

电机用环氧树脂在热氧老化过程中的微观结构变化研究

谭书馨¹, 谢志辉^{2*}, 张 跃², 亢 健³, 何伟韩², 张广生¹, 陈金耀³, 吴 桐³

(1. 南方电网调峰调频工程建设管理分公司, 广东 广州 510630;

2. 东方电气集团东方电机有限公司, 四川 德阳 618000;

3. 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 成都 610065)

摘 要:环氧树脂在电机绝缘领域应用广泛, 业内对其在热氧老化条件下的宏观性能变化颇有研究, 但对其分子结构层面的老化研究有限。本文利用紫外光谱、电子顺磁共振波谱、红外光谱及二维 X 射线散射等表征手段, 系统研究不同热氧老化时间下环氧树脂样品的发色基团、自由基含量、交联网络官能团及内部微缺陷变化。结果表明: 热氧老化后, 样品在紫外波长为 406 nm (对应苯醌) 和 636 nm (对应二苯并醌或萘醌衍生物) 处出现明显吸收峰, 样品外观呈深褐色; 自由基含量随老化时间先快速增加 (20 h 时达较高水平) 后逐步降低, 80 h 后维持低含量稳定; 交联网络官能团随热氧老化时间的增加呈特定顺序破坏, 且 80 h 后官能团破坏速率放缓; 样品内部出现微缺陷, 且缺陷尺寸随老化时间增加逐渐增大。

关键词: 环氧树脂; 热氧老化; 自由基; 微缺陷

Study on micro-structural evolution of epoxy resin for motor during thermal oxidative ageing process

TAN Shuxin¹, XIE Zhihui^{2*}, ZHANG Yue², KANG Jian³, HE Weihan²,

ZHANG Guangsheng¹, CHEN Jinyao³, WU Tong³

(1. Southern Power Grid Peak Regulation and Frequency Modulation Power Generation Co., Ltd.,

Guangzhou 510630, China; 2. Dongfang Electric Machinery Co., Ltd., Deyang 618000, China;

3. State Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Epoxy resin is widely used in the field of motor insulation. The researchers has conducted considerable research on its macroscopic performance changes under thermal oxidative ageing conditions, but the research on the ageing at molecular structure level ageing is limited. This paper systematically investigated the changes in chromophore groups, free radical content, cross-linking network functional groups, and internal micro-defects of epoxy resin samples under different thermal oxidative ageing time using ultraviolet spectroscopy, electron paramagnetic resonance spectroscopy, infrared spectroscopy, and two-dimensional X-ray scattering. The results show that after thermal oxidative ageing, the samples exhibit distinct absorption peaks at ultraviolet wavelengths of 406 nm (corresponding to p-benzoquinone) and 636 nm (corresponding to dibenzoquinone or naphthoquinone derivatives), and the appearance of the samples turns dark brown. The free radical content increases rapidly with ageing time (reaching a high level at 20 h) then gradually decreases, and maintains a low level after 80 h. The destruction of cross-linking network functional groups follows a specific sequence with the increase of thermal oxidative ageing time, and the destruction rate of functional group slows down after 80 h. There are micro-defects inside the sample, and the defect size gradually increases with the increase of thermal oxidative ageing time.

Key words: epoxy resin; thermal oxidative ageing; free radical; micro-defect

0 引言

环氧树脂作为一类含有环氧基团的高分子材料^[1], 凭借优异的电气绝缘性能与力学性能, 在发电机领域占据重要地位^[2]。从发电机定子绕组绝缘、风力发电机叶片到防电晕涂层等, 其应用场景广泛

且关键^[3-4]。然而, 电机运行工况往往伴随长期的高温环境, 对环氧树脂的耐热氧老化性能提出了严苛要求。过往研究已围绕环氧树脂老化展开多维度探索, 包括热积累引发的绝缘劣化机制^[5]、不同环境 (热氧^[6-7]、湿热^[8]、辐射^[9]) 下的老化行为分析、ZnO 改

性提升耐紫外性能^[10]、树脂共混体系的老化特性^[11]等研究,也涵盖老化对加工性能的影响^[12]及老化动力学分析^[13]。但上述研究多聚焦宏观性能变化,如力学性能衰减、绝缘电阻下降等,对微观分子结构层面的探究仍显不足。事实上,环氧树脂的宏观性能本质由微观分子结构决定,化学键断裂、交联网络重构等分子层面的变化,直接影响其耐热性、绝缘性能等核心性能^[14-16]。因此,深入剖析热氧老化过程中分子结构的演变机理,是突破材料性能瓶颈、开发新型高性能环氧树脂的关键^[17]。然而,由于该领域涉及电气、材料等交叉学科,目前围绕电机绝缘用环氧树脂热氧老化过程中的微观结构变化研究报道较少。

