

PEGDGE 对绝缘拉杆用环氧材料力学及热学性能影响的分子动力学分析

魏莹¹, 马飞越¹, 刘宇晨², 张翀³, 崔惠泽³, 郭瑞鲁³, 陈铄³, 赵玉顺²

(1. 国网宁夏电力有限公司电力科学研究院, 宁夏 银川 750002;

2. 合肥工业大学电气与自动化工程学院, 安徽 合肥 230009;

3. 中国电力科学研究院有限公司, 北京 102211)

摘要: 为研究聚乙二醇二缩水甘油醚(PEGDGE)对绝缘拉杆用环氧材料力学及热学性能的影响规律及机理, 通过分子动力学模拟计算并分析了 PEGDGE 质量分数分别为 0%、5%、10%、15%、20% (占环氧树脂质量的百分比) 时环氧树脂交联体系的宏观性能及微观结构参数, 归纳了 PEGDGE 含量对绝缘拉杆用环氧材料力学及热学性能的影响规律, 并从体系结构的角度阐明了影响机理, 最后通过实验对计算结果进行了验证。结果表明: PEGDGE 的引入使得环氧树脂的玻璃化转变温度降低, 拉伸强度、弯曲强度和浇注料黏度减小, 冲击强度增大, 当 PEGDGE 质量分数为 5% 时材料具有最佳的综合性能; 具有高柔顺性的 PEGDGE 分子增大了环氧树脂体系的自由体积占比、均方位移以及体积模量与剪切模量的比值 (K/G), 使得分子链段的运动能力增强, 导致环氧树脂材料的韧性增大、刚性减小。

关键词: 聚乙二醇二缩水甘油醚; 环氧树脂; 分子动力学; 绝缘拉杆

Molecular dynamics analysis on effect of PEGDGE on mechanical and thermal properties of epoxy materials for insulated pull rod

WEI Ying¹, MA Feiyue¹, LIU Yuchen², ZHANG Chong³,

CUI Huize³, GUO Ruilu³, CHEN Shuo³, ZHAO Yushun²

(1. Electric Power Research Institute of State Grid Ningxia Power Co., Ltd., Yinchuan 750002, China;

2. School of Electrical Engineering and Automation, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

3. China Electric Power Research Institute Co., Ltd., Beijing 102211, China)

Abstract: To investigate the influence law and mechanism of polyethylene glycol diglycidyl ether (PEGDGE) on the mechanical and thermal properties of epoxy materials for insulated pull rods, molecular dynamics simulations were used to calculate and analyze the macroscopic properties and microscopic structural parameters of epoxy resin cross-linked systems with PEGDGE mass fractions of 0, 5%, 10%, 15%, and 20% (percentage of epoxy resin mass), respectively. The effect of PEGDGE content on the mechanical and thermal properties of epoxy materials for insulated pull rods was summarized, the influence mechanism was elucidated from the perspective of system structure, and the calculation results were verified through experiments. The results show that with the introduction of PEGDGE, the glass transition temperature, tensile strength, and bending strength of epoxy resin, as well as the viscosity of castable decrease, while the impact strength of epoxy resin increases. When the mass fraction of PEGDGE is 5%, the material shows the best comprehensive performance. PEGDGE molecules with high flexibility increases the free volume fraction, mean square displacement, and the ratio of bulk modulus to shear modulus (K/G) of the epoxy resin system, which enhances the mobility of molecular segments, and leads to the increase of toughness and the decrease of rigidity of the epoxy resin material.

Key words: polyethylene glycol diglycidyl ether; epoxy resin; molecular dynamics; insulated pull rod

0 引言

绝缘拉杆是气体绝缘开关设备(GIS)断路器中

用于连接操作机构和本体的关键部件,起着绝缘、操作开断的重要作用,是 GIS 断路器正常稳定运行与否的一个关键因素^[1-2]。目前,常用的 GIS 断路器用绝缘拉杆几乎全部采用具有高强度、高模量、低固化收缩率特性的环氧树脂材料制作而成^[3-4]。

基金项目:国家电网有限公司科技项目(5500-202258489A-2-0-KJ)。

为了使绝缘拉杆具有更加良好的机械强度、耐热性能和绝缘性能,一般在真空环境下将纤维织物浸润于环氧树脂中进行纤维增强处理。在该过程中,要求环氧树脂保持较高的流动性和可操作性以达到最佳的浸润效果,故通常添加稀释剂于环氧树脂中以降低树脂的黏度^[9]。但是,由于稀释剂与环氧树脂分子结构存在差异性,可能会导致添加稀释剂后的环氧树脂体系的交联结构发生变化,对环氧树脂的力学及热学性能产生影响,从而影响最终制造的绝缘拉杆成品的性能和工作可靠性^[6]。

关于稀释剂对环氧树脂材料力学性能、热学性能及固化工艺的影响,目前已有研究报道。肖一等^[7]研究了活性稀释剂丁基缩水甘油醚的添加量对环氧树脂黏度、耐热性能的影响,发现丁基缩水甘油醚能有效提高环氧树脂的流动性,且随着稀释剂添加量增加,体系黏度逐渐下降。当其质量分数为15%时,环氧树脂的初始分解温度可提高18.9%。WANG L B等^[8]将不同质量的具有12~14个碳原子长链的缩水甘油醚(AGE)与环氧树脂(E-51)进行掺杂,测试不同材料固化后的黏度和力学性能,发现当AGE质量分数为20%~30%时,E-51的黏度随着AGE质量分数的增加而急剧下降,并且固化产物的抗拉强度呈现增长的趋势。陈子豪等^[9]研究了酚酞基聚芳醚酮(PEK-C)相对分子量对改性环氧树脂增韧效果的影响,结果表明,在一定范围内,PEK-C的相对分子质量和添加量越大,增韧效果越好,其中质量分数为15%、相对分子质量为 8×10^4 的PEK-C改性环氧树脂具有最佳的力学性能,其拉伸强度和断裂伸长率较未改性树脂分别提高了68%和121%,冲击韧性较未改性树脂提升了99%。

