

# DGEBA/OSC 共混改性环氧树脂热力学性能的分子模拟与实验研究

葛静远, 付可欣, 谢 军, 杨鑫宇, 谢 庆

(华北电力大学 新能源电力系统国家重点实验室, 河北 保定 071003)

**摘 要:**将脂环族环氧树脂(OSC)与双酚A二缩水甘油醚(DGEBA)共混,以甲基四氢苯酐(MTHPA)作为固化剂,通过分子动力学(MD)模拟构建了不同配比DGEBA/OSC环氧树脂共混体系,并制备了共混体系试样,采用仿真与实验结合的方法研究了共混体系的热力学性能。结果表明:随着OSC占比增加,共混体系的玻璃化转变温度( $T_g$ )升高,DGEBA与OSC的摩尔比为6:4时, $T_g$ 提高了30.7 K;体系的弹性模量及强度先升高后降低,在摩尔比为8:2时达到最优。加入OSC可以减小体系的自由体积占比(FFV)和均方位移(MSD),使分子链段运动能力减弱;协同扭转能垒和内聚能密度(CED)的计算结果表明,分子链段刚性强、链段间相互作用力大的共混体系热力学性能更优异。

**关键词:**环氧树脂;共混改性;热力学性能;分子动力学

中图分类号:TM215 文献标志码:A 文章编号:1009-9239(2021)03-0042-07

DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.03.007

## Molecular Simulation and Experimental Study on Thermodynamic Properties of DGEBA/OSC Blending Modified Epoxy Resin

GE Jingyuan, FU Kexin, XIE Jun, YANG Xinyu, XIE Qing

(State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

**Abstract:** DGEBA/OSC cross-linked epoxy resin blend systems with different proportions were constructed by molecular dynamics (MD) simulation using methyl tetrahydrophthalic anhydride (MTHPA) as curing agent, and the blend system samples were prepared. The thermodynamic properties of the blending systems were studied by simulation and experiment. The simulation and test results show that with the increase of the OSC proportion, the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the blend systems increases, when the molar ratio of DGEBA to OSC is 6:4, the  $T_g$  increases by 30.7 K. The elastic modulus and strength of the systems increase at first and then decrease, and reach the optimum at 8:2 of molar ratio. The addition of OSC can reduce the fractional free volume (FFV) and mean square displacement (MSD) of the systems, and weak the molecular segment movement ability. The calculation results of synergy rotational energy barrier and cohesive energy density (CED) show that the blend system with stronger molecular segment rigidity and larger interaction force between segments has better thermodynamic properties.

**Key words:** epoxy resin; blending modification; thermodynamic properties; molecular dynamics

收稿日期:2020-04-28 修回日期:2020-06-12

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0903800);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2019MS083)

作者简介:葛静远(1996-),女(汉族),河北邯郸人,硕士生,研究方向为高压绝缘材料;通信作者:谢庆(1979-),男(汉族),四川广安人,教授,研究方向为高电压与绝缘技术。

## 0 引 言

环氧树脂(EP)具有收缩率低、力学性能优异、化学性能稳定、电气强度高、优良性能,在绝缘材料领域应用广泛<sup>[1-2]</sup>。随着特高压技术的发展<sup>[3]</sup>,环氧树脂冲击强度小、热性能差、容易开裂等缺点限

制了其在高压领域中的应用<sup>[4]</sup>。为保证电力系统可靠稳定地运行,对环氧树脂绝缘材料的热力学性能提出了更为苛刻的要求。

共混改性是提升环氧树脂复合材料综合性能的一种经济有效的方法。ZHANG J等<sup>[5]</sup>利用端羟基的超支化聚酯(HBP)对环氧树脂进行共混改性,当加入质量分数为30%的HBP时,环氧树脂的断裂韧性由 $0.50 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 提高到 $0.96 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。脂环族环氧树脂是指含有两个及以上环氧基团且直接连接在脂环上、固化后可形成三维交联网络的一类热固性高分子材料,其热稳定性、耐候性、电绝缘性能均较为优异<sup>[6]</sup>。但脂环族环氧树脂制备工艺复杂,生产成本低,限制了其大规模应用,将其与双酚A型环氧树脂共混,可以弥补单一体系的不足。何少波等<sup>[7]</sup>采用S-186型脂环族环氧与双酚A型环氧制得共混体系,结果表明加入脂环族树脂可以改善体系的耐热性能,当S-186型脂环族环氧的添加量为10份时,体系的力学性能最佳。火文君等<sup>[8]</sup>将EILL-4221型脂环族环氧树脂与E-51双酚A型环氧树脂共混并对共混树脂的性能进行测试,结果表明,当脂环族环氧树脂的质量分数为15%~20%时,共混树脂的性能最好。

