

• 研究论文 •

环氧树脂热氧损伤的分子动力学模拟

易锦华¹, 王玲², 商波^{1*}, 何建新², 雷惊雷¹

(1. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044; 2. 西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘要:采用分子动力学方法构建了不同交联程度的二乙醇胺/双酚 A 缩水甘油醚环氧树脂体系(DEA/DGEBA)及氧化断裂损伤的交联 DEA/DGEBA 模型。在此基础上,分析了交联程度和氧化程度对 DEA/DGEBA 体系的玻璃态转变温度和模量的影响,并对交联度、氧化程度耦合的 DEA/DGEBA 环氧树脂的玻璃态转变温度和力学性能进行了正交模拟和极差分析。结果表明在较高的交联度下,氧化程度对 DEA/DGEBA 体系力学性能影响强于交联度,而对于玻璃态转变温度的影响则与之相反。该模拟结果能准确匹配 DEA/DGEBA 环氧树脂固化实验的测量结果,并对热氧老化实验起到较好的支撑。

关键词:环氧树脂; 热氧损伤; 分子动力学模拟; 交联

Molecular Dynamics Modeling of the Thermo-oxidative Degradation in Epoxy Resin

YI Jin-hua¹, WANG Ling², SHANG Bo^{1*}, HE Jian-xin², LEI Jing-lei¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;
2. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

Abstract: The models of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) epoxy with diethanolamine (DEA) and thermo-oxidative aging DEA/DGEBA were built *via* the combined method of molecular dynamic methods and perl script. The effect of oxidation degree and crosslinking degree on glass transition temperature (T_g) and modulus of epoxy resins were studied by orthogonal experiment and range analysis. The simulation results show that under the condition of a higher degree of crosslinking, the degree of oxidation has a stronger effect on the mechanical properties of DEA/DGEBA system than the degree of crosslinking, while the effect on the glass transition temperature is opposite. The results are consistent with the curing experiments. These results could be used to understand the usual modulus curve that first increased and then decreased found on thermo-oxidative aging experiment for DEA/DGEBA.

Keywords: Epoxy resin; Thermo-oxidative degradation; Molecular dynamics simulation; Crosslink

环氧树脂作为一种典型的热固型高分子材料,由于其具有固化方便、收缩性低、电绝缘性能和力学性能优异等特性,广泛应用于交通运输、电子电气及航空航天等领域。环氧树脂使用环境中存在的复杂因素会严重影响材料的性能和使用寿

命,危害设备的安全运行。因此对于环氧树脂环境损伤的研究具有重要意义。损伤类型从微观角度来看,可以分为化学损伤和物理损伤。物理损伤主要包含应力等因素^[1],而化学损伤的诱因较多,包括高温、氧气、湿度、辐射等因素^[2~6]。化学

收稿:2022-06-09;修回:2022-08-04

基金项目:国家自然科学基金项目(11774039),西南技术工程研究所合作基金项目(HDHDW5902020201)

作者简介:易锦华,女,硕士研究生。E-mail:2073119301@qq.com

* 通讯联系人:商波(1982-),男,博士,讲师,主要从事高分子模拟研究。E-mail: bshang@cqu.edu.cn, Tel:13983858642

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.04.009

损伤是从下而上的,伴随着原子结构的断裂、交联结构的生成,基团的转变等多种形式。一旦产生化学损伤,高分子的多级结构也可能发生相应的转化,从而对不同层面的性质产生影响。在环境损伤中,化学损伤为主要类型,而其中温度和氧气引起的老化是主要的损伤形式,也是目前实验研究的重点^[7,8]。环氧树脂热氧损伤的化学反应类型多样,包含了后固化、化学键断裂、基团氧化等多种过程,反应之间存在耦合,使得实验测量中性能和结构之间的关系很难解析,机理和寿命的研究困难。

传统的实验方法^[9,10]是通过温度、氧压力等因素进行调控加速材料老化,测量环氧树脂的宏观性能参数,如玻璃态转变温度、弹性模量、导热系数等;表征结构变化及化学组成,以此推测损伤机理。目前的实验研究方法存在许多限制:反应过程不可见,难以确定损伤过程的微观结构及分子构象变化,也难以研究微观损伤结构和性能之间的关系。与传统的实验研究相比,分子动力学模拟(MD)可以研究体系的化学结构和分子间相互作用,计算整个体系的各种理化性质,从理论上进行材料定向设计^[11],降低研发成本。此外,分子模拟技术还能直观捕捉实验中难以获得的微观细节,研究材料的宏观性能与微观结构之间的关系,辅助实验中损伤结构的确定,明确损伤和性能退