虽然目前针对稀释剂对环氧树脂力学和热学性能的影响已有部分研究,但主要集中于实验测试层面,难以建立和分析环氧微观结构与材料性能之间的关联关系。

聚乙二醇二缩水甘油醚(PEGDGE)的分子结构由两个环氧基和可自由旋转的醚键单元组成,其分子链为具有高柔顺性的脂肪族长链,作为稀释剂可以降低环氧树脂黏度的同时还可以提高环氧树脂的韧性^[10],但这会使环氧树脂刚性发生改变,从而影响绝缘拉杆用环氧材料的力学及热学性能^[11]。为研究不同PEGDGE添加量对绝缘拉杆用环氧材料力学及热学性能的影响,通过分子动力学计算的方法,构建不同PEGDGE添加量下的环氧树脂交联模

型,计算交联体系的玻璃化转变温度、力学模量等宏观热力学参数,以及自由体积占比、均方位移等微观结构参数,然后通过实验对计算结果进行验证,最终获得PEGDGE添加量对绝缘拉杆用环氧材料的力学及热学性能影响规律,以及交联体系的宏观特性与微观结构之间的关联关系,为确定性能相对最佳的PEGDGE/EP配方体系提供一定的参考。

1 分子动力学模拟计算

1.1 交联体系单体分子构建

采用分子动力学模拟软件(Materials Studio, MS)构建交联单体分子模型,如图1所示。所用环氧树脂为双酚A型环氧树脂(DGEBA),固化剂为甲基六氢邻苯二甲酸酐(MeHHPA),添加剂为聚乙二醇二缩水甘油醚(PEGDGE)。通过Forcite模块对每种单体分子进行5 000 ps的几何结构优化,用于消除其中的内应力,以获得结构合理的无定型模型^[12]。

1.2 交联体系模型计算

将已经构建好的3种交联分子单体在MS的Amorphous Cell模块中建立3D无定型分子模型。DGEBA条数设置为20,PEGDGE条数分别设置为0、2、3、6、8,与实际添加量相对应,MeHHPA条数设置为DGEBA和PEGDGE条数之和的两倍,并采用周期性边界条件以消除其边界效应。设定初始密度为 0.6 g/cm^3 ,温度为600 K。在恒温恒体积条件下对各单体进行200 ps的计算,以消除分子结构的内应力。随后继续进行200 ps的计算以获得密度分布合理的未交联无定型分子模型。过程中的步长均设置为1 fs,压强为1个标准大气压,力场设置为COMPASS II,控温方法采用Andersen,控压程序采用Berendsen^[13]。

根据环氧树脂与酸酐固化剂的交联反应原理,编制基于Perl语言的交联程序以模拟实现交联反应^[14]。设置初始截断半径 R_n 为3.5 Å,最大截断半径 R_{max} 为10 Å,步长为0.5 Å,反应温度设置为600 K。选取交联度为85%的交联结构,并选取其中能量最低的几何结构进行优化,最终得到5种不同PEGDGE质量分数(0、5%、10%、15%、20%,为占基体树脂DGEBA质量的百分比)的交联体系模型。图2为PEGDGE质量分数为15%时的交联体系模型。将交联体系模型升温至500 K,并对模型进行300~500 K的“退火”处理,温度间隔设置为25 K,各温度

