

基于 Materials Studio 分子模拟的 H 级树脂分子结构设计

王超¹, 邹茂娟², 齐梦瑶¹, 周江³, 黄卉欣³, 张跃^{3*}, 亢健⁴, 陈志宇⁴

(1. 中国雅江集团有限公司, 西藏林芝 860000; 2. 雅江清洁能源科学技术研究(北京)有限公司, 北京 100080;
3. 东方电气集团东方电机有限公司, 四川德阳 618000; 4. 四川大学高分子研究所
先进高分子材料全国重点实验室(四川大学), 四川成都 610065)

摘要: H 级绝缘树脂是大型发电机等装备的关键材料, 需要满足耐热指数不低于 180 °C 的要求, 传统 F 级/B 级环氧树脂难以适配。现有商业化 H 级树脂存在相容性差等问题, 且研发依赖实验试错, 周期长, 成本高。因此, 从分子层面阐明结构-性能关系并建立分子设计平台是突破关键。以 Materials Studio 为分子模拟平台, 筛选出两种环氧树脂与 3 种固化剂, 构建不同比例无定型分子模型, 借自编 Perl 脚本实现动态交联, 形成三维网状结构, 分析体系密度、玻璃化转变温度(t_g)、弹性模量、自由体积、力学性能及介电常数等。结果表明, 交联反应使体系能量降低, 体积收缩, 密度增大, 自由体积分数受环氧官能度与固化剂类型共同影响, 其中优化环氧基体杂化官能度并增加固化剂多支链结构所形成的 A2B2 交联体系的 t_g 最高达到 184 °C, 同时力学与介电性能较佳, 实现 H 级树脂分子设计。

关键词: 分子模拟; H 级树脂; 固化剂; 玻璃化转变温度

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1005-3360(2026)02-0162-07

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.02.029

Molecular Structure Design of H-grade Resin Based on Materials Studio Molecular Simulation

WANG Chao¹, ZOU Maojuan², QI Mengyao¹, ZHOU Jiang³, HUANG Huixin³, ZHANG Yue^{3*}, KANG Jian⁴, CHEN Zhiyu⁴

(1. China Yajiang Group Co., Ltd., Linzhi 860000, China; 2. Yajiang Clean Energy Science and Technology Research (Beijing) Co., Ltd., Beijing 100080, China; 3. Dongfang Electric Machinery Co., Ltd., Deyang 618000, China;
4. National Key Laboratory of Advanced Polymer Materials (Sichuan University),
Institute of Polymer Research of Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: H-grade insulation resin is a key material for large-scale equipment such as large generators, which must meet requirements including a thermal endurance index of at least 180 °C. Traditional F-grade/B-grade epoxy resins are difficult to match these requirements. Existing commercial H-grade resins suffer from poor compatibility and other issues. Moreover, the development of these resins relies heavily on experimental trial and error, resulting in long development cycles and high costs. Therefore, elucidating the structure-property relationship at the molecular level and establishing a molecular design platform are key to breaking through these challenges. Using Materials Studio as the molecular simulation platform, two types of epoxy resins and three types of curing agents were screened. Amorphous molecular models with different ratios were constructed. Dynamic cross-linking was achieved through self-compiled Perl scripts, forming three-dimensional network structures. The system's density, glass transition temperature (t_g), elastic modulus, free volume, mechanical properties, and dielectric constant were analyzed. The results showed that the cross-linking reaction reduced the system's energy, caused volume contraction, and increased density. The free volume fraction was jointly affected by the epoxy functionality and the type of curing agent. Among them, the A2B2 cross-linked system, which

收稿日期 Submitted date 2025-05-24; 修回日期 Revised date 2025-07-15; 录用日期 Accepted date 2025-08-18

基金项目: 西藏自治区重点研发计划项目(XZ202403ZY0036); 中国雅江集团有限公司科研项目(YCED2023/D05B)

*联系人, metaspark@163.com

引用本文: 王超, 邹茂娟, 齐梦瑶, 等. 基于 Materials Studio 分子模拟的 H 级树脂分子结构设计[J]. 塑料科技, 2026, 54(2): 162-168.

Citation: WANG C, ZOU M J, QI M Y, et al. Molecular structure design of H-grade resin based on Materials Studio molecular simulation[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(2): 162-168.

optimized the hybrid functionality of the epoxy matrix and increased the multi-branched structure of the curing agent, achieved the highest t_g of 184 °C. This system also exhibited excellent mechanical and dielectric properties, successfully realizing the molecular design of H-grade resin.

