

# 耐高温双马来酰亚胺树脂的分子动力学模拟研究

杨沛文<sup>1</sup> 张东<sup>2</sup> 杨小平<sup>1</sup> 李刚<sup>1</sup>

(1 北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

(2 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

**文 摘** 基于双马树脂固化反应机理,采用动态原位固化程序分别开发了双马预聚与交联模拟程序,以两步法构建了耐高温双马树脂的分子动力学(MD)模型,并对其模型结构、热机械性能与树脂刚度进行了预测。双马树脂在预聚和交联过程的固化反应转化率以及固化模型密度均与实际值基本吻合,证明了动态原位固化程序实现了实验过程的固化反应;同时,从树脂前驱体到预聚体再到交联模型的模拟固化过程中,树脂模型从高黏性液体状态逐渐向高密度网络结构的固体聚合物状态转变,验证了固化程序的合理性;基于双马树脂固化模型的密度、体积变化率和弹性刚度矩阵预测的玻璃化转变温度和杨氏模量与实验结果接近,证实了此双马树脂模型的可靠性及对双马树脂体系的适配性。

**关键词** 耐高温双马,分子动力学模拟,动态原位固化程序,转化率,玻璃化转变温度,杨氏模量

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2025.01.004

## Research on Molecular Dynamic Simulation of High Temperature Resistant Bismaleimide Resin

YANG Peiwen<sup>1</sup> ZHANG Dong<sup>2</sup> YANG Xiaoping<sup>1</sup> LI Gang<sup>1</sup>

(1 National Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(2 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** Based on the curing mechanism of bismaleimide resin, dynamic in-situ curing programs were developed to simulate the pre-polymerization and crosslinking of bismaleimide, a two steps method was used to construct a molecular dynamic (MD) model of high temperature resistant bismaleimide resin, and predictions were made regarding its model structure, thermomechanical properties, and resin stiffness. The curing reaction conversion rate and the density of the curing model during the pre-polymerization and crosslinking process of bismaleimide resin are consistent with the actual values, proving that the dynamic in-situ curing program achieves the curing program achieved the curing reaction of the experimental process. Meanwhile, during the simulated curing process from resin precursor to per-polymer to crosslinked model, the resin model gradually transitions from a high-viscosity liquid state to a high-density network structure solid polymer state, verifying the rationality of the curing program. The predicted glass transition temperature and Yong's modulus based on the density, volume change rate, and elastic stiffness matrix of the bismaleimide resin curing model are close to the experimental results, confirming the reliability of the this bismaleimide resin model and its suitability for the bismaleimide resin system.

**Key words** High temperature resistant bismaleimide resin, Molecular dynamic simulation, Dynamic in-situ curing procedure, Conversion rate, Glass transition temperature, Young's modulus

### 0 引言

双马来酰亚胺树脂(BMI)因其优异的耐热性、耐

辐照性和力学性能,广泛用作新一代航空航天结构件的耐高温树脂基体<sup>[1-2]</sup>。作为经典耐高温基体

收稿日期:2024-05-20

第一作者简介:杨沛文,1998年出生,博士研究生,主要从事碳纤维树脂基复合材料的研究工作。E-mail:2023430050@mail.buct.edu.cn

通信作者:李刚,1974年出生,博士,研究员,主要从事碳纤维树脂基复合材料的研究工作。E-mail:ligang@mail.buct.edu.cn

XU292 双马树脂体系所提出的烯丙基聚合物共聚改性策略,基于“Ene”加成扩链、“Diels-Alder”反应及芳构化重排的固化反应机理<sup>[3-4]</sup>,能够提供额外反应位点和自由体积,从而构建高密度三维网络,在保持树脂模量和耐热性能的同时提高其韧性<sup>[5-8]</sup>。但是,共聚交联所形成的复杂聚合物网络结构与双马树脂热、力学性能的关联机制难以从宏观层面进行探索。因此,开发适配于双马树脂结构特性的研究方法成为指导高性能树脂基体制备的关键策略<sup>[9]</sup>。

分子动力学(MD)模拟的方法能够从分子水平研究聚合物的微观结构、热力学性质、机械响应及动态行为等多个方面<sup>[10-12]</sup>,因此能够建立双马树脂的微观分子结构与其热、力学性能之间的直接联系<sup>[13]</sup>。然而,鉴于双马树脂复杂的固化反应机理,其结构-性能之间的关联强烈依赖于其固有的复杂、无定形三维聚合物网络的形成过程,其核心在于模拟过程中原位成键的固化程序<sup>[14]</sup>。由于基于静态截断距离的传统模拟固化方法对长程相互作用的忽略和对聚合物动态结构变化的限制<sup>[15]</sup>,并不适配于双马树脂的复杂网络模型,其成键过程中对于内应力的忽视以及交联程度的不足都将导致模拟结果对实际性能预测的偏差<sup>[16]</sup>。而动态原位固化方法能够通过动态搜寻活性原子对,逐步增大交联位点的可反应距离,辅以多步动力学弛豫过程,能够在模拟真实树脂流动状态的前提下持续松弛模型内应力,以形成理想的固体聚合物结构<sup>[17-18]</sup>。

