

环氧树脂醇解回收再制备固化动力学研究

赵鑫¹, 李文栋¹, 郭旺¹, 杨雄¹, 郭广致², 邹方正¹, 高国新³, 张冠军¹

(1. 西安交通大学电工材料电气绝缘全国重点实验室, 710049, 西安;

2. 国网冀北电力有限公司廊坊供电公司, 065099, 河北廊坊;

3. 西安交通大学化学学院, 710049, 西安)

摘要: 针对利用环氧树脂醇解产物制备新树脂固化工艺缺乏分析的问题, 首先运用非等温差示扫描量热法, 研究了醇解产物含量对再制备树脂固化行为的影响。随后通过固化动力学模型, 确定了再制备树脂的固化条件, 并以此制备得到新树脂, 测量了其介电性能。结果表明: 当醇解产物替代双酚 A 二缩水甘油醚质量分数为 25% 时, 再制备树脂的预固化温度小于 120 °C, 后固化温度为 160.57 °C, 这是因为, 醇解产物中的羟基可促进环氧基的开环反应, 使得再制备树脂的固化温度随醇解产物含量增加而降低; 再制备树脂符合自催化双参数固化动力学模型, 总反应级数大于 1, 且固化过程中的表观活化能 E_a 是固化程度 α 的函数, 基于 $E_a(\alpha)$ 函数得到试样实际固化程度接近理论值; 与原始环氧树脂相比, 再制备树脂的相对介电常数、介质损耗和击穿电场强度有所增加, 其介电性能满足电工用环氧树脂使用要求。该研究内容为醇解回收再制备环氧树脂的固化工艺提供了经验和指导。

关键词: 环氧树脂; 醇解; 回收; 固化动力学

中图分类号: TM215.1 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202407009 **文章编号:** 0253-987X(2024)07-0094-11

Research on Alcoholysis Recovery, Re-Preparation, and Curing Kinetics of Epoxy Resin

ZHAO Xin¹, LI Wendong¹, GUO Wang¹, YANG Xiong¹, GUO Guangzhi²,

ZOU Fangzheng¹, GAO Guoxin³, ZHANG Guanjuan¹

(1. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University Xi'an 710049, China;

2. Langfang Power Supply of State Grid Jibei Electric Power Co., Ltd., Langfang, Hebei 065099, China;

3. School of Chemistry, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: This study aims to fill the analysis gap regarding the curing process of new resin made from epoxy resin alcoholysis products. Initially, a non-isothermal differential scanning calorimetry method is employed to investigate the influence of alcoholysis product content on the curing behavior of the re-prepared resin. Subsequently, the curing conditions for the re-prepared resin are determined using a curing kinetics model. A new resin is synthesized accordingly, with its dielectric properties measured. The results indicate that substituting 25% bisphenol A diglycidyl ether with alcoholysis products leads to a pre-curing temperature of the re-prepared

收稿日期: 2023-12-18。 作者简介: 赵鑫(1997—), 男, 博士生; 张冠军(通信作者), 男, 教授, 博士生导师。 基金项目: 陕西省重点研发计划资助项目(2023-YBGY-394); 中国电力科学研究院科技项目(SGDK0000ZXJS2207558)。

网络出版时间: 2024-04-02

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20240402.1126.002>

resin below 120 °C and a final curing temperature of 160.57 °C. This is attributed to that the hydroxyl groups in the alcoholysis products facilitate the ring-opening reaction of epoxy groups. Consequently, as the alcoholysis products increase, the curing temperature of the re-prepared resin decreases. The re-prepared resin conforms to a self-catalytic dual-parameter curing kinetics model, with a total reaction order exceeding 1. The apparent activation energy E_a during the curing process is a function of the curing degree α , and the actual curing degree of the samples obtained from the $E_a(\alpha)$ function closely matches theoretical values. Compared to the original epoxy resin, the re-prepared resin exhibits an increase in relative dielectric constant, dielectric loss, and breakdown strength, demonstrating the dielectric performance meeting the requirements for epoxy resins employed in power systems. This study offers valuable insights and guidance to the curing process of epoxy resin re-prepared from alcoholysis recovery.

Keywords: epoxy resin; alcoholysis; recycling; curing kinetics

环氧树脂是指含有两个以上环氧基的分子在固化剂作用下交联形成的三维体型网络聚合物^[1]。其中酸酐固化环氧树脂凭借其优异的绝缘性能、较高的机械强度、良好的热稳定性和耐化学腐蚀性,在电力设备中得到了广泛应用,如气体绝缘输电线路用绝缘子、复合绝缘子环氧芯棒、绝缘拉杆和高压套管^[2-4]等。但是,三维交联网络是一把“双刃剑”,其赋予热固性环氧树脂优异性能的同时也导致其在寿命到期或产品失效后难以降解和回收再利用,给环境带来了巨大压力^[5-7]。此外,传统环氧树脂的原材料大多源自石油提炼,如双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA),未来将面临资源短缺的问题,且与可持续发展理念相悖^[8-10]。随着环境保护意识观念的加强,学者们在绿色环保环氧树脂材料方面开展了大量研究。目前,合成的生物基^[11]和动态共价键网络^[7]环氧树脂在未来有望取代传统环氧树脂,但针对在役和即将投入使用的环氧树脂,其降解回收和高效重复利用仍是一大挑战。“双碳”背景下,政府工作报告指出,应加强废弃塑料等再生资源的回收利用,因此进行热固性环氧树脂的降解回收和重新制备得到高性能树脂具有重要意义。

研究表明,醇解方法适用于酸酐固化环氧体系的解聚降解,回收过程绿色无污染,且降解产物附加值高,可用于重新制备环氧树脂^[12-13]。再制备树脂的固化条件仍与原始环氧树脂相同,由于体系配方发生改变需要重新调整固化工艺,故按原始固化条件得到的新环氧树脂可能存在固化不完全的现象。另外,再制备环氧树脂的性能研究主要集中在热、力学方面,其绝缘性能未能引起充分关注^[14-15]。因此,有必要对醇解回收再制备环氧树脂进行固化

