引用格式：邹齐，刘燕峰，卿新林，等. 双马来酰亚胺树脂固化动力学模拟及固化工艺设计[J]. 材料工程，2026，54(5)：264-271.
ZOU Qi，LIU Yanfeng，QING Xinlin，et al. Curing kinetics simulation and curing process design for bismaleimide resin[J]. Journal of Materials Engineering，2026，54(5)：264-271.

双马来酰亚胺树脂固化动力学模拟及固化工艺设计

邹　齐[1,2]，刘燕峰[1]，卿新林[2*]，张代军[1*]
（1 中国航发北京航空材料研究院 软材料技术研究中心，北京 100095；
2 厦门大学 航空航天学院，福建 厦门 361102）

摘要：采用非等温差示扫描量热法（DSC）结合 Flynn-Wall-Ozawa（FWO）方法和 Málek 方法，系统探究了双马来酰亚胺树脂 EC230R 的非等温固化动力学行为。通过 FWO 方法确定表观活化能随转化率的变化情况，当转化率超过 0.8 时，表观活化能迅速非线性升高，表明固化反应从化学控制阶段向扩散控制阶段转变。基于 Málek 方法的动力学建模推导出总反应速率方程，构建恒温固化过程的速率方程，并预测双马来酰亚胺树脂 EC230R 在不同温度下的固化行为及其转化率。进一步采用双马来酰亚胺树脂固化动力学模型对树脂固化工艺进行优化设计，并采用非等温扫描、拉伸性能和弯曲性能测试表征固化产物的热、力学性能进行验证，结果显示：经 250 ℃高温固化后，转化率提升 14%，树脂的玻璃化转变温度提升 30%，但拉伸模量降低 9.8% 和弯曲模量降低 7.2%。玻璃化转变温度与固化温度、模型预测转化率呈显著正相关性，表明高温固化通过促进交联密度提升，显著提升了树脂的耐热性，但交联密度的提升会限制双马树脂体系链段运动能力，导致链段堆砌密度降低，引起模量降低。本研究为双马来酰亚胺树脂的高效固化工艺设计及高温结构材料开发提供了设计思路与实验支撑。

关键词：双马来酰亚胺；树脂；固化动力学；DSC；力学性能；玻璃化转变温度
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000398　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2025.000398
中图分类号：TB324　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)05-0264-08

Curing kinetics simulation and curing process design for bismaleimide resin

ZOU Qi[1,2]，LIU Yanfeng[1]，QING Xinlin[2*]，ZHANG Daijun[1*]
（1 Research Center of Soft Material，AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials，Beijing 100095，China；
2 School of Aerospace Engineering，Xiamen University，Xiamen 361102，Fujian，China）

Abstract：This study systematically investigates the non-isothermal curing kinetics of bismaleimide resin EC230R using non-isothermal differential scanning calorimetry (DSC) in conjunction with the Flynn-Wall-Ozawa (FWO) model and the Málek method. The FWO analysis reveals that the apparent activation energy of the resin system exhibits a rapid nonlinear rise when the conversion rate exceeds 0.8. This transition indicates a dynamic shift from a chemically controlled reaction phase to a diffusion-controlled phase. Based on Málek kinetic modeling, the global reaction rate equation is derived to construct the rate equation for the isothermal curing process. This model enables the prediction of curing behavior and conversion rate of bismaleimide resin EC230R at different temperatures. Furthermore, the curing process is optimized using the curing kinetics model of bismaleimide resin, and the thermal and mechanical properties of the cured bismaleimide resin EC230R are characterized and verified *via* non-isothermal scanning, tensile, and flexural testing. The results show that after curing at 250 ℃, the conversion rate increases by 14%, and the glass transition temperature (T_g) of the resin increases by 30%, while the tensile modulus and flexural modulus decrease slightly by 9.8% and 7.2%, respectively. A strong positive correlation is

observed among T_g, curing temperature, and conversion rate, suggesting that high-temperature curing enhances thermal resistance by increasing crosslink density. However, excessive crosslinking restricts segmental mobility and reduces packing density, leading to modulus reduction. This study provides critical guidelines and experimental validation for optimizing curing processes and developing high-temperature-resistant structural materials based on bismaleimide resins.

Key words: bismaleimide; resin; curing kinetics; DSC; mechanical property; glass transition temperature