此外,基于双马树脂固化反应过程的复杂性,分步实现“Ene”扩链预聚过程和“Diels-Alder”及芳构化重排的交联过程,是构建高可靠性的双马树脂三维交联网络模型的必要手段。其中,双马树脂预聚体作为树脂前驱体和固化物间的过渡产物,其分子结构的稳定性也将影响双马树脂模型的最终性能<sup>[14]</sup>。因此,通过在不同热力学条件下分别模拟双马树脂的预聚与交联过程,利用可调节参数控制两步过程的转化率,以匹配实际反应过程中的聚合物链运动状态及网络结构,能够最终实现对双马树脂热、力学性能的预测。

本文基于双马树脂的固化反应机理,通过开发动态原位固化模拟程序,以预聚和交联两步过程构建了双马树脂三维交联MD模型,研究双马预聚模型和交联模型的固化反应转化率、树脂固化物密度及固化反应位点的微观分布状态,通过计算双马树脂固化模型降温过程中的密度和体积变化率预测玻璃化转变温度,并基于弹性刚度矩阵计算杨氏模量,并与实验测量值进行对比,验证双马树脂模型的可靠性。

## 1 试验

### 1.1 试验原料

4,4'-二氨基二苯甲烷型双马来酰亚胺(BDM),洪湖市双马新材料科技有限公司;4,4'-二烯丙基双

酚A(DABPA),沁阳市天益化工有限公司。

### 1.2 双马来酰亚胺树脂体系的制备

140 °C下,将BDM粉末与DABPA按1:0.6的摩尔比混合,然后将预混合液置于三辊研磨机中充分混合,得到通用双马树脂体系BD。将其浇注于模具中,真空脱气泡30 min,按照140 °C/1 h + 180 °C/1 h + 200 °C/4 h + 250 °C/4 h工艺固化,固化完成后自然冷却至常温,分别制得尺寸为60 mm×10 mm×4 mm和200 mm×20 mm×4 mm树脂浇注体样条,分别用于树脂密度、动态热机械性能和树脂拉伸性能测试。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 固化动力学分析

采用TA公司的Q20型差示扫描量热仪测定双马树脂在固化过程中的焓变,温度范围为100~350 °C,升温速率为10、15、20 °C/min,氮气气氛。

利用固化过程中焓变与官能团反应程度的关联计算酰亚胺环双键的转化率 $\alpha$ ,如式(1)所示,

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{total}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $\Delta H_t$ 为双马体系反应时间 $t$ 的反应热焓, $\Delta H_{total}$ 为双马体系整个固化过程的总热焓<sup>[19]</sup>。

根据放热峰间的极小值点区分预聚和交联过程,并计算两步过程的转化率。

#### 1.3.2 树脂密度测试

依据GB/T 1033.1—2008,使用浸渍法测量双马树脂样条密度,采用去离子水作为浸入液,温度控制在(23±0.5) °C,密度通过式(2)计算得到,

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2)$$

式中, $m$ 为树脂样条质量, $V$ 为样条完全浸入溶液时浸入液的溢出体积。

#### 1.3.3 动态热机械性能分析

采用TA公司的Q800型动态热机械分析仪测定双马树脂的玻璃化转变温度( $T_g$ ),温度范围为30~400 °C,扫面频率为1 Hz,升温速率为10 °C/min,振幅为5  $\mu$ m,氮气气氛。

#### 1.3.4 拉伸性能测试

依据GB/T 2567—2021,采用INSTRON-1121型万能材料试验机对树脂浇注体的拉伸性能进行测试,传感器量程为0~5 kN,测试速率为2 mm/min。

### 1.4 动力学模型的构建及模拟方法

树脂模型的构建与仿真计算均基于Materials Studio (MS)模拟软件的Amorphous Cell和Forcite模块完成,全程使用Compass力场描述原子间相互作用<sup>[20]</sup>,其中库仑相互作用和范德华相互作用分别使用Ewald和Atom Based方法描述,采用Andersen和Berendsen方法进行模拟系统温度和压力的控制。

### 1.4.1 双马树脂前驱体模型的构建

根据实验过程中二苯甲烷双马来酰亚胺 (BDM) 与二烯丙基双酚 A (DABPA) 的反应机理(图1), 双马树脂的分子动力学模型将分为预聚(烯丙基双键与马来酰亚胺环双键的 1:1 “Ene” 加成扩链)与交联(共轭二烯中间体与酰亚胺环双键的“Diels-Alder”反应及芳构化重排)两个步骤构建。预设 BDM 和 DABPA 的摩尔比为 1:0.6, 其中 BDM 的酰亚胺环双键上的碳原子定义为“R1”, 将 DABPA 的上三个碳原子分别定义为“R2”、“R3”和“R4”, 并将其原子反应活性定义为“1”(反应活性为自定义可调节参数, 以此控制 R1-R4 原子的反应性并标记其反应类型), 如图 2 所示。