动力学研究以确定新树脂的固化条件,同时测量其电气参数以评估其作为绝缘材料应用的可能性。

在环氧树脂固化过程中,温度和时间是影响固化的两个重要参数。对于固化温度,学者们常通过非等温差示扫描量热法(DSC)测量树脂的固化放热曲线,而后线性外推得到固化特征温度^[16-17]。对于固化时间,由于固化动力学方程的复杂性不同,求解固化时间的难度不一。以 n 级固化动力学模型为例,其动力学方程表达式简单,固化时间易于求解,但该模型存在应用局限性,并非适用于所有树脂体系^[18-19]。适用性较高的自催化固化动力学模型较 n 级模型相比仅增加了一个参数变量,求解固化时间的难度大大增加,故目前大多数固化时间的确定仍采用经验法通过试验比较得出^[18,20-21]。该方法存在实验试错耗材量大以及试样制备周期较长的问题,所以在固化动力学分析时有必要求解给出固化时间的表达式,为明确材料的固化条件提供参考。

综上,目前基于固化动力学分析确定醇解回收再制备环氧树脂固化制度的研究未见报道,为此本文使用降解产物替代部分石油基原材料进行了环氧树脂的再制备,通过非等温 DSC 测量了再制备环氧树脂的固化放热曲线,计算得到了其固化动力学方程,确定了其固化工艺条件。同时,测量了再制备树脂的绝缘性能,并与原始环氧树脂对比,旨在为醇解回收再制备环氧树脂的固化工艺提供经验和指导。

1 样品制备与测试

1.1 实验原料

本实验中环氧树脂材料选用南通星辰合成材料有限公司生产的凤凰牌 E-51 环氧树脂 DGEBA;酸酐固

化剂甲基四氢邻苯二甲酸酐(质量分数为98%)和醇解反应催化剂磷酸钾 K_3PO_4 (质量分数为99.7%)购于麦克林试剂;无水乙醇(质量分数为99.7%)由天津市富宇精细化工有限公司提供。

1.2 环氧树脂的降解与再制备

环氧树脂的制备方法参照文献[15],DGEBA、酸酐固化剂和促进剂的质量比为10:7.04:0.104,将3者搅拌均匀后浇注在聚四氟乙烯模具中进行抽真空处理,固化条件为120℃下加热2 h+150℃下加热4 h,得到原始环氧树脂试样。为加快环氧树脂的降解速率,将制得的试样粉碎成直径约为1 mm左右的颗粒,并将其和无水乙醇、 K_3PO_4 置于密闭容器内,3者的质量比为3:30:1,反应条件为120℃下加热3 h。乙醇在催化剂作用下与环氧树脂中的酯基发生酯交换反应,使得环氧树脂降解为低聚物。当交联键一侧被破坏时,生成产物(含有羟基的低聚物和含有新酯基的小分子)如图1所示。

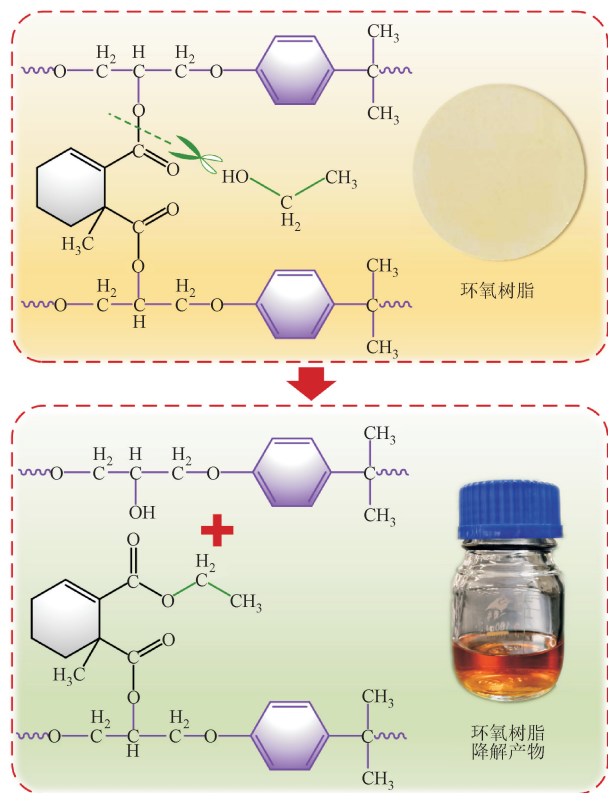


图1 酸酐固化环氧树脂的醇解降解原理

Fig.1 Degradation principle of anhydride-cured epoxy resin by alcoholysis

醇解反应结束后,环氧树脂几乎全被降解,且残余的树脂颗粒和 K_3PO_4 可经过滤从溶液中分离,之后在80℃下将乙醇蒸发除去,得到降解的环氧树脂

(DER)。DER分子结构表征可参见笔者前期工作结果^[22],其分子链中的羟基可与酸酐固化剂进行开环反应,而后与环氧基交联,故可将其作为基体替代部分DGEBA进行树脂的再制备,反应原理见图2。由反应原理可知,DER替代含量过高会使得体系内环氧基数量减少,不利于交联网络的形成,故本文将替代量最大值定为25%(质量分数)。另一方面,由于叔胺促进剂对上述图2中的醚化交联过程具有一定抑制作用^[23],故在再制备树脂过程中选择不添加促进剂。基体质量(DER与DGEBA的质量和)与所用酸酐质量比仍与上述一致,将其混合搅拌均匀后抽真空,最后倒入铝制坩埚中进行DSC升温测试。使用DER- x 指代醇解回收再制备环氧树脂,其中编号 x 为5、10、15、20和25,指DER替代DGEBA的质量分数分别为5%、10%、15%、20%和25%。

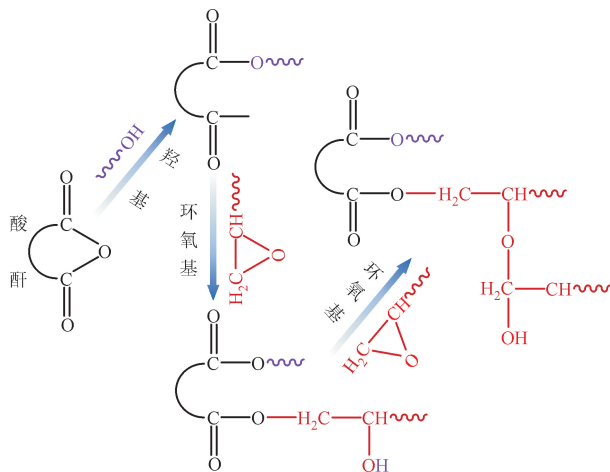


图2 醇解回收再制备环氧树脂的交联反应

Fig.2 Cross-linking reaction in the re-preparation of epoxy resin through alcoholysis recovery