先进树脂基复合材料凭借其高比强度、高比模量、优异的耐腐蚀性及可设计性，在实现飞行器结构轻量化与提升综合性能方面展现出显著优势，已成为当代航空航天领域不可或缺的关键战略材料[1-4]。随着新一代航空装备向高马赫数、长航时及高机动性方向发展，气动加热效应显著，蒙皮及主承力结构需承受严苛的极端高温与热冲击环境，这对树脂基体的耐热等级与热稳定性提出了更高的要求。双马来酰亚胺树脂（以下简称双马树脂）凭借其工艺窗口较宽、耐热温度较高（150～230 ℃）、抗热氧老化及疲劳性能突出等特点[5-6]，已广泛应用于高性能战斗机、大型运输机及导弹等主承力结构部件。例如，美国F-22战斗机的复合材料用量占结构质量的24%以上，其中机翼蒙皮、机身隔框、垂尾及发动机周边耐高温部件大量采用了双马树脂基复合材料，凸显了其在先进航空装备中的重要地位[7]。然而，传统双马树脂固化后交联密度过高，存在脆性大、成型温度高等固有缺陷。为了满足复杂结构的制造需求，研究领域通过共聚、扩链改性开发了多种增韧改性双马树脂体系[4]。双马树脂EC230R是一种共聚增韧改性双马树脂，在保持高温力学性能的同时优化了工艺窗口，但这也使其固化反应机理更为复杂，传统的经验公式往往难以准确描述其固化行为。

树脂基复合材料的性能（如耐热性能、内应力水平）在很大程度上取决于固化成型过程，固化动力学研究旨在揭示树脂由液态向固态转变过程中的反应机理与速率变化规律，是连接微观化学反应与宏观工艺参数的桥梁[8-15]。目前，针对热固性树脂固化动力学的研究主要分为“唯象模型”和“机理模型”两大类。机理模型侧重于描述具体的化学反应步骤（如双马树脂的双烯加成及Diels-Alder反应等），虽然物理意义明确，但由于改性双马树脂体系组分复杂，实际应用难度较大。相比之下，唯象模型通过宏观放热速率来描述固化进程，在工程应用中更为广泛。常见的唯象模型包括n级反应模型、自催化模型等，树脂配方的改变可能导致反应级数和机理函数发生根本性变化。若直接预设模型进行拟合，极易导致动力学参数偏差，进而影响工艺模拟的精度。因此，引入Málek统计法显得尤为重要，该方法无需预设动力学模型，而是通过定义特征函数，利用实验数据判定特征峰值及其对应的转化率，从而客观地甄别反应模型[16-17]。这种基于模型筛选的严谨方法，对于准确解析双马树脂EC230R这类新型改性树脂的固化机理具有关键意义。

尽管等温差示扫描量热法（DSC）测试能够直接反映特定温度下的固化行为，但在实际操作中，高温等温测试往往因仪器升温滞后而丢失反应初期的关键数据，且单次测试仅能获取特定温度下的瞬时放热速率数据，其单维度特性导致难以直接构建恒温动力学方程。相比之下，非等温DSC测试效率高、全过程数据完整。鉴于此，本工作选取双马树脂EC230R为研究对象，采用非等温DSC技术系统探究其固化行为。利用Málek法对固化机理函数进行判别，确定最适配的动力学模型，构建高精度的转化率-温度-时间（α-T-t）三维关联模型。随后，基于非等温数据获得的动力学参数，通过数学外推构建恒温固化速率方程，并预测其等温固化行为。该研究可为双马树脂EC230R体系在航空航天高温结构中的应用提供理论依据，并为复合材料成型工艺的精确调控奠定技术基础。

1　实验材料与方法

1.1　实验材料

4,4′-双马来酰亚胺二苯甲烷（BDM，纯度99%），购自湖北洪湖双马新材料有限公司；二烯丙基双酚A（DABPA，纯度96%），购自山东莱玉化工有限公司；双马树脂EC230R由北京航空材料研究院软材料技术中心自制。

1.2　双马树脂EC230R制备

采用TG-14-500B型电热恒温鼓风高温箱进行双马树脂试样制备。双马树脂EC230R经真空脱泡处理（真空压力≤－0.098 MPa，30 min）后，设定6种固化工艺：

（1）单段等温工艺：工艺A、B、C、D的温度分别为180、200、230、250 ℃，恒温时间均为240 min；

(2)分段固化工艺:工艺E为180 ℃/120 min后升温至200 ℃/240 min(总恒温时长360 min);工艺F为180 ℃/120 min,接着升温至200 ℃/120 min,最后升温至250 ℃/120 min(总恒温时长360 min)。

1.3 DSC测试

采用DSC 250型差示扫描量热仪进行非等温DSC测试、等温DSC测试及玻璃化转变温度T_g测试。

(1)非等温DSC测试:升温速率分别为5、10、15、20 ℃/min。

(2)等温DSC测试以及T_g测试:等温工艺结束后,将样品迅速冷却至30 ℃,随后以10 ℃/min的速率进行二次升温扫描,对于工艺A、B、C、D,测定其残余放热及T_g;对于工艺E和F,仅测定T_g。

1.4 力学性能测试

使用INSTRON 5985型万能试验机对双马树脂EC230R进行测试。

弯曲性能测试,参照标准ASTM D790,试样为长条形,试样尺寸127.0 mm×12.7 mm×3.2 mm,测试跨距为16倍,测试温度为(23±2) ℃,测试速率1.36 mm/min。

拉伸性能测试,参照标准ASTM D648,试样为哑铃形,试样尺寸为115.0 mm×19.0 mm×3.2 mm,测试温度为(23±2) ℃,测试速率5.0 mm/min。