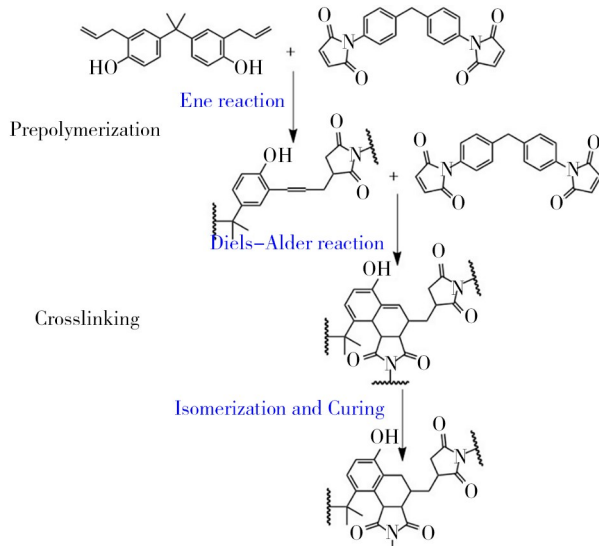


图1 二苯甲烷双马来酰亚胺 (BDM) 与二烯丙基双酚 A (DABPA) 的固化反应机理<sup>[4]</sup>

Fig. 1 Curing reaction mechanism of BDM and DABPA<sup>[4]</sup>

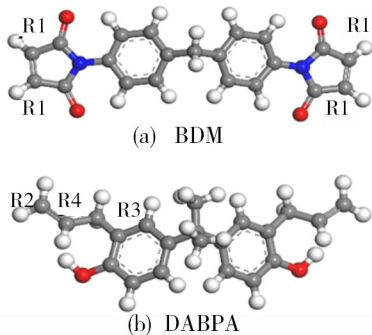


图2 BDM 与 DABPA 分子模型

Fig. 2 MD models of BDM and DABPA

首先使用 Amorphous Cell 模块将 100 个 BDM 分子和 60 个 DABPA 分子以  $1.0 \text{ g/cm}^3$  的密度填充入  $40.0 \text{ \AA} \times 40.0 \text{ \AA} \times 40.0 \text{ \AA}$  的周期性晶胞中, 并利用 Forcite 模块进行几何优化与动力学弛豫, 以获得全局最优的双马前驱体 (DABPA/BDM 分子混合物) 模型。其中, 利用最速下降法进行分子的几何构型的优化, 总迭代步数为  $1 \times 10^5$  步。接着, 使用 NVT 系综

使体系在预聚温度 450 K 下保持 500 ps, 再经历 200 ps 加热至 1 000 K 并保持 1 ns。之后, 将体系在 500 ps 时间内缓慢降温至预聚温度 450 K, 并保持 100 ps。最后, 使用 NPT 系综对系统进行各向同性压缩, 以保证在模拟过程中树脂前驱体结构的稳定性。

### 1.4.2 双马树脂预聚模型的构建

图 3 为双马来酰亚胺树脂分子动力学模型构建程序。在模拟体系达到平衡之后, 采用基于动态调节活性原子对反应截断距离的方法, 进行双马树脂前驱体的预聚过程。初始设置体系温度为 450 K, 可反应的原子对之间的初始反应截断距离设置为  $3.5 \text{ \AA}$ , 在此范围内的反应活性为“1”的“R1”、“R2”原子将通过 C—C 键进行连接, 在 NVT 系综下进行 20 ps 的松弛过程以缓解新生成的 C—C 键的内应力所引发的高额势能, 并在该截断距离下重复 5 次上述过程以完成潜在的反应原子对的成键, 并将成键原子的活性更新为“0”。之后使用 NPT 系综在 450 K, 101 kPa 下模拟 50 ps 调整模拟单元体积以适应 C—C 新键的生成。将截断距离增加  $0.5 \text{ \AA}$ , 并重复以上交联过程直到截断距离达到预设最大截断距离 Max\_Cutoff ( $10 \text{ \AA}$ )<sup>[21]</sup>, 检索并调节参与成键过程的原子位点的键合形式, 对缺键原子位点进行氢化, 以获得双马树脂预聚模型。