虽然目前国内外已有较多针对环氧树脂共混改性的研究,但大多基于实验层面开展,而依靠实验研究环氧树脂基体的性能成本高、周期长且易受环境干扰。随着计算机水平的提高,分子模拟技术在聚合物热力学性能研究方面已经有广泛的应用<sup>[9]</sup>,利用分子模拟技术可以从分子水平构建模型,从微观结构角度分析材料的宏观性能并建立两者间的联系。LI C等<sup>[10]</sup>对EPON 862型交联二缩水甘油醚双酚F环氧树脂与固化剂三乙基四胺(TETA)进行了MD模拟,并最终确定了交联环氧聚合物的杨氏模量和玻璃化转变温度。YANG Qing等<sup>[11]</sup>通过分子模拟,建立了两种环氧树脂体系(MTB/TDE85和TFMB/TDE85)的微观结构-宏观性能关系,结果表明,固化剂结构的轻微改变导致环氧树脂的固化和玻璃化行为发生显著变化。

3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯(OSC)含有两个刚性脂环,其固化物热力学性能优异,故本研究选用OSC与双酚A型环氧树脂(DGEBA)进行共混,甲基四氢苯酐(MTHPA)作为固化剂,通过分子动力学(MD)模拟和实验方法结合,计算共混体系的微观参数与热力学性能,同时制备共

混体系试样进行实验测试,研究OSC添加量对DGEBA/OSC环氧体系热力学性能的影响以及材料微观结构与宏观性能之间的关系。

## 1 分子动力学模拟与实验测试

### 1.1 模拟与实验方法

#### 1.1.1 模拟细节

利用Materials Studio(MS)软件构建DGEBA、OSC、MTHPA单体模型,并进行几何优化。环氧树脂单体和固化剂的分子模型和结构式如图1所示。

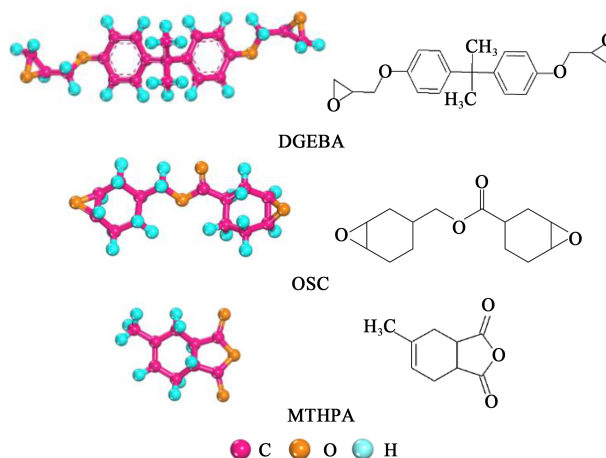


图1 环氧树脂单体与固化剂分子模型与结构式

Fig.1 Molecular model and structural formula of epoxy resin monomer and curing agent

通过DMol3模块的马利肯分布函数分析两种环氧分子中各原子上的电子分布及各化学键的键级,它遵循电子电荷分配给分子中的各个原子、原子轨道和化学键的规则。具体使用的模拟参数为GGA (generalized gradient approximations)下的BL-YP交换关联泛函和DNP基组(双数值轨道基组+轨道极化函数)。

环氧树脂与酸酐开环交联反应是固化剂攻击环氧基上的氧原子,使之与C原子相连的键断裂。原子上的电荷反映了原子本身的电负性,分子的键级越大,键越稳定。图2为马利肯布局数分析得到的环氧树脂电荷分布与键级。由图2可见,DGEBA和OSC环氧基上氧原子电荷值及C-O键键级基本相同,说明两种环氧基在后续交联过程中能够同步反应<sup>[12]</sup>。

按照DGEBA与OSC摩尔比分别为10:0、9:1、8:2、7:3和6:4,使用Amorphous Cell模块构建未交联无定型模型。不同配比的无定型模型所含分子