基于此,本文系统开展环氧树脂热氧老化过程中微观分子结构变化的研究,旨在揭示老化过程中其分子层面的演变规律,为通过分子结构设计提升环氧树脂耐热氧老化性能、从材料学角度建立电机环氧绝缘老化程度的评价方法等提供理论依据与实验支撑。

1 实验

1.1 主要原材料

双酚A型环氧树脂A,山东德源化工有限公司;酸酐固化剂B,武汉鑫众信化工科技有限公司;环烷酸锌促进剂C,牌号为CP,成都科龙化工有限公司。

1.2 仪器与设备

电子顺磁共振波谱仪,型号为ESR5000,德国布鲁克公司;红外光谱仪,型号为Spectrum BX,美国PerkinElmer公司;紫外可见分光光度计,型号为UV-1800,日本岛津公司;二维小角X射线散射仪,型号为Xeuss 3.0,法国Xenics公司;真空烘箱,型号为dzf-6092,上海一恒仪器公司。

1.3 样品制备

1.3.1 环氧树脂样品的制备

将环氧树脂A、酸酐固化剂B和环烷酸锌促进剂C按照规定的质量比进行均匀混合,加入聚四氟乙烯模具中,然后放入真空烘箱以70℃/1 h+130℃/3 h+160℃/6 h的程序固化成型,得到尺寸为10 mm×10 mm×1 mm的环氧树脂样品。

1.3.2 热氧老化样品的制备

将所制备的环氧树脂固化样品置于托盘中,在(200±5)℃的条件下进行热氧老化,每间隔0、20、40、60、80、100 h取出样品,制得相应热氧老化时间

的样品供进一步研究,样品外观如图1所示。从图1可以看出,随着老化时间的延长,样品的颜色逐渐变成黄色甚至褐色,老化程度逐渐加深。

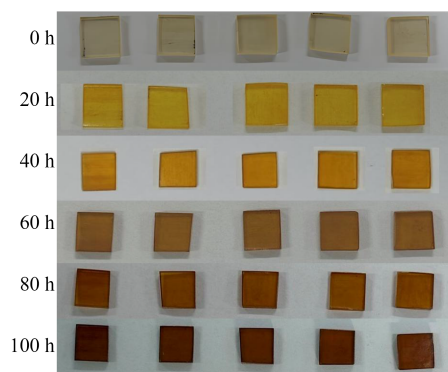


图1 热氧老化样品

Fig.1 Thermal oxidative ageing samples

1.4 性能表征与测试

紫外可见光谱分析:采用透射模式测试波长为200~800 nm。电子顺磁共振波谱(EPR)分析:样品质量大于10 mg,中心磁场为3 500.00 G,扫场宽度为150.00 G,扫场时间为30.00 s,微波功率为3.99 MW,调制幅度为1.000 G,转换时间为40.0 ms。红外光谱分析:采用ATR全反射模式,测试波数为400~4 000 cm⁻¹,精度为4 cm⁻¹,扫描次数为16次。二维小角X射线散射(2D-SAXS)测试:样品到探测器的距离为6 510 mm,散射矢量 q 有效范围在水平方向上为0.017~0.270 nm⁻¹,在垂直方向上为0.01~0.11 nm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 紫外可见光谱分析

不同环氧树脂样品的紫外可见光谱如图2所示。从图2可以看出,未老化样品在整个紫外光谱的波长范围内并未出现明显的强峰;在热氧老化过程中,样品主要在两个区域发生了吸收强度的显著变化,分别位于406 nm和636 nm。其中,位于406 nm的吸收强度变化对应于对苯醌的生成,位于636 nm的吸收强度变化对应于二苯并醌或萘醌衍生物的生成。结合文献[18-20]分析可知,双酚A型环氧树脂热氧老化后时,苯环首先氧化生成对苯醌(对应于406 nm处的吸收强度变化),随后醌类进一步缩合为二苯并醌或萘醌衍生物(对应于636 nm处的吸收强度变化),同时羰基和双键的共轭扩展导致长波长吸收峰出现,与本研究的实验结果一致。