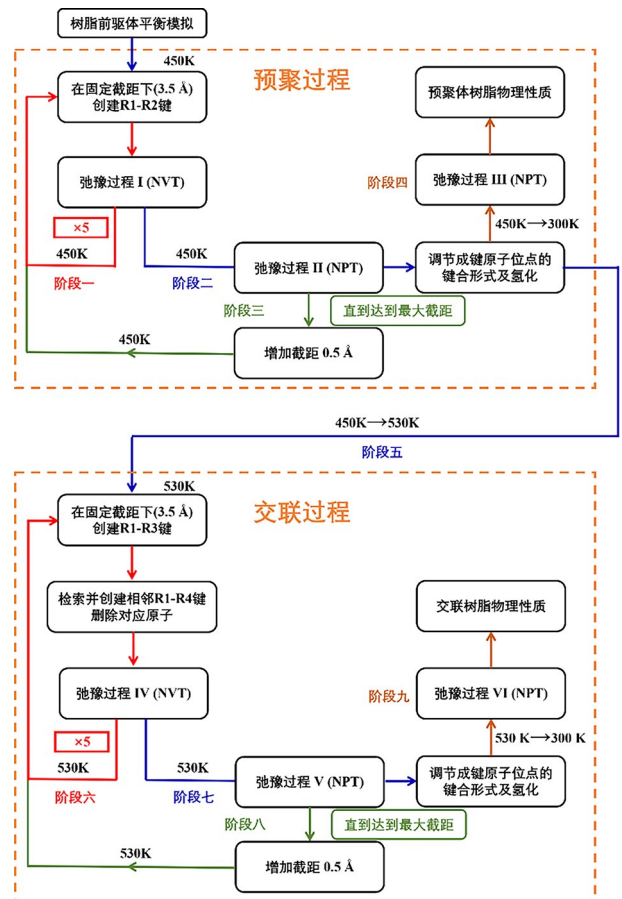


图3 双马来酰亚胺树脂分子动力学模型构建程序

Fig. 3 Construction procedure of MD models of bismaleimide resin

### 1.4.3 双马树脂交联模型的构建

基于双马树脂的实际交联温度,将上述得到的预聚体系温度由450 K上升至530 K,进行第二步树脂的交联过程。基于动态原位固化模拟方法,首先设置反应原子对“R1”、“R3”间的初始反应截断距离设置为3.5 Å,在此范围内反应活性为“1”的“R1”、“R3”原子将通过C—C键进行连接,每当一对“R1”、“R3”原子成键后,检索这两个成键分子中相邻近的“R1”、“R4”原子,将“R1”、“R4”通过C—C键连接,并将此两对成键原子的活性更新为“0”,在NVT系综下进行20 ps的松弛过程,缓解新生成的C—C键的内应力所引发的高额势能,并在该截断距离下重复5次上述过程以完成潜在的反应原子对的成键。之后使用NPT系综在530 K,101 kPa下模拟50 ps调整模拟单元体积以适应C—C新键的生成。之后将截断距离增加0.5 Å并重复以上交联过程直到截断距离达到预设最大截断距离Max\_Cutoff(10 Å),检索并调节参与成键过程的原子位点的键合形式,对缺键原子位点进行氢化,再使用NPT系综以0.1 K/ps的降温速率将模拟体系从交联温度(530 K)冷却至室温(300 K),最终得到耐高温双马树脂体系的平衡动力学构型,如图4所示。

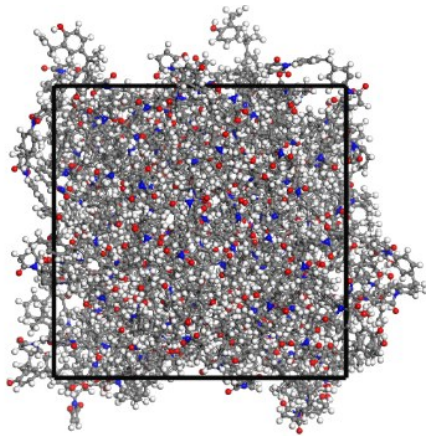


图4 耐高温双马树脂MD模型

Fig. 4 MD model of high temperature resistance bismaleimide resin

### 1.4.4 双马树脂模型的结构分析与性能预测

通过自定义函数“Conversion”和“Conversion\_Target”,计算双马树脂模型在预聚及交联过程中酰亚胺环双键的转化率,从而研究两步过程的预聚与交联程度;通过研究双马树脂预聚及交联模型在NPT系综冷却过程中的体积变化计算其平衡态下的密度;计算预聚和交联树脂模型反应位点的径向分布函数(RDF),以研究双马树脂中聚合物链段在交联前后的微观分布状态;对交联树脂模型在NPT系综下以 $10^{-5}$  K/fs的速率从800 K到300 K进行降温处

理,以10 K为间隔并在每个温度点对系统进行0.5 ns的模拟,从而计算并输出双马树脂在每个温度点的平均密度和体积变化率,分别拟合双马树脂玻璃态和高弹态的温度-密度曲线<sup>[14]</sup>,并通过经验校正方法(降温速率相较实验值10 K/min每高一个数量级,预测值 $T_g$ 减少3 K)<sup>[22-23]</sup>对得到的预测值进行校正,得到玻璃化转变温度( $T_g$ )。

使用Forcite中的Mechanical Properties模块,基于Constant Strain方法对双马树脂固化模型的杨氏模量进行预测<sup>[24-25]</sup>,默认所施加的最大应变为0.003,根据各向同性材料的刚度矩阵(式3),通过拉梅系数 $\mu$ 和 $\lambda$ (式4)计算得到双马树脂的杨氏模量 $E$ (式5),

$$C = \begin{bmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix} \quad (3)$$