Keywords: Molecular simulation; H-grade resin; Curing agent; Glass transition temperature

H级绝缘树脂(耐热指数 ≥ 180 °C)是大型发电机、变频牵引电机等重大装备的核心材料。传统F级或B级环氧树脂体系已无法满足高温绝缘、低介电损耗与长湿热老化寿命的多重需求^[1]。H级树脂需要在保持优异电绝缘性能的同时,具备高玻璃化转变温度(t_g)^[2]。然而,现有商业化H级体系,如改性环氧-酸酐^[3]、双马来酰亚胺-环氧树脂共混^[4-5]、聚酰亚胺改性环氧^[6]等,多通过简单物理共混或增韧剂改性实现性能提升,存在相容性差、固化工艺窗口窄、微观缺陷多等问题,难以兼顾高 t_g 与电气综合性能,且实验试错周期长,成本高。因此,从分子层面阐明结构-性能关系,建立可预测的分子设计平台,成为突破H级树脂性能瓶颈的关键。

分子动力学模拟^[7-8]与量子力学计算可在原子及电子尺度捕捉聚合物链构象、交联网络拓扑、界面相互作用及电荷分布等微观信息,弥补传统实验“黑箱”研究的不足。Materials Studio作为集成化商业平台,提供COMPASS II、ReaxFF-Ig、DMol3、GGA-PBE杂化泛函等多尺度算法,以及Amorphous Cell、Forcite、Mesocite、DPD等模块,可实现“单体设计→交联反应→结构弛豫→性能预测→介观结构”全链条模拟,为H级树脂的定向设计与工艺优化提供低成本、高效率的理论工具^[9-10]。

本文通过分子模拟构建两种不同官能度环氧与3种固化剂的交联网络模型,系统开展“微观结构-介观形貌-宏观性能”贯通式分子设计体系性能分析计算,实现H级树脂分子的结构设计,明确环氧官能度、固化剂分子结构对H级树脂性能的调控机制,为高耐热、低介电损耗H级树脂的定向设计提供理论支撑,对推动电力装备用高端绝缘材料的发展具有重要意义。

1 模拟实验

1.1 反应树脂及固化剂筛选

按化学结构,环氧树脂主要可分为以下几类:

(1)缩水甘油醚类。如双酚A型、双酚F型、氢化双酚A型、酚醛型等,双酚A型是最常用的通用型环氧树脂(产量占90%以上),具有高黏结强度、良好的耐腐蚀性和电性能,但耐热性和韧性较差^[11]。双酚F型黏度低,浸渍性好,性能与双酚A型相近,但耐热性稍低。

(2)缩水甘油酯类。黏度小,工艺性好,反应活性大,黏接强度高,耐超低温性好,但耐水性、耐酸碱性较差^[12]。

(3)缩水甘油胺类。多官能团,黏度低、活性高,耐热性高、黏接强度及力学性能好,但有脆性和自固化性,贮存期短。

(4)脂环族环氧树脂。黏度小,环氧当量小,交联密度

大,耐热性高,但韧性差,电性能好,耐候性优良。

(5)脂肪族环氧化合物^[13]。如脂肪族缩水甘油醚和脂肪族环氧化烯烃化合物,无苯环、脂环和杂环结构,黏度小、柔韧性好,冲击韧性和黏接性能优异,但耐热性较差。

此外,还有改性环氧树脂(如有机硅、聚氨酯等),通过引入特殊基团(如氟、硅、磷等)改善耐热性、耐腐蚀性、耐候性等性能,但成本较高。

为了有效提升所设计的树脂耐热等级,项目优选改性缩水甘油醚类树脂,同时为了兼顾其电气性能、力学性能,选择两种不同官能度的树脂。图1为两种环氧树脂分子结构。

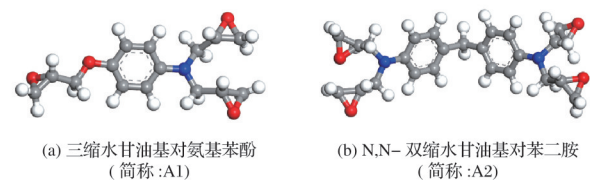


图1 两种环氧树脂分子结构

Fig.1 Molecular structure of two epoxy resins

环氧树脂本身为热塑性线性结构,需要与固化剂发生交联反应,形成三维网状热固性材料。固化剂不仅决定交联密度,还影响固化物的耐热性、机械强度、电性能及耐化学性等^[14]。表1为常见固化剂类型及特点。结合所选择的环氧树脂特性,项目筛选两种芳香族多元胺类固化剂及一种环状脂肪族多元胺固化剂。图2为3种固化剂分子结构。

在实际应用场景下观察可知,构成环氧树脂体系的组分并非仅局限于基础性环氧树脂与固化剂两类物质。辅料的添加也十分必要,包括颜料填料类、稀释增塑剂类以及增韧改性剂等。若模拟过程中将所有上述组分均纳入考量范围,则模型的复杂程度将显著提升。由此可见,为简化模型计,仅选取环氧树脂与固化剂这两种核心物质作为研究对象具有合理性。

1.2 分子模型的构建

根据预设的组分配比,建立由未固化环氧树脂与固化剂混合形成的无定形初始模型。依据环氧树脂在固化过程中的交联反应机制,利用Material Studio 2020分子模拟软件中内嵌的Perl脚本,编写专用程序以实现交联行为的模拟,进而构建出具有三维网状结构的交联模型。阶段性对所得模型进行性能评估,将其从高温状态逐步冷却至室温,分析并预测其 t_g 等关键参数。全部模拟计算在配置Intel(R) Xeon(R) Gold 6226R处理器的服务器上完成,运行环境为Material Studio 2020软件。