1.3 仪器与测试

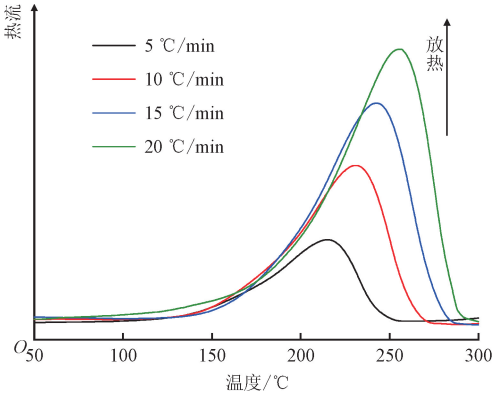
DSC:使用DSC25(TA Instruments, USA)差示扫描量热仪测量新树脂固化过程中的放热曲线。将装有样品的坩埚置于仪器内并通入氮气,测试温度为30~300℃,升温速率 β 分别为5、10、15和20℃/min。

绝缘性能:通过Concept80(Novocontrol, Germany)宽频介电谱仪得到不同频率下($10^{-1} \sim 10^6$ Hz)材料的相对介电常数和介质损耗因数;利用交流击穿测试平台测量试样的工频击穿电场强度,升压速率为500 V/s,每个样品至少重复10次。上述测试环境条件为室温25℃。

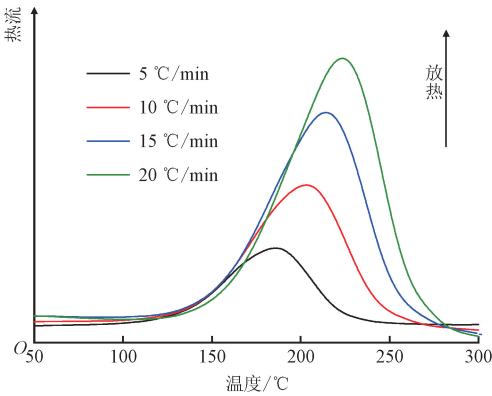
2 结果与讨论

2.1 DSC 测试结果

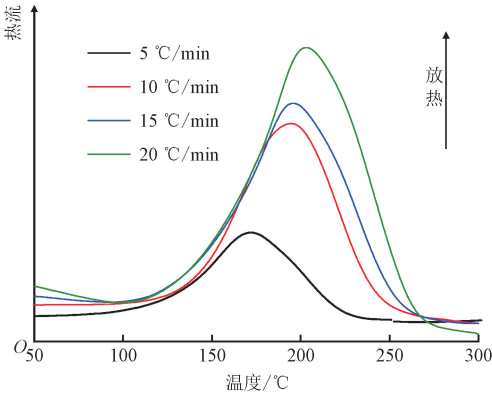
醇解回收再制备环氧树脂的固化放热曲线如图 3 所示,其中向上方向为放热。由图可知,DSC 固化放热曲线随升温速率的增加而向右侧移动,这是由于升温速率加快使得环氧树脂体系没有充足的固化反应时间,故 DSC 曲线向高温方向右移以进行补偿^[24]。为比较不同 DER 添加量对固化行为的影响,计算得到初始固化温度 T_i 、固化峰值温度 T_p 和固化终止温度 T_f ,见表 1 ~ 表 5。其中, T_i 和 T_f 分别为基线与放热曲线上升沿和下降沿切线交点对应的温度, T_p 则为放热曲线峰值对应的温度。



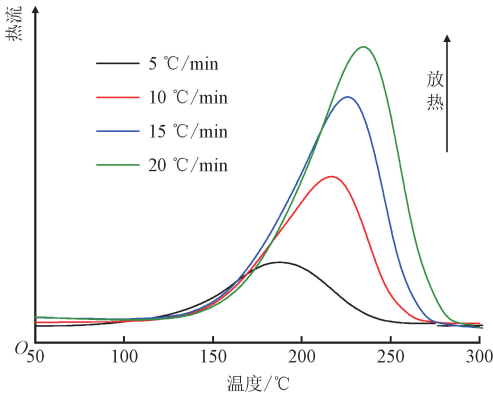
(a)DER-5 固化放热曲线



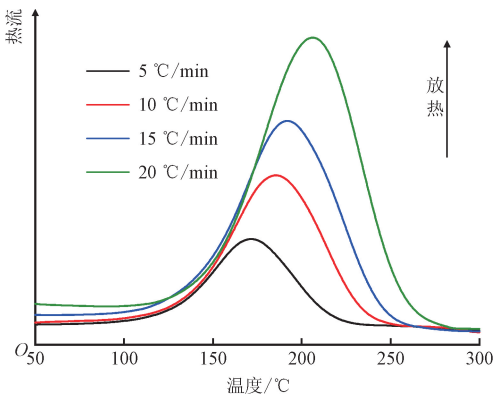
(b)DER-10 固化放热曲线



(c)DER-15 固化放热曲线



(d)DER-20 固化放热曲线



(e)DER-25 固化放热曲线

图 3 不同升温速率下 DSC 固化放热曲线

Fig. 3 DSC curing exotherm curves at different heating rates

表 1 DER-5 固化特征温度

Table 1 Curing characteristic temperatures of DER-5			
$\beta/({^\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$
5	155.22	215.09	244.88
10	168.75	232.34	263.46
15	177.93	243.93	276.69
20	184.82	256.42	287.63

表 2 DER-10 固化特征温度

Table 2 Curing characteristic temperatures of DER-10			
$\beta/({^\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$
5	131.04	187.51	242.54
10	150.23	218.07	253.83
15	162.05	227.17	262.44
20	172.20	235.76	272.36

表 3 DER-15 固化特征温度

Table 3 Curing characteristic temperatures of DER-15			
$\beta/({^\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$
5	132.50	185.80	225.27
10	142.11	204.54	247.50
15	151.03	215.62	257.48
20	157.96	224.75	266.09