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

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

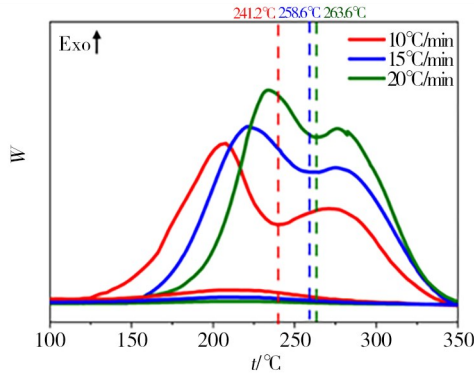
$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} \quad (5)$$

## 2 结果与讨论

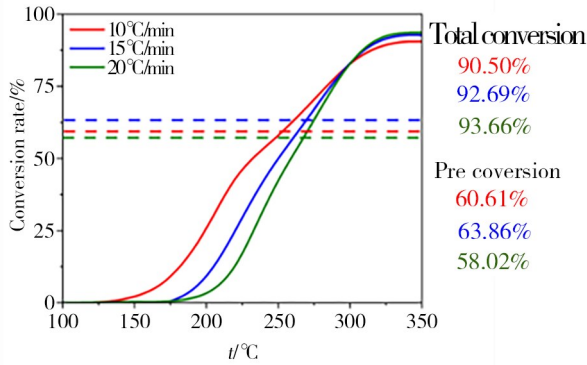
### 2.1 双马树脂模型的结构分析

图5(a)为不同升温速率下双马树脂的DSC曲线。第一次扫描时出现双放热峰,在210 °C左右的第一个放热峰主要来源于BDM和DABPA预聚过程的Ene扩链反应,在275 °C左右的第二个放热峰主要源自交联过程的Diels-Alder共聚反应;二次扫描时曲线存在微小放热峰,通过计算三次不同升温速率下双马树脂DSC曲线积分面积得到酰亚胺环双键的平均转化率达到92.28%,图5(b)展示了不同升温速率下,双马树脂固化过程中酰亚胺环双键转化率与温度的关系曲线,计算得到两步反应对转化率的平均贡献值分别为60.83%和31.45%。图5(c)为双马树脂在模拟预聚及交联过程中酰亚胺环双键的转化率,可以看到,两步过程的转化率分别为56.20%和32.40%,模拟固化过程的总转化率达到88.60%,与实验值的误差为3.99%,基本吻合,验证了此动态原位固化程序的合理性。

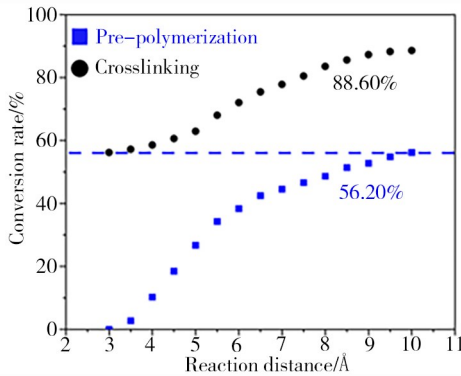
图6(a)和(b)分别为双马树脂前驱体、预聚及交联模型密度的预测值及双马树脂固化物密度的实验测量值。固化过程中双马树脂密度从前驱体的0.92



(a) 不同升温速率下双马树脂的DSC曲线



(b) 实验模拟过程中酰亚胺环双键转化率



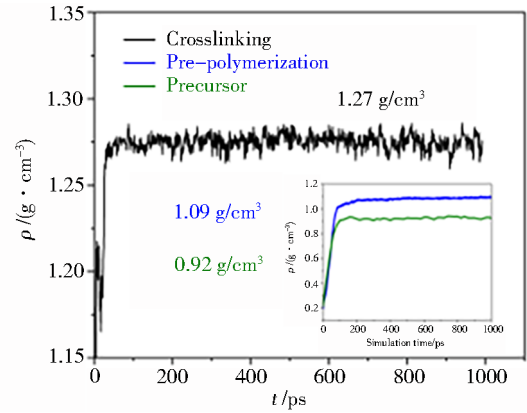
(c) MD模拟过程中酰亚胺环双键转化率

图5 不同升温速率下的双马树脂的DSC曲线和实验与MD模拟过程中酰亚胺环双键转化率

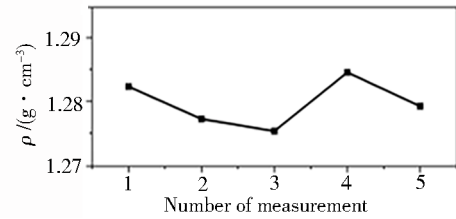
Fig. 5 DSC curves at different heating rates of BD resin and conversion of double bonds of imide rings in the experiment and MD simulation