2 结果与分析

2.1 非等温固化动力学分析

双马树脂EC230R的非等温DSC曲线(图1)显示,随着升温速率从5 ℃/min增至20 ℃/min,固化放热峰呈现向高温方向偏移的趋势,峰温由245 ℃升高至280 ℃,表明材料固化过程对升温速率具有显著敏感性。这种现象源于非等温条件下动力学限制导致的反应延迟效应[17-18]:当升温速率过高时,体系内化学反应速率与热传导速率的匹配度下降,导致链段运动与交联反应未能充分同步,从而通过升高放热峰补偿热力学驱动力的不足。

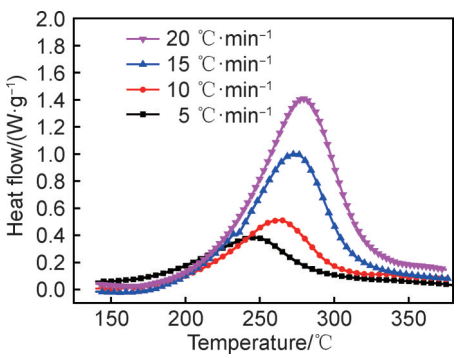


图1 双马树脂EC230R的非等温DSC曲线

Fig.1 Non-isothermal DSC curves of EC230R

基于放热焓与反应转化率呈线性关系的假设,双马树脂EC230R的反应速率模型如式(1)所示:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}H/\mathrm{d}t}{\Delta H_0}=k(T)f(\alpha)=A\mathrm{e}^{-\frac{E_a}{RT}}f(\alpha) \quad (1)$$

式中:α为转化率;t为时间;$\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t$为反应速率;$\mathrm{d}H/\mathrm{d}t$为热流密度;$\Delta H_0$为总放热量;$T$为绝对温度;速率常数$k(T)$通常遵循阿伦尼乌斯方程;$f(\alpha)$为相应的动力学机理函数;$A$为阿伦尼乌斯指前因子;$E_a$为表观活化能;$R$为气体常数(8.314 J/(mol·K))。针对非等温固化过程的E_a分析,本文采用FWO方法[19-20],通过多速率曲线叠加模型(式(2))量化E_a随α的演化规律,该方法通过关联不同升温速率下的特征温度,建立E_a与α的映射关系,如式(2)所示:

$$\ln\beta=\ln\left[\frac{AE_a(\alpha)}{RG(\alpha)}\right]-2.3308-1.0516\frac{E_a(\alpha)}{RT_{\beta(\alpha)}} \quad (2)$$

式中:β为升温速率梯度;$E_a(\alpha)$表示转化率α对应固化反应的表观活化能;$T_{\beta(\alpha)}$为特定升温速率β下转化率α时的热力学温度。积分函数$G(\alpha)$与反应机理相关,在FWO方法的模型框架内通常简化为常数项。不同升温速率下α随T的变化情况如图2(a)所示。依据FWO方法,通过构建$\ln\beta$与$1/T$的线性关系如图2(b),其拟合斜率可直接用于活化能计算。

根据式(2),不同转化率α下的$\ln\beta$-$1/T$曲线斜率值为1.0516[$-E_a(\alpha)/R$],由此可定量获得各阶段的表观活化能如图2(c)。统计分析显示,双马树脂EC230R固化反应的平均活化能E_a=113.73 kJ/mol(通过全转化率区间数据加权平均获得)。从图2(c)可见,E_a随α呈现显著分段特征:当α<0.8时,E_a随α缓慢线性递增,反应的能垒在逐渐增加;从动力学机理分析,双马树脂固化过程涉及多阶段化学反应路径[21-24],各步骤的活化能存在差异,随着反应推进,后续阶段的活化能值呈现递增趋势,这与固化反应从初期链增长阶段向后期交联网络形成阶段的转变过程相吻合,表明此时反应速率主要受化学步骤控制;而当α>0.8时,E_a急剧上升且呈现非线性趋势,表明体系已进入扩散控制阶段,此时链段运动成为反应速率决定因素。值得注意,E_a的升高意味着反应对温度敏感性增强,当α超过0.8临界值,需通过提高反应温度以突破动力学限制,促进体系进一步交联固化。

基于Málek方法[16-17],本研究通过构建双特征量$y(\alpha)$、$z(\alpha)$与反应转化率α的非线性关系,实现对双马树脂EC230R固化过程动力学模型的确定,并求解对