化的微观机理。

本文以双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)、二乙醇胺(DEA)分别作为环氧树脂基体和固化剂,基于分子动力学的方法建立了一系列不同交联程度的 DEA/DGEBA 环氧模型,计算了理化性能并与实验进行对比。通过构建交联、氧化耦合的一系列 DEA/DGEBA 损伤模型,对模拟的玻璃态转变温度和力学性能进行极差分析和方差分析,得到单个因素对结构和性能的影响程度。

1 DEA/DGEBA 交联模型建模

1.1 环氧树脂与固化剂的反应原理

本文选用双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)与固化剂二乙醇胺(DEA)交联形成环氧树脂体系。DEA 作为一种常见的固化剂,结构简单且具有多个反应位点,有利于支链反应,进而形成完美的交联网络结构。DGEBA 与 DEA 的反应过程如图 1 所示。DEA 中的仲胺和羟基都能与缩水甘油反应,而胺的反应活性远高于羟基。因此,DGEBA 和 DEA 之间的反应实际上是分两步进行的。首先 DEA 的仲胺与环氧基团发生聚合反应形成季胺原子和新的羟基,生成含有叔胺、环氧化物和羟基的加合物(DEA-封端 DGEBA)。随后环氧化物与羟基发生缓慢的“醚化 & 均聚反应”,形成交联结构^[12]。

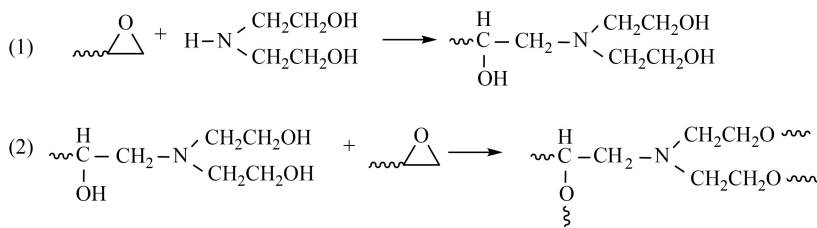


图 1 DGEBA 和 DEA 的交联反应机理

Figure 1 The crosslink mechanism of DGEBA and DEA

1.2 交联模型的构建

根据图 1 的环氧树脂固化机理,采用 Materials Studio (MS)软件建立了 DGEBA/DEA 环氧树脂分子模型,具体建模步骤如下:(1)构建 DEA-封端 DGEBA 分子模型(图 2a),模拟 DGEBA 和 DEA 的初步反应;(2)在 MS Amorphous Cell 模块中将 20 个 DGEBA 分子和 20 个 DEA-封端 DGEBA 分子放入三维周期性盒子内,并标记反应原子 R1/R2,得到的最稳定无定形模型如图 2(b)所示;(3)对模型进行结构优化和动力学弛豫,使结构达

到平衡状态;(4)采用 perl 语言编程^[13~15]实现环氧树脂的交联固化反应,设定初始反应截断半径为 3.5 Å,最大截断半径为 10 Å。测量反应原子之间的距离,若小于当前截断半径则交联生成新键;(5)短时间的结构优化和动力学弛豫使结构再次达到平衡,增大反应截断半径;(6)重复上述步骤,直至达到预设交联度或截断半径达到最大值,结束交联过程,输出交联结构(图 2c)。对得到的结构,我们采用了 0.5 fs 的步长,对晶胞在 npt 系综下进行动力学弛豫直到密度性质基本稳定。其