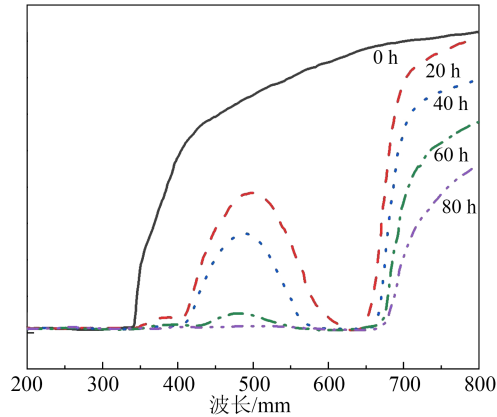


图2 不同环氧树脂样品的紫外可见光谱
Fig.2 UV-vis spectra of different epoxy resin samples

2.2 自由基含量变化分析

取不同热氧老化时间的环氧树脂样品进行EPR分析,结果如图3(a)所示,对EPR谱图进行二重积分,可以计算环氧树脂中自由基含量的变化趋势。

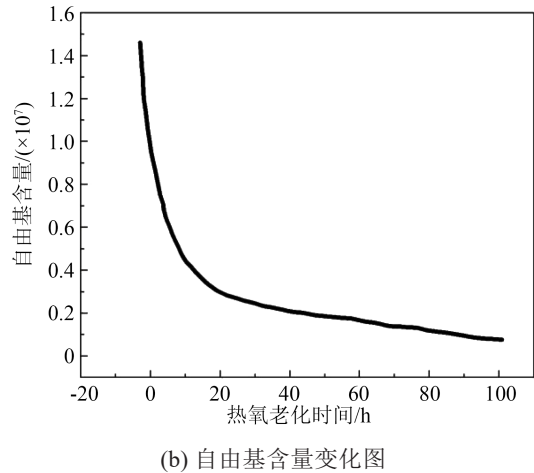
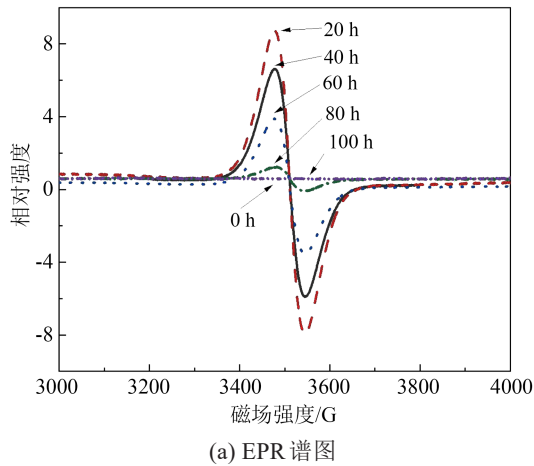


图3 环氧树脂样品的EPR谱图和自由基含量变化图
Fig.3 EPR spectra and free radical content change images of epoxy resin samples

采用线性模式计算方程对环氧树脂在降解过程中自由基含量变化情况进行动力学分析^[17],如式(1)所示。

$$N = A_{\text{radical}} \exp(-t/\tau_{\text{radical}}) - k_{\text{radical}} \times t + N_{\text{residual}} \quad (1)$$

式(1)中: N 是实验得到的自由基含量参数,由EPR谱图在3 490~3 545 G之间进行二重积分得到; A_{radical} 是降解过程中自由基重组引发的自由基含量变化常数; k_{radical} 是与降解时气氛有关的另一常数; τ_{radical} 是时间常数,单位为h; N_{residual} 是自由基重组过程引发的自由基回复速率; t 是老化时间,单位为h。

通过计算,得到上述样品老化过程中自由基含量变化的参数如表1所示,得到自由基含量随热氧老化过程的变化如图3(b)所示。

表1 环氧树脂的老化过程中自由基含量变化参数
Table 1 Changes in free radical content parameters during ageing process of epoxy resin

参数	A_{radical}	$\tau_{\text{radical}}/\text{h}$	$k_{\text{radical}}/\text{h}^{-1}$	N_{residual}
自由基	7.422×10^6	24.297	5 418.6	2.152×10^6

EPR谱图结果是多种自由基组合的集合^[18]。从图3可以看出,热氧老化前,样品没有EPR信号,几乎没有自由基出现,说明样品未发生降解^[19];而随着热氧老化的发生,环氧树脂表层的EPR信号大幅增加,说明出现了大量活性自由基。随着热氧老化过程的继续,自由基与外界氧原子等发生复杂化学反应,可能导致环氧树脂的交联网络结构局部断裂、官能团破坏以及自由基失活,自由基含量逐渐降低。当热氧老化时间为80 h及以上时,剩余的自由基含量较低。此外,根据EPR谱图的总宽度为12.0 mT,每个峰的平均宽度为1.1 mT,可计算得出EPR谱图中出现对应环己二烯基类型的自由基信号,可能是由于双酚A型环氧树脂和酸酐固化剂结构中少量苯环裂解所产生^[21-23]。

从表1可以看出, A_{radical} 数值较高,表明老化初期弱键断裂产生大量活性自由基,为分子链降解提供“启动源”; τ_{radical} 为24.297 h,说明老化24.297 h后,自由基重组速率超过生成速率,对应老化20~40 h后自由基含量下降; k_{radical} 数值较高,说明富氧环境中氧气快速淬灭自由基,加剧氧化失活,进而产生更多降解产物; N_{residual} 占 A_{radical} 的29%,表明老化后期残留的自由基含量较高。