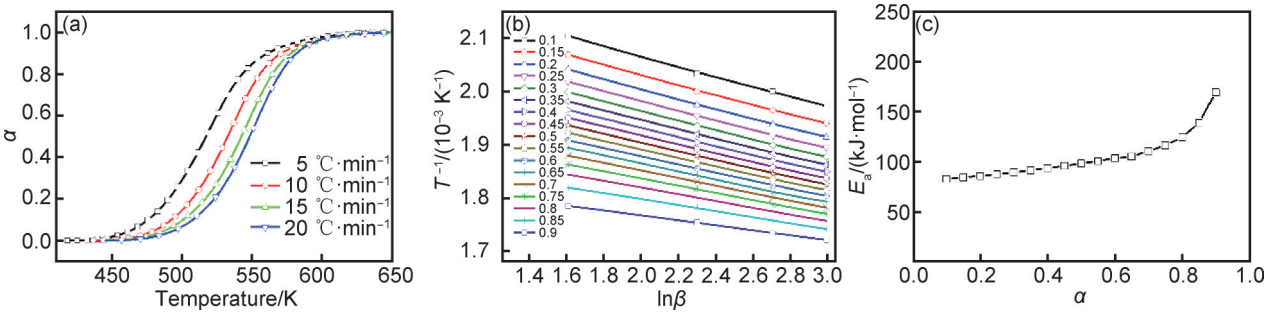


图2　不同升温速率下双马树脂EC230R非等温固化的α-T曲线(a)，不同转化率α下lnβ-1/T关系图(b)，及非等温固化条件下E_a随α的变化关系(c)

Fig.2　α-T curves of non-isothermal curing of EC230R at different heating rates(a), relationship between lnβ and $1/T$ at different conversion rates α(b), and relationship between E_a and conversion rate α under non-isothermal curing(c)

应的动力学参数。$y(\alpha)$、$z(\alpha)$可分别由式(3)，(4)进行计算，并归一化处理归一化的$y(\alpha)$和归一化的$z(\alpha)$。另外，式(4)中的$\pi(\chi)$表示非等温固化过程的温度积分函数，可以根据Senum-Yang四阶有理式进行近似数值计算，如式(5)所示：

$$y(\alpha)=e^{\frac{E_a}{RT}}\times\frac{d\alpha}{dt} \tag{3}$$

$$z(\alpha)=\pi(\chi)\times\frac{d\alpha}{dt}\times\frac{T}{\beta} \tag{4}$$

$$\pi(\chi)\approx\frac{\chi^3+18\chi^2+88\chi+96}{\chi^4+20\chi^3+120\chi^2+240\chi+120} \tag{5}$$

式中：χ为平均表观活化能与热力学温度的比值($\chi=\bar{E}_a/(RT)$)。

通过不同升温速率下的动力学数据拟合到dα/dt-α，归一化的$y(\alpha)$-α和归一化的$z(\alpha)$-α的曲线，如图3所示，其峰值对应的特征转化率α_p、α_M和α_p^∞被系统记录于表1，用于后续反应机理模型判断。

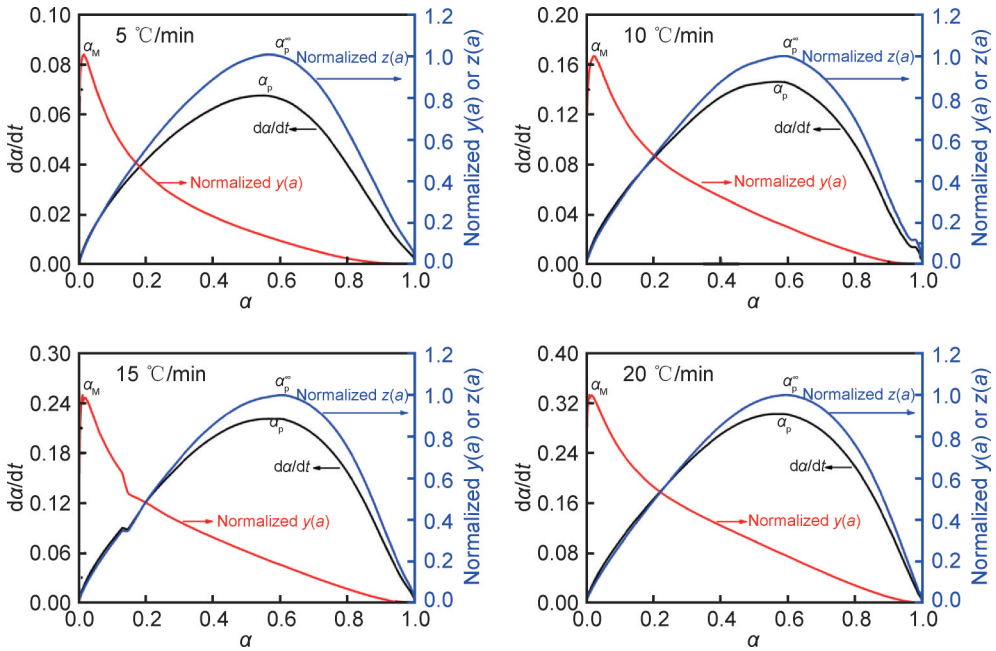


图3　不同升温速率下双马树脂EC230R的dα/dt-α、归一化的$y(\alpha)$-α和归一化的$z(\alpha)$-α曲线

Fig.3　Curves of dα/dt-α, normalized $y(\alpha)$-α, and normalized $z(\alpha)$-α for EC230R at different heating rates