表 4 DER-20 固化特征温度

Table 4 Curing characteristic temperatures of DER-20

$\beta/(\text{℃} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_i/\text{℃}$	$T_p/\text{℃}$	$T_f/\text{℃}$
5	124.67	172.19	225.96
10	140.37	195.69	245.17
15	143.44	197.45	256.45
20	150.61	204.82	264.09

表 5 DER-25 固化特征温度

Table 5 Curing characteristic temperatures of DER-25

$\beta/(\text{℃} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_i/\text{℃}$	$T_p/\text{℃}$	$T_f/\text{℃}$
5	126.35	171.41	217.29
10	134.82	186.71	235.87
15	138.78	193.51	244.82
20	149.28	208.39	258.79

由图 3 可以明显看出,由于环氧树脂再制备过程中没有添加促进剂,致使体系的固化温度参数较高。以 $\beta=5\text{℃}/\text{min}$ 为例,DER-5 的 T_i 和 T_p 分别达到了 155.22℃ 和 215.09℃ ,但随着 DER 含量的增加,再制备树脂体系的固化温度参数均有所下降。DER-25 的 T_i 和 T_p 较 DER-5 分别下降了 33.93℃ 和 45.63℃ ,这是由于 DER 中的线形低聚物含有羟基,可以促进酸酐和环氧基开环,降低固化反应温度^[14]。

为确定再制备环氧树脂所需的固化温度,需对 DSC 放热曲线进行温度特征值提取和分析。在环氧树脂制备过程中常采用二阶段固化方式,即预固化和后固化阶段,两个阶段的固化温度分别为 $\beta=0$ 时的 T_i 和 T_p 。对不同升温速率下的 T_i 和 T_p 进行线性拟合,通过拟合外推得到不同 DER 含量环氧体系的二阶段固化温度,见图 4。可以看出,再制备环氧树脂体系的固化温度基本随 DER 含量增大而降

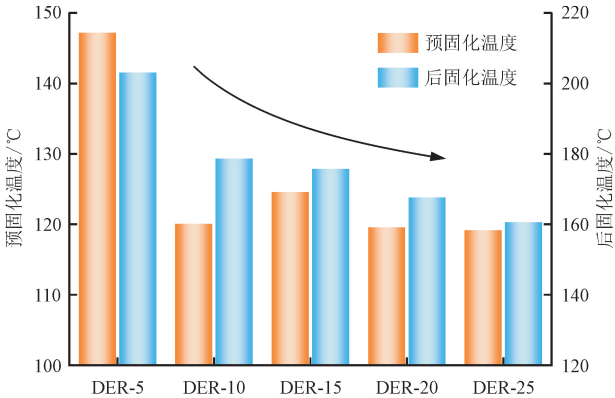


图 4 固化温度线性拟合

Fig. 4 Curing temperature linear fitting

低。DER-5 的预固化温度在 147℃ 左右,但后固化温度超过了 200℃ ,这一数值略高,且 DER 利用率小。当 DER 替代 DGEBA 质量分数达到 25% 时,其预固化温度降为 119.12℃ ,后固化温度为 160.57℃ ,处于常见的环氧树脂固化温度范围内。因此,考虑到 DER 的使用量和二阶段固化温度值,后续将对 DER-25 试样进行固化动力学分析和性能测试评估。

2.2 固化动力学分析

2.2.1 固化动力学方程

唯象模型法是环氧树脂体系固化动力学分析的常用方法,该方法无需考虑固化过程中化学反应路径,而是通过数学模拟建立模型方程,其中自催化双参数模型因拟合效果好,得到广泛使用^[25]。其固化速率表达式^[26]如下

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (1)$$

式中: α 为固化程度; t 为反应时间; A 为指前因子; E_a 为表观活化能; R 为气体常数; T 为开尔文温度; m 和 n 为反应级数。

2.2.2 固化反应活化能

为获取 DER-25 的固化动力学方程,首先需要进行 E_a 的计算,可通过 Kissinger^[27]、Ozawa^[28] 和 Starink^[29] 方程求解,表达式如下

$$\begin{cases} \ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p}, & \text{Kissinger} \\ \ln\beta = -\frac{1.052E_a}{RT_p}, & \text{Ozawa} \\ \ln\left(\frac{\beta}{T_a^{1.92}}\right) = C - \frac{1.0008E_a}{RT_a}, & \text{Starink} \end{cases} \quad (2)$$

式中: T_a 为不同固化程度对应的温度,其对应关系可由图 3 曲线积分归一化获得。

通过线性拟合可计算得到上述 3 种 E_a ,拟合结果如图 5 所示。Kissinger 和 Ozawa 方法计算出的 E_a 为一常数,分别为 60.71 kJ/mol 和 65.02 kJ/mol ,而 Starink 等认为固化反应过程中 E_a 是随 α 变化的,其拟合曲线如图 5(b) 所示。本文拟合了 9 个固化程度点的数据,计算得到 E_a 和 α 的对应关系以及不同 α 下的固化速率,如图 6 所示。

由图 6 可知,固化程度 $0.1\sim 0.9$ 的 E_a 分布在 $69.88\sim 73.82\text{ kJ/mol}$ 之间,并且在 $\alpha=0.5$ 时达到最小值。在固化反应前期, E_a 随 α 增加呈现下降的趋势,可能是由以下两点原因造成的:①前期材料的固化程度较低,环氧树脂体系黏度小易流动,分子较容易运动;②DER 中的低聚物含有羟基,有利于酸酐和环氧基开环反应,这两方面共同作用使得 E_a 在

固化前期略微减小。当 α 超过 0.5 后,固化反应进入中后期,可反应的酸酐、环氧基和羟基数量减少,而且固化程度增加导致体系的黏度逐渐增大,分子难以运动,此时的固化反应机理由浓度控制转变为扩散控制^[30],故反应速率减慢, E_a 有所上升。Starink 法计算得到 E_a 的平均值为 71.17 kJ/mol,与前两种方法计算得到的 E_a 相差不大,故使用 3 者平均值进行固化动力学方程拟合^[18]。