2.3 原位红外光谱分析

环氧树脂样品在不同热氧化时间下的红外光

谱测试结果如图4所示。从图4可以看出,环氧树脂特征吸收峰主要有波数为 $3\,400\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 的羟基特征吸收峰、波数为 $2\,960\text{ cm}^{-1}$ 及 $2\,860\text{ cm}^{-1}$ 的 $-\text{CH}_3$ 特征吸收峰、波数为 $2\,925\text{ cm}^{-1}$ 的 $-\text{CH}_2$ 特征吸收峰、波数为 $1\,742$ 及 $1\,626\sim 1\,680$ 的羰基系列特征吸收峰、波数为 $1\,500\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$ 的苯环系列特征吸收峰、波数为 $1\,180\sim 1\,300\text{ cm}^{-1}$ 的芳基醚特征吸收峰、波数为 $1\,040\text{ cm}^{-1}$ 的酯基醚特征吸收峰等。

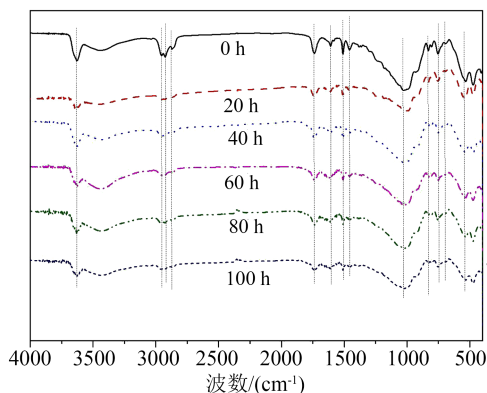


图4 环氧树脂样品的红外光谱图

Fig.4 Infrared spectra of epoxy resin samples

为了进一步剖析环氧树脂样品的老化行为及官能团变化,采用二维相关红外分析法对红外结果进行进一步解析^[20-21]。

首先使用自行开发的二维相关红外光谱分析软件,对环氧树脂样品的不同区域谱带进行二维相关红外谱图的绘制。分别针对波数为 $3\,500\sim 2\,800\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,800\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 以及 $1\,100\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 这3个区域进行二维相关红外计算,所得同步相关谱图、异步相关谱图如图5~7所示。对各个特征峰的先后次序分别进行相关性计算^[22],结果见表2。

表2总结了各个谱带的先后变化次序,以表2

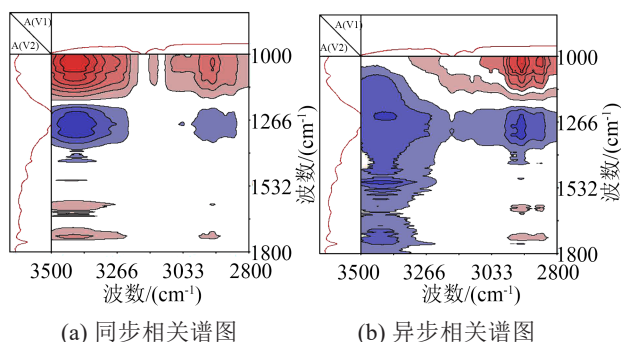


图5 波数为 $3\,500\sim 2\,800\text{ cm}^{-1}$ vs $1\,800\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 的二维相关红外谱图

Fig.5 Two dimensional correlation infrared spectra with wavenumbers of $3\,500\sim 2\,800\text{ cm}^{-1}$ vs $1\,800\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$

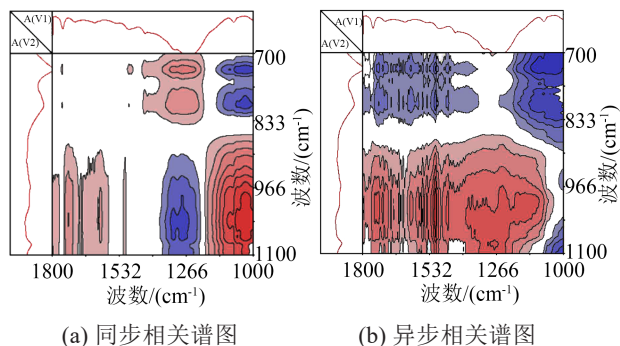


图6 波数为 $1\,800\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ vs $1\,100\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 的二维相关红外谱图

Fig.6 Two dimensional correlation infrared spectra with wavenumbers of $1\,800\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ vs $1\,100\sim 700\text{ cm}^{-1}$

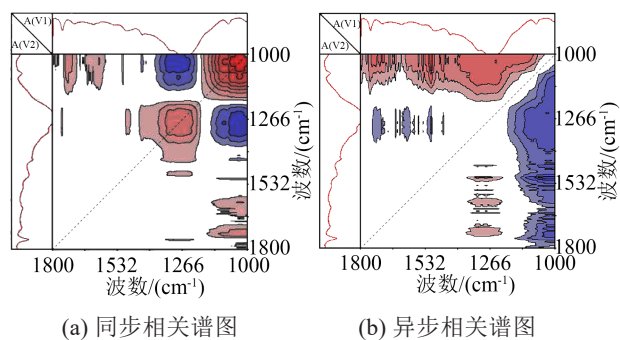


图7 波数为 $1\,800\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ vs $1\,800\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 的二维相关红外谱图

Fig.7 Two dimensional correlation infrared spectra with wavenumbers of $1\,800\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ vs $1\,800\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$