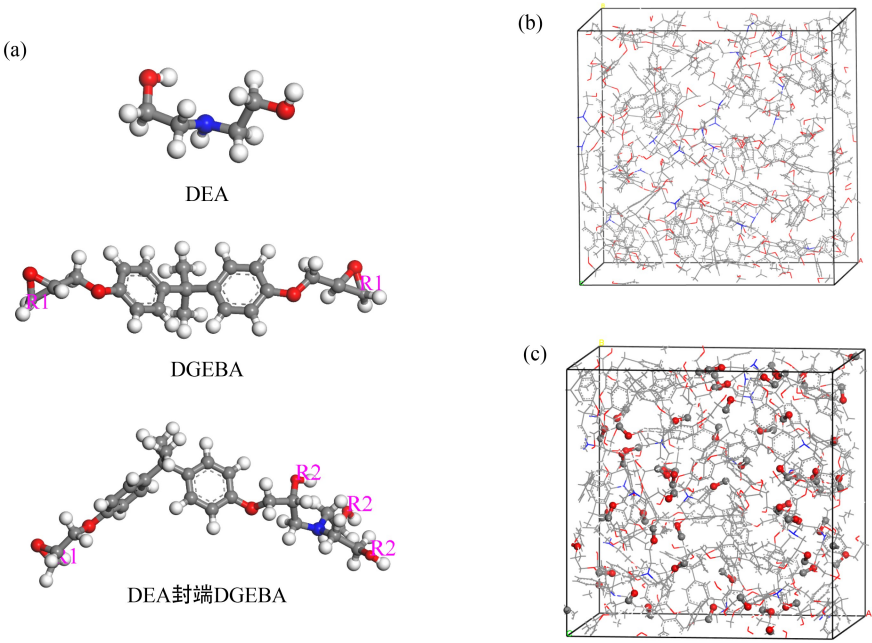


图 2 环氧交联模型的构建: (a) 分子片段, (b) 无定形结构, (c) 交联结构

Figure 2 Construction of epoxy cross-linking model: (a) molecule fragments, (b) amorphous cell, (c) cross-linked epoxy

中,温度为 300 K,时间为 100 ps,压强为 0.0001 GPa。模拟过程中采用 Andersen 和 Berendsen 方法分别控制温度和压强,非截断半径设置为 1.0 nm,采用 COMPASS 力场描述高分子体系,用 Atom-based 和 Eward 方法分别计算范德华和静电作用。

2 交联对体系结构和性能的影响

2.1 密度和体积

表 1 为 300 K 时环氧体系在不同交联度下的密度和体积。可以看出,随着反应的进行,体系中交联键增加,分子间作用力增强,堆积程度更加紧密,因此密度增加,体积收缩。将模拟得到的交联度 95% 的环氧树脂密度值 1.166 g/cm³ 与实验报道^[16] 的 1.195 g/cm³ 相比,在可接受的误差范围内,证明了模型的合理性。

表 1 体系密度和体积随交联度的变化

Table 1 Density and volume of the system change with the crosslinking degree

Crosslinking degree (%)	Density (g/cm ³)	Volume (Å ³)
0	1.133	23035.5
22	1.151	22677.6
48	1.157	22551.3
70	1.162	22459.4
95	1.166	22381.7

2.2 最大分子基团的分子量

交联过程中分子基团的数目变化及最大分子基团的分子量变化,如图 3 所示。随着交联过程的进行,体系中分子基团的数目逐渐减少,最大分子基团的分子量逐渐增大。在 40% 以前分子数目和交联度线性关系较好,交联优先发生在链间。在交联度达到 88% 时,体系只剩下一个分子基团,之后,体系中未反应的基团继续支化交联,交联度增大,但最大基团的分子量不再增加。

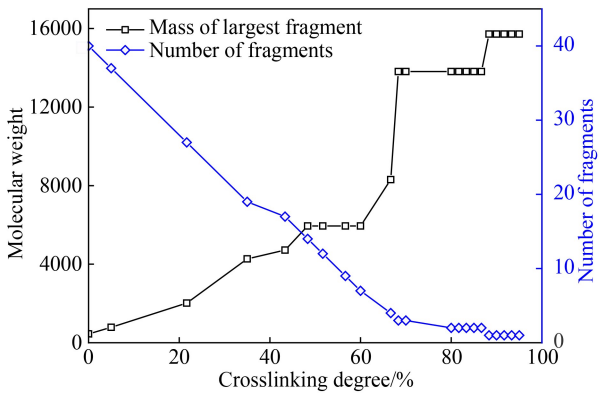


图 3 分子基团的数目(蓝线)及最大分子基团的分子量(黑线)随交联度变化

Figure 3 The number of molecular groups (blue line) and the molecular weight of the largest molecular group (black line) change with the crosslinking degree

2.3 均方位移

均方位移(mean square displacement, MSD)可用于描述高分子链段的运动能力。基于不同交联度环氧模型得到的 npt 动力学模拟前 50 ps 的 MSD 曲线如图 4 所示。可以发现,随着时间增加,各个体系的 MSD 曲线呈现上升趋势,并在一定时间后随着体系平衡而趋于稳定。随着交联度的增加,环氧体系的均方位移下降。交联度为 0% 时,体系为 DGEBA 和 DEA 的分子共混物,分子的运动能力较强。随交联度增加,树脂基体和固化剂发生反应,小分子通过交联键形成三维网络大分子,MSD 的运动模式逐渐从大分子的扩散衍变为链的摆动及链内振动。从图中可见 70% 和 95% 交联度的 MSD 基本差异较小,主要体现了支化程度对链运动的约束作用。