$\text{g}/\text{cm}^3$ 到预聚模型的  $1.09 \text{ g}/\text{cm}^3$ ,最后上升到交联模型的  $1.27 \text{ g}/\text{cm}^3$ ,源于高黏度链状聚合物体系逐渐向高密度交联网络结构的转变。图6(b)展示双马树脂固化物密度的五次测量结果,通过计算其平均值,得到双马树脂的平均密度为  $1.28 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。双马树脂固化模型的密度预测值与实验数据的误差仅为  $0.78\%$ ,证明所建立的双马树脂模型达到了真实的交联程度。

图7(a)和(b)为双马树脂前驱体、预聚及交联树脂模型中反应位点酰亚胺双键与R2、R3原子(Imide-R2和Imide-R3)的径向分布函数(RDF)。在交联程序进



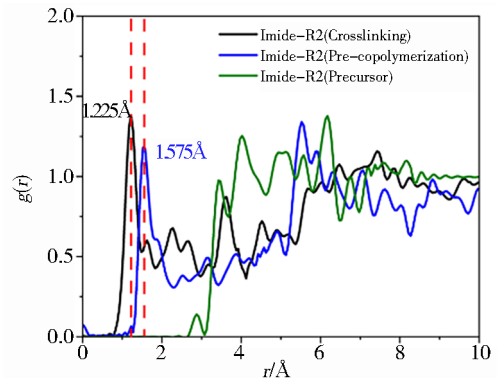
(a) 双马树脂前驱体、预聚与交联模型密度的预测值



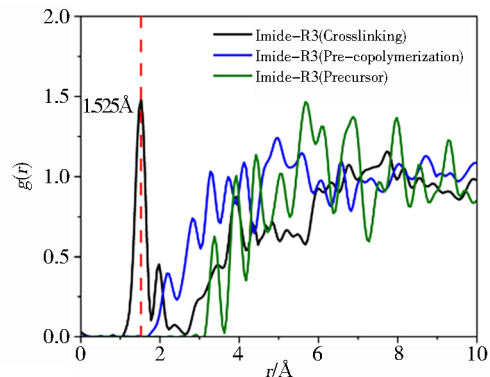
(b) 双马树脂固化物密度的实验测量值

图6 双马树脂前驱体、预聚与交联模型密度的预测值和双马树脂固化物密度的实验测量值

Fig. 6 Predicted density of BD precursor pre-polymerization and crosslinking model and experimental density of cured BD resin



(a) Imide-R2径向分布函数



(b) Imide-R3径向分布函数

图7 双马树脂前驱体、预聚及交联模型的Imide-R2和Imide-R3径向分布函数

Fig. 7 Imide-R2 RDF and Imide-R3 RDF of BD precursor, pre-polymerization and crosslinking model

行之后,双马树脂预聚模型的Imide-R2在1.575 Å处出现第一分布峰,并在交联后移动到1.225 Å,说明固化过程中树脂内聚合物链的分布密集程度逐步提升,而双马树脂固化模型的Imide-R3则在1.525 Å处出现强分布峰,更为直观地呈现了交联过程中树脂分子从宽分布液体聚合物状态向密集网络结构的固体聚合物状态的转变,同时印证了其密度的大幅提升。

## 2.2 双马树脂模型的热机械性能预测

图8(a)和(b)分别为基于模拟系统平均密度和体积变化率对双马树脂的玻璃化转变温度( $T_g$ )的预测曲线,基于降温过程中树脂分子链迁移率、链段运

动规模及局部运动程度的变化拟合双马树脂在玻璃态和高弹态的分界点,得到 $T_g$ 预测值为665~668 K,由于动力学模拟过程中的系统是降温速率远大于实验过程,因此通过经验校正方法对预测结果进行校正,得到双马树脂 $T_g$ 的最终预测值为635~638 K(362~365 °C),以约2.02%的误差略低于实验测量值371 °C[图8(c)]。 $T_g$ 作为反映树脂链段运动能力的重要指标,高度依赖于双马树脂的固化程度<sup>[26]</sup>,因此模拟固化过程中,相较于实验过程略低的预聚程度导致了树脂固化模型较低的平均链长和分子量,引发了预测 $T_g$ 值与实验结果的微小差异。