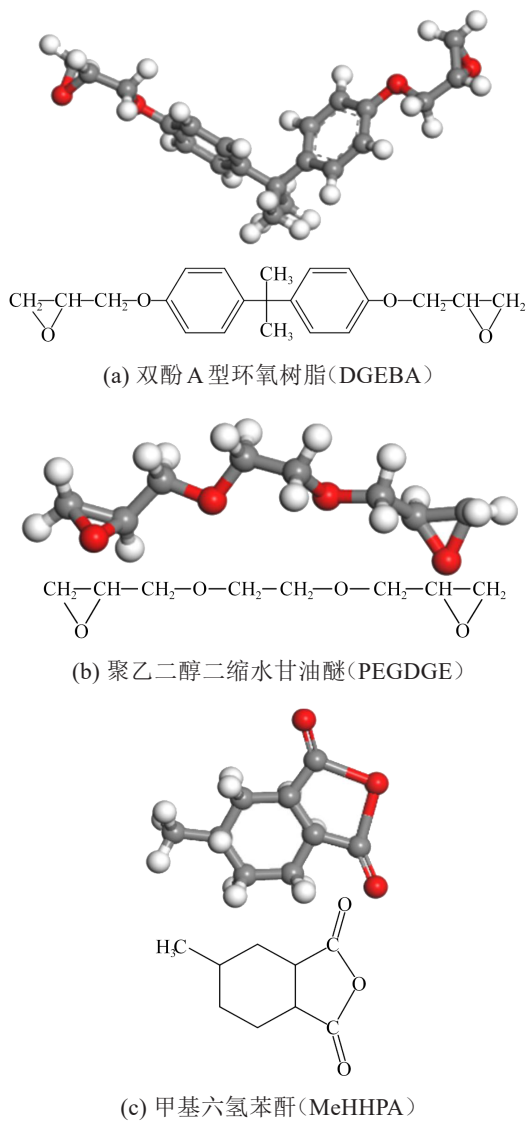


图1 交联单体分子模型

Fig.1 Molecular models of cross-linked monomer

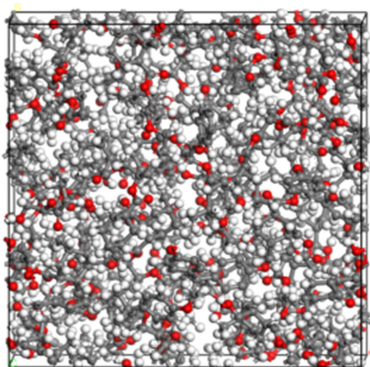


图2 PEGDGE质量分数为15%时的交联网络结构图

Fig.2 Cross-linked network structure diagram with PEGDGE mass fraction of 15%

下的分子动力学模拟计算时间设置为 200 ps, 得到不同交联结构模型, 以便于进行后续的宏观性能参

数和微观结构参数的计算^[15-16]。

2 实验

2.1 原材料

双酚 A 型环氧树脂(DGEBA), 环氧值为 0.535 mol/100 g; 甲基六氢邻苯二甲酸酐(MeHHPA), 相对分子质量为 168.19, 分析纯; 聚乙二醇二缩水甘油醚(PEGDGE), 分析纯; 促进剂为 *N,N*-二甲基苄胺(BDMA), 分析纯。上述试剂均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

2.2 实验制备

按表 1 中所示原料质量配比在三口反应釜中加入双酚 A 型环氧树脂、甲基六氢邻苯二甲酸酐、聚乙二醇二缩水甘油醚, 在 80℃ 的真空条件下持续加热搅拌至完全混合均匀, 制成 PEGDGE 质量分数不同的混料体系。然后将混料浇注到 80℃ 预热处理的模具中, 放置在真空干燥箱中进行真空加热固化, 固化条件为 80℃/4 h+140℃/12 h, 得到 PEGDGE 质量分数为 0%、5%、10%、15%、20% 的 PEGDGE/EP 体系, 分别命名为 P-1、P-2、P-3、P-4、P-5。

表 1 原材料质量配比

Table 1 Mass ratio of raw materials

体系	g			
	DGEBA	MeHHPA	PEGDGE	BDMA
P-1	100	89.97	0	0.6
P-2	100	92.30	5	0.6
P-3	100	94.63	10	0.6
P-4	100	96.97	15	0.6
P-5	100	99.30	20	0.6

注: PEGDGE 的质量分数为 PEGDGE 质量占 DGEBA 质量的百分比, 后文不再赘述。

2.3 材料性能测试

(1) 玻璃化转变温度

采用美国 TA 仪器公司的 DMA 800 型动态热机械分析仪测试环氧材料样品的玻璃化转变温度 (T_g)。测试选用单悬臂模式, 频率为 1 Hz, 最大振幅为 1 μm , 最大动态力为 1 N, 温度范围为 40~200℃, 升温速率为 2℃/min, 空气氛围。获得环氧树脂试样的损耗角正切 ($\tan\delta$) 随温度的变化曲线, 并采用 $\tan\delta$ 的峰值温度作为环氧树脂试样的 T_g 。

(2) 弯曲强度和拉伸强度

根据 GB/T 2567—2021《树脂浇注体性能试验方法》, 采用深圳三思纵横科技股份有限公司的

UTM4104型电子万能试验机测量试样的弯曲强度和拉伸强度。测定时的试验速度为10 mm/min,仲裁试验速度为2 mm/min,每种试样测试5次,结果取平均值。

(3) 冲击强度

根据 GB/T 2571—1995,采用济南中路昌试验机制造有限公司的 ZLCFD-5.5 型复合冲击试验机对环氧材料的冲击强度进行测试,每种试样测试5次,结果取平均值。

(4) 黏度

根据 GB/T 22314—2008,使用上海力辰邦西仪器科技有限公司的 NDJ-8S 型旋转黏度计测量环氧树脂浇注料的黏度,测试温度为80℃,每5 min记录一次数据。

3 结果与分析

3.1 宏观性能参数

3.1.1 玻璃化转变温度

T_g 是反应聚合物材料耐热性能的重要参数,是无定型聚合物从玻璃态到橡胶态(高弹态)的转变拐点时的温度,也是环氧树脂材料可以使用的上限温度。当环氧树脂体系温度处于 T_g 附近时,其由玻璃态转变为橡胶态,并且某些性质会发生明显的变化。本研究提取各个体系退火的密度-温度曲线,并进行分段线性拟合,两段直线的交点对应的温度即为 T_g ^[17]。图3为 PEGDGE 质量分数为15%时 PEGDGE/EP 体系(P-4)的密度-温度拟合曲线,可以看出 P-4 体系的 T_g 约为380 K。

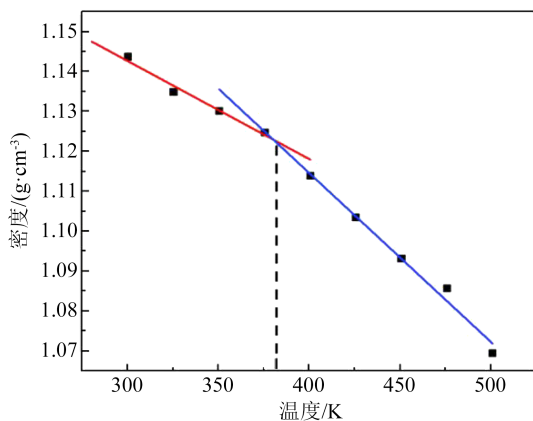


图3 P-4体系的密度-温度拟合曲线

Fig.3 Density-temperature fitting curve of P-4 system

各 PEGDGE/EP 体系的分子动力学 T_g 计算结果如图4所示。从图4可以发现,随着 PEGDGE 质量分数的增大,PEGDGE/EP 共混交联体系的 T_g 逐渐