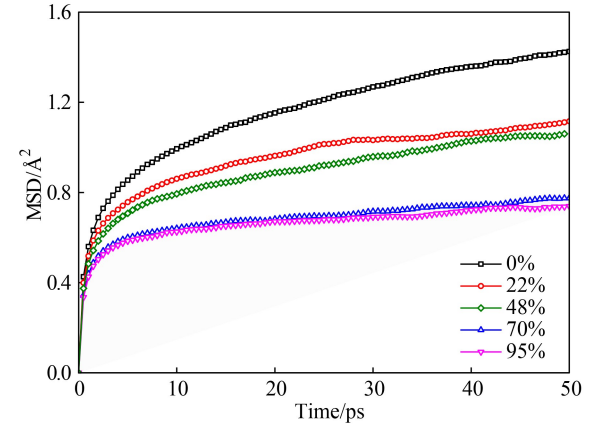


图 4 体系均方位移随交联度变化

Figure 4 The mean square displacement of the system varies with the crosslinking degree

2.4 玻璃态转变温度和热膨胀系数

玻璃态转变温度(T_g)是热固性树脂从玻璃态向高弹态转变的温度,是衡量聚合物热性能的一个重要指标,它在很大程度上决定了聚合物的使用温度界限。对交联 DEA/DGEBA 采取 600~260 K 的降温模拟,温度间距为 20 K。得到不同交联体系密度随温度的变化趋势,如图 5 所示。模拟的 T_g 随交联度的增加而增大。随交联度增加,分子链运动受到限制,柔性降低, T_g 升高。这一结论与 Li 等^[17]报道的实验趋势一致。定量上,95%交联度下 366 K 的 T_g 很好地吻合了 Li 等^[16]的实验结果,DEA 为 14 wt% 时 DEA/DGEBA 最大 T_g 为 93 ℃。

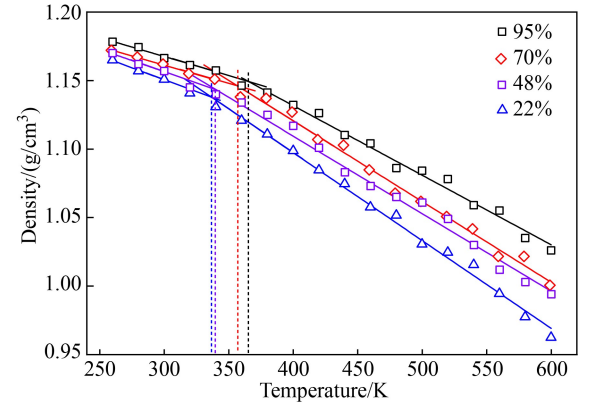


图 5 玻璃态转变温度随交联度变化

Figure 5 The glass transition temperature changes with the crosslinking degree

热膨胀系数(CTE)是指物体由于温度改变而有胀缩现象,是衡量材料热稳定性好坏的一个重要指标,计算式为

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \tag{1}$$

式中: α 是热膨胀系数; V_0 是初始体系的体积。

表 2 为不同交联度 DEA/DGEBA 体系的热膨胀系数,环氧体系玻璃态的热膨胀系数小于橡胶态下的热膨胀系数。这是因为在玻璃态时,体系的分子热运动能低,链段处于“冻结”状态,体系的体积对温度的变化不敏感,在橡胶态时,体系分子链段进入运动状态,随着温度升高,分子运动的平均动能增大,橡胶态的体积膨胀速率大于玻璃态。而随着交联度的增大,环氧体系玻璃态和橡胶态的热膨胀系数均呈现减小的趋势。结合 MSD 曲线可知,交联反应使得体系的小分子形成网络结构,分子的运动受到限制,使得体系的热膨胀系数减小,材料的热稳定性增强。Li 等^[17]报道了环氧树脂在玻璃态和橡胶态的热膨胀系数分别为 2.07×10^{-4} (1/K) 和 4.58×10^{-4} (1/K),与我

表 2 玻璃态转变温度和热膨胀系数随交联度的变化

Table 2 Changes in glass transition temperature and thermal expansion coefficient with crosslinking degree

交联度 (%)	T_g (K)	玻璃态 CTE 10^{-4} /K	橡胶态 CTE 10^{-4} /K
22	337	3.00	6.59
48	340	2.83	6.22
70	357	2.46	5.92
95	366	2.34	4.89

