

DOI: 10.19595/j.cnki.1000-6753.tces.240694

热氧老化对基于双重动态共价键的可降解树脂性能的影响

刘贺晨^{1,2} 刘畅¹ 孙章林¹ 刘云鹏^{1,2} 江钰哲¹

(1. 河北省绿色高效电工新材料与设备重点实验室(华北电力大学) 保定 071003

2. 新能源电力系统全国重点实验室(华北电力大学) 北京 102206)

摘要 双重动态交联环氧树脂材料因其良好的动态性能已在环保型电力设备中得到重要应用,但其在高温、高压、湿热环境下的长期服役可靠性仍面临挑战。该文制备了不同二硫键含量的动态酯键与二硫键的双重交联可降解树脂,系统地研究了其在不同老化阶段的微观形态、电气性能、弯曲性能、动态热力学性能以及降解性能,并基于热重点斜法建立了其快速热老化寿命评估模型。研究结果表明,二硫键的引入导致双重动态交联网络更容易受到热氧老化的影响。在220°C下老化720 h后,S-S键摩尔分数为30%的基于酯交换和二硫键的双重动态键类玻璃化环氧树脂的弯曲强度由18.41 MPa下降至5.13 MPa,断裂类型转变为脆断;击穿场强由41 kV/mm下降至39.12 kV/mm,介质损耗因数由 2.98×10^{-3} 升高至 3.64×10^{-3} ,发生明显绝缘劣化。热氧老化会影响树脂动态交联网络,导致树脂玻璃化转变温度由133.9°C升高至196.1°C,降解效率下降。本文为改善双重动态交联环氧树脂材料的性能提供了重要参考,有助于推动环保型电力设备的进一步发展和应用。

关键词: 类玻璃聚合物 双重动态交联 可降解环氧树脂 热氧老化 寿命评估

中图分类号: TM215

0 引言

环氧树脂与固化剂能够在中高温条件下固化形成三维交联的固体材料,其兼具质量轻、力学性能和绝缘性能良好、耐腐蚀等优势^[1],被广泛应用于汽车、电子、机械制造和航空航天等领域^[2],但其内部稳定的三维交联网络造成了修复和回收困难。为解决这一问题,研究人员提出在树脂交联网络内部引入动态共价键,实现材料的损伤修复和降解回收。2011年,C. M. Leibler教授课题组^[3]通过在聚酯网络中添加酯交换催化剂实现了聚酯的多次重复热回收和热可塑,并将具有这种特征的材料命名为类玻璃聚合物(Vitrimer)。继C. M. Leibler教授课题组的研究之后,除酯交换外的其他动态化学键如二硫键^[4]、亚胺键^[5]、缩醛键^[6]和D-A键^[7]也纷纷被开发研究。在此基础上,有学者进一步提出构建多重动态键环氧Vitrimer材料,充分发挥不同共价键的

优势。Wang Miaomiao等^[8]利用辛二酸和芳香族二硫化物制备了基于氢键和二硫键的类玻璃化环氧树脂,材料表现出优异的力学性能;Zhang Youhao等^[9]制备了含有二硫键的羧酸固化剂,并和常规酸酐固化剂(MHHPA)共混固化双酚A型环氧树脂制备基于酯键和二硫键的环氧Vitrimer体系,材料的自修复效率高达96%。研究结果表明,构建基于多重动态键的环氧Vitrimer材料,能在维持材料力学性能和耐热性的基础上显著提高树脂交联网络性能的综合化和多样化。

然而,当环氧Vitrimer材料应用于干式变压器、互感器、干式套管等环氧绝缘电力设备时,高温、高湿以及强电场等复杂应用环境可能会破坏内部交联网络,影响其使用寿命^[10-11]。为探究多重动态交联Vitrimer树脂体系的长期服役可靠性,需研究其老化演变特性。近年来,国内外学者对聚合物材料的老化特性开展了一系列研究,J. H. Adams等^[12]研究得出高温、水汽和强辐射会引起树脂老化;Wang Yongqiang等^[13]研究了湿热条件下的环氧树脂老化

绝缘特性。热氧老化是环氧树脂材料最主要的一种老化形式^[14]，其主要过程为随着环境温度的升高，树脂中的化学键被打开与环境中的氧气发生氧化催化反应，使聚合物本身的微观结构和宏观性能发生改变。Yang Yongming 等^[15]对环氧树脂材料进行长时间热氧老化实验发现，其力学性能和自由体积分数有明显变化。Zhang Xiaoxing 等^[16]利用反应分子动力学 (Reaction Molecular Dynamics, RMD) 模拟环氧树脂老化过程中氧的反应路径，发现氧可以使主链的初始断裂时间提前。Zhu Mingxiao 等^[17]利用 RMD 和密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 研究了聚乙烯的热裂解过程，证明了氧的存在会加快老化过程，导致更多的化学缺陷。

基于酯交换和二硫键的环氧 Vitrimer 材料是目前应用最为广泛的双重动态共价键体系，其具有良好的电、热、力综合性能和动态性能，自修复效率和降解效率得到了显著提升^[18-20]。但是目前对于双重动态交联 Vitrimer 树脂的老化特性演变研究较少，热氧老化对于动态键的影响机理还未明晰。此外，缺乏热氧老化影响 Vitrimer 树脂降解特性的系统性研究。

为深入研究双重动态交联 Vitrimer 树脂在热氧老化下的劣化情况，本文制备了基于酯交换和二硫键的环氧 Vitrimer 材料并开展加速热氧老化试验，测试分析树脂电气、热学及力学性能随老化时间的变化规律，对综合性能最优异并且在热氧老化过程中表现出最佳性能稳定性的 S—S 键摩尔含量为 30% 的双重动态交联 Vitrimer 树脂进行了单独研究，基于红外光谱和微观特性对树脂的热氧老化机理进行分析，通过热重点斜法快速评估了类玻璃化环氧树脂的耐热氧老化寿命。最后研究了热氧老化对含二硫键的双重动态交联环氧树脂降解特性的影响规律。本文研究结果可为类玻璃化环氧树脂在电力设备的长期应用奠定试验与理论基础。

1 试验部分

1.1 试验药品与试剂

本文制备试样的主要原材料有：双酚 A 型环氧

树脂 (DGEBA)，型号为 E51，环氧值为 51 mol/g，工业纯，上海树脂厂；固化剂为 3,3'-二硫代二丙酸 (3,3'-Dithiodipropionic Acid, DTDPA) 和 4-甲基六氢苯酐 (Hexahydro-4-Methylphthalic Anhydride, MHHPA)，纯度 ≥ 97%，阿拉丁试剂 (上海) 有限公司；促进剂为三乙醇胺 (Triethanolamine, TEOA)，纯度 ≥ 99%，阿拉丁试剂 (上海) 有限公司。各原材料的分子结构式和三维结构如附图 1 所示。

1.2 试样制备

本文制备了单一动态酯键的 Vitrimer 树脂体系以及基于酯交换和二硫键的双重动态键 Vitrimer 树脂体系。单一动态酯键 Vitrimer 树脂的制备参考文献^[21]：将 E51、MHHPA 和三乙醇胺按照物质的量之比为 1:1:0.05 混合，并在 80℃ 条件下磁力搅拌均匀得到树脂预聚物，真空干燥去除气泡后倒入模具，固化条件为 110℃/2 h、130℃/2 h 和 150℃/3 h，冷却脱模得到样品。基于酯交换和二硫键的双重动态键 Vitrimer 树脂的制备过程为：将 DTDPA 加入 E51 中加热至 150℃ 使其完全熔融于树脂中，冷却至 90℃ 后加入 MHHPA 和三乙醇胺混合均匀并真空干燥气泡，在相同条件下固化得到基于双重动态键的 Vitrimer 树脂材料。通过调节固化剂 DTDPA 和 MHHPA 的配比制备了一系列不同双重动态键含量的 Vitrimer 树脂体系 (基于酯交换和二硫键的双重动态键类玻璃化环氧树脂样品简称为 x% S—S，其中 x% 为 DTDPA 在固化剂中的摩尔分数，即二硫键在双重动态键中的占比，分别为 0%、30%、60%，原料配比见附表 1)。单一动态交联网络树脂、双重动态交联网络树脂的制备原理和动态键交换原理如图 1 所示。