中第1行“(3 400, 1 742)”为例,其次序判定为“-”,则说明波数 $1\,742\text{ cm}^{-1}$ 所对应的官能团先于波数 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 所对应的官能团,以此类推,得到样品在热氧老化降解过程中的红外光谱特征峰变化的先后次序为: $2\,939\text{ cm}^{-1}\rightarrow 1\,500\text{ cm}^{-1}\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}\rightarrow 1\,040\text{ cm}^{-1}\rightarrow 830\text{ cm}^{-1}\rightarrow 920\text{ cm}^{-1}\rightarrow 1\,270\text{ cm}^{-1}\rightarrow 1\,760\text{ cm}^{-1}\rightarrow 3\,400\text{ cm}^{-1}$;对应于环氧树脂上各个官能团发生破坏的先后次序为:甲基 $-\text{CH}_3$ 及亚甲基 $-\text{CH}_2\rightarrow$ 苯环 $\rightarrow$ 酯基醚 $\rightarrow$ 苯环对位取代 $\rightarrow$ 环氧基 $\rightarrow$ 芳基醚 $\rightarrow$ 羰基 $-\text{C}=\text{O}\rightarrow$ 羟基 $-\text{OH}$,这为深入理解环氧树脂的热氧老化行为提供了新的实验和理论指导。

采用移动窗口二维(MW2D)相关红外光谱对各官能团含量在老化过程中的变化进行定量计算^[23],结果如图8所示。从图8可以看出,采用MW2D计算所得样品的各官能团运动相对强度随着热氧老化时间的延长而明显下降,表明环氧树脂热氧老化过程中,苯环、酯基醚、芳基醚、环氧基、羰基、甲基及亚甲基、羟基等官能团发生了部分降解、

表2 各特征谱带的相关性计算结果
Table 2 Correlation calculation results of characteristic bands

波数/(cm ⁻¹)	同步相关光谱	异步相关光谱	次序判定
(3 400, 1 742)	+	-	-
(3 400, 1 600~1 660)	+	-	-
(3 400, 1 500)	+	-	-
(3 400, 1 429~1 200)	-	-	+
(3 400, 1 180~1 000)	+	-	-
(2 939, 1 742)	+	+	+
(2 939, 1 610)	+	+	+
(2 939, 1 280)	-	-	+
(2 939, 1 032)	+	+	+
(1 040, 830)	-	-	+
(1 310~1 270, 1 040)	-	+	-
(1 310~1 270, 800)	+	-	-
(1 500~1 800, 1 040)	+	+	+
(1 273, 1 760)	+	+	+
(1 273, 1 040)	-	+	-
(1 760, 1 040)	+	+	+

破坏,而不同官能团的破坏程度不同;当热氧老化时间为80 h及以上时,各官能团的运动强度相对变化速率变缓,该结果与EPR结果的规律一致。另外,不同官能团随着热氧老化时间的变化趋势不同,如苯环的运动相对强度在老化0~60 h的范围内持续下降,随后缓慢降低;环氧基的运动相对强度在老化初期几乎不变,但在老化20~60 h时逐渐下降,且下降幅度小于苯环。因此比较指定热氧老化时间下不同官能团的运动相对强度的变化趋势,可作为判断环氧树脂热氧老化程度的参量之一。

2.4 热氧老化过程的2D-SAXS分析

图9为不同热氧老化时间下环氧树脂样品的2D-SAXS测试结果。从图9可以看出,随着热氧老化的发生,环氧树脂样品逐渐显示出各向异性的散射图案(分别在上下、左右两个方向出现锐利的信号),表明出现了纳米尺度的微缺陷。选用环氧老化过程中用于描述裂解产生微孔隙的微裂纹模型,假设测量对象系统为圆柱对称的情况下,可以根据式(2)的微裂纹模型公式计算热氧老化过程中微缺陷的尺寸分布情况。

$$Q = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} I_{\text{abs}}(q_x q_y) q_y dq_x dq_y \quad (2)$$