们的模拟值相近。此外,Shenogina 等^[18]也报道了 CTE 随交联度增加而减小的趋势。

2.5 力学性能

用静态应变法在 MS 的 forcite 模块中进行了力学性能的测试,该方法是在已平衡好的系统中应用一个弹性极限内的微小应变,然后重新进行能量优化。重复上述过程多次,计算出模型的刚性矩阵,得到两个弹性常数 λ 和 μ 。根据弹性常数计算杨氏模量 E 、剪切模量 G 、体积模量 K ,计算式为

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

$$G = \mu \quad (3)$$

$$E = \mu \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \quad (4)$$

计算的结果如图 6 所示。环氧体系的杨氏模、剪切模量、体积模量均随交联度的增大而增大,体现了交联反应使体系中更多聚合物分子链通过共价键链接形成空间网状结构,分子链之间更加紧密,体系的刚性增强。将计算得到的 95% 交联度环氧树脂杨氏模量 5.3 GPa 与张书亭等^[19]测量的实验值 3.9 GPa 相比,模拟值偏大。这是因为原因是实验测量的拉伸法测量偏离平衡结构较远,而理论的静态法是通过计算微扰平衡结构的形变来得到,在同类型的模拟文献中也发现了类似的误差^[20~22]。

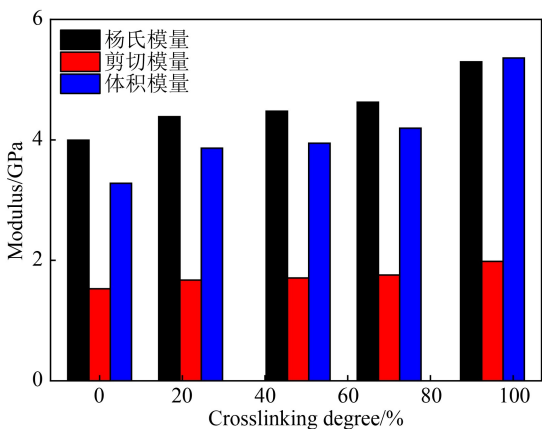


图 6 体系力学性能随交联度的变化

Figure 6 The mechanical properties of the system change with the crosslinking degree

3 环氧树脂热氧损伤的静态模拟

3.1 热氧损伤模型的构建

环氧树脂的热氧损伤过程中主要涉及醚键、

C—N 键和 C—C 键的断裂,其中羰基和酰胺基的生成是环氧树脂损伤的主要特征^[23],因此氧化路径根据参考文献选择了羰基和酰胺基为产物的碳碳键断裂模式,如图 7(a)所示。在原始交联结构上进行手动断键氧化,最终得到相应的交联损伤产物,如图 7(b)所示。为讨论交联和氧化对环氧树脂性能的影响,在原始结构(70%,80%,90%交联度)基础上构建氧化损伤结构,损伤程度依次为 2.5%,5.0%,7.5%,10%,得到 12 个氧化损伤模型。对其进行结构优化后,在 nvt 系综和 npt 系综中充分弛豫,达到能量稳定、结构合理的状态时再进行性质模拟。

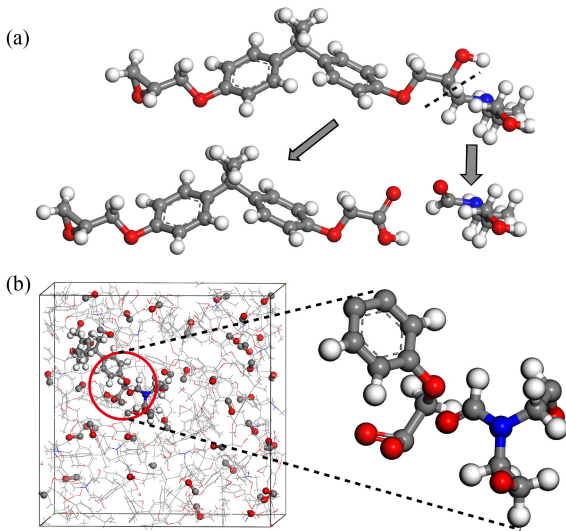


图 7 环氧树脂损伤片段(a)及交联后结构(b)示意图

Figure 7 Schematic diagram of epoxy resin damage fragments (a) and the cross-linked structure (b)

3.2 热氧损伤模型的静态模拟

统计了 12 个氧化损伤模型的 npt 动力学模拟前 50 ps 均方位移值,结果如图 8 所示。随着交联程度增大,体系的均方位移减小,这与 2.3 节中讨论的趋势一致。随着氧化程度的增加,体系的均方位移增大,这是因为基团氧化的断键,使得某些分子链段受到的限制减小,运动能力增强。