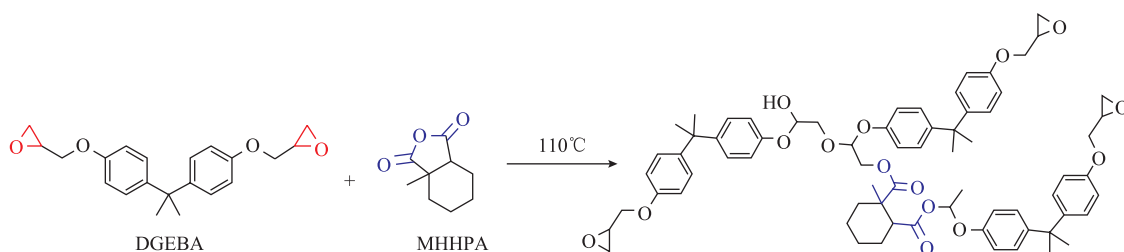
1.3 热氧老化试验

1.3.1 热重点斜法

热重点斜法是分析测定材料热氧老化性能的常用试验方法，此方法的实施基于电气绝缘热寿命试验理论。材料绝缘寿命表达式为

$$\lg \tau = a + \frac{b}{273+t} \quad (1)$$

式中， τ 为材料绝缘寿命，h； t 为温度，℃； a 为热



(a) 单一动态交联网络树脂制备原理

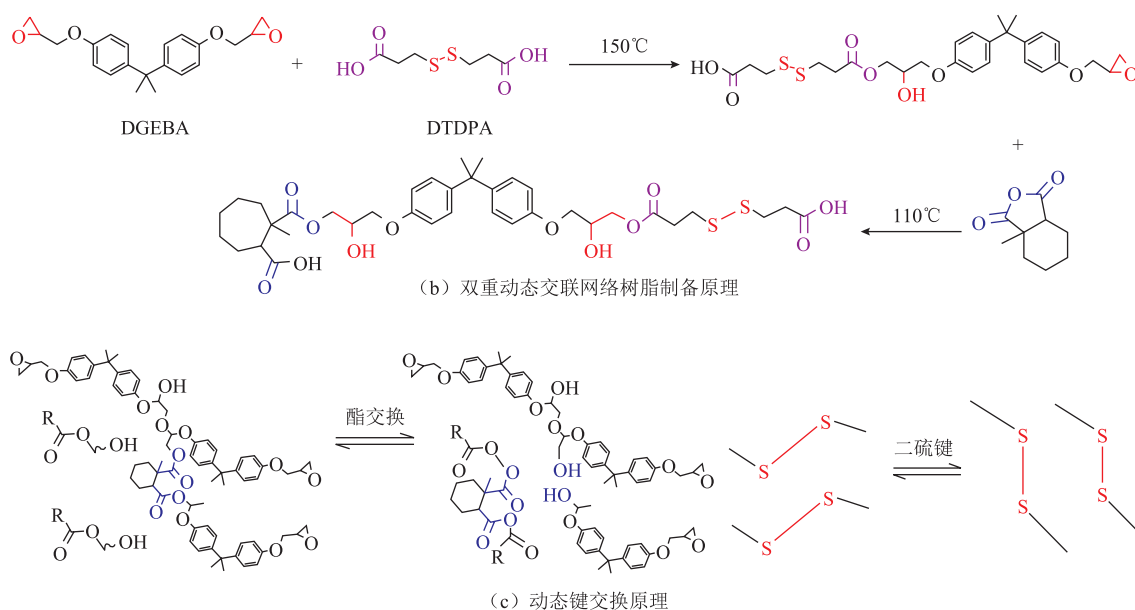


图1 双重动态交联 Vitrimer 树脂反应原理

Fig.1 Principle of dual dynamic crosslinking Vitrimer resin reaction

寿命曲线系数； b 为热寿命曲线斜率。结合热失重试验和恒温点老化试验数据可实现材料的快速热寿命评估。

1.3.2 加速热氧老化试验

三种树脂体系的力学性能和电气性能测试样品按照标准分别准备 50 组，在 $(180\pm 2)^\circ\text{C}$ 下预处理 24 h，达到性能稳定后取出 10 组进行初始性能测试，恒温点老化周期为 240 h、480 h 和 720 h，在每个老化周期内每隔 72 h 取 5 组试样进行测试。试验气氛为常压干燥空气，老化烘箱温度为 220°C 。

1.4 测试与表征

1.4.1 傅里叶变换红外光谱

采用傅里叶变换红外 (Fourier Transform Infrared, FTIR) 光谱研究环氧树脂在热老化过程中化学键的变化。在 25°C 条件下，用 KBr 压片模式得到不同老化周期试样在 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的 FTIR 光谱；用衰减全反射 (Attenuated Total Reflection, ATR) 模式，选择波数范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ ，得到不同老化周期试样表面的 FTIR 光谱。测试仪器为德国 Bruker TENSOR27 光谱仪。

1.4.2 扫描电子显微镜

利用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) (JSM-IT500, JEOR) 对树脂断面开展 SEM-EDS (energy dispersive spectrometer) 观测，测试热氧老化对树脂微观结构的影响，揭示微观结构演变规律和元素分布变化情况。

1.4.3 动态热机械性能测试

采用动态热力学分析仪 (TA-Q800) 在单悬臂模式

下进行动态热机械性能测试 (Dynamic Mechanical Analysis, DMA)，温度范围为 $40\sim 200^\circ\text{C}$ ，升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，采样频率为 10 Hz。

1.4.4 弯曲强度测试

采用万能试验机对试样的弯曲强度进行测试，弯曲试验按照标准 ISO 178—2010 进行，试样尺寸、跨长和加载速率分别为 $80\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 、64 mm 和 2 mm/min。每个试样重复试验 5 次，最终结果取平均值。

1.4.5 工频击穿电压

利用球形电极在二甲基硅油中进行击穿测试，升压速率为 2 kV/s，记录样品被击穿时的电压，至少获取 15 组数据并利用威布尔分布进行分析。

1.4.6 介质损耗因数

利用 YG9100 全自动干扰精密介质损耗测试仪测试介质损耗因数，试验电压范围为 1.5~3.5 kV。

1.4.7 降解性能测试

将 30% S—S 树脂不同老化阶段的样品处理成尺寸为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 的样块，分别浸泡在 190°C 的 1,5,7-三叠氮双环(4.4.0)癸-5-烯 (TBD) / 乙二醇溶液和 90°C 的二硫苏糖醇 (DTT) / N'N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中进行降解，观察其不同降解时间后的形态变化并测量剩余质量。

2 结果与讨论

2.1 微观结构

树脂在热氧老化过程中会发生氧化反应和断键分解，本文讨论了三种树脂不同老化阶段的表面吸

光度和 30%S—S 树脂体系内部不同深度吸光度的变化。三种树脂体系老化过程中的外观变化如图 2 所示。随着老化时间增加,树脂颜色逐渐加深并且含有双重动态键的树脂的颜色最先开始变化,这说明二硫键的加入会使树脂更易发生氧化。

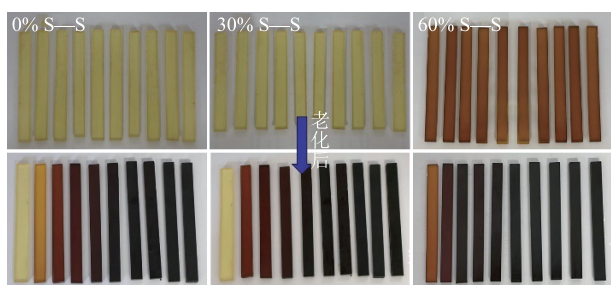
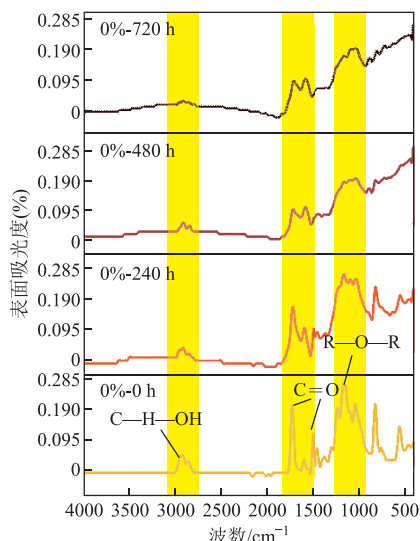


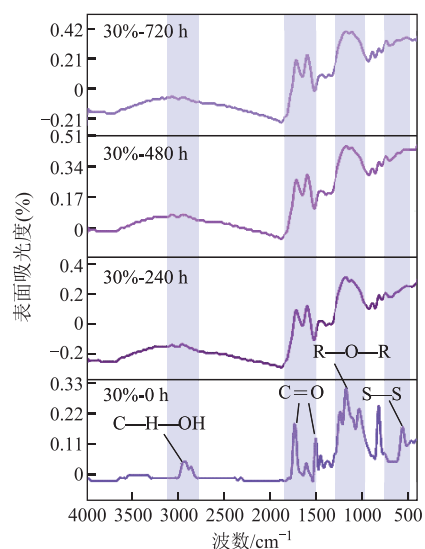
图 2 三种树脂体系老化过程中的外观变化

Fig.2 Appearance changes of the three resin systems during aging

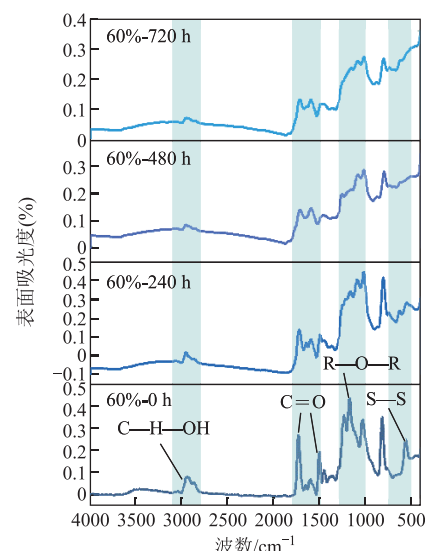
附图 2 为三种树脂体系老化前后基体的 FTIR 谱图。由于 C—S 键和过量 DTDPA 羧酸上的面外羟基氧化断裂,60%S—S 树脂 700~1200 cm⁻¹ 处的红外吸收峰减弱。0%S—S 树脂和 30%S—S 树脂体系内部与外界环境没有直接接触,氧化现象不明显,红外光谱测试结果没有显著变化。为了研究树脂热氧老化微观结构的演变,本文对树脂表面开展了红外光谱测试,得到了三种树脂体系不同老化阶段的表面吸光度红外光谱,如图 3 所示。从图 3 中可以明显看出,老化前三种树脂表面吸光度几乎没有差异,主要原因是基体内部的动态网络主要通过酯键交联,双重动态交联网络中增加了部分动态二硫键。随着热氧老化进行,树脂内部交联网络裂解,主要反应包括解聚反应、无规则断链反应和侧基消去反应^[22]。热氧老化过程中,环氧基在高温和氧气