式(2)中:Q为散射不变量;I_{abs}为散射强度;q_x和q_y分别为样品中微缺陷在x和y轴方向的长度。

对于含有微孔隙的环氧绝缘材料,可以将其看作由环氧区和微孔隙构成。其中微孔隙中的电子

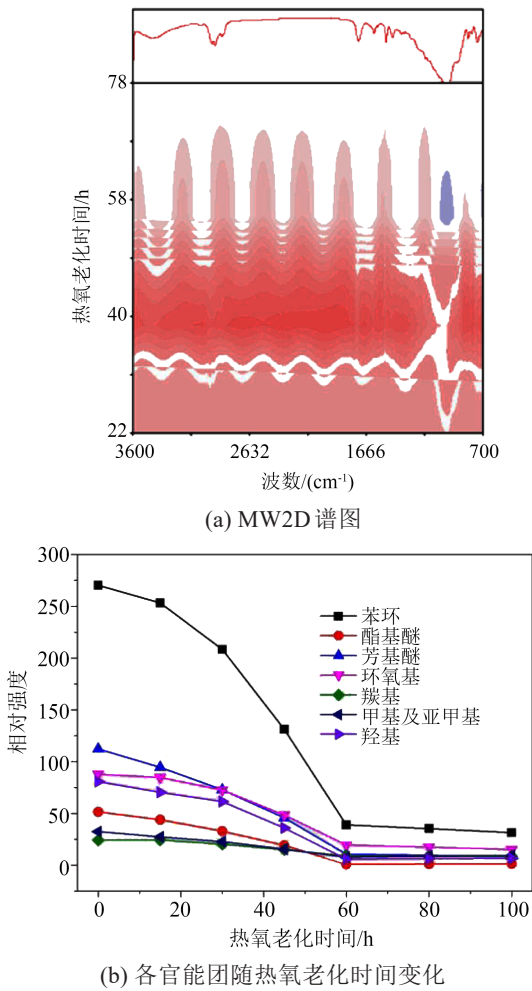


图8 样品老化过程中的二维相关红外光谱变化解析
Fig.8 Analysis of 2D correlated infrared spectral changes during ageing process of samples

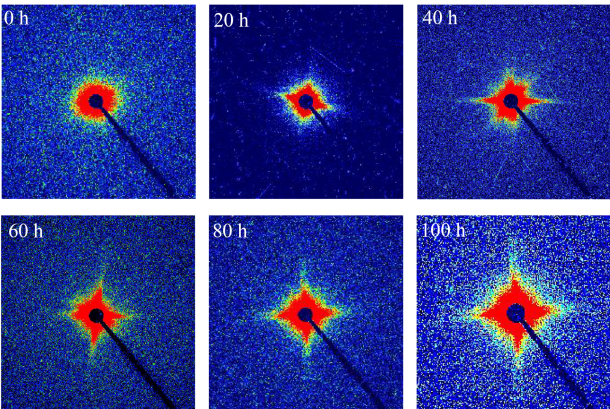


图9 老化过程中环氧树脂样品的2D-SAXS测试结果
Fig.9 2D-SAXS results of epoxy resin samples during ageing process

密度几乎为零,因此散射主要来自微孔隙和环氧聚合物本体之间的界面。由此可以把环氧树脂认为是两相体系,即微孔和本体。

通过上述微裂纹模型,计算环氧绝缘中微裂纹缺陷的尺寸分布,结果如图10所示。从图10可以看出,由于初始样品没有可探测的微裂纹,没有生成相关曲线;随着热氧老化时间的增加,微缺陷逐渐出现,且其尺寸逐渐增大。当热氧老化20 h时,微缺陷尺寸位于50~260 nm;当热氧老化100 h时,微缺陷尺寸增加至100~500 nm。

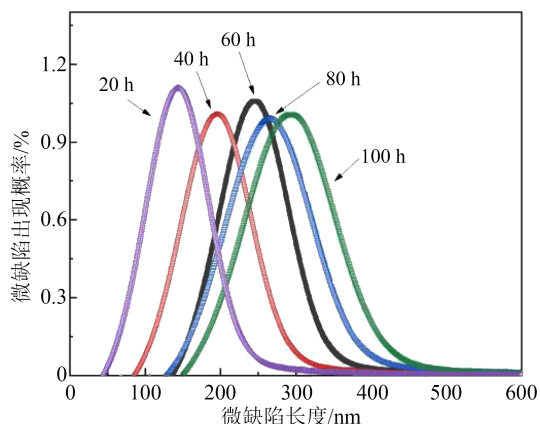


图10 环氧树脂热氧老化过程中微缺陷尺寸分布变化
Fig.10 Size distribution changes of mico-defects during thermal oxidative ageing process of epoxy resin

3 结论

(1)随着热氧老化时间的增加,环氧树脂样品颜色逐渐呈现深褐色,在紫外光谱波长为406 nm和636 nm附近出现了明显吸收峰,表明热氧老化导致某些化学键断裂,进而产生发色基团,因而出现相应的吸收峰。

(2)热氧老化前样品没有EPR信号,几乎没有自由基出现,表明环氧树脂样品未发生降解。在200℃热氧老化20 h后,出现了活性自由基;随着热氧老化过程的继续推进,自由基与外界氧原子等发生复杂化学反应,可能导致环氧树脂的交联网络结构局部断裂、官能团破坏以及自由基失活,自由基含量逐渐降低;当热氧老化至80 h及以上时,剩余的自由基含量较低。