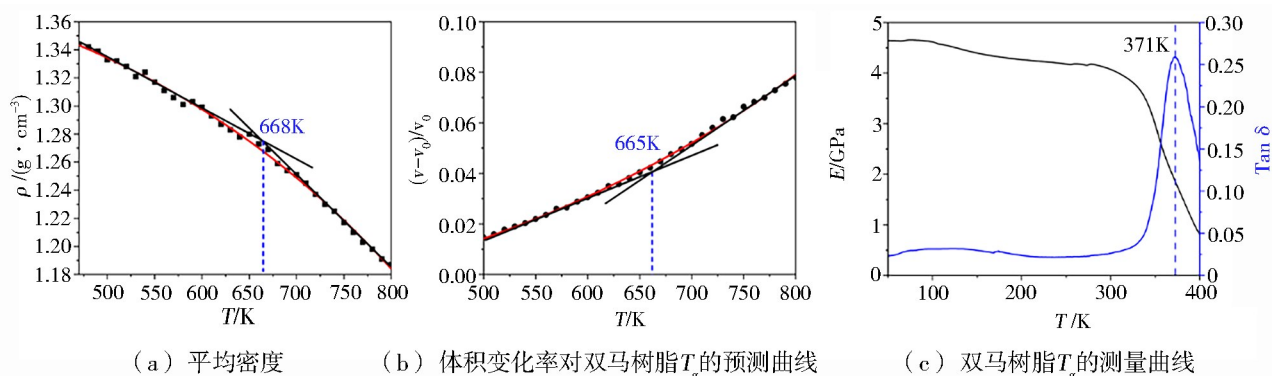


图8 基于模拟系统平均密度和体积变化率对双马树脂玻璃化转变温度的预测曲线与实验测量曲线

Fig. 8 The prediction curve of the glass transition temperature of bismaleimide resin based on the average density and volume change rate of the simulation system and the experimental measurement curves

## 2.3 双马树脂模型的杨氏模量预测

式(6)为对双马树脂模型力学性能的多次计算中取得的其中一个弹性刚度矩阵。其中, $C_{11}$ 、 $C_{22}$ 、 $C_{33}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{13}$ 、 $C_{23}$ 和 $C_{44}$ 、 $C_{55}$ 、 $C_{66}$ 数值接近,且 $C_{14}$ 、 $C_{15}$ 、 $C_{16}$ 、 $C_{24}$ 、 $C_{25}$ 、 $C_{26}$ 、 $C_{34}$ 、 $C_{35}$ 、 $C_{36}$ 、 $C_{45}$ 、 $C_{46}$ 和 $C_{56}$ 的值接近于零,具有显著的各向同性特征。根据多次计算的双马树脂弹性刚度矩阵,通过式(4)和式(5)可以计算得到双马模型的平均杨氏模量 $E$ 为4.46 GPa,以

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} 5.7956 & 2.5216 & 2.2995 & 0.0988 & 0.5643 & 0.1048 \\ 2.5216 & 6.6942 & 2.6936 & 0.0258 & 0.2252 & -0.1952 \\ 2.2995 & 2.6936 & 5.9251 & 0.2162 & 0.5300 & -0.8845 \\ 0.0998 & 0.0258 & 0.2162 & 1.9151 & -0.6911 & -0.5474 \\ 0.5643 & 0.2252 & 0.5300 & -0.6911 & 1.8053 & 0.7969 \\ 0.1048 & -0.1952 & -0.8845 & -0.5474 & 0.7969 & 1.3203 \end{bmatrix} \quad (6)$$

## 3 结论

基于动态原位固化模拟方法,采用预聚与交联两步法构建了耐高温双马来酰亚胺树脂动力学模型,通过树脂预聚与交联过程中酰亚胺环双键转化率和密度与实验值的对比,验证了双马树脂模型结构的合理性;基于模拟固化过程反应位点的径向分布函数变化证明了树脂从高黏性液体状态向固体聚合物状态的转变;通过将固化后双马树脂模型的玻

璃化转变温度和杨氏模量与实验结果的比对,验证了此双马树脂模型的可靠性。本模拟程序凭借电荷自动分配、动力学平衡步骤完整以及参数调整便捷等优势,能够被推广使用于其他热固性聚合物的研究之中。在协助研究双马树脂等纯聚合物系统之外,本模拟程序在双马树脂基复合材料体系的表/界面研究中也将会为界面相结构及界面性能研究提供微观视角,提高双马树脂基复合材料多尺度研究的综合性和完整性。