(a) 0%S—S树脂表面吸光度变化



(b) 30%S—S树脂表面吸光度变化



(c) 60%S—S树脂表面吸光度变化

图 3 三种树脂体系不同老化阶段表面吸光度红外光谱
Fig.3 Surface absorbance infrared spectra of three resin systems at different aging stages

作用下发生开环反应,生成羟基(—OH),羟基进一步氧化生成羰基(C=O),具体过程如附图 3a 所示;附图 3b 为交联网络内部酯键断裂,羟基和甲基(C—H)氧化产生大量含有羰基(C=O)的醛类、酮类和酸类小分子物质的过程,因此三种树脂的红外光谱中羟基和甲基在 2 700~3 100 cm⁻¹ 处所对应的吸光度降低,1 580~1 780 cm⁻¹ 处的羰基特征峰显著增强。如附图 3c 所示,树脂内部醚键(R—O—R)和 C—C 键断裂,产生苯酚挥发,基体内部苯环(C=C)数量减少,醚键在 1 084 cm⁻¹ 处对应的吸光度逐渐降低。热氧老化破坏了 Vitrimer 树脂内部的二硫键动态交联网络,如附图 3d 所示,二硫键(518~580 cm⁻¹)对应的特征峰逐渐减弱。随着老化

时间的增加,树脂表面形成氧化层,表面吸光度变化逐渐减小并趋于一致。

为了进一步研究氧扩散对于树脂基体官能团的影响,对试样表面去除不同的厚度以达到不同的深度,示意图如图4a所示;测试分析了30%S—S树脂老化720 h后不同氧化层的红外光谱特性,如图4b所示。从图4b中可以看出,随着测试位置从树脂基体表层向内部变化,酯键断裂产生的羰基($1580\sim 1780\text{ cm}^{-1}$)的吸收峰变弱,二硫键($518\sim 550\text{ cm}^{-1}$)的吸收峰逐渐变强。这表明由于氧的扩散作用,靠近样品表面的部分老化程度较高,酯键和二硫键交联网络被破坏;样品内部受热氧老化的影响较小。

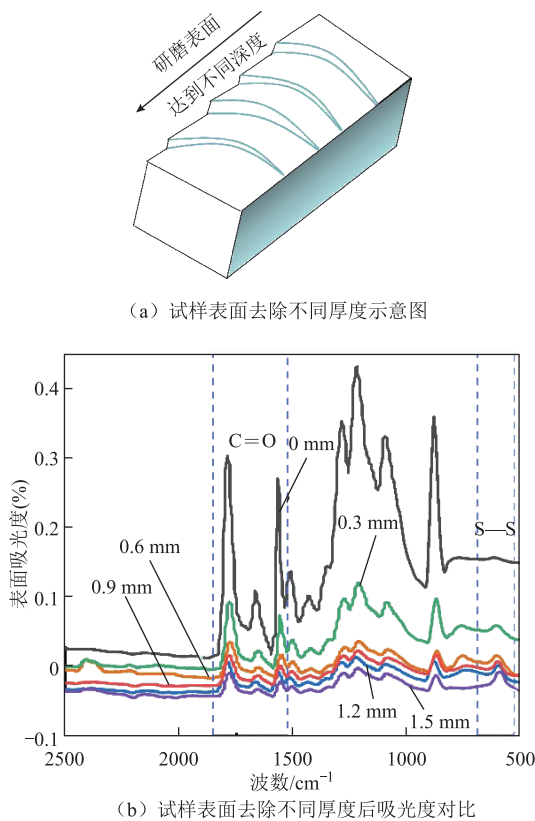
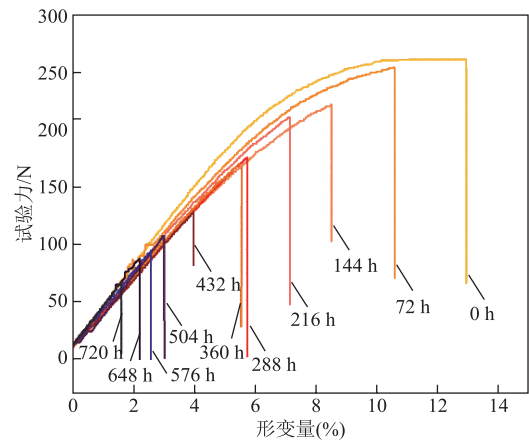


图4 试样不同深度吸光度对比

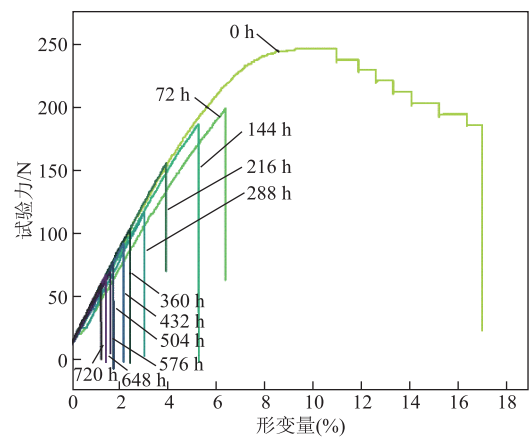
Fig.4 Comparison of absorbance of samples at different depths

2.2 静态力学性能

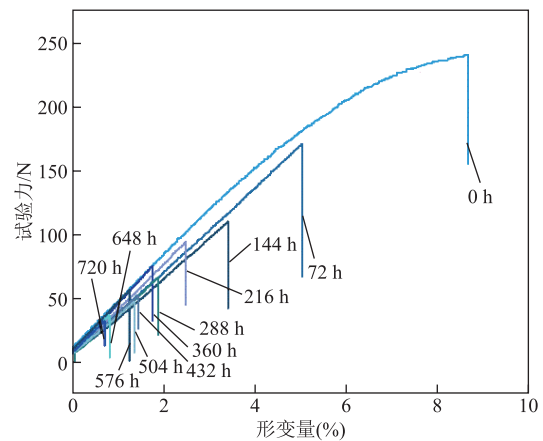
材料热氧老化各周期的静态弯曲性能测试结果如图5所示。随着热氧老化时间增加,三种树脂体系的力学强度都逐渐下降,断裂类型向脆断型转变。产生这种现象的原因是树脂在热氧老化过程中会因水分和残余小分子物质的脱除而发生基体脆化^[23],交联网络中部分分子链的断裂和自由体积的收缩也会导致树脂脆断^[24]。



(a) 0%S—S树脂体系不同老化阶段弯曲性能变化



(b) 30%S—S树脂体系不同老化阶段弯曲性能变化



(c) 60%S—S树脂体系不同老化阶段弯曲性能变化

图5 三种树脂体系不同老化阶段弯曲性能变化

Fig.5 Bending properties of the three resin systems at different aging stages

30%S—S树脂体系不同老化阶段表面SEM图像如图6所示。随着热氧老化时间的增加,试样表面逐渐粗糙并且出现凹坑,之后出现细小孔洞和微裂纹,热氧老化720 h后试样表面裂纹逐渐变大,在缺陷处还会出现塌陷。该现象表明热氧老化会使树脂表面发生降解并出现裂纹孔洞等缺陷,导致更多的氧气进入树脂基体内部,加剧基体内部氧化分

解, 影响材料的力学强度。三种树脂体系不同老化阶段断面 SEM 图像如图 7 所示。从图 7 中可以看出, 随着老化时间的增加, 树脂断面更加光滑, 表明环氧树脂受外力拉伸时更易发生脆断。