图 9 为模拟得到的各损伤体系玻璃态转变温度。结果显示随着交联度增大,体系的 T_g 增大,与前面 2.4 节讨论的趋势吻合。随着氧化程度的增大,体系的 T_g 呈现下降的趋势。这是因为氧化断键在一定程度上损伤了原来的三维网络结构,体系中小分子链段增加,增强了分子的自由运动,体系刚性降低。

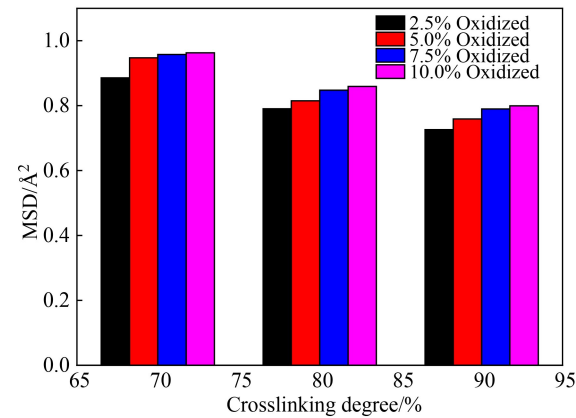


图 8 氧化损伤模型的均方位移对比

Figure 8 Comparison of mean square displacement of oxidative damage model

为了判断交联和氧化对玻璃态转化温度的影响顺序,对实验数据进行了直观分析和方差分析。以氧化和交联为考察对象,以 T_g 为评价指标。这是一个双因素实验,其中氧化因素为 4 水平,交联因素为 3 水平,因此选用 $L^{16}(4^5)$ 正交表,使用拟水平法。将交联因素的某一水平重复一次,使交

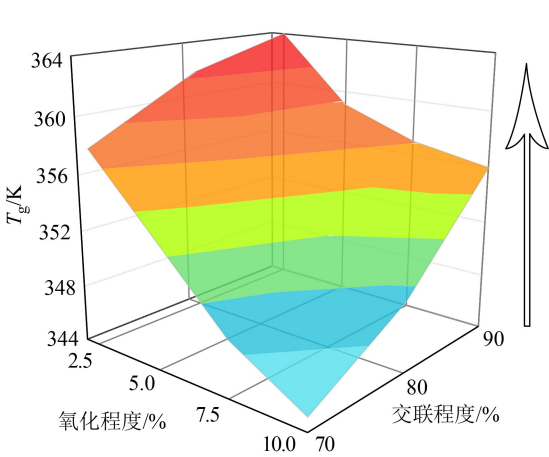


图 9 氧化和交联对玻璃态转变温度的影响

Figure 9 The effect of oxidation and crosslinking on the glass transition temperature

联因素变成 4 水平因素。直观分析的结果如表 3 所示,通过计算极差来得到交联和氧化对于 T_g 的影响顺序。可以看出在保持较高交联度下,对于玻璃态转变温度这一热学性能来说,氧化为主要影响因素。

表 3 玻璃态转变温度模拟结果直观分析
Table 3 Visual analysis of simulation results of glass transition temperature

试验 序号	因素					T_g /K
	氧化	交联	空列	空列	空列	
1	1(2.5%) (2.5%)	1(70%) (600 ℃)	1 (4 h)	1	1	358
2	1	2(80%) (550 ℃)	2 (3 h)	2	2	362
3	1	3(90%) (500 ℃)	3 (2 h)	3	3	364
4	1	4(70%)	4	4	4	358
5	2(5%)	1	2	3	4	353
6	2	2	1	4	3	358
7	2	3	4	1	2	359
8	2	4	3	2	1	353
9	3(7.5%)	1	3	4	2	348
10	3	2	4	3	1	352
11	3	3	1	2	4	357
12	3	4	2	1	3	348
13	4(10%)	1	4	2	3	345
14	4	2	3	1	4	349
15	4	3	2	4	1	356

续表 3

试验 序号	因素					T_g /K
	氧化	交联	空列	空列	空列	
16	4	4	1	3	2	345
k1	360.50	351.00	354.50	353.50	354.75	
k2	355.75	355.25	354.75	354.25	353.50	
k3	351.25	359.00	353.50	353.50	353.75	
k4	348.75	351.00	353.50	355.00	354.25	
极差 R	11.75	8.00	1.25	1.50	1.25	