降低,表明 PEGDGE 的加入使得交联体系的热学性能逐渐下降,且当 PEGDGE 质量分数超过5%时,其值越大,玻璃化转变温度的下降越明显,进而导致环氧交联体系的耐热性能进一步降低。

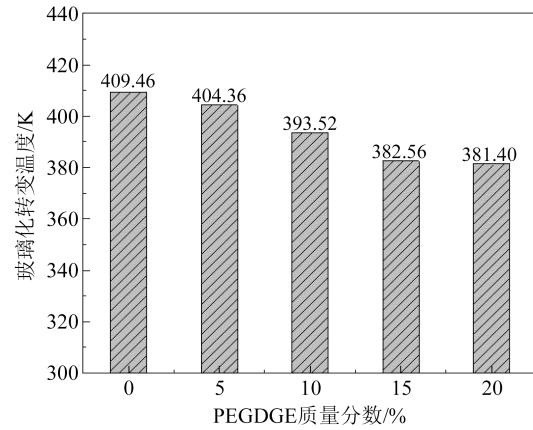


图4 不同 PEGDGE/EP 体系的 T_g 模拟结果

Fig.4 Simulation results of T_g for different PEGDGE/EP systems

3.1.2 静态力学性能

对分子动力学模拟中构建的模型施加微小应力,使其在应力的作用下产生应变,从而计算交联体系结构模型的力学模量,以反映材料的力学性能。计算时无定型交联环氧树脂可视为各向同性材料^[18-20]。本文提取了各个交联结构模型在300 K下的轨迹文件,通过体系对应变的响应进行收集,可以得到体系的刚度矩阵(C_{ij})和力学参数 λ 、 μ ,计算式如式(1)~(2)所示。以此计算得到交联体系的体积模量(K)、剪切模量(G)、杨氏模量(E),计算式如式(3)所示。

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix} \quad (1)$$

$$\begin{cases} \lambda = \frac{1}{6} (C_{12} + C_{13} + C_{21} + C_{23} + C_{31} + C_{32}) \\ \mu = \frac{1}{3} (C_{44} + C_{55} + C_{66}) \end{cases} \quad (2)$$

$$\begin{cases} K = \lambda + \frac{2}{3}\mu \\ G = \mu \\ E = \mu \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \end{cases} \quad (3)$$

力学模量计算结果如表2所示。从表2可以看出,随着PEGDGE添加量的增大,体系的体积模量、剪切模量、杨氏模量均有所下降,且PEGDGE质量分数超过5%时下降更快。分析认为,PEGDGE的分子链结构具有较高的柔顺性,并且分子结构中醚键的存在使得体系在抵抗应力时产生应变的概率增大,从而降低了整体交联结构的刚性,使得体系的力学模量减小,宏观上表现为绝缘拉杆用环氧树脂材料的拉伸、弯曲强度减小。

表2 不同PEGDGE/EP体系的力学模量
Table 2 Mechanical modulus of different PEGDGE/EP systems

体系	体积模量(K) /GPa	剪切模量(G) /GPa	杨氏模量(E) /GPa	K/G
P-1	4.81	2.48	6.28	1.94
P-2	4.65	2.13	5.63	2.18
P-3	4.45	1.43	5.37	3.11
P-4	3.85	1.12	3.48	3.44
P-5	3.52	0.96	2.92	3.67

高分子聚合物材料的韧性可由体积模量 K 和剪切模量 G 的比值(K/G)进行表征。 K 与 G 的比值越大,材料的韧性越强,材料抵抗外力冲击的能力越强,宏观上表征为绝缘拉杆用环氧树脂材料的冲击强度提高。从表2可以看出,PEGDGE的添加使得 K/G 值增大,体系的韧性提高。这是因为PEGDGE分子中含有醚键,交联后的交联结构中含有大量具有较强迁移能力的柔性侧链,增大了交联网络结构受到冲击应力时的迁移能力,增强了交联体系的韧性。

3.2 微观结构特征

3.2.1 自由体积占比

分子尺度上对自由体积的研究有助于分析聚合物分子链的空间堆积状态。自由体积占比(F_v)是材料的重要微观结构参数,是影响交联体系玻璃化转变温度和聚合物材料性能的重要指标^[21]。自由体积理论认为液态和固态物质的体积由两部分组成,一部分是被分子链占据的体积 V_o (实际占有体积),另一部分是未被占据的体积 V_f (自由体积)^[22]。由于不同聚合物体系的体积不同,引入自由体积占比的概念,其为体系的自由体积与总体积的比值,用以表示交联体系模型中自由体积的相对大小^[23],其表达式如式(4)所示。

$$F_v = \frac{V_f}{V_o + V_f} \times 100\% \quad (4)$$

本文采用MS中的Atom Volumes & Surface模块计算了不同PEGDGE/EP体系的交联模型在300 K时的康诺利表面,图5为P-4体系的自由体积占比模型,图中蓝色区域部分代表自由体积。计算得到不同PEGDGE/EP体系的自由体积,占比如表3所示。由表3可知,随着PEGDGE质量分数的增大,体系的自由体积占比随之增大。这是因为PEGDGE的分子结构使得交联体系中分子链的柔顺性提升,分子链段的运动更不容易受到阻碍,使得体系抵抗外力形变的能力降低,从而表征刚性的力学性能如拉伸、弯曲强度减小。另外,自由体积占比对于体系的玻璃化转变温度等热学性能参数也存在一定的影响。自由体积占比越大,体系的交联结构越疏松,提供分子链段更多的自由空间而使其运动能力增强。当外界环境温度上升时,交联结构更容易因受热而被破坏,宏观上表现为材料的玻璃化转变温度降低,不利于绝缘拉杆在高温环境条件下的运行。

