	3.271 2	3.271 2	3.271 2
450	4.586 6	4.586 6	4.586 6	3.316 5	3.316 5	3.316 5
500	4.718 5	4.718 5	4.718 5	3.346 5	3.346 5	3.346 5

2.2.6 热膨胀中间系数计算结果

热膨胀中间系数是连接晶格常数与线热膨胀系数的核心中间参量,其物理意义为晶胞参数随温度的线性变化率,可定量反映材料沿不同轴向的晶格热膨胀本征速率,数值越大代表温度波动引发的晶格尺寸扩张效应越显著。表6为EP-A和EP-B在*a*、*b*、*c*方向上的热膨胀中间系数。由表6可知,在250~500 K的测试温度区间内,EP-A与EP-B两种体系的热膨胀中间系数均呈现完全的各向同性特征,*a*、*b*、*c* 3个方向的数值完全一致,这与两种树脂均为三维无规交联的无定形网络结构、宏观结构与性能均匀的特性相吻合。对比两种体系可见,EP-A的热膨胀中间系数约为EP-B的2.8倍。

表6 EP-A和EP-B在*a*、*b*、*c*方向上的热膨胀中间系数

Tab.6 Intermediate coefficient of thermal expansion of EP-A and EP-B in the *a*, *b* and *c* directions 单位:$nm \cdot K^{-1}$

温度/K	EP-A的热膨胀中间系数			EP-B的热膨胀中间系数		
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*
250	0.001 984 8	0.001 984 8	0.001 984 8	0.000 701	0.000 701	0.000 701
300	0.001 984 8	0.001 984 8	0.001 984 8	0.000 701	0.000 701	0.000 701
350	0.001 984 8	0.001 984 8	0.001 984 8	0.000 701	0.000 701	0.000 701
400	0.001 984 8	0.001 984 8	0.001 984 8	0.000 701	0.000 701	0.000 701
450	0.001 984 8	0.001 984 8	0.001 984 8	0.000 701	0.000 701	0.000 701
500	0.001 984 8	0.001 984 8	0.001 984 8	0.000 701	0.000 701	0.000 701

2.2.7 CTE计算结果

表7为EP-A和EP-B在*a*、*b*、*c*方向上的CTE。在拟合过程中,所得结果表现出良好的拟合性,说明所得结果的准确性好。从表7可以看出,经过仿真模拟计算,样品的CTE差别很大。其中,EP-A的CTE最大,在室温下(300 K)达到了55.79×10^{-6} K^{-1};而EP-B的CTE显著降低,在300 K时为22.16×10^{-6} K^{-1}。

与表3的实测结果相比,发现通过MS仿真模拟所计算的结果与实测结果十分接近,证明仿真模拟所得结果的可靠性。

表7 EP-A和EP-B在*a*、*b*、*c*方向上的CTE

Tab.7 CTE of EP-A and EP-B in the *a*, *b* and *c* directions 单位:10^{-6} K^{-1}

温度/K	EP-A的CTE			EP-B的CTE		
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*
250	56.23	56.23	56.23	22.01	22.01	22.01
300	55.79	55.79	55.79	22.16	22.16	22.16
350	54.63	54.63	54.63	21.68	21.68	21.68
400	53.38	53.38	53.38	21.42	21.42	21.42
450	51.92	51.92	51.92	21.13	21.13	21.13
500	50.47	50.47	50.47	20.94	20.94	20.94

3 结论

本研究以DGEBA和MNA为原料，引入BMI制备EP-B，以EP-A作为对照，系统研究EP-A和EP-B的分子结构、元素组成、耐热性、密度、CTE和热扩散率。进一步基于MS软件进行仿真模拟，设计交联反应机理，编写交联程序构建三维网络模型，计算EP-A与EP-B的密度及CTE。FTIR测试结果表明，对于EP-B样品，BMI并非简单物理混合，而是通过化学反应与DGEBA、MNA形成共交联网络，其特征官能团的引入及原有活性基团的消耗，直接证明化学结合的有效性。TG测试结果表明，与EP-A相比，EP-B的宏观性能呈现系统性优化：热稳定性显著提升，高温残炭能力增强；密度增大，尺寸稳定性改善(CTE降低)；热量传递能力略有提升。这些变化体现了“刚性结构引入-交联密度提高-性能协同优化”的规律。基于MS的仿真模拟成功构建树脂的交联结构模型，计算得到的密度和CTE与实验结果趋势一致，验证模拟方法对该体系的适用性，为通过理论计算预测材料性能提供依据。本研究明确EP-B的有效路径、性能优化规律及作用机理，为同类改性体系的设计与性能调控提供参考。