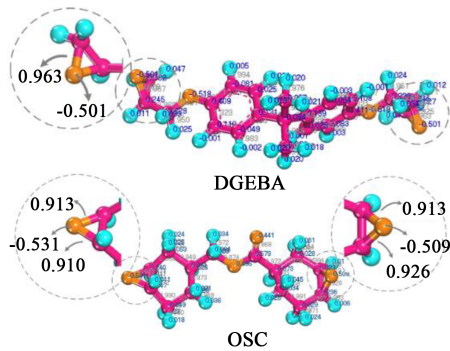


图2 马利肯布局数分析环氧树脂的电荷分布与键级

Fig.2 Charge distribution and bonding level of epoxy resin analyzed by Mulliken population

条数如表1所示。无定型模型的初始密度为 $0.6 \text{ g/cm}^3$ ,温度为 $580 \text{ K}$ ,采用周期性边界条件用于消除边界效应。每个配比选取能量最低的模型进行几何优化,并进行温度为 $580 \text{ K}$ 、时间为 $100 \text{ ps}$ 的恒温恒体积(NVT)和温度为 $580 \text{ K}$ 、时间为 $200 \text{ ps}$ 的恒温恒压(NPT)分子动力学模拟,力场为COMPASS,控温方法为Andersen,控压方法为Berendsen,用于消除体系中的内应力,以获得结构合理的无定型模型<sup>[13]</sup>。

表1 共混体系分子模型组分

Tab.1 Molecular model components of blending system

配比	DGEBA/条	OSC/条	MTHPA/条
10:0	50	0	100
9:1	45	5	100
8:2	40	10	100
7:3	35	15	100
6:4	30	20	100

环氧树脂与酸酐类固化剂的固化交联反应机理为:①微水使环氧基开环形成羟基;②羟基和酸酐反应生成单酯;③羧基与环氧基反应生成双酯;④羟基和环氧基进行醚化反应,最终形成具有高交联密度的三维网络结构。通过导入的Perl脚本程序实现环氧树脂的交联固化反应,设定交联温度为 $580 \text{ K}$ 。为了简化该过程,进行了如下假设:①环氧基已经完成开环;②各反应基团的活性相同;③反应为扩散控制;④反应是同步进行<sup>[14]</sup>。分别得到各体系交联度为85%时的分子模型。图3为10:0配比的DGEBA/OSC共混体系的85%交联度模型。

将不同配比的模型进行 $580 \sim 300 \text{ K}$ 退火处理,

降温速率为 $10 \text{ K}/100 \text{ ps}$ ,压强设置为1个大气压,最终得到降温过程中每个体系模型的密度、体积等信息,用于后续分析。

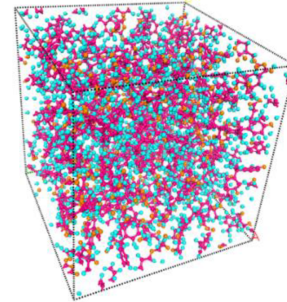


图3 10:0共混体系的85%交联度模型

Fig.3 85% crosslinking degree model for 10:0 system

### 1.1.2 试样制备及性能测试

#### (1)实验材料

双酚A二缩水甘油醚(DGEBA),E-51型,环氧值为 $0.48 \sim 0.54$ ,上海雄润树脂有限公司;脂环族环氧树脂:3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯(OSC),环氧值为 $0.70 \sim 0.75$ ,阿拉丁试剂有限公司;固化剂:甲基四氢苯二甲酸酐(MTHPA),504型,黏度( $25^\circ\text{C}$ )为 $40 \sim 60 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,上海雄润树脂有限公司;促进剂:2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚(DMP30),相对密度为( $25^\circ\text{C}$ ) $0.97 \sim 0.99$ ,阿拉丁试剂有限公司。

#### (2)试样制备

按表2中配比在反应釜中加入DGEBA及OSC,在 $70^\circ\text{C}$ 下加热搅拌 $0.5 \text{ h}$ ;再加入固化剂MTHPA及促进剂DMP-30,继续搅拌 $1 \text{ h}$ ;搅拌均匀后,真空脱气 $0.5 \text{ h}$ ,然后将混料浇注到预热的模具中,放置在烘箱中加热固化,固化条件为 $120^\circ\text{C}/3 \text{ h} + 160^\circ\text{C}/10 \text{ h}$ 。缓慢降至室温并放置 $24 \text{ h}$ ,测试固化样品的热力学性能。