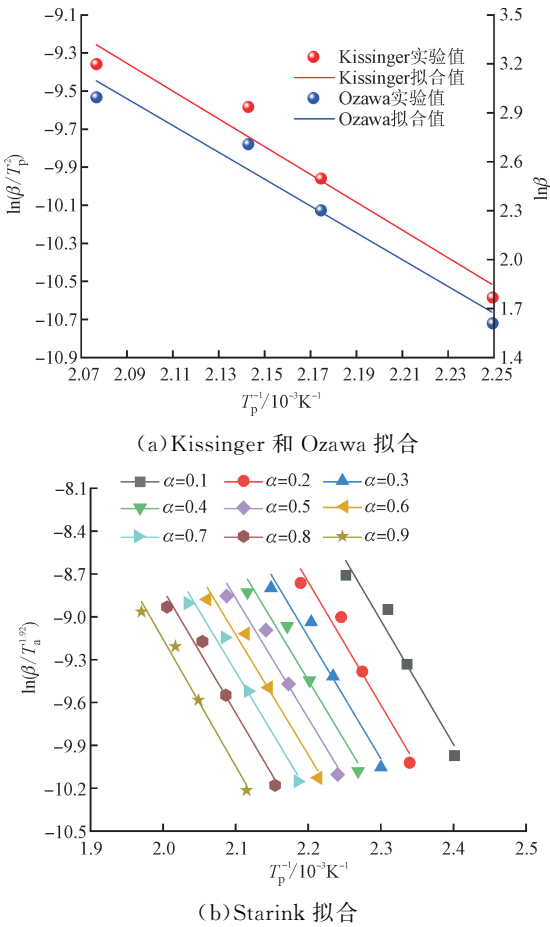


图 5 活化能拟合曲线

Fig. 5 Fitting curves of activation energy

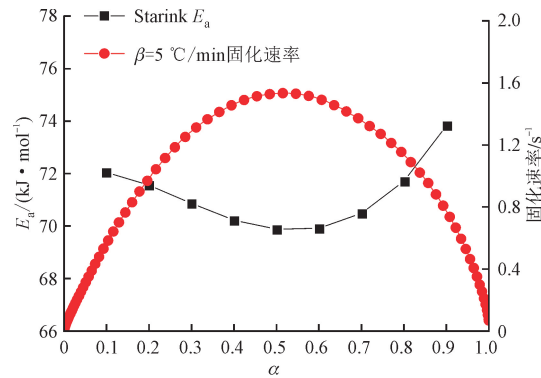


图 6 Starink 活化能与固化速率

Fig. 6 Starink activation energy and curing rate

2.2.3 模型拟合

在求解再制备环氧树脂固化动力学方程时,反应级数 m 和 n 无法通过线性拟合求解,故将式(1)表达式两侧同时取对数,并令 $p = m/n, x = E_a/RT$,则等式变形为

$$\ln\left(e^x \frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln A + n\ln[\alpha^p(1-\alpha)] \tag{3}$$

对 $\ln(e^x d\alpha/dt)$ 和 $\ln[\alpha^p(1-\alpha)]$ 项进行线性拟合便可确定 A 和 n ,但需先求出 p 值。Malek^[31] 等提出使用形状因子函数 $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$ 来确定 m 和 n , $z(\alpha)$ 中的温度积分项 $\pi(x)$ 用 Senum^[32] 方程近似表达,则 $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$ 如下

$$\begin{cases} y(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)e^x \\ z(\alpha) = \pi(x)\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)\frac{T}{\beta} \\ \pi(x) = \frac{e^{-x}(x^3 + 18x^2 + 88x + 96)}{x^5 + 20x^4 + 120x^3 + 240x^2 + 120x} \end{cases} \tag{4}$$

将各参数代入式(4),得到两个形状因子函数见图 7, $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$ 最大值对应的固化程度分别定义为 α^m 和 α_p^∞ ,则 $m/n = \alpha^m/(1-\alpha^m)$ 。计算得到不同升温速率下的 α^m 分别为 0.145 7、0.132 3、0.108 8 和 0.128 3, α_p^∞ 分别为 0.824 8、0.829 6、0.843 3 和 0.824 4,最后通过线性拟合得到自催化模型中参数值,如表 6 所示。

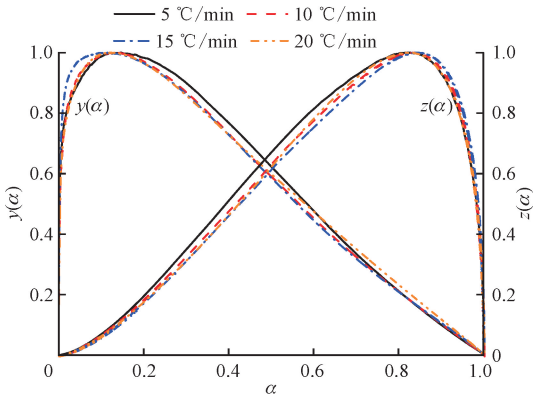


图 7 $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$ 归一化曲线

Fig. 7 Curves of normalized $y(\alpha)$ and $z(\alpha)$

表 6 自催化模型参数值

Table 6 Parameter values of autocatalysis model

$\beta/({}^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$\ln(A/\text{s}^{-1})$	m	n
5	12.044 9	0.204 3	1.200 8
10	12.107 8	0.170 2	1.116 5
15	12.193 0	0.142 9	1.170 1
20	12.092 2	0.168 9	1.147 5

由表1可知,不同升温速率下自催化模型参数值变化不大, $\ln A$ 介于12.04到12.20之间, m 分布在0.17左右, n 在1.16附近。可将各项平均值带入式(1)^[33],得到DER-25的固化动力学方程如下

$$\frac{d\alpha}{dt} = e^{12.11} e^{\frac{-65.633.75}{8.314T}} \alpha^{0.17} (1-\alpha)^{1.16} \quad (5)$$