表1 常见固化剂类型及特点

Tab.1 Types and characteristics of common curing agents

类型	代表品种	固化条件	性能特点
脂肪族多元胺	乙二胺、二乙烯三胺(DETA)	25 °C	活性高、放热大、适用期短； 热变形温度(HDT) 80~90 °C
芳香族多元胺	二苯基甲烷二胺(DDM)、间苯二胺(MPD)	120~150 °C	耐热高(HDT>150 °C), 工艺性差
酸酐类	甲基四氢邻苯二甲酸酐(MTHPA)、 六氢邻苯二甲酸酐(HHPA)	120~180 °C	放热低、收缩小、电性能优; HDT 160~180 °C
聚酰胺类	650、651	25~60 °C	柔韧、低毒; HDT≈60 °C
改性胺类	三乙烯四胺(T-31)、酚醛胺	室温	潮湿/水下可固化, 土木工程常用
多元硫醇	聚硫醇	室温+促进剂	低温快固(-10 °C), 柔韧
催化型	2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚(DMP-30)、咪唑	60~120 °C	用量少, 适用期可调, 耐热高
潜伏型	二月桂酸二丁基锡(DICY)、酰肼	常温稳定/150 °C激活	单组分, 储存期长

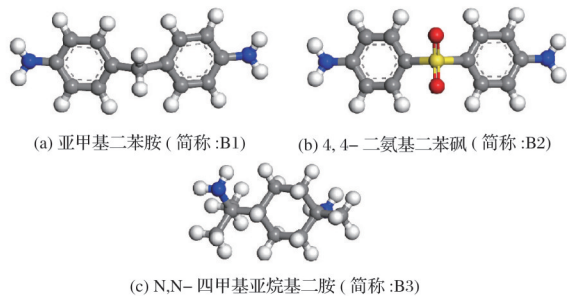


图2 3种固化剂分子结构

Fig.2 Molecular structure of three curing agents

采用Materials Studio分子模拟平台,基于特定类型的环氧树脂(A1、A2)及固化剂(B1、B2、B3)的分子结构,构建两种未交联的无定形混合模型。第一个模型体系包含15条A1分子链与25条B1、B2和B3分子链;第二个模型则由15条A2分子链与相同配比的B1、B2和B3分子链组成。为消除模拟盒子的边界效应,对所有模型施加周期性边界条件,初始温度298 K,初始密度0.6 g/cm³。随后,采用Smart Minimizer方法对初始模型进行几何优化,使体系能量降至较低水平,达到稳定构型。之后在600 K、恒温恒容(NVT)下进行500 ps的分子动力学模拟,以消除内应力;再在恒温恒压(NPT)、压强1.01×10⁵ Pa下继续模拟500 ps,使体系密度弛豫至合理值,最终获得平衡后的未交联无定形模型。最终在298 K和1.01×10⁵ Pa条件下提取模型快照。图3为未交联的无定形分子模型。模拟过程中,温度与压强的控制分别借助Andersen和Berendsen方法实现,范德华作用与静电作用分别采用Atom-based方法和Ewald方法处理,所有分子动力学模拟均基于CompassII力场完成^[15]。

1.3 动态交联反应的Perl脚本程序

在获得热力学与动力学平衡的混合物无定形结构基础上,需要进一步依据交联反应机制对分子模型实施交联操作,以建立具有高交联程度的三维网状分子模型。在环氧树脂与胺类固化剂的固化过程中,关键反应位点分别为

环氧基团中的—CH(O)—CH₂结构以及固化剂分子上的—NH₂基团。该固化过程主要包括两个连续阶段。首先,环氧基团与固化剂分子中的伯胺基(—NH₂)发生亲核加成反应,其第一个活泼氢参与反应,生成含有仲胺基团(—NH—)的中间体;随后,该中间体上的仲胺基团继续与另一个环氧基团反应,其活泼氢攻击环氧环,最终形成叔胺结构(—N<)。同时,反应过程中氧原子与氢结合生成羟基(—OH)^[16]。为降低模拟过程的复杂性,本研究引入以下3项基本假设:(1)假定伯胺基与仲胺基上的氢原子具有等同的反应活性;(2)忽略高温条件下可能发生的酯化等副反应;(3)认定该固化反应主要由扩散过程控制。图4为环氧树脂与胺类固化剂的反应机理^[17-19]。