对 300 K 下的各损伤体系进行力学性能模拟,由图 10 可知交联使得体系的力学性能增加,与前面 2.5 节讨论的趋势一致。氧化使得体系的力学性能下降,结合 MSD 和 T_g 的分析来看,氧化使得体系中分子的运动能力增强,刚性下降,力学性能变差。这一趋势很好地解释了实验报道^[24]中力学性能先随固化程度增加而增大,而后随着高温老化时间延长性能下降的现象。对模拟得到的结果进行直观分析(表 4),可以看出在保持较高交联度下,对于力学性能来说,交联为主要影响因素。

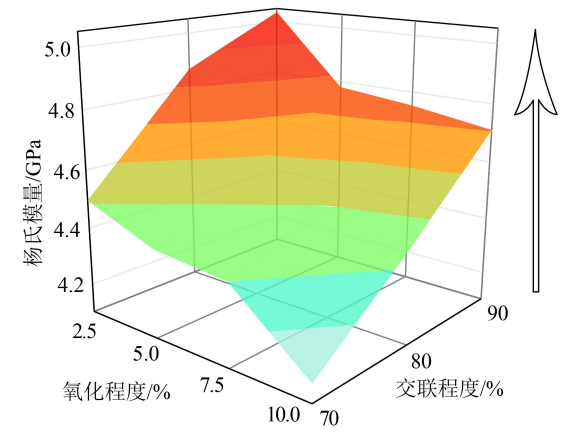


图 10 氧化和交联对力学性能的影响
Figure 10 The effect of oxidation and crosslinking on mechanical properties

表 4 力学性能模拟结果直观分析
Table 4 Visual analysis of mechanical performance simulation results

试验 序号	因素					杨氏模量/GPa
	氧化	交联	空列	空列	空列	
1	1(2.5%) (2.5%)	1(70%) (600 ℃)	1 (4 h)	1	1	4.495
2	1	2(80%) (550 ℃)	2 (3 h)	2	2	4.873
3	1	3(90%) (500 ℃)	3 (2 h)	3	3	5.035
4	1	4(70%)	4	4	4	4.495
5	2(5%)	1	2	3	4	4.401
6	2	2	1	4	3	4.569
7	2	3	4	1	2	4.779
8	2	4	3	2	1	4.401
9	3(7.5%)	1	3	4	2	4.377
10	3	2	4	3	1	4.479
11	3	3	1	2	4	4.751
12	3	4	2	1	3	4.377

续表 4

试验 序号	因素					杨氏模量/GPa
	氧化	交联	空列	空列	空列	
13	4(10%)	1	4	2	3	4.161
14	4	2	3	1	4	4.423
15	4	3	2	4	1	4.710
16	4	4	1	3	2	4.162
k1	4.725	4.539	4.470	4.519	4.522	
k2	4.538	4.586	4.591	4.522	4.548	
k3	4.472	4.784	4.560	4.519	4.536	
k4	4.364	4.359	4.479	4.438	4.493	
极差 R	0.361	0.460	0.112	0.028	0.030	

4 结 论

本论文以 DEA/DGEBA 体系为研究对象,采用分子动力学方法模拟了交联度对环氧体系结构和性质的影响,确认了该方法对 DEA/DGEBA 体系模拟的可靠性。在此基础上,通过混合反应物、产物再进行二次交联建模的方法实现了交联、氧化耦合的复杂高分子建模和常规力学、热力学性质模拟。对模拟结果进行直观分析,得到了独立的影响因素-结构-性能的关系。主要有以下结论:

(1)体系密度、最大分子基团的分子量、玻璃态转变温度、力学性能均随着交联度的增大而增大,而均方位移表现出与之相反的趋势。这是因为分子间的交联反应使得体系的小分子形成了网状结构,阻碍了分子链段的运动,因此使得体系分子链段整体运动能力下降,提高了玻璃态转变温度与力学性能。

(2)在较高交联度的条件下,氧化为影响玻璃态转变温度的主要因素,而交联为影响力学性能的主要因素。

参考文献:

[1] 刘宇艳,黄玉东,刘立洵,陶少辉. 界面性能对单向碳纤维/环氧复合材料斜弯曲疲劳性能的影响. 物理测试, 2003, 21(1), 5-8.

[2] 谢耀恒,雷红才,黄海波,潘华,赵世华,刘玉,罗阳君. 环氧树脂湿热老化过程分子模拟仿真研究. 绝缘材料, 2019, 52(9), 70-77.

[3] 费晓春,孙德文,李波,蔡兵华,李忠超. 环氧树脂及其复合材料老化失效机制研究进展. 江苏建材, 2020, (1), 9-13.