将 T 和 α 代入式(5),计算得到自催化模型固化速率,与实验值共同绘于图8。

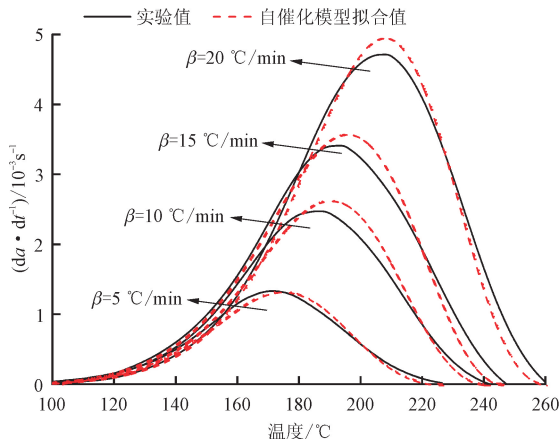


图8 自催化模型拟合结果

Fig. 8 Fitting result of autocatalysis model

图8结果表明,自催化模型拟合值略高于实验值,但两者相差较小,拟合度高,可以使用式(5)作为再制备环氧树脂的固化动力学方程。由自催化模型判据可知,当 $0 < \alpha^m < \alpha_p^\infty$, $\alpha_p^\infty \neq 0.632$ 时,其固化反应符合自催化双参数模型^[25]。另外,在自催化模型中,总反应级数 $m+n$ 大于1,表明再制备环氧树脂固化过程中对反应物浓度依赖性高。特别是在固化反应后期,固化反应机理由浓度控制转变为扩散控制,反应物浓度减少导致固化反应速率下降,这与图6现象一致。

2.2.4 固化时间求解

在确定固化反应温度和动力学方程后,可对固化时间进行推导。式(5)包含了固化程度和反应时间的关系,属于可分离变量微分方程,故对其两侧进行积分运算可得

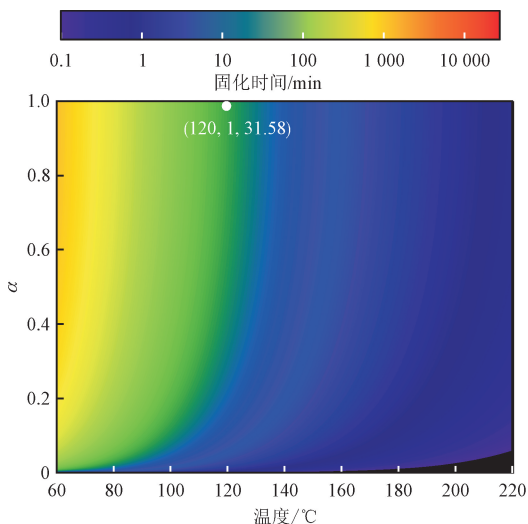
$$\int \frac{1}{\alpha^m (1-\alpha)^n} d\alpha = \int e^{12.11} e^{\frac{-65.633.75}{8.314T}} dt \quad (6)$$

由式(6)可计算得到不同温度下 α 与 t 的关系,结果如图9(a)所示。以120℃为例说明,若让再制备树脂完全固化,则所需时间仅约为31 min,但环氧树脂的固化时间一般需要数个小时,这说明以 E_a 为定值求解得到的固化时间不够准确。由Starink法计算 E_a 可知,环氧树脂固化过程中 E_a 值随 α 而变化,并且上下浮动不大,因此对 $E_a(\alpha)$ 进行函数拟合,代入式(6),可得

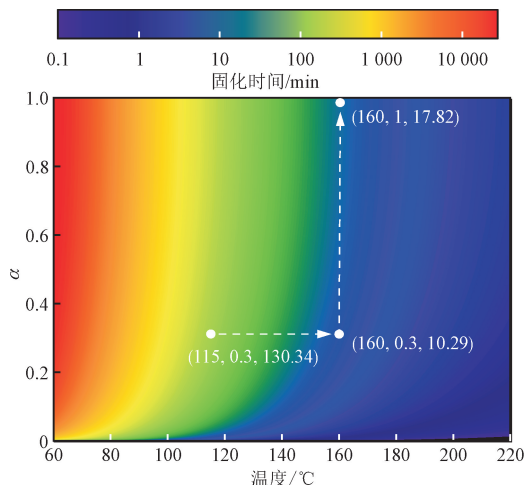
$$\int \frac{1}{\alpha^m (1-\alpha)^n} d\alpha = \int e^{12.11} e^{\frac{E_a(\alpha)}{8.314T}} dt \quad (7)$$

式中: $E_a(\alpha) = 19.1075\alpha^2 - 18.0271\alpha + 74.1318$, kJ/mol。

使用变活化能 $E_a(\alpha)$ 重新求解固化时间,得到结果如图9(b)所示。与图9(a)相比,Starink E_a 计算得到的固化时间明显增加。采用二阶段升温方式固化再制备环氧树脂,则可先在115℃下加热130 min使其固化程度达到0.3,让体系达到凝胶-固体或固体状态,在模具中固化成型,完成树脂的预固化。预固化温度设置为115℃(略低于119.12℃)是防止固化初始阶段放出大量热,避免材料内部出现热应力集中^[16]。在第二阶段固化过程中,烘箱升温速度较快,在短时间内迅速升温至160℃,此时树脂从0.3固化程度被继续加热直至固化程度为1,则第二阶段固化时间为 $17.82 - 10.29 = 7.53$ min,取为8 min,使树脂在高温下、短时间内完成二阶段固化^[34]。



(a)使用 E_a 平均值计算



(b)使用 $E_a(\alpha)$ 函数计算

图9 固化时间的计算

Fig. 9 Calculation of curing time

2.2.5 固化程度

在上述 115 ℃ 下加热 130 min + 160 ℃ 下加热 8 min 温度条件下完成再制备树脂的固化,得到直径 90 mm、厚度 1 mm 的试样。取其中一部分在 $\beta=5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 条件下测量 DSC 升温放热曲线,结果见图 10。