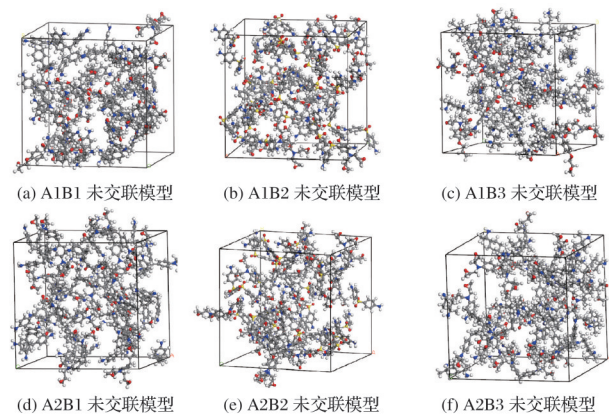


图3 未交联的无定形分子模型

Fig.3 Non crosslinked amorphous molecular model

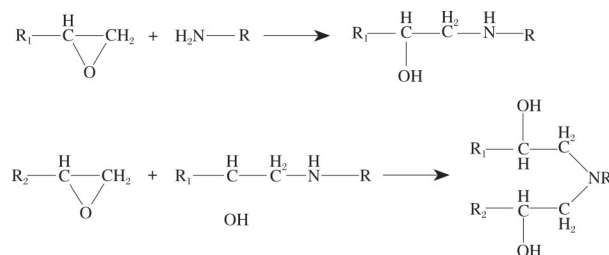


图4 环氧树脂与胺类固化剂的反应机理

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

基于上述反应机理与基本假设,采用自主编写的Perl脚本程序实现聚合物体系的交联过程模拟。具体步骤为:(1)对环氧树脂分子中的反应原子(环氧基团中 $-\text{CH}_2$ 上的C原子,标记为R1)及固化剂分子中的反应原子(氨基中的N原子,标记为R2)进行识别与标记,并设定关键模拟参数。初始截断半径设置为0.3 nm(可变范围0.3~0.6 nm),交联反应温度设为353 K,该温度旨在为反应原子提供足够的动能,同时促进体系达到热力学平衡;目标交联度预设95%,其定义为实际形成的交联键数目与理论最大可能键数之比^[20-22]。(2)在模拟过程中,首先对初始构建的体系执行20 000步的能量最小化操作,以优化其几何构型并降低体系能量。随后,在NPT条件下进行时长为50 ps的分子动力学模拟,使体系达到热力学平衡状态。完成平衡后,程序计算所有标记反应原子R1(位于环氧基团 $-\text{CH}_2$ 的C原子)与R2(氨基中的N原子)之间的距离,并与当前设置的截断半径进行比较:若原子间距小于截断半径,则依据预设反应机理在相应原子间生成新的交联键;若不存在满足条件的原子对,则跳转至后续步骤。需要说明的是,尽管程序无法直接判断新生成键是否引起环状穿插等空间冲突,但可通过评估新成键的键能间接判断其力学稳定性。若识别出键能异常,则删除该共价键,并重新执行20 000步的能量优化及50 ps的NPT模拟,以消除内应力,确保网络结构的合理性与稳定性。(3)在交联模拟过程中,采用迭代方式逐步调整反应截断半径。每次循环结束时,将截断半径增加0.05 nm,随后返回执行步骤(2)所述的成键判断与结构弛豫流程。此迭代过程持续进行,直至满足以下任一终止条件,即截断半径超过0.60 nm或体系达到预设的目标交联度。一旦满足条件,交联模拟循环即终止。最终,对获得的交联网络结构进行系统分析,包括但不限于交联点密度分布、网络拓扑结构特征及力学稳定性等方面的评估。

为保证模拟过程的可重复性与自动化,将上述完整流程集成于一个自主编写的Perl脚本程序中。图5为交联Perl脚本程序的具体流程。

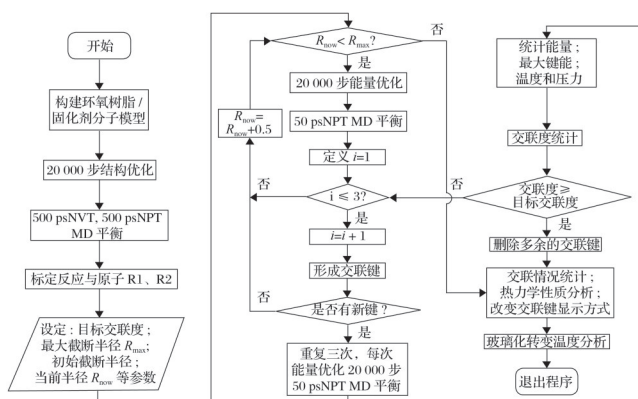


图5 交联Perl脚本程序的具体流程

Fig.5 Specific process of crosslinking Perl script program

2 结果与讨论

2.1 交联模型特征

本次模拟将目标交联度统一设置为95%。图6为交联体系的快照,图中绿色球棍模型表示已反应的键合位点,其余原子则以线型模型表示。从图6可以看出,交联点在三维空间内分布较为均匀,反映出交联反应模拟效果良好,成功构建出理想的三维网络结构。