表2 共混体系各组分添加量 (单位:g)

Tab.2 Addition amount of each component in blend system

试剂	共混体系				
	10:0	9:1	8:2	7:3	6:4
DGEBA	55.25	50.29	45.21	40.02	34.71
OSC	0	3.97	8.03	12.19	16.44
MTHPA	44.20	45.18	46.18	47.20	48.25
DMP30	0.55	0.57	0.58	0.59	0.61

(3)测试方法

拉伸强度采用深圳万测实验设备有限公司生产的微机控制电子万能试验机,按照 GB/T 1040—2006 进行测试,试样类型为 1A 型;冲击强度采用济南科盛试验机设备有限公司生产的 XJJ-50 型简支梁冲击试验机,按照 GB/T 1043—2008 进行测试,试样类型为 I 型;玻璃化转变温度使用美国 TA 公司生产的 DSC Q10 型差示扫描量热分析仪进行测试,氮气氛围,温度范围为 90~500℃,加热速率为 10℃/min,灵敏度为 1.0 mW。

1.2 模拟与实验结果

1.2.1 玻璃化转变温度

玻璃化转变温度( $T_g$ )是环氧树脂材料可以使用的上限温度,环氧树脂交联体系在由玻璃态转变为橡胶态的过程中,在玻璃化转变温度附近,体系的某些性质会发生明显的变化<sup>[15]</sup>。本研究通过对各个体系退火的密度-温度曲线分段进行线性拟合,两段直线的交点即为  $T_g$ 。图 4 为 7:3 体系的密度-温度拟合曲线,模拟和测试得到 5 个体系的  $T_g$  如图 5 所示。

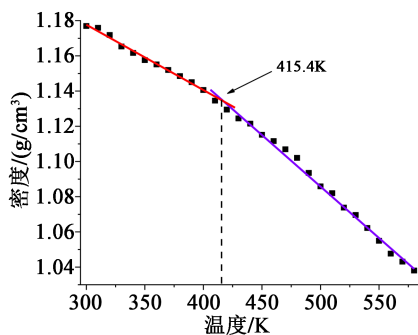


图 4 7:3 体系密度-温度拟合曲线

Fig.4 Density-temperature fitting curve of 7:3 system

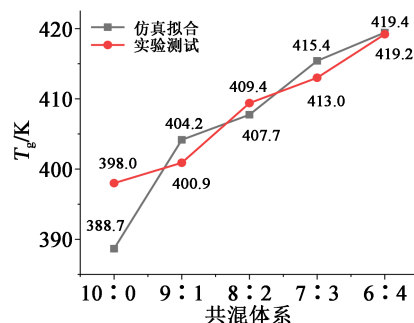


图 5 不同共混体系的玻璃化转变温度

Fig.5  $T_g$  of different blending systems

从图 5 可以看出,不同体系的  $T_g$  模拟和测试结果变化趋势一致,验证了分子模拟的准确性。加入 OSC 的共混体系  $T_g$  均有所升高,且 OSC 在体系中占

比越大, $T_g$  越高;6:4 体系的  $T_g$  达到 419.44 K,相比于 10:0 体系提高了 30.7 K。这是由于加入了脂环族环氧树脂 OSC,其环氧基直接连在脂环上,分子链段柔顺性和灵活性降低,固化后提升了体系的刚性,所以  $T_g$  升高。

1.2.2 力学性能

在分子动力学模拟中,可以用静态常应变法计算体系的力学性能<sup>[16]</sup>。即对体系施加一个微小的应变,使模型在 xy、xz 和 yz 平面分别产生形变,通过体系的响应,可以得到刚度矩阵  $C_{ij}$ ,对于各向同性的环氧树脂而言,其刚度矩阵可以简化为式(1)。

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix} \quad (1)$$

式(1)中, $\lambda$ 和 $\mu$ 是弹性常数,可由式 2 求得。

$$\begin{cases} \lambda = \frac{1}{6}(C_{12} + C_{13} + C_{21} + C_{23} + C_{31} + C_{32}) \\ \mu = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \end{cases} \quad (2)$$

根据  $\lambda$  和  $\mu$  可通过式(3)求得体系的体积模量  $K$ 、剪切模量  $G$  和杨氏模量  $E$  等力学性能参数。

$$\begin{cases} K = \lambda + \frac{2}{3}\mu \\ G = \mu \\ E = \mu \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \end{cases} \quad (3)$$