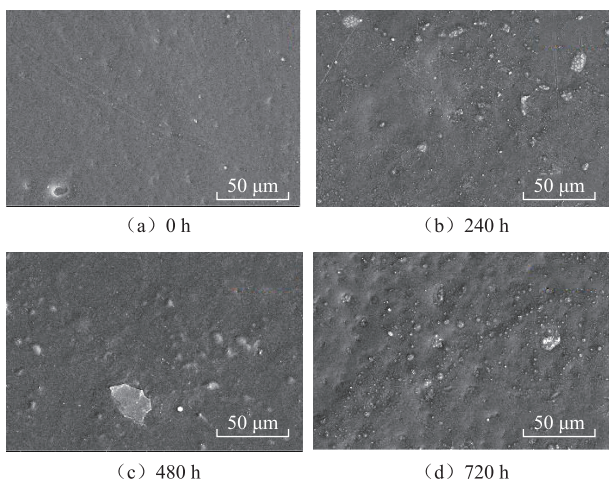
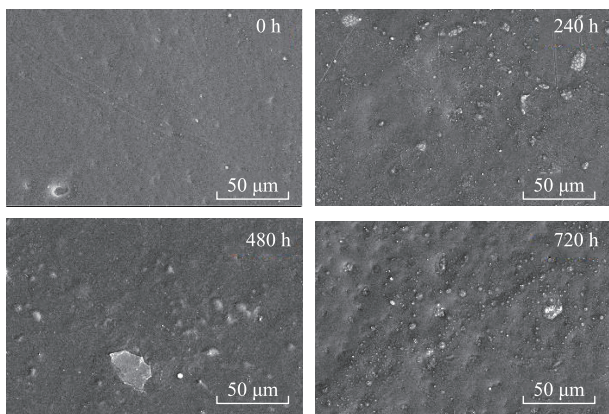


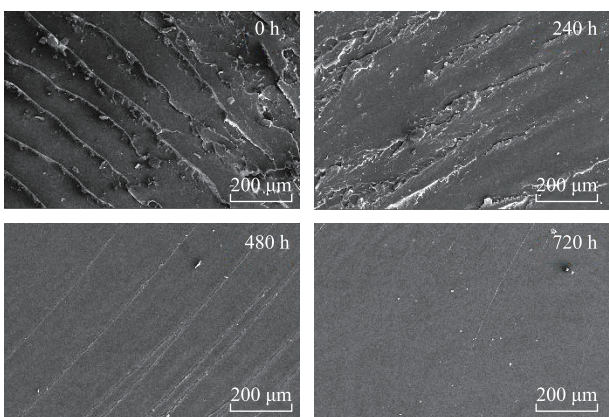
图 6 30%S—S 树脂体系不同老化阶段表面 SEM 图像
Fig.6 SEM images of the surface of 30%S—S resin system at different aging stage

2.3 动态热机械性能

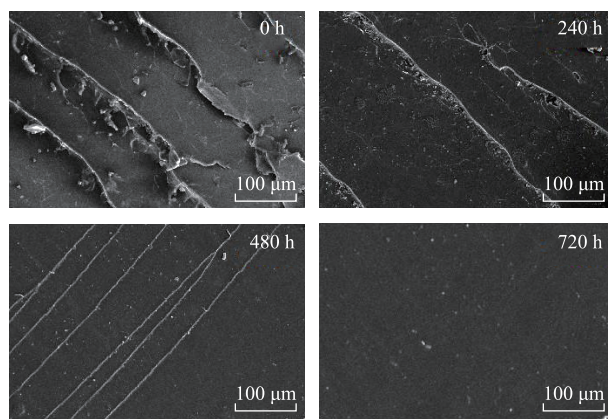
热固性树脂体系在老化过程中会发生后固化和物理老化, 影响其玻璃化转变温度 T_g 。30%S—S 树



(a) 0% S—S树脂体系不同老化阶段断面SEM图像



(b) 30% S—S树脂体系不同老化阶段断面SEM图像



(c) 60% S—S树脂体系不同老化阶段断面SEM图像

图 7 三种树脂体系不同老化阶段断面 SEM 图像

Fig.7 SEM images of sections of three resin systems at different aging stages

脂体系不同老化阶段的 DMA 曲线如图 8 所示。从图 8 可以看出, 随着老化的进行, 损耗因数曲线在较高温度下出现次峰, 低温峰对应的温度先升高后降低, 高温峰强度增加, 对应的温度也随之升高。出现这种现象的原因是, 热氧老化过程中, 材料会发生后固化, 甲基 C—H、苯环 C=C、羰基 C=O 和醚键 R—O—R 等分子链发生氧化断裂, 分子链断裂产生的自由基再次重排。在老化前期, 树脂发生后固化, 交联密度增加, 树脂体系的低温玻璃化转变温度由 133.9℃ 上升到 151.5℃。随着老化进行, 树脂样品表面和内部因氧化和降解程度不同出现“皮-芯”结构^[25-26], 如图 4b 所示, 材料表层和内部交联量的不同导致次峰出现。树脂内部由于氧化导致分子链断裂, 交联量减少, 低温峰温度降低; 树脂表层接触的氧气浓度较高, 分子链重排占据主导地位, 形成更致密的交联结构, 高温峰温度升高。

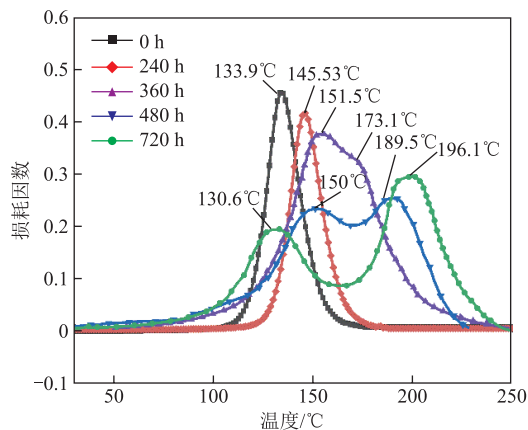


图 8 30%S—S 树脂体系不同老化阶段的 DMA 曲线

Fig.8 DMA curves of 30%S—S resin systems at different aging stages

2.4 电气性能

热氧老化会损伤环氧树脂内部的交联结构, 进而对树脂的绝缘特性造成影响。环氧树脂击穿场强随老化时间的变化规律如图 9 所示。试验结果显示, 老化前双重动态交联 Vitrimer 树脂的击穿场强低于单一动态共价键树脂, 这是因为随着二硫键的增加, 树脂交联程度降低, 电子更容易在树脂基体中转移形成微弱电流, 从而引发击穿, 材料宏观绝缘性能下降^[27]。随着热氧老化试验进行, 同一种树脂材料的击穿场强先增加后降低: 老化前期, 基体后固化收缩作用抑制了离子的定向迁移^[28], 击穿场强稍有增加; 老化中后期, 分子链断裂产生少量游离自由基, 树脂中载流子数量增加, 击穿场强降低^[29]。由于单一动态共价键树脂内部网络只含有酯键, 分子链段更易断裂, 在老化中后期击穿场强大幅度下降。双重动态交联 Vitrimer 树脂的二硫键含量越高, 击穿场强受热氧老化的影响越显著, 这是因为随着固化剂 DTDPA 的增加, 交联网络结构中侧链基团和环状结构减少, 分子链段更容易在热氧老化作用下断裂造成击穿缺陷^[30]。

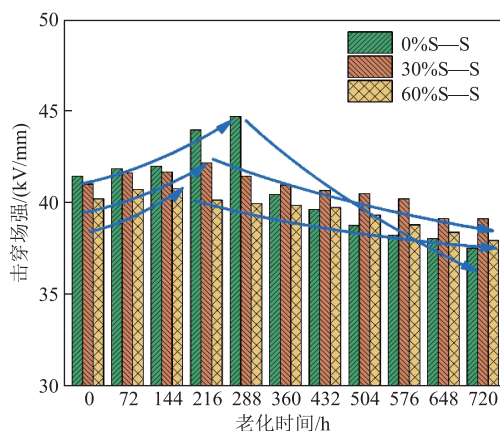


图 9 三种树脂体系不同老化阶段的击穿场强

Fig.9 Breakdown strength of three resin systems at different aging stages

介质损耗因数是绝缘材料在交流电场应用中需要考虑的重要因素, 图 10 为三种树脂材料在不同老化阶段介质损耗因数的变化。由图 10 可知, 随着交联网络中二硫键含量的增加, 介质损耗因数略有降低, 主要原因是二硫键作为非极性基团引入材料中使得材料的偶极矩减小, 抑制了极性基团的转向极化产生的损耗^[31]。三种树脂材料的介质损耗因数均随着热氧老化的进行先降低后增加, 产生这种现象的原因是: 老化初期, 材料含水量的降低和后固化造成基体体积收缩、密度增大, 使得粒子间作用力增强, 电导损耗、极化强度变小, 介质损耗因数减

小^[23]; 老化中后期, 由于环氧树脂主链、支链和动态网络链段开始裂解、氧化, 材料内部充斥大量自由基和偶极子, 同时形成新的界面相^[32], 使得此时介质损耗因数逐渐增大。双重动态交联 Vitrimer 树脂由于不稳定二硫键的存在和固化剂 DTDPA 的增加, 会首先受到热氧老化的影响, 材料的介质损耗因数变大。通过研究三种树脂材料热氧老化过程中电气性能的变化可以得出, 双重动态交联的环氧 Vitrimer 树脂由于二硫键的存在更容易在高温热刺激下发生绝缘劣化, 在电力设备制造生产中需根据其耐热性能进一步考虑具体应用场景。