[4] 朱文刚,姜志文,陈洪兵,黄玮,汪谟贞,葛学武,

林铭章. γ 辐射对氮化硼/环氧树脂复合材料性能的影响. 辐射研究与辐射工艺学报, 2020, 38(3), 12-22.

[5] Castro, L. C.; Oslinger, J. L.; Taylor, N.; Wahlander, M. Dielectric and physico-chemical properties of epoxy-mica insulation during thermoelectric aging. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 2015, 22(6), 3107-3117.

[6] 刘景军,李效玉. 高分子材料的环境行为与老化机理研究进展. 高分子通报, 2005, (3), 62-69.

[7] 司稳琴. 环氧树脂基固体材料运用中的问题及对策. 化工设计通讯, 2020, 46(8), 40-41.

[8] 高岩磊,崔文广,牟微,熊金平. 环氧树脂粘合剂热氧老化行为研究. 化工新型材料, 2011, 39(2), 72-74.

[9] Zhang, M.; Sun, B. Z.; Gu, B. H. Accelerated thermal ageing of epoxy resin and 3-D carbon fiber/epoxy braided composites. *Compos. A Appl. Sci. Manuf.*, 2016, 85, 163-171.

[10] Li, K.; Wang, K.; Zhan, M. S.; Xu, W. The change of thermal-mechanical properties and chemical structure of ambient cured DGEBA/TEPA under accelerated thermo-oxidative aging. *Polym. Degrad. Stabil.*, 2013, 98(11), 2340-2346.

[11] Masoumi, S.; Arab, B.; Valipour, H. A study of thermo-mechanical properties of the cross-linked epoxy: an atomistic simulation. *Polymer*, 2015, 70, 351-360.

[12] McCoy, J. D.; Ancipink, W. B.; Clarkson, C. M.; Kropka, J. M.; Celina, M. C.; Giron, N. H.; Hailesilassie, L.; Fredj, N. Cure mechanisms of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) epoxy with diethanolamine. *Polymer*, 2016, 105, 243-254.

- [13] 杨潞霞, 郭志婧, 郭丽媛, 刘亚青, 付一政. 基于 Perl 语言的交联环氧树脂分子模型的构建和性能仿真. 计算机与应用化学, **2017**, 34(2), 172-176.
- [14] 宇慧平, 皮本松, 陈沛, 秦飞. 交联环氧树脂热力学性能的分子模拟. 北京工业大学学报, **2019**, 45(4), 322-329.
- [15] 律方成, 付可欣, 张磊, 赵云晓, 刘博闻, 谢庆. 交联度对酸酐固化环氧树脂热机械性能影响的分子动力学模拟. 华北电力大学学报(自然科学版), **2019**, 46(6), 1-7.
- [16] Li, Y. F.; Xiao, M. Z.; Wu, Z.; Peng, K.; Han, C. M.; Xiang, W.; Dai, J. Y. Effects of epoxy/hardener stoichiometry on structures and properties of a diethanolamine-cured epoxy encapsulant. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **2016**, 137, 012012.
- [17] Kim, J. W.; Medvedev, G. A.; Caruthers, J. M. The response of a glassy polymer in a loading/unloading deformation: the stress memory experiment. *Polymer*, **2013**, 54(21), 5993-6002.
- [18] Shenogina, N. B.; Tsige, M.; Patnaik, S. S.; Mukhopadhyay, S. M. Molecular modeling approach to prediction of thermo-mechanical behavior of thermoset polymer networks. *Macromolecules*, **2012**, 45(12), 5307-5315.
- [19] 白龙斌, 张彦飞, 杜瑞奎, 刘亚青, 赵贵哲, 王智. 微米 Al_2O_3 层间增韧 EP/CF 复合材料性能研究. 工程塑料应用, **2015**, 43(2), 30-34.
- [20] 刘伟帅. 交联环氧树脂 TGDDM 结构与性能的分子动力学模拟. 太原: 中北大学, **2016**.
- [21] 吴超富. 交联环氧树脂的分子模拟研究. 长沙: 湖南大学, **2007**.
- [22] Choi, S. J.; Kim, K. H.; Yang, W. Y.; Lee, H. I. *Appl. Phys. A*, **2013**, 112(4), 807-815.
- [23] Damian, C.; Espuche, E.; Escoubes, M. Influence of three ageing types (thermal oxidation, radiochemical and hydrolytic ageing) on the structure and gas transport properties of epoxy-amine networks. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2001**, 72(3), 447-458.
- [24] 林晓波. 环氧树脂粘合剂热氧老化机理分析. 化工管理, **2017**, (8), 106.