本研究计算了 300 K 下各体系的体积模量、剪切模量和杨氏模量,结果如图 6 所示。从图 6 可以看出,混合体系的体积模量和杨氏模量随着 OSC 占比增加先增大后减小,在 DGEBA 与 OSC 摩尔比为 8:2 时达到最大值;剪切模量整体变化不大。为了更全面地探究 OSC 添加量对共混体系力学性能的影响,实验测试了样品的拉伸和冲击强度,结果如图 7 所示,其中误差棒由标准误差  $\sigma$  得到。从图 7 可以看出,随着 OSC 占比提升,共混物的拉伸强度和冲击强度先升高后降低。

2 微观结构特征分析与讨论

2.1 协同扭转能垒与内聚能密度

2.1.1 协同扭转能垒

分子链段的柔性和分子链段的相互作用力对环氧树脂的性能有重要影响<sup>[17]</sup>,一般认为,分子链段的刚性越强,链段间的相互作用力越大,体系的热

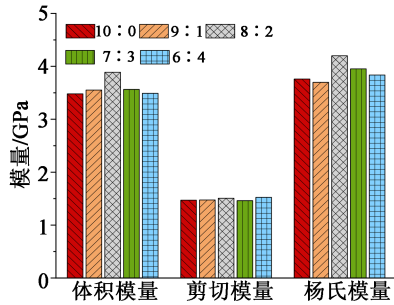


图6 不同体系的弹性模量

Fig.6 Elastic modulus of different systems

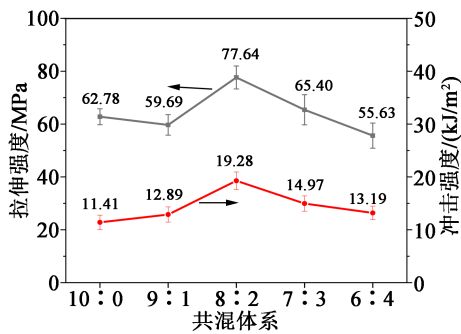


图7 不同体系力学性能测试结果

Fig.7 Mechanical properties test results of different systems

力学性能越优异。本研究计算了共混体系中特定键  $\varphi_1$ 、 $\varphi_2$  和  $\varphi_3$ 、 $\varphi_4$  (见图8) 的协同扭转能垒值,如表3

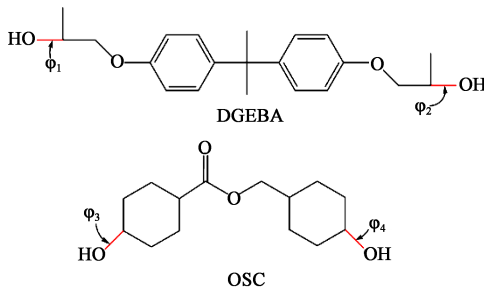


图8 共混体系中的特定键的转动

Fig.8 Rotation of specific bonds

表3 协同扭转能垒

Tab.3 Synergy rotational energy barrier

特定键	协同扭转能垒/(kcal/mol)
$\varphi_1$ 、 $\varphi_2$	7.18
$\varphi_3$ 、 $\varphi_4$	11.84

所示,其中DGEBA 特定键  $\varphi_1$ 、 $\varphi_2$  的协同扭转能垒值如图9所示。

从表3可以看出,  $\varphi_3$ 、 $\varphi_4$  的协同扭转能垒值更大,即 OSC 可以与固化剂形成刚性更强的交联分

子,转动键所需的能量更高,所以共混体系的  $T_g$  随着 OSC 添加量的增加而提升。但过量刚性分子链段的加入会导致体系的脆性明显提高,因此当 OSC 的添加量大于20%时,共混物的力学性能下降。