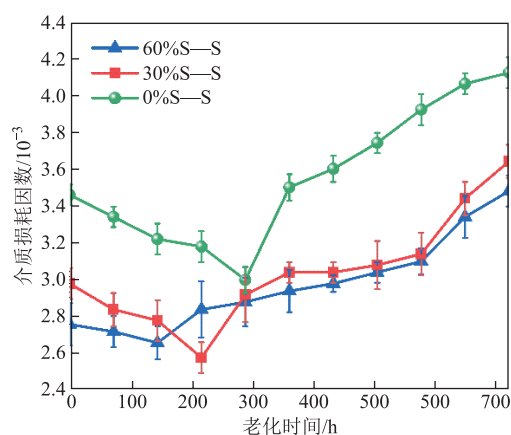


图 10 三种树脂体系不同老化阶段介质损耗因数

Fig.10 Dielectric loss values of three resin systems at different aging stages

2.5 化学降解性能

双重动态交联 Vitrimer 树脂内部含有酯键和二硫键两种动态键, 因此能够根据不同动态键的交换原理使用不同的降解体系对树脂材料进行降解。双重动态交联网络中的酯键能够在高温和催化剂作用下与羟基发生醇解反应, 从而切断交联, 实现环氧树脂的降解^[33]。乙二醇与催化剂 1,5,7-三叠氮双环癸-5-烯 (TBD) 的混合溶液在 190℃ 条件下能够实现双重动态交联 Vitrimer 树脂的降解, 其降解及反应原理如图 11 所示。除酯键外, 树脂交联网络中还含有二硫键, 硫醇可以和二硫键发生还原反应生成巯基断开二硫键, 破坏交联。在 90℃ 条件下利用 0.05 g/mL 的二硫苏糖醇 (DTT) /N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液, 能够实现树脂材料的降解。双重动态交联树脂在硫醇溶液中的降解及反应原理如图 12 所示。

不同老化阶段树脂在乙二醇溶液中的降解过程如图 13 所示。可见, 不同老化阶段的 Vitrimer 树脂在乙二醇降解试验中表现出不同的质量和形态变化。

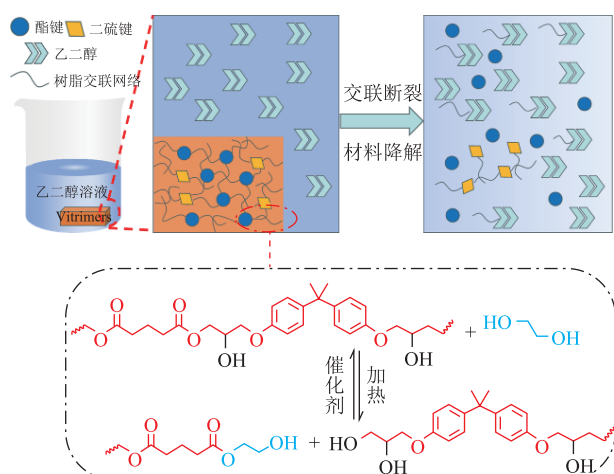


图 11 Vitrimers 树脂在乙二醇溶液中的降解及反应原理
Fig.11 Degradation and principle of Vitrimers resin in glycol solution

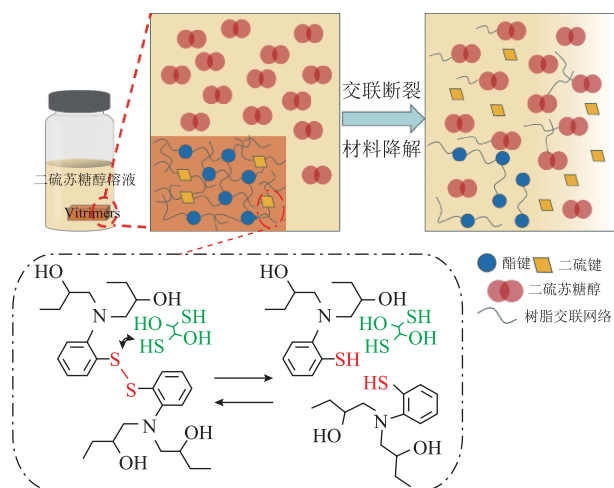
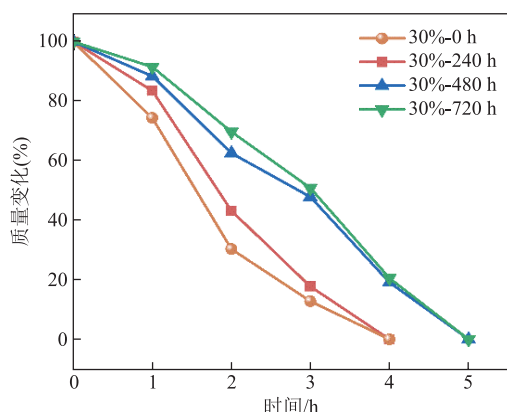
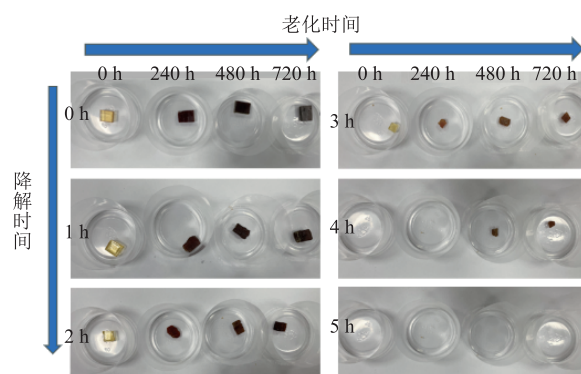


图 12 Vitrimers 树脂在二硫苏糖醇溶液中的降解及反应原理
Fig.12 Degradation and principle of Vitrimers resin in DTT solution

研究发现，随着老化时间的增加，树脂降解速率逐渐减缓。这是因为老化过程中，树脂基体表面的酯键交联网络被破坏，乙二醇分子难以通过与酯键发生水解反应进入基体。此外，试样表面暴露于较浓



(a) 不同老化阶段树脂在乙二醇溶液中的质量变化



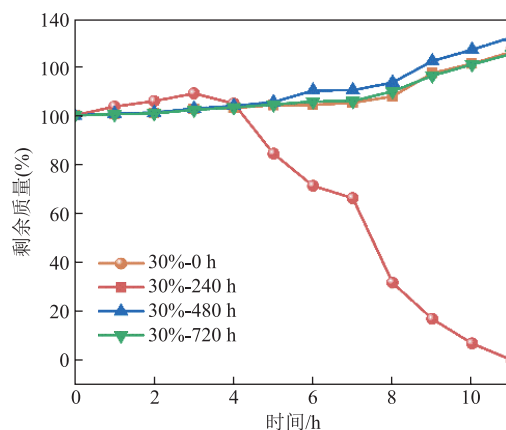
(b) 不同老化阶段树脂在乙二醇溶液中的形态变化

图 13 不同老化阶段树脂在乙二醇溶液中的降解过程
Fig.13 Degradation of resin in glycol solution at different aging stages

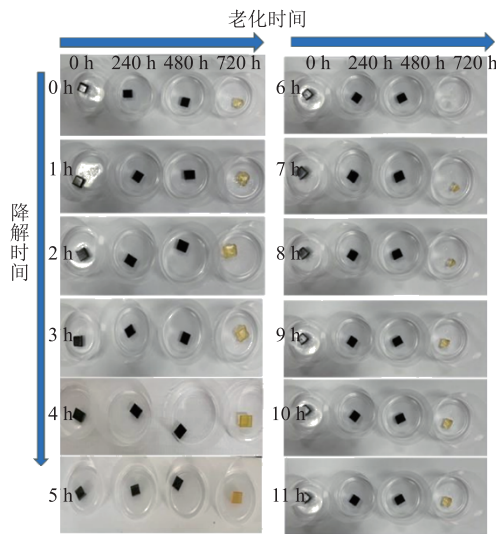
的氧气氛围中，随着老化的进行，试样表面的化学键断裂生成游离基，并以小分子的形式逸出，形成氧化层附着在树脂表面^[25]。氧化层也会阻碍乙二醇分子进入树脂基体内部，导致降解速率变慢。

不同老化阶段的树脂材料在二硫苏糖醇溶液中的降解过程如图 14 所示。从图 14 可以看出，只有老化前的样品能够在二硫苏糖醇溶液中的降解，老化后的样品只表现出明显的溶胀现象。产生这种现象的原因是：二硫苏糖醇通过和二硫键发生还原反应断开链段实现降解，但是二硫键本身为弱键，容易在热氧老化过程中被破坏，导致老化后的树脂内部二硫键含量极低，无法和硫醇反应断开交联网络实现降解。

为了进一步探究老化过程中树脂内部硫元素的变化情况，对 30% S-S 树脂进行了热重质谱联用测试，分析了质荷比为 32 的 S⁺在升温期间的逸出情况，如图 15 所示。第一个 S⁺逸出峰集中在 220~285℃，产生该逸出峰的原因是固化剂 DTDPA 中的硫元素和二硫键断裂产生的硫元素会在较低温度下析出；第二个 S⁺逸出峰出现在 350~450℃，该逸出