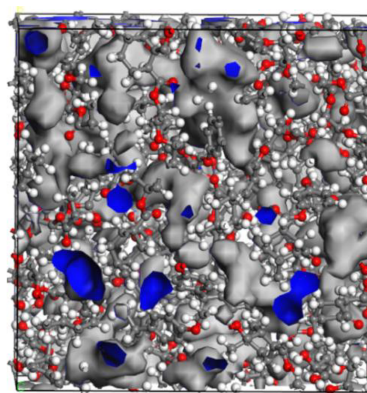


图5 P-4体系的自由体积占比模型

Fig.5 Free volume ratio model of P-4 systems

表3 不同PEGDGE/EP体系的自由体积占比
Table 3 The proportion of free volume in different PEGDGE/EP systems

体系	$V_o/\text{\AA}$	$V_f/\text{\AA}$	$F_v/\%$
P-1	16 355.41	3 286.24	16.73
P-2	17 596.88	3 597.62	16.97
P-3	18 693.56	3 921.11	17.34
P-4	19 911.56	4 203.55	17.43
P-5	20 591.16	4 389.64	17.57

3.2.2 均方位移

均方位移(D_{MS})用于表征动力学过程中粒子位

移平方的平均值,是反映体系中原子或分子链段运动能力的重要参数之一^[24-25],其定义如式(5)所示。

$$D_{MS} = \frac{1}{3N} \sum_{i=0}^{N-1} [|\mathbf{R}_i(t) - \mathbf{R}_i(0)|^2] \quad (5)$$

式(5)中: $\mathbf{R}_i(t)$ 和 $\mathbf{R}_i(0)$ 分别表示系统中的任意一个原子 i 在 t 时刻和初始零时刻的位移矢量(速度、位置); N 表示体系中的原子数^[26-27]。本文提取了各个交联模型在300 K温度下的结构文件,并计算了其对应的前30 ps的均方位移。均方位移曲线的末端斜率越小,交联体系中分子链段的运动能力越低,体系的弹性模量越高,力学性能越好。

体系的均方位移可以体现分子链段的运动能力,是表征环氧树脂交联体系热力学性能最直接的因素之一。图6为不同PEGDGE/EP体系相同交联度下的 D_{MS} 曲线。从图6可以发现,随着PEGDGE质量分数的增大,对应的 D_{MS} 曲线的末端斜率增大,说明PEGDGE的引入导致交联体系中分子链段的运动能力提高。这是因为PEGDGE分子链的柔顺性较高,使得整体交联结构的刚性下降,分子链段的运动能力提高,宏观上可以表现为绝缘拉杆用环氧树脂材料的玻璃化转变温度的下降。

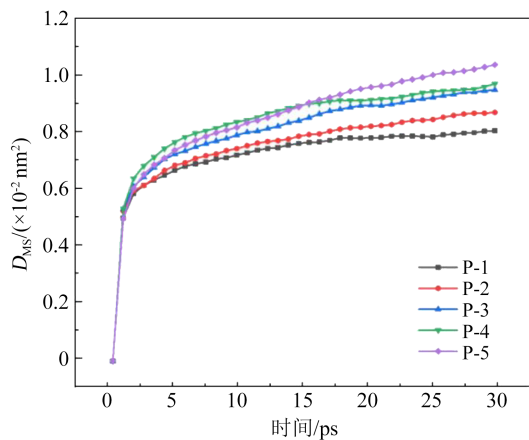


图6 不同PEGDGE/EP体系的均方位移曲线

Fig.6 D_{MS} curves of different PEGDGE/EP systems

3.3 实验结果分析

3.3.1 玻璃化转变温度

根据环氧树脂试样的 $\tan\delta$ 随温度的变化曲线,采用 $\tan\delta$ 的峰值温度作为环氧树脂试样的 T_g ,结果如图7所示。从图7可以看出,随着PEGDGE质量分数的增大,绝缘拉杆用环氧树脂材料的 T_g 随之减小,当质量分数超过5%时 T_g 下降较为明显。此外,分子动力学模拟的计算结果(图4)与实际实验结果

在数值上存在一定的差距,这可能是因为仿真模拟计算进行了理想化处理,但两者在变化趋势上是相符的。因此,PEGDGE的过量添加会导致材料的热学性能下降明显,不利于绝缘拉杆的高温运行。