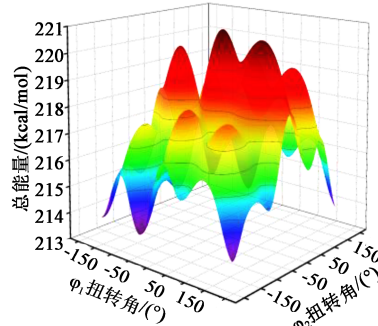


图9 DGEBA 特定键的协同扭转能垒

Fig.9 Synergy rotational energy barrier of specific bonds in DGEBA

### 2.1.2 内聚能密度

内聚能密度 (cohesive energy density, CED) 表示分子链段每摩尔体积的内聚能大小,可以表征分子链段间的相互作用力,表达式为式(4)。

$$CED = \frac{E_{coh}}{V} = \frac{\langle E_{inter} \rangle}{V} = \frac{\langle E_{total} \rangle - \langle E_{intra} \rangle}{V} \quad (4)$$

式(4)中:  $E_{coh}$  是体系内分子链段的内聚能;  $V$  是体系的体积;  $E_{inter}$  是体系分子链段间的能量;  $E_{total}$  是体系的总能量;  $E_{intra}$  是体系分子链段内的能量。  $\langle \rangle$  是体系在 NVT 或 NPT 系综下的平均值。

计算了 300 K 下 5 个 DGEBA/OSC 共混体系的内聚能密度,结果如表4所示。

表4 300 K 下不同共混体系的 CED

Tab.4 CED of different blending systems at 300 K

共混体系	CED/(J/cm³)
10:0	470.68
9:1	475.39
8:2	481.13
7:3	475.81
6:4	475.48

从表4可以看出,加入 OSC 的共混体系内聚能密度均高于 10:0 体系,CED 的变化规律与力学性能趋势基本一致,说明环氧体系的 CED 能够在一定程度上影响材料的力学性能,分子链段的相互作用力越强,材料抵抗形变的能力越强。

### 2.2 分子链段运动能力

均方位移(mean square displacement, MSD)可以表征体系中分子链段运动能力的强弱<sup>[17]</sup>,其定义如式(5)所示。

$$MSD = \sum_{i=0}^{N-1} \left[ \left| \vec{R}_i(t) - \vec{R}_i(0) \right|^2 \right] \quad (5)$$

式(5)中: $N$ 为体系中的总原子数; $\vec{R}_i(t)$ 和 $\vec{R}_i(0)$ 分别表示系统中任意原子*i*在*t*时刻和初始时刻的位移矢量。

在300 K下对各个体系进行100 ps的NPT动力学模拟,计算得到各体系前30 ps的MSD值,结果如图10所示。在体系固化度相同的情况下,链段运动能力是环氧树脂交联体系弹性模量最直接的影响因素,均方位移曲线斜率越小,体系的弹性模量越高,力学性能越优异<sup>[18]</sup>。结合协同扭转能垒的分析结果,OSC中刚性基团的引入能够显著减小MSD值,限制体系的分子链段运动能力,所以当OSC含量在一定范围内增加时,能较大幅度地提升环氧树脂DGEBA与OSC共混体系的刚性,从而提升体系的力学性能。但当OSC树脂过量时,会使得分子链段的内应力过大,体系的脆性明显提高,对环氧树脂的力学性能产生不利影响。这与1.2.2节中计算得到的弹性模量基本相符。

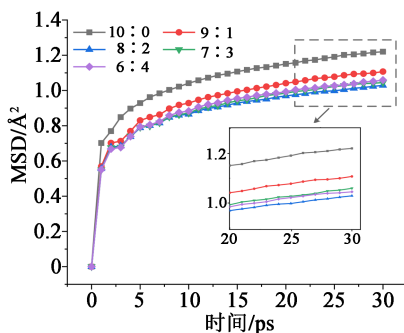


图10 不同体系的MSD曲线  
Fig.10 MSD curves of different systems

当聚合物从玻璃态向橡胶态转变时,链段的流动性会突然提高,导致MSD值突变。因此通过考察聚合物在不同温度下MSD曲线的突变温度区间,可以预测 $T_g$ 的范围<sup>[19]</sup>。本研究分析了各体系在350~420 K的MSD曲线,以9:1体系为例(如图11所示),其MSD曲线在400~410 K发生突变,分子链段运动能力显著增强,由此预测9:1体系的 $T_g$ 在该区间。对比1.2.1节中由密度曲线预测的 $T_g$ ,二者结果吻合良好。