(a) 不同老化阶段树脂在二硫苏糖醇溶液中的质量变化



(b) 不同老化阶段树脂在二硫苏糖醇溶液中的形态变化

图 14 不同老化阶段树脂在二硫苏糖醇溶液中的降解过程

Fig.14 Degradation process of resin in dithiothreitol solution at different aging stages

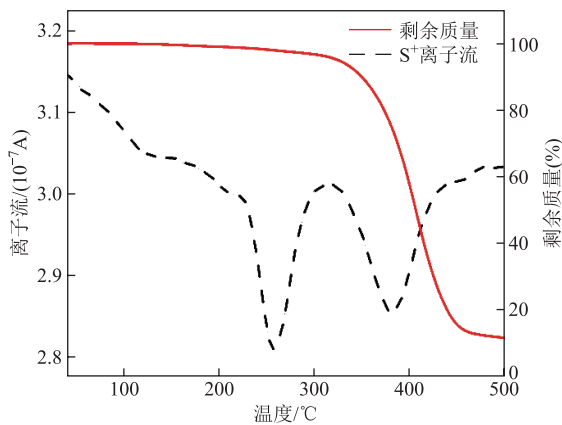


图 15 30%S—S 树脂中 S⁺逸出曲线

Fig.15 Emergent curves of S⁺ in 30%S—S resin

峰产生的原因是树脂材料在较高温度下发生热解，材料内部结构改变，嵌布在树脂内部的硫元素逸出。本文中热氧老化试验是在 220℃下进行的，在该温度下由于二硫键的断裂会有硫元素的逸出。不同老化阶段的 Vitrimer 树脂的降解速率不同，这一现象从宏观上证实了热氧老化会对树脂内部动态键产生影响。

2.6 基于热重点斜法的寿命评估模型构建

热重点斜法是分析材料热氧老化性能的常用方法，该方法通过恒温点老化试验和热失重试验确定材料的温度指数和寿命公式。

恒温点老化试验采用弯曲强度作为诊断指标，定义弯曲强度下降至原始值的 50%为失效终点。三种树脂基体的弯曲强度试验结果见附表 2，可见三

种树脂体系达到失效终点的时间分别为 $\tau_{0\%}=550$ h、 $\tau_{30\%}=361$ h、 $\tau_{60\%}=340$ h。

三种树脂体系的热失重及失重速率曲线如附图 4 所示，从热重曲线上取失重 5%~50% (间隔 5%) 所对应的 10 个温度值，见附表 3。根据经验公式 (2) 可以得出三种树脂表观裂解活化能为 $E_{p-0\%}=125\ 992.21$ J/mol、 $E_{p-30\%}=123\ 749.41$ J/mol、 $E_{p-60\%}=121\ 498.6$ J/mol。

$$E_p = E_0 + RC_0 \sum_{n=1}^{10} t_n \left(\frac{\Delta W}{W_a} \right)_n^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

式中， t_n 为对应于每一个 $\Delta W/W_a$ 的温度值的数值，℃； $\Delta W/W_a$ 为失重百分数； ΔW 为试样在 t_n 下的失重量，mg； W_a 为试样总失重量，mg； $t_n (\Delta W/W_a)_n^{\frac{1}{2}}$ 的值可从附表 4 中查得； E_0 、 RC_0 按试验条件 (粉末状，10℃/min) 取值，其中 $E_0=57\ 739$ J/mol， R 为气体常数， $R=8.314$ J/(K·mol)； C_0 为常数， $RC_0=8.01$ J/(K·mol)。

根据上文得到的失效终点时间 τ 和表观裂解活化能 E_p ，利用式 (3)~式 (5) 计算得到三种树脂热寿命曲线的斜率 b 、系数 a 以及温度指数 t_d ，结果见表 1。

$$b = \frac{E_p}{2.303R} = \frac{E_p}{19.147} \quad (3)$$

$$a = \lg \tau - \frac{b}{273+t} \quad (4)$$

$$\frac{1}{273+t_d} = \frac{\lg \tau_0 - \lg \tau}{b} + \frac{1}{273+t} \quad (5)$$

式中， τ_0 为热寿命界限值， $\tau_0=20\ 000$ h。

表 1 树脂寿命评估模型参数

树脂体系	b	a	$t_d/^\circ\text{C}$	寿命公式
0%S—S	6 580.26	-10.61	168.39	$\lg \tau = -10.61 + \frac{6580.26}{273+t}$
30%S—S	6 455.37	-10.54	162.01	$\lg \tau = -10.54 + \frac{6455.37}{273+t}$
60%S—S	6 345.57	-10.34	160.41	$\lg \tau = -10.34 + \frac{6345.57}{273+t}$

计算可得 0%S—S、30%S—S 和 60%S—S 树脂稳定运行 20 000 h 的温度分别为 168.3、161.96、160.41℃。从三种树脂体系的寿命评估模型中可以看出，双重动态交联树脂体系的耐热性和热寿命都有所下降，在一定程度上限制了其应用范围，在电

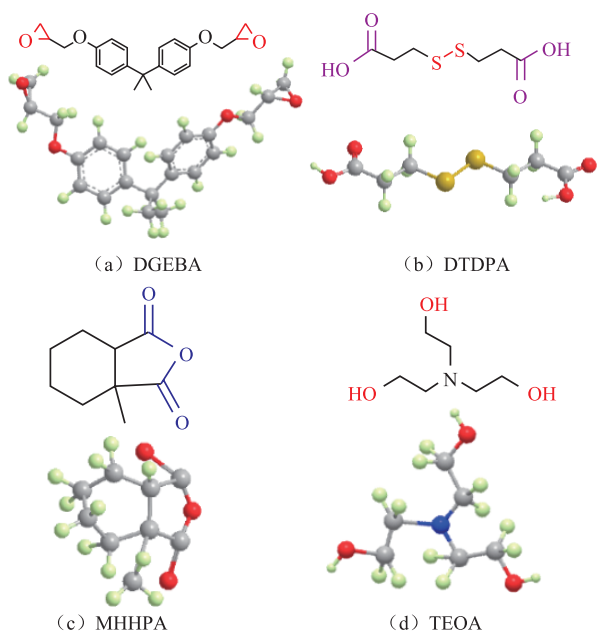
力设备制造时要充分考虑其运行环境及热效应。

3 结论

本文系统地研究了热氧老化对双重动态交联可降解树脂体系宏观性能和微观结构的影响，通过热重点斜法构建了树脂寿命评估模型。研究发现，热氧老化促使树脂交联网络发生无规则裂解，导致树脂失效，使其弯曲强度降低、刚性增加、韧性降低。双重动态交联网络中二硫键的引入会使树脂体系更易发生氧化和分子链的断裂，导致击

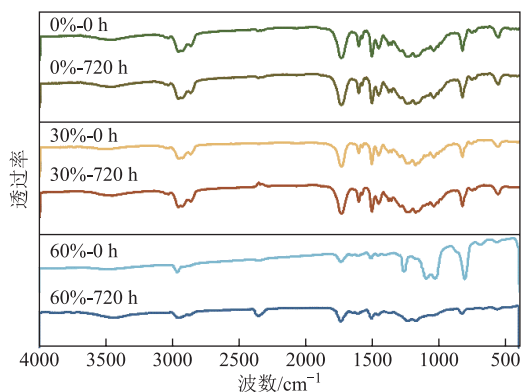
穿电压下降、介质损耗因数上升，更容易发生绝缘劣化。本文根据热重试验和恒温点老化试验数据，基于热重点斜法构建了三种树脂体系的寿命评估模型，为环氧树脂的绝缘状态监测提供参考。总的来说，双重动态交联网络会使树脂体系的耐热性和耐老化性能变差，热氧老化前期树脂劣化特性存在一定差异，热氧老化后期劣化逐渐趋于一致。双重动态交联可降解树脂材料能够应用于绿色电力设备生产领域，但需根据其耐热性进一步考虑具体应用场景。