(3)热氧老化导致环氧树脂交联网络结构中各官能团发生了破坏,而且不同官能团发生变化的先后顺序不同。

(4)经历热氧老化的环氧树脂样品出现了微裂纹,且微裂纹的平均尺寸随着热氧老化时间的增加逐步增大。

参考文献 References

- [1] 吴狄峰,伍驰曼,陈巧玲,等.环氧固化用活性酯研究进展[J].绝缘材料,2024,57(12):1-8.
WU Difeng, WU Chimin, CHEN Qiaoling, et al. Research progress on active esters for epoxy curing agents[J]. Insulating Materials, 2024, 57(12): 1-8.
- [2] 张晓强,韩汶欣,马红亮,等.环氧改性不饱和聚酯亚胺浸渍树脂在直驱风力发电机定子上的应用研究[J].绝缘材料,2022,55(1):32-36.
ZHANG Xiaoqiang, HAN Wenxin, MA Hongliang, et al. Application of epoxy modified unsaturated polyesterimide impregnated resin on stator of direct drive wind turbine[J]. Insulating Materials, 2022, 55(1): 32-36.
- [3] 颜晨光,刘宏斌,王光明.发电机断路器绝缘子用高性能环氧树脂材料国产化研究[J].绝缘材料,2019,52(6):17-20.
YAN Chengguang, LIU Hongbin, WANG Guangming. Research on localization of high performance epoxy resin materials for insulators of generator circuit breakers[J]. Insulating Materials, 2019, 52(6): 17-20.
- [4] 宋阳,张豪峰,肖微,等.氮化硼晶须/环氧复合电介质的性能提升研究[J].绝缘材料,2024,57(8):39-45.
SONG Yang, ZHANG Haofeng, XIAO Wei, et al. Study on performance improvement of boron nitride whisker/epoxy composite dielectric[J]. Insulating Materials, 2024, 57(8): 39-45.
- [5] 蒋寅,顾铖,顾域轩,等.新能源汽车用薄膜电容环氧灌封材料的制备和应用[J].绝缘材料,2024,57(11):59-64.
JIANG Yin, GU Cheng, GU Yuxuan, et al. Preparation and application of epoxy potting materials for thin film capacitors in new energy vehicles[J]. Insulating Materials, 2024, 57(11): 59-64.
- [6] 周生睿,张黎,邹亮,等.聚硅氧烷-聚酰亚胺复合材料抗原子氧侵蚀机理分子动力学研究[J].绝缘材料,2024,57(10):84-90.
ZHOU Shengrui, ZHANG Li, ZOU Liang, et al. Molecular dynamics study on mechanism of atomic oxygen erosion resistance of polysiloxane-polyimide composites[J]. Insulating Materials, 2024, 57(10): 84-90.
- [7] 费晓春,孙德文,李波,等.环氧树脂及其复合材料老化失效机制研究进展[J].江苏建材,2020(1):9-13.
FEI Xiaochun, SUN Dewen, LI Bo, et al. Research progress on aging failure mechanism of epoxy resin and its composite materials[J]. Jiangsu Building Materials, 2020(1): 9-13.
- [8] BI M Q, RAO X, WEN Y, et al. Study on corona aging characteristics of epoxy resin under different hygrothermal environments [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2023, 30(5): 2249-2257.
- [9] PARRAGH D M, SCHEUERLEIN C, MARTIN N, et al. Effect of irradiation temperature and atmosphere on aging of epoxy resins for superconducting magnets[J]. Polymers, 2024, 16(3): 407.
- [10] GEIER N, POOR D I. A comparative machinability analysis of aged and freshly manufactured epoxy resins through orthogonal machining experiments[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2024, 133: 1585-1596.