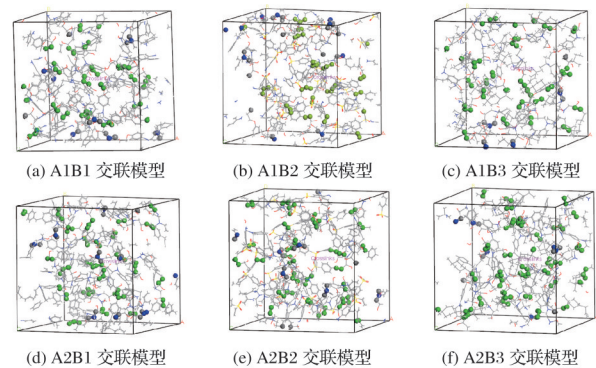


图6 交联体系的快照

Fig.6 Snapshot of crosslinking systems

交联反应对分子体系的能量分布产生多方面的显著影响。表2为交联体系各组份能量变化。从表2可以看出,交联不仅引起体系总能量的改变,也使键能、键角能、二面角扭转能以及离平面弯曲能等能量组分发生明显变化。在交联过程中,系统体积发生收缩,密度相应增大,分子排列趋于紧密,从而增强了原子间的范德华相互作用与静电作用力。另一方面,所形成的三维交联网络对分子链的运动产生显著的空间阻遏效应,限制了键角变化与二面角的旋转自由度,致使相应能量项数值降低。最终,体系的总能量因交联反应而下降,表明该过程为放热反应^[20]。

2.2 体积及密度分析

统计6个不同交联体系在温度为298 K时的密度及体积特征。表3为交联体系的密度及体积特征。小分子通过交联键连接在一起,分子间作用增强,分子间隙变小,各体系的体积逐渐收缩,堆积程度更加紧密。从表3可以看出,环氧树脂相同、固化剂不同时,在3种固化剂交联体系中,密度和体积均出现先增大后减小的变化趋势,且环氧树脂与B2固化剂交联体系中密度和体积最大。固化剂相同、环氧树脂不同时,A1、A2与不同固化剂交联体系密度相差不大,体积略有差异,A2与不同固化剂交联体系的体积最大。

根据自由体积理论,液态或固态物质的宏观总体积(V)由两个部分构成:一部分是已被分子实际占据的占有体积(V_0);另一部分则是未被占据的自由体积(V_f)。其中, V_0 指分子本身在绝对零度且无相变条件下所占据的空间;而 V_f 代表分子之间的间隙,通常以无规分布且尺度各异孔隙的形式存在于材料内部,这些孔隙为分子链通过转动和平移以调整构象提供必要的活动空间。

表2 交联体系各组分能量变化

Tab.2 Energy changes of components in crosslinking systems

单位:kJ·mol⁻¹

序号	总能量	键能	键角能	二面角扭转能	离平面弯曲能
A1B1	4 837.1	699.5	937.9	-325.8	59.1
A1B2	10 511.9	680.2	930.0	-315.6	56.7
A1B3	-3 707.9	633.8	1 251.2	-2187	8.2
A2B1	7 410.7	819.4	1 126.3	-566.3	50.6
A2B2	11 205.6	758.8	1 186.7	-666.8	45.0
A2B3	1 723.8	820.2	1 453.5	-2 217.4	15.6

表3 交联体系的密度及体积特征

Tab.3 Density and volume characteristics of crosslinking systems

交联体系	密度/(g·cm ⁻³)	体积/nm ³
A1B1	1.17	14.367 1
A1B2	1.24	15.479 3
A1B3	1.04	14.808 5
A2B1	1.13	16.570 2
A2B2	1.21	17.275 7
A2B3	1.06	16.610 4

自由体积分数(f_{iv})被定义为单位总体积中 V_f 所占的比例, f_{iv} 的计算公式为:

$$f_{iv} = \frac{V_f}{V_f + V_0} \quad (1)$$

交联环氧树脂内部的自由体积特征主要受其分子网络堆叠行为的约束。环氧树脂与固化剂通过化学反应构建的三维网状拓扑结构显著改变分子的排列与堆积模式。即便在较高交联密度条件下,材料体系仍可能保留相当比例的 f_{iv} 。交联过程促使原本离散的环氧树脂单体与固化剂小分子通过共价键连接成为连续的一体化网络,从而显著提升分子堆叠的紧密性与有序性。借助 Materials Studio 平台中的 Atom Volume & Surface 模块,对6种不同交联程度的模型在300 K条件下的自由体积分布进行系统计算与比较。图7为交联度为95.0%的环氧树脂体系自由体积分布。其中,灰色团簇表征自由体积的表面形貌,蓝色区域代表其实际空间分布,体系中其余原子结构则以球棍模型加以展示。

交联过程初期,化学交联键的生成促使环氧单体与固化剂分子倾向于形成更为致密的堆积结构;然而,随着交联反应的持续进行,三维网络逐渐形成并产生显著的空间位阻效应,限制分子链段的进一步紧密排列,进而引起体系自由体积的增大。表4为交联体系的 V_0 、 V_f 和 f_{iv} 。从表4可以看出,在固定环氧组分而变更固化剂类型时,B2体系的 V_0 达到最大;而B3体系则呈现最高的 V_f 及其对应 f_{iv} 。若保持固化剂种类不变而调整环氧组分,可发现由A2型环氧组分参与的交联体系 V_0 、 V_f 以及 f_{iv} 数值均较高。