附录



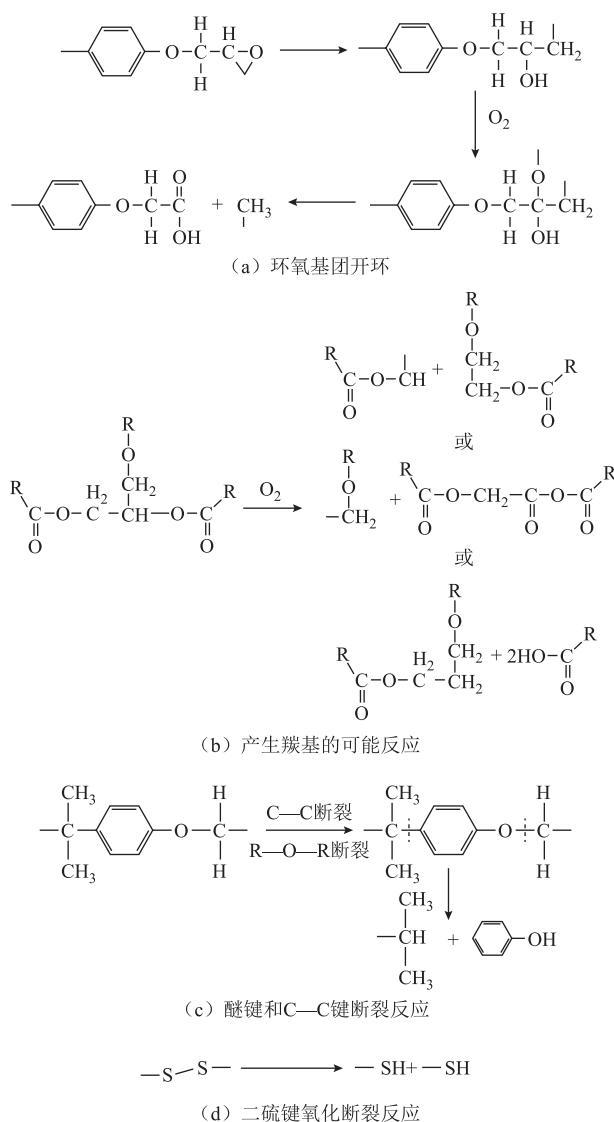
附图 1 试验原料结构式及三维结构

App.Fig.1 Structure formula and 3D structure of raw material



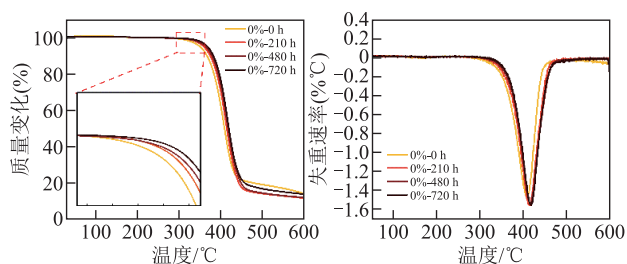
附图 2 三种树脂体系老化前后基体红外光谱

App.Fig.2 Infrared spectra of matrix of three resin systems at different aging stages

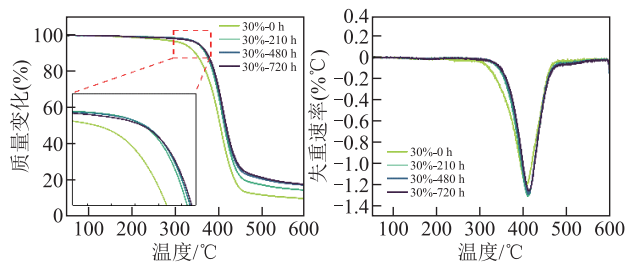


附图 3 三种树脂体系热氧老化过程中内部化学链段的变化

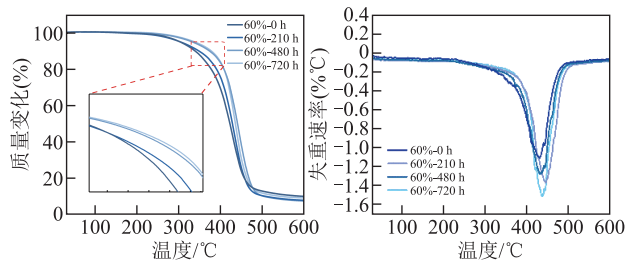
App.Fig.3 Changes of chemical chain segments of three resin systems in the thermal oxygen aging



(a) 0%S—S树脂在不同老化阶段热重变化曲线



(b) 30%S—S树脂在不同老化阶段热重变化曲线



(c) 60%S—S树脂在不同老化阶段热重变化曲线

附图4 三种树脂体系不同老化阶段热失重及失重速率

App.Fig.4 TGA and DTG curves of resins at different aging stages

附表1 树脂体系原料配比

App.Tab.1 Raw material mol ratio of resin system

树脂体系	DGEBA/mol	MHHPA/mol	DTDPA/mol	TEOA/mol
0%S—S	1	1	0	0.01
30%S—S	1	0.7	0.3	0.01
60%S—S	1	0.4	0.6	0.01

附表2 树脂弯曲强度测试结果

App.Tab.2 Bending strength test results of resins

老化时间/h	弯曲强度/MPa		
	0%S—S	30%S—S	60%S—S
0	19.57	18.41	17.64
72	18.71	17.08	16.51
144	16.94	13.91	12.83
216	16.82	13.01	11.72
288	13.89	12.79	10.64
360	14.69	10.00	8.14
432	13.90	7.00	6.44
504	12.86	6.10	5.78

(续)

老化时间/h	弯曲强度/MPa		
	0%S—S	30%S—S	60%S—S
576	8.31	5.72	5.29
648	6.80	5.33	4.93
720	6.48	5.13	4.65

附表3 树脂热失重5%~50%对应温度

App.Tab.3 Resin thermal weight loss 5%~50% corresponding to temperature

失重率(%)	$T_{0\%S-S}/^{\circ}C$	$T_{30\%S-S}/^{\circ}C$	$T_{60\%S-S}/^{\circ}C$
5	348	324	301
10	366	349	338
15	376	362	341
20	383	372	357
25	389	380	370
30	393	386	379
35	397	392	386
40	401	396	392
45	405	401	397
50	408	405	403

附表4 $t_n(\Delta W/W_a)_n^{1/2}$ 取值

App.Tab.4 Values of $t_n(\Delta W/W_a)_n^{1/2}$

(单位: K)

n	0%S—S	30%S—S	60%S—S
0	1 557	1 449	1 346
1	1 157	1 103	1 069
2	970	935	881
3	857	831	799
4	778	760	740
5	717	705	692
6	671	662	652
7	634	626	620
8	603	597	591
9	577	573	570
10	1 557	1 449	1 346

参考文献

[1] Haque S M, Ardila-Rey J A, Umar Y, et al. Application and suitability of polymeric materials as insulators in electrical equipment[J]. Energies, 2021, 14(10): 2758.

[2] Alabiso W, Schlögl S. The impact of vitrimers on the industry of the future: chemistry, properties and

- sustainable forward-looking applications[J]. *Polymers*, 2020, 12(8): 1660.
- [3] Chakma P, Konkolewicz D. Dynamic covalent bonds in polymeric materials[J]. *Angewandte Chemie (International Edition in English)*, 2019, 58(29): 9682-9695.
- [4] 伍云健, 丁大霖, 林慧, 等. 基于动态双硫键的本征自修复环氧绝缘材料性能研究[J]. *电工技术学报*, 2024, 39(3): 836-843.
Wu Yunjian, Ding Dalin, Lin Hui, et al. Properties of intrinsic self-healing epoxy insulating materials based on dynamic disulfide bond[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2024, 39(3): 836-843.
- [5] Memon H, Wei Yi, Zhang Liying, et al. An imine-containing epoxy vitrimer with versatile recyclability and its application in fully recyclable carbon fiber reinforced composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 199: 108314.
- [6] Ma Songqi, Wei Jingjing, Jia Zhen, et al. Readily recyclable, high-performance thermosetting materials based on a lignin-derived spiro diacetal trigger[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(3): 1233-1243.
- [7] Lorero I, Rodríguez A, Campo M, et al. Thermally remendable, weldable, and recyclable epoxy network crosslinked with reversible Diels-alder bonds[J]. *Polymer*, 2022, 259: 125334.
- [8] Wang Miaomiao, Gao Hong, Wang Zhen, et al. Rapid self-healed vitrimers via tailored hydroxyl esters and disulfide bonds[J]. *Polymer*, 2022, 248: 124801.
- [9] Zhang Youhao, Yuan Li, Liang Guozheng, et al. Developing reversible self-healing and malleable epoxy resins with high performance and fast recycling through building cross-linked network with new disulfide-containing hardener[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(37): 12397-12406.
- [10] 王有元, 刘玉, 王施又, 等. 电热老化对干式变压器中环氧树脂特性的影响[J]. *电工技术学报*, 2018, 33(16): 3906-3916.
Wang Youyuan, Liu Yu, Wang Shiyu, et al. The effect of electrothermal aging on the properties of epoxy resin in dry-type transformer[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2018, 33(16): 3906-3916.
- [11] 张福增, 王婷婷, 曾向君, 等. 阻燃剂对环氧树脂绝缘子护套材料耐热氧化性能的影响[J]. *高压电器*, 2023, 59(1): 154-160.
Zhang Fuzeng, Wang Tingting, Zeng Xiangjun, et al. Effect of flame retardant on thermal and oxidative aging properties of epoxy resin insulator sheath material[J]. *High Voltage Apparatus*, 2023, 59(1): 154-160.
- [12] Adams J H, Goodrich J E. Analysis of nonvolatile oxidation products of polypropylene. II. Process degradation[J]. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 1970, 8(5): 1269-1277.
- [13] Wang Yongqiang, Zeng Zhuo, Gao Meng, et al. Hygrothermal aging characteristics of silicone-modified aging-resistant epoxy resin insulating material[J]. *Polymers*, 2021, 13(13): 2145.
- [14] Zhang Fan, Yang Rui, Lu Diannan. Investigation of polymer aging mechanisms using molecular simulations: a review[J]. *Polymers*, 2023, 15(8): 1928.
- [15] Yang Yongming, Xian Guijun, Li Hui, et al. Thermal aging of an anhydride-cured epoxy resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 118: 111-119.
- [16] Zhang Xiaoxing, Wu Yunjian, Wen Hao, et al. The influence of oxygen on thermal decomposition characteristics of epoxy resins cured by anhydride[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 156: 125-131.
- [17] Zhu Mingxiao, Li Jiakai, Song Henggao, et al. Determination of trap energy in polyethylene with different aging status by molecular dynamics and density function theory[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2019, 26(6): 1823-1830.
- [18] Liu Hechen, Sun Zhanglin, Wei Liwei, et al. Double-dynamic crosslinked epoxy vitrimer resin prepared using transesterification and dynamic disulfide bonds: High-performance, degradable, self-healing, environment-friendly[J]. *Polymer Testing*, 2023, 126: 108145.
- [19] Luo Chumeng, Yang Wei, Qi Wen, et al. Cost-efficient and recyclable epoxy vitrimer composite with low initial viscosity based on exchangeable disulfide crosslinks[J]. *Polymer Testing*, 2022, 113: 107670.
- [20] Chen Mao, Zhou Lin, Wu Yeping, et al. Rapid stress