- [11] ZHANG H, CHU X C, DING Q J, et al. Study on the UV aging resistance of ZnO-modified epoxy resin by experiments and MD simulation[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2024, 12: 5903-5914.
- [12] ANGELIKA P, LESZEK C, ANNA M. Influence of a biofiller, polylactide, on the general characteristics of epoxy-based materials[J]. *Materials*, 2024, 17(5): 1069.
- [13] WANG Y D, SU L H, ZHOU L Y, et al. Molecular dynamics study on the influence of thermal aging on the mechanical properties of epoxy resins for high voltage bushing[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2024, 30(6): 168.
- [14] 耿江海, 祝建昊, 姚嘉欣, 等. 基于组合赋权和改进 TOPSIS 的绝缘纸老化状态评估[J]. *绝缘材料*, 2025, 58(2): 129-138.
- GENG Jianghai, ZHU Jianhao, YAO Jiaxin, et al. Ageing state evaluation of insulating paper based on combined assignment and improved TOPSIS[J]. *Insulating Materials*, 2025, 58(2): 129-138.
- [15] 张露露, 刘小红, 石红义, 等. 三元乙丙橡胶耐热氧老化性能研究进展[J]. *绝缘材料*, 2025, 58(5): 1-8.
- ZHANG Lulu, LIU Xiaohong, SHI Hongyi, et al. Research progress on thermo-oxidative ageing resistance of EPDM[J]. *Insulating Materials*, 2025, 58(5): 1-8.
- [16] 陈科元, 马山刚, 金福宝, 等. 热老化对水轮发电机定子线棒端部主绝缘局部放电特性的影响[J]. *绝缘材料*, 2025, 58(1): 74-81.
- CHEN Keyuan, MA Shangang, JIN Fubao, et al. Effect of thermal ageing on partial discharge characteristics of main insulation at the end of hydro generator stator bar[J]. *Insulating Materials*, 2025, 58(1): 74-81.
- [17] 宋子强, 张桀, 管蓉. 有机硅改性环氧树脂的热氧老化性能研究[J]. *粘接*, 2017, 38(4): 55-60, 24.
- SONG Ziqiang, ZHANG Luan, GUAN Rong. Study on thermal oxygen aging properties of organosilicon modified epoxy resin[J]. *Adhesive*, 2017, 38(4): 55-60, 24.
- [18] 公多虎, 范贤浩, 詹仲强, 等. 基于光子计数测量的 GIS/GIL 环氧绝缘材料表面微缺陷检测研究[J]. *绝缘材料*, 2024, 57(9): 125-130.
- GONG Duohu, FAN Xianhao, ZHAN Zhongqiang, et al. Research on surface microdefect detection of GIS/GIL epoxy insulation materials based on photon counting[J]. *Insulating Materials*, 2024, 57(9): 125-130.
- [19] 张艳华. 波谱法在覆铜板及印制电路板研究中的应用[J]. *印制电路信息*, 2015, 23(6): 50-54.
- ZHANG Yanhua. Application of spectral method in the study of copper clad laminates and printed circuit boards[J]. *Printed Circuit Information*, 2015, 23(6): 50-54.
- [20] 王欣雨, 王永涛, 姚加, 等. 电子顺磁共振波谱在溶液性质研究中的应用[J]. *中国科学: 化学*, 2022, 52(5): 647-654.
- WANG Xinyu, WANG Yongtao, YAO Jia, et al. Application of electron paramagnetic resonance spectroscopy in the study of solution properties[J]. *Scientia Sinica, Chimica*, 2022, 52(5): 647-654.
- [21] 王翠平, 叶柳, 谢安建, 等. 电子顺磁共振技术应用及进展[J]. *实验室研究与探索*, 2013, 32(5): 5-7, 25.
- WANG Cuiping, YE Liliu, XIE Anjian, et al. Application and progress of electron paramagnetic resonance technology[J]. *Laboratory Research and Exploration*, 2013, 32(5): 5-7, 25.
- [22] 丁振刚, 何涛, 朱冬杰, 等. 辐照 POE 和 POE/EPDM/SR 体系俘获自由基的研究[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2013, 31(3): 63-66.
- DING Zhengang, HE Tao, ZHU Dongjie, et al. Study on the capture of free radicals in POE and POE/EPDM/SR systems by irradiation[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Technology*, 2013, 31(3): 63-66.
- [23] 李璐, 张贤明, 周丽洁. 基于二维相关红外的环氧树脂/多壁碳纳米管复合材料固化机理研究[J]. *塑料科技*, 2024, 52(2): 13-19.
- LI Lu, ZHANG Xianming, ZHOU Lijie. Research on the curing mechanism of epoxy resin/multi walled carbon nanotube composite materials based on two-dimensional correlated infrared[J]. *Plastics Technology*, 2024, 52(2): 13-19.
- [24] 李丹, 苏晓声, 张驰. 二维红外相关光谱在双氰胺固化环氧树脂体系中的应用[J]. *应用化学*, 2015, 32(11): 1275-1282.
- LI Dan, SU Xiaosheng, ZHANG Chi. Application of two dimensional infrared correlation spectroscopy in dicyandiamide cured epoxy resin system[J]. *Applied Chemistry*, 2015, 32(11): 1275-1282.
- [25] 张艳华, 孟运东, 周久红, 等. 异氰酸酯改性环氧树脂固化过程的二维红外相关光谱研究[J]. *热固性树脂*, 2015, 30(2): 50-53.
- ZHANG Yanhua, MENG Yundong, ZHOU Jiuhong, et al. Two dimensional infrared correlation spectroscopy study on the curing process of isocyanate modified epoxy resin[J]. *Thermosetting Resin*, 2015, 30(2): 50-53.
- [26] 李丹, 苏晓声, 孟运东, 等. 二维红外相关光谱的研究和应用[J]. *印制电路信息*, 2013(4): 54-60.
- LI Dan, SU Xiaosheng, MENG Yundong, et al. Research and application of two dimensional infrared correlation spectroscopy[J]. *Printed Circuit Information*, 2013(4): 54-60.

收稿日期: 2025-01-07; 修回日期: 2025-09-03。

作者简介:

谭书馨(1999—), 女(布依族), 贵州兴义人, 工程师, 主要从事抽水蓄能机电工程技术的研究;

通信作者: 谢志辉(1984—), 男(汉族), 四川资阳人, 正高级工程师, 主要从事大型发电机绝缘材料、绝缘结构及绝缘试验技术的研究。