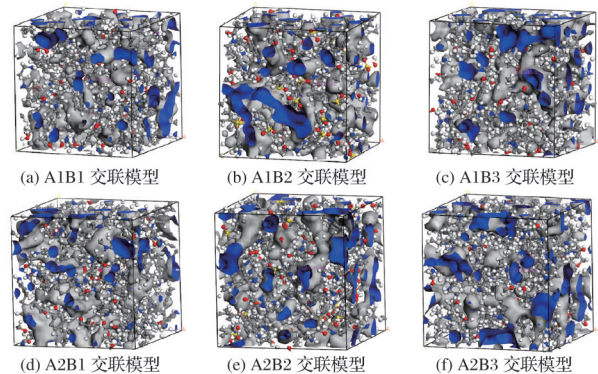


图7 交联度为95.0%的环氧树脂体系自由体积分布
Fig.7 Free volume distribution of epoxy resin systems with a crosslinking degree of 95.0%

表4 交联体系的 V_0 、 V_f 和 f_{iv} Tab.4 V_0 、 V_f and f_{iv} of crosslinking systems

交联体系	V_0 /nm ³	V_f /nm ³	f_{iv} /%
A1B1	12.427 72	1.939 36	15.61%
A1B2	12.995 01	2.484 32	19.12%
A1B3	12.128 47	2.680 11	22.10%
A2B1	13.751 91	2.818 34	20.49%
A2B2	14.278 77	2.997 02	20.99%
A2B3	13.562 63	3.047 79	22.47%

2.3 t_g 分析

t_g 标志着聚合物从玻璃态转变为高弹态的临界点,此转变直接决定材料在不同环境条件下的适用性范围。在诸多相关理论中,FOX和FLORY提出的自由体积理论接受度最高,应用最广泛。该理论指出, t_g 对应于聚合物内部 V_f 达到临界最低值时的温度;低于 t_g 时,链段运动趋于“冻结”, V_f 维持恒定,其空穴的尺寸与空间分布基本保持不变。此时, V_f 所提供的空间不足,分子链无法实现构象调整,温度上升导致的体积膨胀主要源于分子振动幅度增大及化学键键长的变化。而当温度升至 t_g 以上时, V_f 开始显著增加,为链段运动提供必要空间,使其进入“解冻”状态,此时的体积膨胀同时包含分子实际占有体积的扩张和 V_f 本身的增长。因此,在 t_g 附近,聚合物的密度-温度关系曲线出现明显转折,热膨胀系数亦发生突变。基于自由体积理论框架,本研究结合对6种不同交联体系密度-温度曲

线的系统分析,进一步探索 t_g 的变化规律与交联结构之间的关系。图8为交联体系的密度-温度关系曲线。表5为交联体系的 t_g 。从图8和表5可以看出,使用B1固化剂的体系 t_g 相对较低,B3次之,B2体系 t_g 最高。其中,环氧官能度较大的B2体系相交A2交联体系的 t_g 更大,可见环氧官能度的增大对提升 t_g 有一定促进作用。

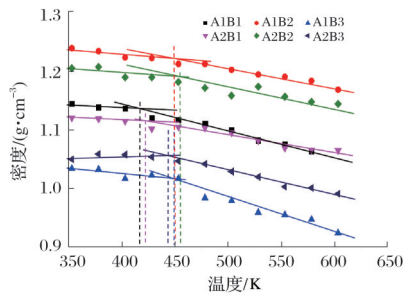


图8 交联体系的密度-温度关系曲线

Fig.8 Density-temperature relationship curves of crosslinking systems

表5 交联体系的 t_g

Tab.5 t_g of crosslinking system

交联体系	B1	B2	B3
A1	418 K(145 °C)	451 K(178 °C)	450 K(177 °C)
A2	422 K(149 °C)	457 K(184 °C)	444 K(171 °C)

2.4 力学性能分析

在分子模拟领域,预测体系弹性力学性能主要可依据两类方法:静态分析及动态分析。本研究选取静态分析途径,其基本流程可简要描述为:假定初始系统已处于力学平衡状态,随后对该系统施加特定方向的微小应变(确保处于弹性变形范围内),并使体系弛豫至能量极小值状态。通过在多个不同方向上重复施加应变并执行能量优化,可基于势能对应变的二阶导数计算刚度矩阵。

$$\begin{pmatrix} 14.9424 & 6.2230 & 5.6851 & -0.0875 & 0.4758 & 0.2431 \\ 6.2230 & 15.4974 & 5.0917 & -0.0456 & 0.1149 & 0.3976 \\ 5.6851 & 5.0917 & 11.8423 & -0.3935 & 0.0279 & 0.1496 \\ -0.0875 & -0.0456 & -0.3935 & 4.2725 & 0.2244 & 0.2203 \\ 0.4758 & 0.1149 & 0.0279 & 0.2244 & 2.7983 & 0.1098 \\ 0.2431 & 0.3976 & 0.1496 & 0.2203 & 0.1098 & 4.9515 \end{pmatrix} \quad (9)$$

在理想情况下,对于各向同性材料,该矩阵的非对角线元素理论上应为零。从实际计算结果来看,矩阵呈现出主对角线元素数值显著高于非对角线元素,且非对角线元素数值接近于零,并表现出良好的对称分布特征。因此,该刚度矩阵能够有效用于推导体系的弹性力学参数。