通过对放热曲线积分得到试样固化过程中的放热焓,样品的实际固化程度计算公式为

$$\alpha = 1 - \frac{\Delta H_2}{\Delta H_1} \tag{8}$$

式中: ΔH_1 为再制备树脂完全固化的放热焓; ΔH_2 为上述固化条件下制备得到试样的放热焓。

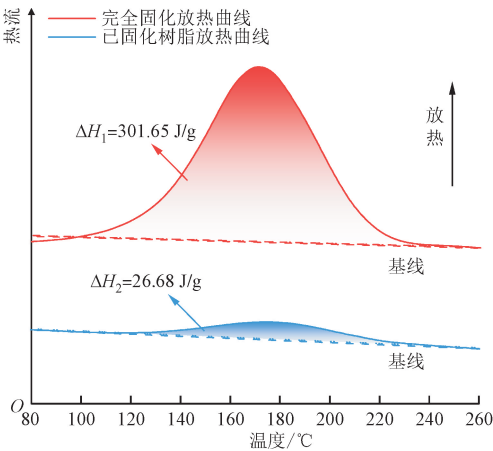


图 10 试样的固化放热曲线和焓值

Fig. 10 Curing exotherm curves and enthalpy of samples

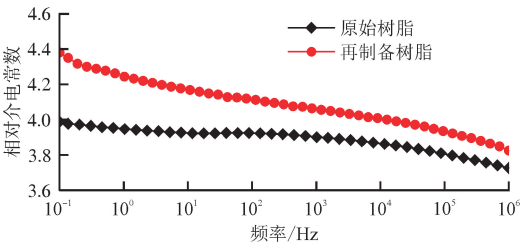
计算得到样品的实际固化程度为 91%,未能完全固化,造成这种差异的原因在于自催化固化动力学模型是对小尺寸环氧树脂(直径为 3~4 mm)升温测试得出的。当所制备的试样尺寸增大时,分子的运动扩散效应得到放大,有的分子可能需要运动到某一位置才能与其他分子发生反应,且介质传热过程也会影响试样的固化情况,所以试样的固化程度未能达到 100%,但仅与理论值相差 9%。

2.3 再制备树脂绝缘性能

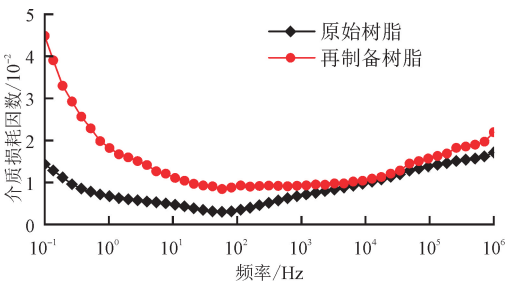
2.3.1 相对介电常数与介质损耗

图 11 为原始树脂和再制备树脂的频域介电谱。从图 11(a)可以看出,两种材料的相对介电常数均随频率升高而降低,这是因为在材料内部偶极子转向极化建立时间较长。当频率升高时,电子极化能以极快的速度建立,但偶极子转向极化弛豫时间长,跟不上电场的变化速度,导致高频段极化强度有所下降,故相对介电常数呈下降趋势。另一方面,再制备树脂的相对介电常数高于原始树脂的相对介电常数,在 0.1~10⁶ Hz 频段上,介于 3.8~4.4 之间,满

足工程使用要求^[35]。由于再制备树脂过程中引入了极性较强的酯基分子,并且交联形成的分子正负电荷中心不重合程度较大,使得再制备树脂体系内极性分子的数量极性大小有所增加。而且,由于固化程度没有达到理论值,说明再制备环氧树脂体系内含羟基的分子链段有所残余,新树脂体系内部存在界面极化,因此再制备树脂的相对介电常数较原始树脂相比有所升高。



(a)不同频率下相对介电常数



(b)不同频率下相对介质损耗因数

图 11 试样的介电谱

Fig. 11 Dielectric spectroscopy of samples

介质损耗因数反映了材料极化过程中的发热情况,是绝缘材料重要参数之一。图 11(b)显示,再制备树脂的介质损耗因数明显高于原始树脂的介质损耗因数,其 0.1 Hz 下的介质损耗因数达到了 4.48×10^{-2} ,表明其不适用于低频电压工作场合。由上述分析可知,再制备树脂内极性分子数量增多,而且存在未交联的分子链段,使得极化损耗有所增加,故介质损耗因数变大。但是,其工频 50 Hz 下的介质损耗因数为 0.89×10^{-2} ,小于标准规定值^[35],满足绝缘材料使用要求。

2.3.2 交流击穿电场强度

对 DER-25 再制备环氧树脂工频交流击穿电场强度进行 Weibull 函数拟合,结果如图 12 所示。其击穿概率为 63.2% 时,特征击穿电场强度为 37.10 kV/mm,略高于原始环氧树脂的特征击穿电场强度(34.33 kV/mm),这可能与降解产物中酯基小分子的加入有关^[22]。上述结果表明,再制备树脂仍具有较好的绝缘性能。

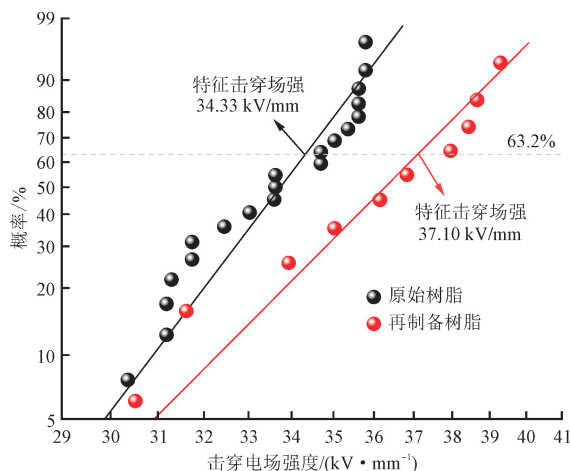


图 12 试样的交流击穿电场强度

Fig. 12 AC breakdown strength of samples

为深入探究 DER 对再制备树脂击穿电场强度的影响,使用量子化学软件计算得到 DGEBA 和 DER 中酯基小分子的能级分布,结果如图 13 所示。其中,酯基小分子为醇解过程中环氧树脂两侧同时断链时生成的产物,命名为 P。可以看出,酯基小分子 P 的能隙 E_g 为 5.98 eV, DGEBA 的能隙 E_g 为 5.51 eV, 两者较高的能隙数值表明其价带中的电子难以跨越禁带参与导电。因此,可考虑分子间电荷迁移过程对介质击穿的影响。在电场作用下,电子可从 P 的导带底向 DGEBA 的导带底跃迁,所需要克服的电子势垒 $\varphi_e = 0.801$ eV。空穴的运动与电子运动类似,但两者运动方向相反,同理计算可得空穴势垒 $\varphi_h = 1.271$ eV。在再制备树脂过程中,DER 含量较高使得酯基小分子 P 的数量增多,则电荷在不同分子链段迁移时必须克服相应的势垒。当势垒大于 1 eV 时,电荷被束缚的效果越显著^[36],所以再制备树脂内空穴的迁移受阻,动能减小,即具有足够能量产生碰撞电离的种子电荷数量减少,使得 DER-25 的电气强度有所提升。