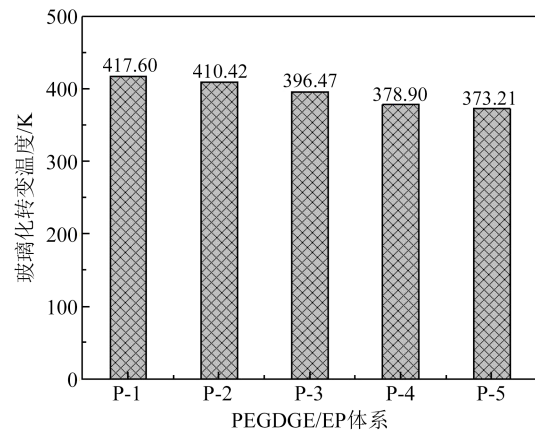


图7 不同PEGDGE/EP体系的 T_g

Fig.7 T_g of different PEGDGE/EP systems

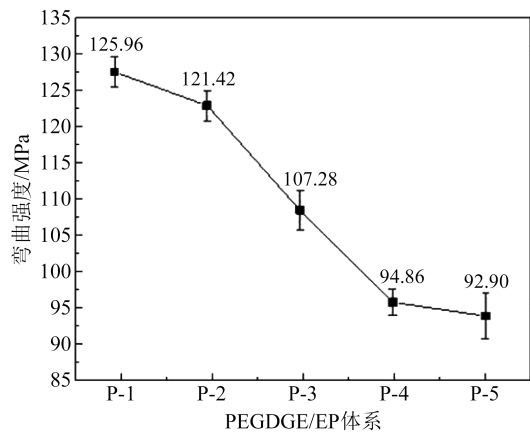
3.3.2 力学性能

不同PEGDGE/EP体系固化物的力学性能测试结果如图8所示。从图8(a)和(b)可以看出,随着PEGDGE质量分数的增大,环氧树脂固化物的弯曲强度、拉伸强度和断裂伸长率整体呈现下降趋势,且质量分数超过5%时材料的弯曲强度下降幅度变大,这与表2中交联体系的力学模量总体的变化趋势相对应。说明PEGDGE的加入使得绝缘拉杆用环氧树脂材料的刚性下降,抵抗因外力而产生机械形变的能力下降,材料在拉伸应力集中处的延展性和耐久性降低,在受到较大应力时发生变形而断裂的可能性更大。

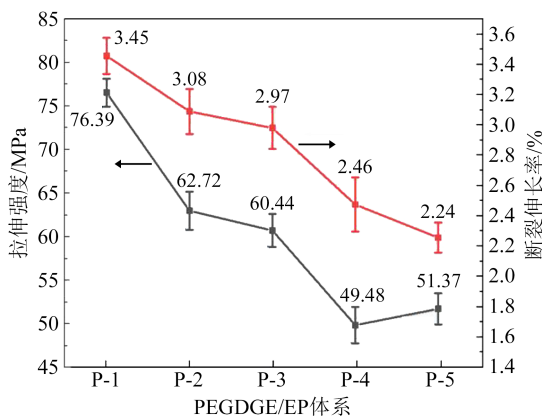
由图8(c)可以看出,随着PEGDGE质量分数的增大,环氧树脂固化物的冲击强度呈现上升的趋势,且各PEGDGE/EP体系之间冲击强度的上升幅度较为均一。这与表2交联体系中的 K/G 值随着PEGDGE质量分数的增大而提高的趋势相对应,说明PEGDGE的加入使得绝缘拉杆用环氧树脂材料的韧性提升,在遭遇冲击破裂过程中吸收能量的能力提升。

3.3.3 黏度

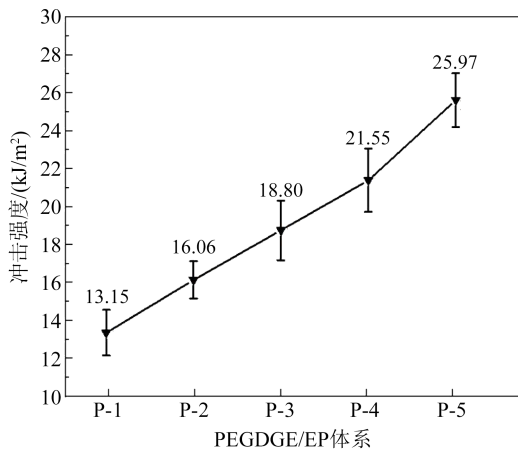
根据GB/T 22314—2008,使用NDJ-8S型旋转黏度计测量环氧树脂浇注料黏度,因为绝缘拉杆用环氧树脂的玻璃纤维浸渍温度通常为60~80℃,故本文以80℃作为测量温度,每5 min记录一次数据,



(a)弯曲强度



(b)拉伸强度和断裂伸长率



(c)冲击强度

图8 不同PEGDGE/EP体系的力学性能

Fig.8 Mechanical properties of different PEGDGE/EP systems

根据测试结果绘制成如图9所示的黏度-时间曲线图。从图9可以看出,当PEGDGE质量分数逐渐增大时,环氧树脂浇注料黏度的上升速率逐渐降低,相同时间下浇注料的黏度值减小,并且当PEGDGE质量分数为5%~10%时环氧树脂浇注料黏度的改

善效果最为显著,超过该范围后效果较弱。这是因为当PEGDGE被添加到环氧树脂中时,其会与树脂分子发生相互作用,使得树脂分子间的距离增加,导致分子之间的相互作用变弱,浇注料的黏度下降,而添加量过多时分子相互作用趋于饱和,浇注料黏度的变化量减小。

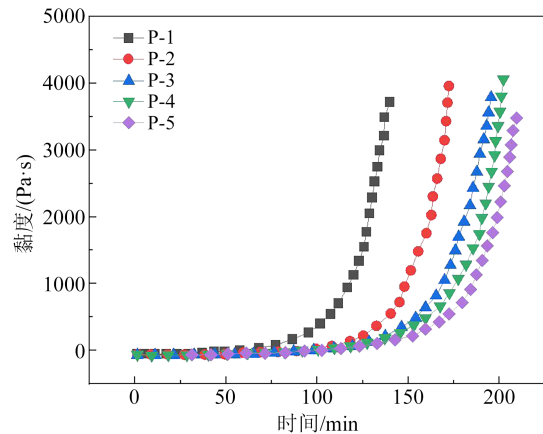


图9 不同PEGDGE/EP体系的黏度-温度曲线图

Fig.9 Viscosity-temperature curves of different PEGDGE/EP systems

4 结论

(1)仿真结果中宏观力学及热学性能参数表明,PEGDGE的引入使得环氧树脂交联体系的玻璃化转变温度、体积模量、剪切模量、杨氏模量随之降低,用于表征体系韧性的体积模量与剪切模量之比(K/G)增大。