### 2.3 自由体积占比

自由体积理论<sup>[20]</sup>认为液态和固态物质的体积 $V_T$

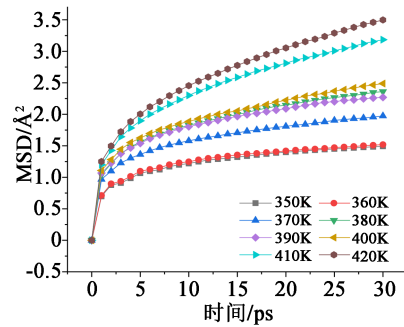


图11 9:1体系不同温度下的MSD曲线

Fig.11 MSD of 9:1 system at different temperatures

由两部分组成,一部分是被分子占据的体积 $V_0$ ,另一部分是未被占据的体积 $V_f$ ,即自由体积,如式(6)所示。

$$V_T = V_0 + V_f \quad (6)$$

由于不同聚合物体系的体积不同,一般不能直接比较各体系之间的自由体积,因此引入自由体积占比(fractional free volume, FFV)来表示自由体积的相对大小<sup>[21]</sup>,其表达式为式(7)。

$$FFV = \frac{V_f}{V_0 + V_f} \times 100\% \quad (7)$$

环氧树脂体系中的自由体积和分子链段的运动能力很大程度上决定了材料的力学性能<sup>[22]</sup>。分析了300 K下不同摩尔配比体系的FFV,结果如图12所示。从图12可以看出,不同体系的FFV从大到小依次为10:0体系、9:1体系、6:4体系、7:3体系、8:2体系。分子链段堆积紧密使FFV减小,体系中分子链段的运动受到阻碍,体系的力学性能提升。

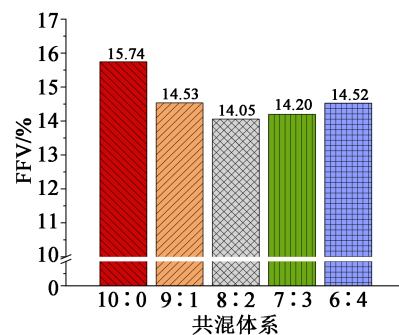


图12 不同体系的FFV  
Fig.12 FFV of different systems

一般而言,FFV随温度升高而增大,但在低温区 and 高温区增大速率不同。随着温度升高,交联体系中分子链段会吸收更多能量,运动能力增强,运动所需空间变大。以8:2体系为例,其FFV随温度的变化如图13所示。从图13可以看出,8:2体系的FFV在400~410 K区间发生突变,由此预测该体系

的  $T_g$  在 400~410 K, 这与 1.2.1 节中由密度曲线预测的  $T_g$  结果相吻合, 故 FFV 曲线拐点处对应的温度可用于预测体系的  $T_g$ 。

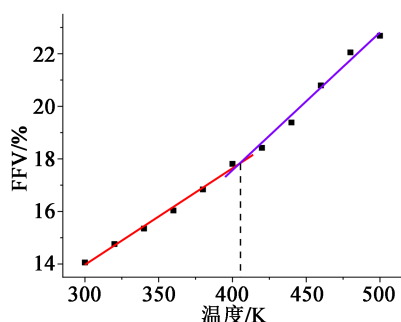


图 13 8:2 体系 FFV-温度曲线

Fig.13 FFV-temperature curve of 8:2 system

### 3 结论

(1) 仿真结果表明, 随着 OSC 添加量的增加, DGEBA/OSC 共混体系的  $T_g$  升高, 当 DGEBA 与 OSC 的摩尔比为 6:4 时,  $T_g$  提高了 30.7 K。体积模量和杨氏模量先增大后减小, 剪切模量整体变化不大。

(2) 实验结果表明,  $T_g$  随着 OSC 含量的增加而升高, 与仿真结果趋势相同; 不同体系的拉伸强度和冲击强度先升高后降低, 8:2 体系的力学性能提升幅度最大。

(3) 共混体系微观结构参数 FFV、MSD、协同扭转能垒、CED 对  $T_g$  和力学性能有直接的影响。FFV 减小会阻碍环氧体系中分子链段的运动, 从而提高体系的弹性模量, 增强力学性能; 分子链段刚性越强、链段间相互作用力越大的体系, 热力学性能越好, 但过量刚性分子会导致体系脆性增加, 力学性能下降。