图9为交联体系的力学性能。从图9可以看出,体积模量、剪切模量及弹性模量均随环氧官能度种类与固化剂配比的改变而发生显著变化。

2.5 介电性能分析

在电场作用下,物质内部原子、分子或离子会向电场

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} = \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \varepsilon_j} = \frac{\sigma_+ - \sigma_-}{2\varepsilon_j} \quad (2)$$

式(2)中: C_{ij} 为刚性矩阵元素,MPa; σ_+ 为系统在某一方向受应变时产生的拉伸应力,MPa; σ_- 为系统在某一方向受应变时产生的压缩应力,MPa; V 为初始达到力学平衡的系统体积, nm^3 ; U 为系统的势能,包括分子间相互作用能、键能、角能等, kJ/mol ; ε_i 和 ε_j 为施加在系统不同方向上的微小应变。

另一方面,两个Lame常数(λ 和 μ)是描述各向同性材料弹性行为的两个关键参数,可直接从材料的刚性矩阵(即弹性常数矩阵)中推导或计算得出:

$$\lambda = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{2}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (3)$$

$$\mu = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (4)$$

得到这两个常数后,许多相关的力学性质都可以从中获得。

$$E = \mu \cdot \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \quad (5)$$

$$G = \mu \quad (6)$$

$$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu \quad (7)$$

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \quad (8)$$

式(5)~式(8)中: E 为弹性模量,MPa; G 为剪切模量,MPa; K 为体积模量,MPa; ν 为泊松比。

本文运用静态恒定应变法对体系的弹性力学性能进行预测。在达到平衡状态的环氧树脂体系上,分别施加3组单轴拉伸、3组单轴压缩以及6组不同模式的剪切变形,共计12组微小应变。通过提取经能量优化后各变形状态下的应力响应,并依据广义胡克定律进行计算,最终得到6个不同交联度环氧树脂体系的刚度矩阵。此处仅展示交联度为95%的A1B1环氧树脂体系所对应的刚度矩阵为:

方向移动,形成电偶极子,从而产生极化效应。这种极化效应会影响物质中电荷的分布和储存,进而影响相对介电常数的大小,因此,相对介电常数与物质的极化程度密切相关^[23-25]。

图10为交联体系的相对介电常数。从图10可以看出,A2B2交联体系的相对介电常数相对较小,这是因为A2B2体系交联后的相对密度更大,交联网络更加密集,环氧交联网络中存在更多的侧链和支链使一些极性基团被钉扎固定,使分子偶极矩减小,导致介电常数在一定程度上降低^[26]。

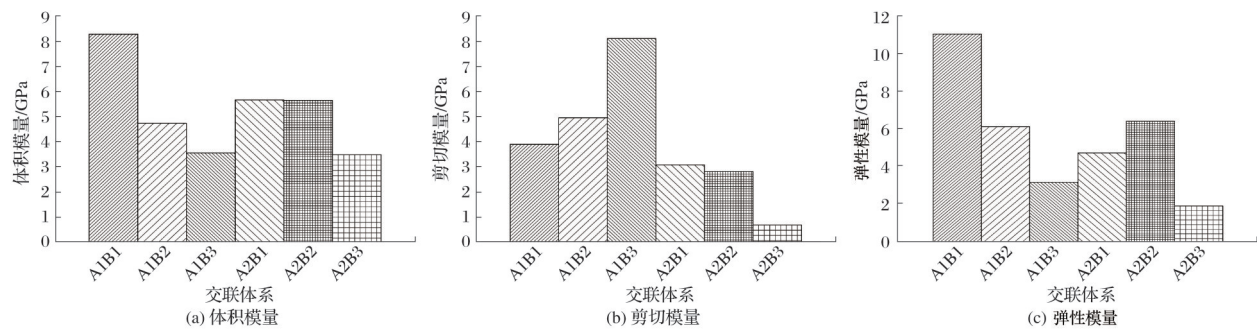


图9 交联体系的力学性能

Fig.9 Mechanical properties of crosslinking systems

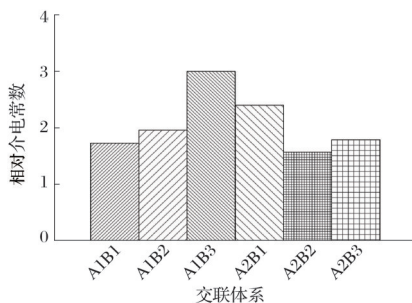


图10 交联体系的相对介电常数

Fig.10 Relative dielectric constants of crosslinking systems

3 结论

本文采用分子动力学方法,对两种官能度差异的环氧树脂固化后的静态结构及其性能特征进行分析,重点探讨环氧树脂官能度及固化剂种类对所形成的交联网络结构与材料性能的作用机制。针对环氧树脂与胺类固化剂之间的动态交联过程,开发专用的Perl脚本程序,以模拟并实现该化学反应过程;基于Materials Studio软件平台构建两种官能度各异的环氧树脂分子模型以及3种固化剂分子模型,应用上述Perl脚本程序模拟其交联反应,最终获得了具有不同交联程度的固化体系分子模型。预测不同官能度、固化剂类型树脂体系的密度、玻璃化转变温度、弹性模量、自由体积、力学性能、介电常数等关键参量,优化环氧基体杂化多官能度,增加固化剂多支链结构所形成的A2B2交联体系,其玻璃化转变温度最高达到184℃,实现H级树脂分子的结构设计,为H级树脂的定向研发提供支撑,对推动电力装备用高端绝缘材料发展具有重要意义。