基于Málek方法的特征参数分析(表1)，通过判定指标$\alpha_M\approx0$和$\alpha_p^\infty\neq0.633$的组合关系，可确定双马树脂EC230R固化反应遵循Reaction order模型，其数学表征形式如式(6)所示。

$$f(\alpha)=(1-\alpha)^n \tag{6}$$

式中：n为反应级数参数。结合式(1)的速率方程，该树脂体系的固化速率函数可推导为式(7)；进一步实施对数变换并引入式(3)，方程可重构为式(8)：

$$\frac{d\alpha}{dt}=Ae^{-\frac{E_a}{RT}}\times(1-\alpha)^n \tag{7}$$

表 1 不同反应升温速率下 α_p、α_M 和 α_p^∞ 值

Table 1 Values of α_p, α_M, and α_p^∞ at different heating rates

β/(℃·min^{-1})	α_p	α_M	α_p^∞
5	0.549	0.014	0.568
10	0.571	0.022	0.589
15	0.586	0.010	0.603
20	0.567	0.010	0.594

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}e^{\frac{E_a}{RT}}\right)=\ln y(\alpha)=\ln A+n\ln(1-\alpha) \quad (8)$$

以 $\ln y(\alpha)$ 对 $\ln(1-\alpha)$ 作图($0.1\leqslant\alpha\leqslant0.95$),通过线性回归分析获得不同升温速率下的最佳拟合直线(见图 4),其中直线斜率为反应级数 n,截距为指前因子 A 的自然对数值。由此可定量计算出表观指前因子 A 及反应动力学级数 n,具体数值见表 2。

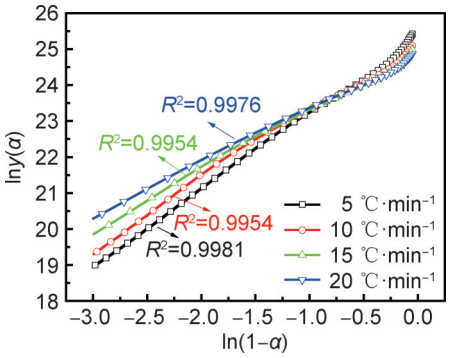


图 4 不同升温速率下双马树脂 EC230R $\ln y(\alpha)$-$\ln(1-\alpha)$ 的关系图

Fig.4 Relationship between $\ln y(\alpha)$ and $\ln(1-\alpha)$ at different heating rates for EC230R

表 2 不同升温速率下双马树脂 EC230R 动力学参数 n 和 $\ln A$ 的计算值

Table 2 Kinetic parameters n and $\ln A$ values calculated for EC230R at different heating rates

β/(℃·min^{-1})	n	$\ln A$
5	2.1067	25.244
10	1.8349	25.064
15	1.6168	24.862
20	1.4629	24.794

基于 Reaction order 模型确定的动力学参数(见表 2),将其整合至式(7)构建不同升温速率下非等温固化过程的速率模型,具体方程如式(9)~(12)所示:

$$5\ ℃\cdot min^{-1}:\frac{d\alpha}{dt}=e^{-13680/T+25.244}(1-\alpha)^{2.1067},\alpha\in[0,1] \quad (9)$$

$$10\ ℃\cdot min^{-1}:\frac{d\alpha}{dt}=e^{-13680/T+25.064}(1-\alpha)^{1.8349},\alpha\in[0,1] \quad (10)$$

$$15\ ℃\cdot min^{-1}:\frac{d\alpha}{dt}=e^{-13680/T+24.862}(1-\alpha)^{1.6168},\alpha\in[0,1] \quad (11)$$

$$20\ ℃\cdot min^{-1}:\frac{d\alpha}{dt}=e^{-13680/T+24.794}(1-\alpha)^{1.4629},\alpha\in[0,1] \quad (12)$$

采用四阶龙格-库塔数值算法对上述方程组进行求解,计算条件设定为:初始温度 T=423.15 K 时,体系转化率 α=0.0001。模拟数据(连续曲线)与实验测量数据(离散数据点)的对比结果如图 5 所示,可见连续曲线和离散数据点重合性较好,说明 Reaction order 动力学模型能够较为准确描述双马树脂 EC230R 在非等温固化过程中的动力学行为。

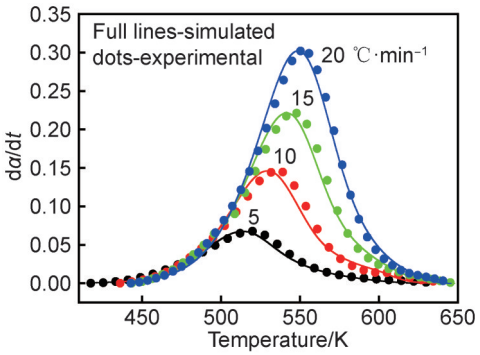


图 5 不同升温速率下 Reaction order 模型计算结果与实验结果的对比图

Fig.5 Comparison between calculated results of Reaction order model and experimental results at different heating rates