参考文献

[1] 邱家浩, 李海燕, 宋慈, 等. 航空涂料研究新进展和发展趋势[J]. 中国涂料, 2025, 40(4): 6-17.
[2] 陈昱恺, 呼博渊, 薛雄飙, 等. 耐低温强韧型环氧树脂研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2025, 41(3): 181-190.
[3] 冯民生, 陈明强, 刘萍, 等. 二维纳米材料在环氧树脂防腐涂层中的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2025, 41(3): 172-180.
[4] 樊若曦. MXene/PEI改性环氧树脂及其复合材料的宽温域性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2025.
[5] 戚昕禹, 汪洋, 刘兰轩, 等. 环氧树脂改性聚氨酯材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2025, 41(2): 181-190.
[6] 张大丽, 刘宗旺, 邹家桂, 等. 耐湿热柔性聚氨酯改性环氧灌封胶的制备及性能研究[J]. 绝缘材料, 2020, 53(9): 19-23.
[7] 孔庆华. 环氧树脂材料在建筑工程中的应用研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2025, 54(1): 69-72.
[8] 吕锟, 冯玉军, 殷鸿尧. 环氧树脂潜伏型固化剂研究进展[J]. 材料研究与应用, 2025, 19(1): 136-147.
[9] 章泽. 端烯丙基超支化聚合物增韧双马来酰亚胺树脂的制备及性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2021.
[10] 孔德创. 烯丙基类化合物对双马来酰亚胺树脂的改性研究进展[J]. 复合材料科学与工程, 2025(6): 124-132.
[11] 晏瑞涌. 基于动态二硫键的高耐热聚酰亚胺材料的制备与性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2024.
[12] 王晓蕾, 戴晟伟, 张有生, 等. 环氧-酚醛-双马来酰亚胺三元共混物的制备及性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2024, 33(5): 57-62.
[13] 包颖, 黄家腾, 朱飞宇, 等. 基于双马来酰亚胺树脂的高耐热电子封装模塑料制备[J]. 热固性树脂, 2023, 38(4): 7-13.
[14] 李璋琪, 黄频波, 牛慕琦. 改性双酚A型环氧树脂耐热性能提升研究[J]. 云南化工, 2023, 50(6): 52-55.
[15] 刘泽洋. 耐高温环氧树脂基电子封装材料的制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2023.
[16] 杨国清, 蒋超璐, 张中杨, 等. 冷热冲击下纳米粒子改性硅橡胶/环氧树脂绝缘修复涂料耐电特性[J]. 高电压技术, 2024, 50(5): 2207-2216.
[17] 王斌, 徐雨, 张承双, 等. 改性双马来酰亚胺结构复合材料及与天然橡胶的原位热黏接性能[J]. 合成材料老化与应用, 2022, 51(4): 1-5.
[18] 孙怡, 陈宏峰, 李言, 等. 石蜡强韧化环氧树脂体系的试验结合分子动力学模拟研究[J]. 中国胶粘剂, 2024, 33(2): 28-34.
[19] 马媛媛, 王江涛, 党建蓉, 等. 碳纤维表面化学结构对其增强环氧树脂基复合材料性能的分子动力学模拟[J]. 中国胶粘剂, 2023, 32(9): 21-26.
[20] 孙伟松, 于思荣, 孙霜青, 等. 分子动力学模拟方法应用于环氧树脂涂料的研究进展[J]. 当代化工, 2022, 51(11): 2704-2708.
[21] 杨海霞, 王梓霖, 孙付宇, 等. 交联环氧树脂拉伸性能的分子动力学模拟[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(12): 113-117.
[22] 王瑜, 陈苏芳, 张道洪, 等. 超支化环氧树脂复合材料力学性能分子模拟[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2025, 51(2): 197-208.
[23] 魏莹, 马飞越, 刘宇晨, 等. PEGDGE对绝缘拉杆用环氧材料力学及热学性能影响的分子动力学分析[J]. 绝缘材料, 2024, 57(12): 27-35.
[24] 李阳, 张晓林, 唐琰, 等. GIL盆式绝缘子表面环氧树脂/石墨烯涂层热性能的分子动力学研究[J]. 当代化工, 2025, 54(1): 46-52.
[25] 董浩安, 李志勇, 张金波, 等. 基于分子动力学的环氧树脂与固化剂及地层矿物间的作用模拟[J]. 钻井液与完井液, 2025, 42(3): 283-289.
[26] 陈泓志, 高畅, 徐浩, 等. 环氧树脂体系液氢渗透行为分子动力学模拟[J]. 功能材料, 2025, 56(8): 8008-8012.