## 参考文献

- [1] GUO Y, HAN Y, LIU F, et al. Fluorinated bismaleimide resin with good processability, high toughness, and outstanding dielectric properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(46):42791.
- [2] 周浩然, 荆佳奇, 王德志, 等. 双马来酰亚胺工艺改性及性能[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(6): 1278-1284.
- ZHOU H R, JING J Q, WANG D Z, et al. Process modification and properties analysis of bismaleimide [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(6): 1278-1284.
- [3] GE M, MIAO J T, YUAN L, et al. Building and origin of bio-based bismaleimide resins with good processability, high thermal, and mechanical properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 135(10): 45947.
- [4] 吴佳奇. 基于界面层和树脂基体对碳纤维/双马来酰亚胺复合材料耐高温性能的影响研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- WU J Q. Study on the Effects of Interfacial Layer and Resin Matrix on High Temperature Resistance of Carbon Fiber/Bismaleimide Composites [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.
- [5] QU C, LIU P, LIU C, et al. A study of co-reaction mechanism and properties of propenyl-substituted monomer/bismaleimide system[J]. *High Performance Polymers*, 2015, 28(10): 173-178.
- [6] ZOU X, XU M, JIA K, et al. Synthesis, polymerization, and properties of the allyl-functional phthalonitrile [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(23): 41203.
- [7] ZOU X, XU M, JIA K, et al. Copolymerizing behavior and processability of allyl-functional bisphthalonitrile/bismaleimide system[J]. *Polymer Composites*, 2015, 38(8): 1591-1599.
- [8] REN Z, CHENG Y, LI Y, et al. Preparation and characterization of soluble bismaleimide-triazine resins based on asymmetric bismaleimide [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 134(9): 44519.
- [9] 姚婷婷. 功能化碳纳米管/双马树脂复合材料的界面改性[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- YAO T T. Interfacial Modification of Functionalized Carbon Nanotubes/Bismaleimide Resin Composite [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.
- [10] JANG C, LACY T E, GWALTNEY S R, et al. Interfacial shear strength of cured vinyl ester resin-graphite nanoplatelet from molecular dynamics simulations [J]. *Polymer*, 2013, 54(13): 3282-3289.
- [11] LIM T, POLANYI J C, GUO H, et al. Surface-mediated chain reaction through dissociative attachment [J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(1): 85-89.
- [12] SHARMA K, SEN K K, SHUKLA M. Pull-out simulations of interfacial properties of amine functionalized multi-walled carbon nanotube epoxy composites [J]. *Computational Materials Science*, 2015, 99: 232-241.
- [13] RAMOS M, ALMEIDA J. Atomistic modeling of interfacial bonding at metal/polymer interface [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1999, 93: 147-150.
- [14] DEMIR B, WALSH T R. A robust and reproducible procedure for cross-linking thermoset polymers using molecular simulation [J]. *Soft Matter*, 2016, 12: 2453-2464.
- [15] LI C Y, STRACHAN A. Molecular simulations of crosslinking process of thermosetting polymers [J]. *Polymer*, 2010, 51(25): 6058-6070.
- [16] IZUMI A, NAKAO T, SHIBAYAMA M. Atomistic molecular dynamics study of cross-linked phenolic resins [J]. *Soft Matter*, 2012, 8: 5283-5292.
- [17] VARSHNEY V, PATNAIK S S, ROY A K, et al. A molecular dynamics study of epoxy-based networks: Cross-linking procedure and prediction of molecular and material properties [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(18): 6837-6842.
- [18] ODEGARD G M, JENSEN B D, GOWTHAM S, et al. Predicting mechanical response of crosslinked epoxy using ReaxFF [J]. *Chemical Physics Letters*, 2014, 591: 175-178.
- [19] 郭启微, 李嘉禄, 张国利, 等. 基于DSC法的RTM工艺用6421双马树脂固化反应分析 [J]. *宇航材料工艺*, 2012, 42(4): 100-104.
- GUO Q W, LI J L, ZHANG G L, et al. Analysis of curing reaction of 6421 BMI resin for RTM process based on DSC method [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2012, 42(4): 100-104.
- [20] SUN H. Compass: An ab initio force field optimized for condensed phase applications—overview with details on alkane and benzene compounds [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(38): 7338-7364.
- [21] YANG P W, SUN Y H, LI G, et al. Tailored rigid-flexible interphase of M40X composites via block copolymers: A combined method of experimental analysis and molecular dynamic simulation [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 257: 110647.
- [22] RANGARI V K, BHUYAN M S, JEELANI S. Microwave curing of CNFs/EPON-862 nanocomposites and their thermal and mechanical properties [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42(7): 849-858.
- [23] WILLIAMS M L, LANDEL R F, FERRY J D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1955, 77(14): 3701-3707.

[24] XIONG X, CHEN P, ZHANG Z. Cure kinetics and thermal properties of novel bismaleimide containing phthalidecarbo structure [J]. *Thermochim Acta*, 2011, 514: 44–50.

[25] TACK J L, FORD D M. Thermodynamic and mechanical properties of epoxy resin DGEBF crosslinked with DETDA by molecular dynamics [J]. *Journal of Molecular Graphics and Modeling*, 2008, 26(8): 1269–1275.

[26] TAO K, YANG S Y, GRUNLAN J C, et al. Effects of carbon nanotube fillers on the curing processes of epoxy resin-based composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*,

2006, 102(6): 5248–5254.

[27] IREDALE R J, WARD C, HAMERTON I. Modern advances in bismaleimide resin technology: A 21<sup>st</sup> century perspective on the chemistry of addition polyimides [J]. *Progress in Polymer Science*, 2017, 69: 1–21.

[28] 邓华, 高军鹏, 包建文. RTM用双马来酰亚胺树脂及其复合材料的制备与性能研究 [J]. *玻璃钢/复合材料*, 2017(10): 85–88.

DENG H, GAO J P, BAO J W. Study on preparation and properties of bismaleimide resin for RTM and its composites [J]. *Fiber Reinforced Plastics/Composites*, 2017(10): 85–88.