2.2 利用非等温固化模型预测等温固化行为及固化工艺设计

通过等温 DSC 单次测试仅能获取特定温度下的瞬时放热速率数据,其单维度特性导致难以直接构建恒温动力学方程。基于表 2 中动力学参数的回归分析结果,发现反应级数 n 与升温速率 β 呈现显著负相关(R^2=0.985),而指前因子自然对数 $\ln A$ 与 β 则表现为线性正相关(R^2=0.965)。通过建立 n-β 和 $\ln A$-β 线性回归模型,实施参数外推计算:当升温速率趋近于等温条件(β=0 ℃·min^{-1})时,可得恒温固化体系的动力学参数为 n=2.2927、$\ln A$=25.379。基于此参数组合,可构建恒温固化过程的速率方程,如式(13)。进一步通过积分处理并施加初始条件(t=0 min 时,$\alpha=\alpha_0$),方程经数学重构后转化为式(14),从而实现恒温固化动力学行为的定量描述。

$$\frac{d\alpha}{dt}=e^{-13680/T_0+25.397}(1-\alpha)^{2.2927} \quad (13)$$

$$\alpha(t)=1-((1-\alpha_0)^{-1.2927}+1.2927e^{-13680/T_0+25.379}t)^{-1/1.2927} \quad (14)$$

式中：T_0为恒温反应温度；α_0为每个恒温固化步骤阶段开始时的转化率；$\alpha(t)$指每个恒温固化步骤阶段结束时的转化率。

双马树脂EC230R的不同温度下的等温DSC曲线及等温DSC结束后的二次升温扫描DSC曲线如图6所示，图6(a)用于表征双马树脂EC230R不同固化温度下等温放热情况，图6(b)用于表征不同温度下等温固化后双马树脂EC230R固化物的T_g和残余放热，并将T_g值列于表3。由上述式(14)模拟计算双马树脂EC230R不同温度下恒温反应240 min下的α，见表3。由图6(a)可见，随着固化温度的提升，双马树脂EC230R固化放热速率显著增强且峰形尖锐化，说明双马树脂EC230R固化反应受温度影响较大，这是由于双马树脂EC230R的E_a较高，对温度高度敏感。由图6(b)以及表3可见，随着恒温固化温度的提升，残余放热面积逐渐减小，固化程度提升，使双马树脂EC230R固化物交联密度进一步提升，导致T_g向高温偏移。通过式(14)模拟计算的α与T_g呈现正相关关系，表明固化温度和时间参数可通过式(14)预测T_g。

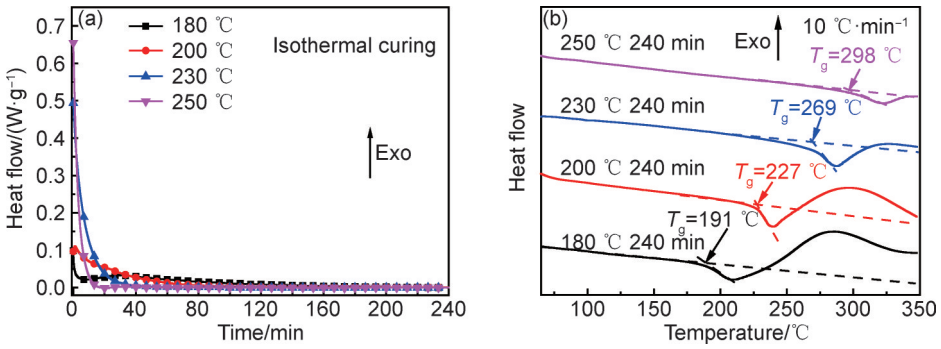


图6　EC230R的DSC曲线

(a)双马树脂EC230R的不同温度下的240 min等温DSC曲线；(b)恒温240 min后的非等温DSC曲线

Fig.6　DSC curves for EC230R

(a)isothermal DSC curves at different temperatures for 240 min;(b)non-isothermal DSC curves after 240 min of constant temperature

表3　不同恒温固化温度下双马树脂EC230R的α和T_g

Table 3　α and T_g of EC230R at different isothermal curing temperatures

Curing process	T_0/℃	t/min	$\alpha(t)$	T_g/℃
A	180	240	0.623	191
B	200	240	0.832	227
C	230	240	0.953	269
D	250	240	0.979	298

为避免高温固化引发的焦烧风险，采用分段固化策略对双马树脂EC230R进行固化工艺优化，分别实施工艺*E*(180 ℃/120 min+200 ℃/240 min)和工艺*F*(180 ℃/120 min+200 ℃/120 min+250 ℃/120 min)，并结合式(14)计算α及表征固化物性能(表4)。实验表明：分段固化工艺能使反应转化率α逐步增加，从而有效防止放热过于集中。对比固化工艺*E*与*B*发现，前者增加180 ℃/120 min固化阶段后，仅使反应转化率α提升1.8%(由0.832升至0.847)，T_g保持稳定；而工艺*F*在*E*基础上引入250 ℃高温段后，α显著提升14%，由0.847升至0.966，T_g从220 ℃跃升至287 ℃，提升30%。这种差异源于双马树脂EC230R的固化动力学特性：当α超过0.8临界值时，E_a呈现非线性增长趋势，此时仅通过延长中温固化时间(如工艺*E*)难以突破反应平台期，而引入高温段(250 ℃)可有效突破能