参考文献

- [1] 曹圣平. B公司绝缘树脂改扩建项目可行性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2019.
- [2] 张军海, 彭景伟, 余小平, 等. 环氧树脂特性分析及变压器绕组浇注工艺优化措施[J]. 机电工程技术, 2020, 49(11): 243-246.
- [3] 蒋秋. 高 T_g 双马来酞亚胺树脂的制备及其复合材料研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2024.
- [4] 高凌. 单组分无溶剂环氧/酸酐绝缘漆的制备及性能研究[D]. 武汉: 中南民族大学, 2013.
- [5] 曹俊辉, 刘秀军, 鞠振华, 等. N,N'-(4,4'-亚甲基二苯基)双马来酞亚胺改性环氧丙烯酸酯树脂的制备与性能研究[J]. 塑料工业, 2018, 46(12): 136-139, 143.
- [6] 胡欣如. 苯基-环氧基 POSS 的合成及 POSS 和 KH560 对聚酰亚胺的改性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2025.
- [7] 季国顺, 张永康. 微机械系统建模与仿真技术研究[J]. 光学精密工程, 2002(6): 626-631.
- [8] 刘默耕, 朱春华, 赵军华. 螺旋石墨烯/环氧树脂复合材料的力学性能[J]. 塑料工业, 2022, 50(4): 58-63.
- [9] 付可欣. 高压绝缘用环氧树脂交联网络结构与筛选[D]. 北京: 华北电力大学, 2020.
- [10] 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.
- [11] 林晓丹, 徐忠英, 曾幸荣, 等. 酚醛环氧/双酚 A 二(二苯基)磷酸酯/有机蒙脱土阻燃 ABS I. 有机蒙脱土对阻燃 ABS 性能的影响[J]. 塑料工业, 2007, 35(增刊 1): 255-258, 262.
- [12] 杨颀. 一类新型环氧树脂-缩水甘油酯[J]. 塑料工业, 1982, 10(2): 56-60.
- [13] LIU W B, QIU Q H, WANG J, et al. Curing kinetics and properties of epoxy resin-fluorenyl diamine systems[J]. Polymer, 2008, 49(20): 4399-4405.
- [14] 唐晓东, 姚美君, 李晶晶, 等. 环氧树脂固化剂的研究新进展[J]. 塑料工业, 2023, 51(9): 30-38, 52.
- [15] SUN H. COMPASS: An *ab initio* force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(38): 7338-7364.
- [16] 马雅婷, 赵蕾, 李孟宇, 等. 聚酰胺树脂固化 EP/PAI 共混物的反应机理及性能研究[J]. 塑料工业, 2017, 45(1): 131-134.
- [17] 李玲玉, 单雪影, 张滢, 等. 低分子量聚苯醚改性环氧树脂及性能分析[J]. 塑料, 2024, 53(6): 54-61.
- [18] 樊开森, 付刚, 王栋, 等. 聚氨酯微胶囊/环氧树脂复合绝缘材料的自修复特性研究[J]. 绝缘材料, 2025, 58(4): 45-51.
- [19] 饶夏锦, 李继初, 张炜, 等. 基于 TBD 催化的环氧树脂的制备与降解再生[J]. 高电压技术, 2025, 51(7): 3318-3326.
- [20] 杨可欣. 基于镍铁层状双氢氧化物的阻燃环氧树脂复合材料的制备及性能研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2025.
- [21] 卜星宇, 王雷, 温井龙. 硅烷改性环氧苯丙乳液耐水性研究[J]. 材料保护, 2025, 58(6): 116-123.
- [22] 张胜杰, 杨粤, 李媛媛, 等. 基于分子动力学探究复合绝缘子护套-芯棒老化界面的微观变化[J]. 当代化工, 2023, 52(5): 1146-1153, 1175.
- [23] 杨知非, 董曼玲, 詹振宇, 等. 两种环氧树脂表面改性的比较研究: 电荷积聚抑制与网络性能改善[J]. 绝缘材料, 2025, 58(7): 136-142.
- [24] 尚欣宇, 崔立东, 高丹丹, 等. 木质素在环氧树脂中的应用研究进展[J]. 塑料科技, 2025, 53(7): 172-177.
- [25] 彭欢玲, 师亚平, 雷红梅. GO/EP 复合材料的力学及热学性能研究[J]. 塑料科技, 2025, 53(7): 46-51.
- [26] 王晓蕾, 肖思成, 沈登雄, 等. 聚合型马来酞亚胺树脂改性环氧-酚醛体系[J]. 热固性树脂, 2025, 40(4): 10-16.