- relaxation and moderate temperature of malleability enabled by the synergy of disulfide metathesis and carboxylate transesterification in epoxy vitrimers[J]. ACS Macro Letters, 2019, 8(3): 255-260.
- [21] 刘贺晨, 孙章林, 刘云鹏, 等. 基于酯交换的可回收类玻璃化环氧树脂制备与性能研究[J]. 电工技术学报, 2023, 38(15): 4019-4029.
- Liu Hechen, Sun Zhanglin, Liu Yunpeng, et al. Preparation and properties of recyclable vitrified epoxy resin based on transesterification[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2023, 38(15): 4019-4029.
- [22] Xu Mingxin, Di Jinyi, Wu Yachang, et al. Insights into the pyrolysis mechanisms of epoxy resin polymers based on the combination of experiments and ReaxFF-MD simulation[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 473: 145404.
- [23] Khajeh A, Mustapha F, Sultan M T H, et al. The effect of thermooxidative aging on the durability of glass fiber-reinforced epoxy[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2015, 2015: 372354.
- [24] Ponnamma D, Ramachandran R, Hussain S, et al. Free-volume correlation with mechanical and dielectric properties of natural rubber/multi walled carbon nanotubes composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 77: 164-171.
- [25] Pei Yanmin, Wang Kai, Zhan Maosheng, et al. Thermal-oxidative aging of DGEBA/EPN/LMPA epoxy system: chemical structure and thermal-mechanical properties[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(7): 1179-1186.
- [26] Li Ke, Wang Kai, Zhan Maosheng, et al. The change of thermal-mechanical properties and chemical structure of ambient cured DGEBA/TEPA under accelerated thermo-oxidative aging[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(11): 2340-2346.
- [27] Zhou Yao, Li Li, Han Zhubing, et al. Self-healing polymers for electronics and energy devices[J]. Chemical Reviews, 2023, 123(2): 558-612.
- [28] 王镜然, 王英杰, 庄宏伟, 等. 低压电缆绝缘热氧老化过程中介电响应的 Davidson-Cole 分析[J]. 电工技术学报, 2023, 38(15): 4030-4039.
- Wang Jingran, Wang Yingjie, Zhuang Hongwei, et al. Dielectric response during thermal-oxidative aging of low-voltage cable insulation analyzed by Davidson-Cole[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2023, 38(15): 4030-4039.
- [29] 王有元, 王施又, 黄炎光, 等. 干式变压器环氧树脂热老化特性研究[J]. 高电压技术, 2018, 44(1): 187-194.
- Wang Youyuan, Wang Shiyu, Huang Yanguang, et al. Study on thermal aging characteristics of epoxy resin of dry-type transformer[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(1): 187-194.
- [30] 段玉兵, 韩明明, 王兆琛, 等. 不同热老化温度下高压电缆绝缘特性及失效机理[J]. 电工技术学报, 2024, 39(1): 45-54.
- Duan Yubing, Han Mingming, Wang Zhaochen, et al. Insulation characteristics and failure mechanism of high-voltage cables under different thermal aging temperatures[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024, 39(1): 45-54.
- [31] Zhang Yucheng, Li Wendong, Zhao Xin, et al. Epoxy-based high-k composite Vitrimer: with low dielectric loss, high breakdown strength and surface electrical damage reparability[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 473: 145199.
- [32] Lu Jiwei, Schmidt S, Boesch D S, et al. Low-loss tunable capacitors fabricated directly on gold bottom electrodes[J]. 2006, 88(11): 112905.
- [33] 刘贺晨, 魏利伟, 孙章林, 等. 催化剂对基于动态酯交换 Vitrimers 材料性能的影响[J]. 电工技术学报, 2024, 39(16): 5134-5148.
- Liu Hechen, Wei Liwei, Sun Zhanglin, et al. Effect of catalysts on the performance of Vitrimers based on dynamic ester exchange[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024, 39(16): 5134-5148.

作者简介

刘贺晨 男, 1989 年生, 博士, 副教授, 研究方向为环保型环氧树脂及其复合材料研制、电气设备绝缘状态评估及聚合物电树枝特性等。

E-mail: hc.liu@ncepu.edu.cn

刘畅 女, 2000 年生, 硕士研究生, 研究方向为绿色环保电工材料研发、可降解环氧树脂老化特性及回收特性。

E-mail: liu6087610@163.com (通信作者)

The Effect of Thermal Oxygen Aging on the Properties of Degradable Resin Based on Dual-Dynamic Bonds

Liu Hechen^{1,2} Liu Chang¹ Sun Zhanglin¹ Liu Yunpeng^{1,2} Jiang Yuzhe¹

(1. Hebei Key Laboratory of Green and Efficient New Electrical Materials and Equipment

North China Electric Power University Baoding 071003 China

2. State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources

North China Electric Power University Beijing 102206 China)

Abstract Epoxy resin (EP) possesses advantages such as low cost, high mechanical strength, robust chemical resistance, and excellent electrical insulation properties, making it extensively utilized in various epoxy cast electrical equipment like dry transformers and reactors. Nonetheless, the three-dimensional cross-linked network of resins exhibits non-melting characteristics, posing challenges in the degradation and recycling of retired epoxy electrical equipment. Nowadays, researchers have achieved epoxy resin recycling by incorporating dynamic covalent bonds into the epoxy resin crosslinking network to develop degradable Vitrimer epoxy resin materials. However, when applied to complex environments like high temperature, humidity, and intense electric fields, the internal crosslinking network of epoxy Vitrimers material may deteriorate, impacting its operational longevity. Therefore, besides ensuring favorable electrical, mechanical, and thermal properties, the enduring reliable performance of Vitrimer resin cannot be disregarded. This paper prepared dual-dynamic bonds Vitrimer resin with varying disulfide bond contents. The micromorphology, electrical characteristics, mechanical properties, dynamic thermodynamic properties, and degradation properties of Vitrimer resin at diverse aging stages were regularly investigated and the life evaluation model is constructed at last.

Firstly, dual dynamic crosslinked Vitrimer resin based on ester bonds and varied disulfide bonds were prepared with 3,3'-dithiodipropionic acid (DTDPA) and hexahydro-4-methylphthalic anhydride (MHHPA) as the curing agent, with Triethanolamine acting as the catalyst. Subsequently, the accelerated thermo-oxygen aging tests were carried out, during which the microscopic morphology, electrical properties, bending characteristics, dynamic thermodynamic attributes, and degradation properties of vitrimer resin were periodically evaluated. Experiment results revealed alterations in the resin's microstructure under hot oxygen aging, leading to random internal cross-linked network fractures that generate abundant free radicals, ultimately causing resin failure. The resin's bending strength diminishes, rigidity increases, toughness notably decreases, and the bending fracture transitions to a brittle fracture pattern. As aging progresses, a denser cross-linked network forms on the resin's surface, elevating T_g . The integration of disulfide bonds makes the resin system more susceptible to oxidation and molecular chain breakage, resulting in reduced breakdown voltage, heightened dielectric loss factor, and increased insulation deterioration. Throughout the aging process, the degradation rate of Vitrimer resin in glycol solution decreases due to surface ester bond reduction and oxide layer formation, while the destruction of the disulfide crosslinking network prevents resin degradation in dithiothreitol solution. Lastly, a life evaluation model for the dual dynamic crosslinked Vitrimer resin was formulated based on the results of bending strength and TGA tests.

The dual dynamic crosslinked Vitrimer resin has excellent comprehensive properties and can realize the recycling of decommissioned epoxy electrical equipment. In this paper, the effect of thermal oxygen aging on the properties of dual dynamic crosslinked degradable resin was studied, which laid the experimental and theoretical foundation for the long-term service of vitrification epoxy resin in electrical equipment.

Keywords: Vitrimer, dual-dynamic bonds, degradable epoxy resins, thermal oxygen aging, life evaluation

(编辑 李冰)