表4　不同分段固化工艺下双马树脂EC230R的α、T_g及力学性能

Table 4　α, T_g, and mechanical properties of EC230R under different step curing processes

Curing process	Step	α_0	T_0/℃	t/min	$\alpha(t)$	T_g/℃	Flexural strength/MPa	Flexural modulus/GPa	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/GPa	Strain elongation/%
E	1	0	180	120	0.469	220	206	4.28	115	4.30	3.25
	2	0.469	200	240	0.847						
F	1	0	180	120	0.469	287	194	3.97	102	3.88	3.11
	2	0.469	200	120	0.773						
	3	0.773	250	120	0.966						

垒，促进深层交联反应，实现α与T_g的协同提升。值得注意，经250 ℃高温固化后，双马树脂EC230R的力学性能出现下降，具体表现为：拉伸强度由115 MPa降至102 MPa（降幅11.3%），拉伸模量由4.30 GPa降至3.88 GPa（降幅9.8%），破坏应变由3.25%降至3.11%（降幅4.3%）；弯曲强度由206 MPa降至194 MPa（降幅5.8%），弯曲模量由4.28 GPa降至3.97 GPa（降幅7.2%）。树脂固化物的力学强度是由应变和模量共同决定的，随着交联密度的提升，链段运动受到限制，导致链段堆砌密度降低，树脂拉伸模量和弯曲模量下降，而破坏应变变化相对较小，最终，模量的下降成为主导因素，导致了双马树脂EC230R拉伸强度和弯曲强度的降低。此外，表4中α-T_g相关性与表3数据一致，验证了式(14)对T_g预测的可靠性，为双马树脂EC230R的固化工艺设计及性能调控提供了理论依据。

3 结论

(1)采用FWO方法计算了双马树脂EC230R反应活化能随转化率的变化关系，发现当转化率高于0.8时，表观活化能随α增加呈非线性快速增长，全转化率区间的平均表观反应活化能为113.735 kJ/mol。

(2)采用Málek方法确定双马树脂EC230R非等温固化反应机理函数符合Reaction order模型。

(3)基于动力学模型的温度-时间-反应转化率预测表明，通过250 ℃高温固化处理可显著提升双马树脂EC230R的α和T_g，但伴随拉伸模量和弯曲模量下降。这种变化源于树脂交联密度提升和链段堆砌密度降低。

参考文献

[1] 高禹，李洋洋，王柏臣，等.先进树脂基复合材料在航空发动机上的应用及研究进展[J].航空制造技术，2016，59(21)：16-21.
GAO Y，LI Y Y，WANG B C，et al.Application of advanced resin matrix composites in aeroengine and its research progress[J].Aeronautical Manufacturing Technology，2016，59(21)：16-21.

[2] 李伟东，杨焕志，段子琦，等.高性能碳纤维双马树脂复合材料在航空领域的应用[J].合成纤维，2024，53(6)：27-34.
LI W D，YANG H Z，DUAN Z Q，et al. Applications of high-performance carbon fiber reinfor ced bismaleimide resin matrix composites in aviation[J].Synthetic Fiber in China，2024，53(6)：27-34.

[3] 张登科，王光辉，方登科，等.碳纤维增强树脂基复合材料的应用研究进展[J].化工新型材料，2022，50(1)：1-5.
ZHANG D K，WANG G H，FANG D K，et al.Research progress on application of CF reinforced resin matrix composite[J]. New Chemical Materials，2022，50(1)：1-5.

[4] IREDALE R J，WARD C，HAMERTON I. Modern advances in bismaleimide resin technology：a 21st century perspective on the chemistry of addition polyimides[J]. Progress in Polymer Science，2016，69：1-12.

[5] 梁国正，顾媛娟.双马来酰亚胺树脂[M].北京：化学工业出版社，1997.
LIANG G Z，GU Y J.Bismaleimide resin[M].Beijing：Chemical Industry Press，1997.

[6] 李爽，赵雄燕，孙占英，等.双马来酰亚胺树脂的研究进展[J].塑料科技，2014，42(6)：122-126.
LI S，ZHAO X Y，SUN Z Y，et al.Research progress in bismaleimide resin[J].Plastics Science and Technology，2014，42(6)：122-126.

[7] 包建文，钟翔屿，张代军，等.国产高强中模碳纤维及其增强高韧性树脂基复合材料研究进展[J].材料工程，2020，48(8)：33-48.
BAO J W，ZHONG X Y，ZHANG D J，et al.Progress in high strength intermediate modulus carbon fiber and its high toughness resin matrix composites in China[J].Journal of Materials Engineering，2020，48(8)：33-48.

[8] 樊孟金，周宇，尚呈元，等.一种80 ℃固化环氧树脂体系的非等温固化动力学[J].宇航材料工艺，2017，47(3)：19-24.
FAN M J，ZHOU Y，SHANG C Y，et al.Non-isothermal curing kinetics of an 80 ℃ curing epoxy resin system[J].Aerospace Materials & Technology，2017，47(3)：19-24.