(2)仿真结果中微观结构参数表明,PEGDGE分子因具有柔顺性较高的特点,使得环氧树脂交联体系的自由体积占比和均方位移的末端斜率,导致体系中分子可自由运动的空间增大,分子链段的运动能力增强。

(3)实验验证结果表明,PEGDGE的引入使得环氧树脂材料的玻璃化转变温度、弯曲强度、拉伸强度、断裂伸长率和相同温度下的黏度逐渐降低,冲击强度提升,与仿真计算结果趋势一致。当PEGDGE质量分数为5%时,可兼顾材料的韧性、刚性及工艺性能,使材料的综合性能相对最佳。

参考文献 References

- [1] 信彦辉. 252 kV GIS用芳纶绝缘拉杆的制备和性能研究[J]. 河南科技, 2022, 41(14): 47-50.
XIN Yanhui. Study on the preparation and performance of aramid insulating rods for 252 kV GIS[J]. Henan Science and Technolo-

- gy,2022,41(14):47-50.
- [2] 李进,赵仁勇,陈允,等.水分含量影响玻璃纤维增强环氧树脂电树枝生长特性研究[J].电工技术学报,2023,38(5):1166-1176.
LI Jin, ZHAO Renyong, CHEN Yun, et al. Study on the effect of moisture content on the electrical tree growth characteristics of glass fiber reinforced epoxy resin[J]. Transactions of China Electrotechnical Society,2023,38(5):1166-1176.
- [3] 张养库,杜超云,史明,等.高压开关设备用固体绝缘材料综述[J].电工材料,2022(5):65-67.
ZHANG Yangku, DU Chaoyun, SHI Ming, et al. A review of solid insulating materials for high voltage switchgear[J]. Electrical Engineering Materials,2022(5):65-67.
- [4] 侯亚峰,张敬,侯国良,等.高性能芳纶绝缘拉杆用环氧树脂配方研究[J].热固性树脂,2018,33(6):27-30.
HOU Yafeng, ZHANG Jing, HOU Guoliang, et al. Study on the formulation of epoxy resin for high-performance aramid insulating rods[J]. Thermosetting Resins,2018,33(6):27-30.
- [5] 郝留成,袁端鹏,陈蕊,等.复配固化剂对环氧树脂体系特性影响的分子动力学模拟[J].绝缘材料,2021,54(1):73-77.
HAO Liucheng, YUAN Duanpeng, CHEN Rui, et al. Molecular dynamics simulation of the effects of mixed curing agents on the properties of epoxy resin systems[J]. Insulating Materials,2021,54(1):73-77.
- [6] 杜伯学,孔晓晓,李进,等.高导热环氧树脂复合电介质研究现状[J].绝缘材料,2017,50(8):1-8.
DU Boxue, KONG Xiaoxiao, LI Jin, et al. Current research status of high thermal conductivity epoxy resin composite dielectrics[J]. Insulating Materials,2017,50(8):1-8.
- [7] 肖一,甘梦雨,郑泓霖,等.稀溶剂的选择对环氧树脂性能的影响探究[J].广州化工,2022,50(11):64-66.
XIAO Yi, GAN Mengyu, ZHENG Honglin, et al. Investigation on the influence of diluent selection on the performance of epoxy resin[J]. Guangzhou Chemical Industry,2022,50(11):64-66.
- [8] WANG L B,庞鑫,叶周景.活性稀释剂对环氧树脂基的影响[J].北京工业大学学报,2023,49(2):235-244.
WANG L B, PANG Xin, YE Zhoujing. Effects of reactive diluents on epoxy resin matrix[J]. Journal of Beijing University of Technology,2023,49(2):235-244.
- [9] 陈子豪,阮英波,杨杰.酚酞基聚芳醚酮增韧改性环氧树脂的结构与性能[J].高分子材料科学与工程,2022,38(7):69-76.
CHEN Zihao, RUAN Yingbo, YANG Jie. Structure and properties of phenolphthalein-based poly(arylene ether ketone) toughened epoxy resin[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2022,38(7):69-76.
- [10] 高孝廉.聚乙二醇二缩水甘油醚合成工艺研究[J].热固性树脂,2001(1):13-16.
GAO Xiaolian. Study on the synthesis process of polyethylene glycol diglycidyl ether[J]. Thermosetting Resins,2001(1):13-16.
- [11] 王政芳,谢炎坤,罗广建,等.环氧稀释剂种类对环氧灌浆材料力学性能影响的研究[J].广州化学,2016,41(4):47-50.
WANG Zhengfang, XIE Yankun, LUO Guangjian, et al. Study on the effect of types of epoxy diluents on the mechanical properties of epoxy grouting materials[J]. Guangzhou Chemistry, 2016,41(4):47-50.
- [12] 高畅,董旭峰,严佳,等.液氧相容改性环氧树脂体系低温力学性能分子动力学模拟[J].功能材料,2022,53(7):7139-7143.
GAO Chang, DONG Xufeng, YAN Jia, et al. Molecular dynamics simulation of low-temperature mechanical properties of liquid oxygen compatible modified epoxy resin systems[J]. Functional Materials,2022,53(7):7139-7143.
- [13] 付可欣,谢庆,张磊,等.DGEBA/DCPDE双交联环氧树脂热力学性能的分子动力学模拟[J].高电压技术,2019,45(9):2722-2731.
FU Kexin, XIE Qing, ZHANG Lei, et al. Molecular dynamics simulation of thermodynamic properties of DGEBA/DCPDE dual-crosslinked epoxy resin[J]. High Voltage Engineering,2019,45(9):2722-2731.
- [14] 孙伟松,于思荣,陈生辉,等.高交联度DGEBA/3,3'-DDS环氧树脂涂层热力学性能的分子动力学模拟[J].当代化工,2022,51(10):2445-2449.
SUN Weisong, YU Sirong, CHEN Shenghui, et al. Molecular dynamics simulation of thermodynamic properties of high cross-linking degree DGEBA/3,3'-DDS epoxy resin coatings[J]. Contemporary Chemical Industry,2022,51(10):2445-2449.
- [15] 杨鑫宇,谢军,付可欣,等.酸酐/胺类固化剂和掺杂纳米SiO₂对环氧树脂热力学性能的影响机理[J].绝缘材料,2020,53(12):20-26.
YANG Xinyu, XIE Jun, FU Kexin, et al. Mechanism of the effect of anhydride/amine curing agents and doped nano-SiO₂ on the thermodynamic properties of epoxy resin[J]. Insulating Materials,2020,53(12):20-26.
- [16] 律方成,付可欣,张磊,等.交联度对酸酐固化环氧树脂热力学性能影响的分子动力学模拟[J].华北电力大学学报(自然科学版),2019,46(6):1-7.
LÜ Fangcheng, FU Kexin, ZHANG Lei, et al. Molecular dynamics simulation of the effect of crosslinking degree on thermodynamic properties of anhydride cured epoxy resin[J]. Journal of North China Electric Power University (Natural Science Edition),2019,46(6):1-7.
- [17] 段国晨,赵景丽,赵伟超.环氧树脂/酸酐固化剂体系的热性能研究[J].中国胶粘剂,2017,26(2):9-12.
DUAN Guochen, ZHAO Jingli, ZHAO Weichao. Study on the thermal properties of epoxy resin/anhydride curing agent system [J]. China Adhesives,2017,26(2):9-12.
- [18] 邓玉媛,霍稳周,李花伊,等.同分异构体对双酚F环氧及其固化物性能的影响[J].热固性树脂,2017,32(4):1-5.
DENG Yuyuan, HUO Wenzhou, LI Huayi, et al. Effect of isomers on the properties of bisphenol F epoxy and its cured products[J]. Thermosetting Resins,2017,32(4):1-5.
- [19] 韩智云,邹亮,辛喆,等.直流GIL绝缘子环氧树脂/碳纳米管复合涂层关键物理性能的分子动力学模拟[J].电工技术学报,2018,33(20):4692-4703.
HAN Zhiyun, ZOU Liang, XIN Zhe, et al. Molecular dynamics simulation of key physical properties of epoxy resin/carbon