### 参考文献:

- [1] XIE Qing, FU Kexin, LIANG Shaodong, et al. Micro-structure and thermomechanical properties of crosslinked epoxy composite modified by nano-SiO<sub>2</sub>: A molecular dynamics simulation[J]. *Polymers*, 2018, 10(7):801.
- [2] 刘圣, 蔡会武, 王行行, 等. 环氧树脂复合材料的制备及其导热性能研究[J]. *绝缘材料*, 2019, 52(2):19-23.
- [3] SHU Yinbiao, CHEN Weijiang. Research and application of UHV power transmission in China[J]. *High Voltage*, 2018, 3(1): 1-13.
- [4] BIAN Xingming, TUO Rui, YANG Wei, et al. Mechanical, thermal, and electrical properties of BN-epoxy composites modified with carboxyl-terminated butadiene nitrile liquid rubber[J]. *Polymers*, 2019, 11(10):1548.
- [5] ZHANG J, GUO Q, FOX B. Thermal and mechanical properties of a dendritic hydroxyl-functional hyperbranched polymer and tetrafunctional epoxy resin blends[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2010, 48(4):417-424.
- [6] 王忠刚, 刘万双, 赵琳妮, 等. 高性能脂环族环氧树脂分子设计与合成研究进展[J]. *高分子通报*, 2011(9):13-21.
- [7] 何少波, 陈允, 崔博源, 等. 双酚 A 环氧树脂/脂环族环氧树脂的共混改性研究[J]. *绝缘材料*, 2016, 49(3):11-15.
- [8] 火文君, 王晶, 张道洪. 脂环族环氧树脂/双酚 A 环氧树脂共混改性研究[J]. *粘接*, 2010, 31(5):30-32.
- [9] 谢耀恒, 雷红才, 黄海波, 等. 环氧树脂湿热老化过程分子模拟仿真研究[J]. *绝缘材料*, 2019, 52(9):70-77.
- [10] LI C, COONA E, STRACHAN A. Material property prediction of thermoset polymers by molecular dynamics simulations[J]. *Acta Mechanica*, 2014, 225(4-5):1187-1196.
- [11] YANG Qing, YANG Xiaoping, LI Xiudi, et al. The curing and thermal transition behavior of epoxy resin: A molecular simulation and experimental study[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(20):7452-7459.
- [12] 高亮. 环氧树脂/胺体系固化行为的分子模拟研究及新型碳杂化增强体设计[D]. 北京:北京化工大学, 2017.
- [13] FU Kexin, XIE Qing, LÜ Fangcheng, et al. Molecular dynamics simulation and experimental studies on the thermomechanical properties of epoxy resin with different anhydride curing agents [J]. *Polymers*, 2019, 11(6):975.
- [14] 付可欣, 谢庆, 张磊, 等. DGEBA/DCPDE 双交联环氧树脂热机械性能分子动力学模拟[J]. *高压电技术*, 2019, 45(9):2722-2731.
- [15] 李浩. 碳纳米管/环氧树脂复合材料高低温弹性模量的分子模拟与实验研究[D]. 北京:北京化工大学, 2016.
- [16] MASOUMI S, ARAB B, VALIPOUR H. A study of thermo-mechanical properties of the cross-linked epoxy: An atomistic simulation[J]. *Polymer*, 2015, 70:351-360.
- [17] ZHANG Wenqing, LI Hao, GAO Liang, et al. Molecular simulation and experimental analysis on thermal and mechanical properties of carbon nanotube/epoxy resin composites with different curing agents at high-low temperature[J]. *Polymer Composites*, 2018, 39(S2): E945-E954.
- [18] 陈霄宇. Epoxy/SiO<sub>2</sub> 热力学性能的试验与分子动力学仿真 [D]. 武汉:武汉大学, 2017.
- [19] 张文卿, 李肇晨, 吴天宇, 等. 环氧树脂及其复合材料交联结构和宏观性能分子模拟研究与进展[J]. *复合材料学报*, 2019, 36(2):269-276.
- [20] 刘伟帅. 交联环氧树脂 TGDDM 结构与性能分子动力学模拟 [D]. 太原:中北大学, 2016.
- [21] WEI Qinghua, ZHANG Yingfeng, WANG Yanen, et al. A molecular dynamic simulation method to elucidate the interaction mechanism of nano-SiO<sub>2</sub> in polymer blends[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(21):12889-12901.
- [22] ZHANG Wenqing, Yang Qing, ZHONG Weihong, et al. Mechanism of modulus improvement for epoxy resin matrices: A molecular dynamics simulation[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2017, 111:60-67.