[9] YOO M J，KIM S H，PARK S D，et al.Investigation of curing kinetics of various cycloaliphatic epoxy resins using dynamic thermal analysis[J].European Polymer Journal，2010，46(5)：1158-1162.

[10] CIZMECIOGLU M，GUPTA A，FEDORS R F. Influence of cure conditions on glass transition temperature and density of an epoxy resin[J].Journal of Applied Polymer Science，1986，32(8)：6177-6190.

[11] 刘翔宇，赵雪婷，张成祥，等.BMI树脂改性体系固化动力学及热力学性能[J].工程塑料应用，2023，51(8)：134-140.
LIU X Y，ZHAO X T，ZHANG C X，et al.Curing kinetics and thermomechanical properties of BMI modified resin system[J]. Engineering Plastics Application，2023，51(8)：134-140.

[12] 倪洪江，邢宇，戴霄翔，等.航空发动机用聚酰亚胺树脂基复合材料固化工艺及热稳定性能[J].材料工程，2022，50(7)：102-109.
NI H J，XING Y，DAI X X，et al.Curing process and thermal stability of polyimide-matrix composite for aero-engines[J].Journal of Materials Engineering，2022，50(7)：102-109.

[13] 张成林，董抒华，李丽君，等.E-玻纤/环氧树脂预浸料固化动力学及其动态热力学性能[J].材料工程，2020，48(9)：152-157.
ZHANG C L，DONG S H，LI L J，et al.Curing kinetic and dynamic thermodynamic properties of E-glass fiber/epoxy resin prepreg[J].Journal of Materials Engineering，2020，48(9)：152-157.

[14] 赵华坤，于涛，程泽非，等.纤维增强热固性树脂基复合材料成型过程数值模拟研究进展[J].材料工程，2024，52(5)：46-56.
ZHAO H K，YU T，CHENG Z F，et al.Research progress in numerical simulation of fiber reinforced thermosetting resin matrix composites molding process[J].Journal of Materials Engineering，2024，52(5)：46-56.

[15] 张可，姚重阳，李栋宇，等.基于分子模拟的聚醚醚酮拉伸力学行为与改性[J].航空材料学报，2022，42(2)：47-56.

ZHANG K, YAO C Y, LI D Y, et al. Mechanical behavior and modification of poly-ether-ether-ketone using a molecular dynamics method [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2022, 42(2): 47-56.

[16] MÁLEK J. A computer program for kinetic analysis of non-isothermal thermoanalytical data [J]. Thermochimica Acta, 1989, 138(2): 337-346.

[17] MÁLEK J. The kinetic analysis of non-isothermal data [J]. Thermochimica Acta, 1992, 200: 257-269.

[18] ZHAO S F, ZHANG G P, SUN R, et al. Curing kinetics, mechanism and chemorheological behavior of methanol etherified amino/novolac epoxy systems [J]. Express Polymer Letters, 2014, 8(2): 95-106.

[19] FLYNN J H, WALL L A. General treatment of the thermogravimetry of polymers [J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry, 1966, 70A(6): 487.

[20] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965, 38(11): 1881-1886.

[21] 杨沛文,张东,杨小平,等. 耐高温双马来酰亚胺树脂的分子动力学模拟研究[J]. 宇航材料工艺, 2025, 55(1): 28-35.
YANG P W, ZHANG D, YANG X P, et al. Research on molecular dynamic simulation of high temperature resistant bismaleimide resin [J]. Aerospace Materials & Technology, 2025, 55(1): 28-35.

[22] 艾建新. 航空高温复合材料固化工艺及性能研究[D]. 沈阳: 沈阳航空航天大学, 2023.
AI J X. Research on the curing process and properties of aviation high temperature composites [D]. Shenyang: Shenyang Aerospace University, 2023.

[23] PHELAN J C, SUNG C S P. Cure characterization in bis(maleimide)/diallylbisphenol A resin by fluorescence, FT-IR, and UV-reflection spectroscopy [J]. Macromolecules, 1997, 30(22): 6845-6851.

[24] PHELAN J C, SUNG C S P. Fluorescence characteristics of cure products in bis (maleimide)/diallylbisphenol A resin [J]. Macromolecules, 1997, 30(22): 6837-6844.

基金项目: 航材院基金项目(KJ42251807)

收稿日期: 2025-07-09; **录用日期**: 2025-08-26

通讯作者: 张代军(1985—),男,研究员,博士,研究方向为结构树脂基复合材料,联系地址:北京市海淀区温泉镇环山村8号中国航发北京航空材料研究院(100095),E-mail:15810534483@139.com;卿新林(1967—),男,教授,博士,研究方向为复合材料结构技术,联系地址:福建省厦门市翔安区翔安南路厦门大学翔安校区航空航天学院(361102),E-mail:xinlinqing@xmu.edu.cn

(本文责编: 齐　新)