- nanotube composite coating for DC GIL insulators[J]. Transactions of China Electrotechnical Society,2018,33(20):4692-4703.
- [20] JIN Hui, ZHANG Yuge, WANG Chengshuang, et al. Thermal, mechanical, and morphological properties of soybean oil-based polyurethane/epoxy resin interpenetrating polymer networks (IPNs)[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2014(2): 773-781.
- [21] 陈霄宇. Epoxy/SiO₂热力学性能的试验与分子动力学仿真[D]. 武汉:武汉大学,2017.
- CHEN Xiaoyu. Experimental and molecular dynamics simulation of thermodynamic properties of epoxy/SiO₂[D]. Wuhan: Wuhan University,2017.
- [22] 赵曼卿,王洋,李健飞,等. 硅烷偶联剂改性TiO₂对植物油中水分子扩散行为影响的分子模拟研究[J]. 绝缘材料,2023,56(10): 50-58.
- ZHAO Manqing, WANG Yang, LI Jianfei, et al. Molecular simulation study on the effect of silane coupling agent modified TiO₂ on the diffusion behavior of water molecules in plant oils[J]. Insulating Materials,2023,56(10):50-58.
- [23] 陈平,刘胜平,王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2011.
- CHEN Ping, LIU Shengping, WANG Dezhong. Epoxy resin and its applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press,2011.
- [24] 杜灵根,焦丕玉,王晓梅. 环氧树脂结构建模及玻璃化转变温度模拟计算[J]. 绝缘材料,2012,45(2):44-47.
- DU Linggen, JIAO Piwu, WANG Xiaomei. Structural modeling of epoxy resin and simulation calculation of glass transition temperature[J]. Insulating Materials,2012,45(2):44-47.
- [25] 俞孝伟,孙祥,苏红丹,等. 环氧树脂增韧改性技术分析[J]. 石化技术,2023,30(3):45-47.
- YU Xiaowei, SUN Xiang, SU Hongdan, et al. Analysis of toughening modification technology of epoxy resin[J]. Petrochemical Technology,2023,30(3):45-47.
- [26] 杨威,颜丙越,夏国巍,等. 纳米SiO₂改性玻璃纤维增强树脂的耐湿热老化性能[J]. 绝缘材料,2023,56(10):50-58.
- YANG Weiyi, YAN Bingyue, XIA Guowei, et al. Moisture and heat aging resistance of nano-SiO₂ modified glass fiber reinforced resin[J]. Insulating Materials,2023,56(10):50-58.
- [27] 张文卿,李肇晨,吴天宇,等. 环氧树脂及其复合材料交联结构和宏观性能的分子模拟研究与进展[J]. 复合材料学报,2019,36(2):269-276.
- ZHANG Wenqing, LI Zhaocheng, WU Tianyu, et al. Molecular simulation study and progress of cross-linked structure and macroscopic properties of epoxy resin and its composites[J]. Journal of Composite Materials,2019,36(2):269-276.

收稿日期:2023-09-23;修回日期:2023-12-29。

作者简介:

魏莹(1990-),女(汉族),宁夏银川人,工程师,研究方向为电力设备状态检测;

马飞越(1986-),男(回族),宁夏平罗人,高级工程师,研究方向为高电压技术。