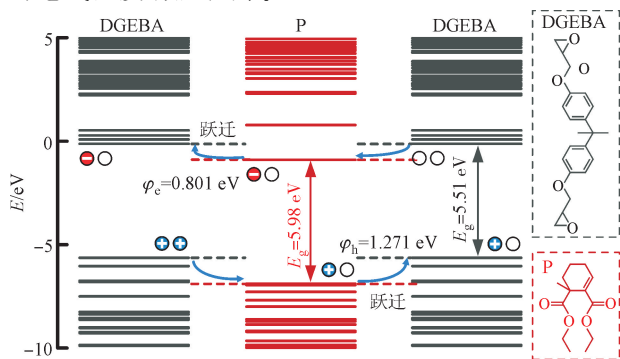


图 13 再制备环氧树脂内电荷迁移过程

Fig. 13 Charge migration process in the re-prepared epoxy resin

3 结论

(1) DER-25 再制备环氧树脂固化过程中 E_a 随 α 先减小后略有增加, E_a 与反应物分子浓度和扩散行为密切相关。其固化动力学符合自催化双参数模型,总反应级数介于一级和二级反应之间。

(2) 基于动力学模型确定了 DER-25 再制备树脂的固化工艺,缩短了制备时长,总固化时长小于 3 h,且制备得到试样的实际固化程度与理论值较为接近,后续可结合温度场仿真做进一步优化。

(3) 添加降解产物 DER 使得再制备树脂的介电性能发生变化。与原始树脂相比,再制备树脂 DER-25 工频下的相对介电常数、介质损耗因数有所增加,但仍满足相关标准规定。同时,交流击穿电场强度有所提升,这与 DER 中酯基小分子抑制电荷迁移过程有关。

参考文献:

- [1] 巫松桢, 谢大荣, 陈寿田, 等. 电气绝缘材料科学与工程 [M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1996: 114-116.
- [2] LI Jin, AUNG H H, DU Boxue. Curing regime-modulating insulation performance of anhydride-cured epoxy resin: a review [J]. *Molecules*, 2023, 28(2): 547.
- [3] 李进, 孔晓晓, 杜伯学. 固化制度调控双酚 A 环氧树脂/酸酐体系绝缘性能的研究进展 [J]. *电气工程学报*, 2024, 19(1): 358-370.
LI Jin, KONG Xiaoxiao, DU Boxue. Research progress on curing system regulation of insulation performance of bisphenol A epoxy resin/anhydride system [J]. *Journal of Electrical Engineering*, 2024, 19(1): 358-370.
- [4] 何元菡. 酸酐分子结构对环氧树脂-酸酐体系绝缘性能影响的研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2020: 2-3.
- [5] LIU Yanlin, YU Zhen, WANG Binbo, et al. Closed-loop chemical recycling of thermosetting polymers and their applications: a review [J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(15): 5691-5708.
- [6] 刘文杰, 陈杰, 江平开, 等. 环境友好热固性电工绝缘材料与制备技术 [J]. *电工技术学报*, 2022, 37(5): 1115-1127.
LIU Wenjie, CHEN Jie, JIANG Pingkai, et al. Environmental-friendly electrical insulating thermosets and preparation technology [J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2022, 37(5): 1115-1127.
- [7] 伍云健, 胡益然, 林慧, 等. 基于席夫碱基的可降解环氧绝缘材料性能研究 [J]. *高电压技术*, 2023, 49(11): 4490-4497.

- WU Yunjian, HU Yiran, LIN Hui, et al. Study on properties of degradable epoxy insulation materials based on Schiff base [J]. *High Voltage Engineering*, 2023, 49(11): 4490-4497.
- [8] LI Chuanyang, YANG Yang, XU Guoqiang, et al. Insulating materials for realising carbon neutrality: opportunities, remaining issues and challenges [J]. *High Voltage*, 2022, 7(4): 610-632.
- [9] ZHAO Xiaoli, TIAN Peixiu, LI Yidong, et al. Biobased covalent adaptable networks: towards better sustainability of thermosets [J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(11): 4363-4387.
- [10] 刘贺晨, 郭展鹏, 李岩, 等. 衣康酸基环氧树脂和双酚 A 环氧树脂性能对比研究 [J]. *电工技术学报*, 2022, 37(9): 2366-2376.
- LIU Hechen, GUO Zhanpeng, LI Yan, et al. Comparative study on the performance of itaconic acid based epoxy resin and bisphenol A epoxy resin [J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2022, 37(9): 2366-2376.
- [11] HONG C K, WOOL R P. Development of a bio-based composite material from soybean oil and keratin fibers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 95(6): 1524-1538.
- [12] 刘雪辉, 徐世美, 张帆, 等. 高分子材料的化学升级回收 [J]. *高分子学报*, 2022, 53(9): 1005-1022.
- LIU Xuehui, XU Shimei, ZHANG Fan, et al. Chemical upcycling of polymeric materials [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2022, 53(9): 1005-1022.
- [13] LONG Yuwei, TIAN Fei, BAI Lan, et al. A mild and efficient oxidative degradation system of epoxy thermosets: full recovery and degradation mechanism [J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(18): 7082-7091.
- [14] 安乐, 赵文哲, 金宸宇. 工业用环氧树脂及其复合材料的闭环回收再制造 [J]. *复合材料学报*, 2023, 40(5): 2575-2586.
- AN Le, ZHAO Wenzhe, JIN Chenyu. Closed-loop recycling and re-manufacturing of engineering epoxy and its composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(5): 2575-2586.
- [15] ZHAO Xu, LIU Xuehui, FENG Ke, et al. Multicycling of epoxy thermoset through a two-step strategy of alcoholysis and hydrolysis using a self-separating catalysis system [J]. *ChemSusChem*, 2022, 15(3): e202101607.
- [16] LI Jin, GUO Pengxiang, KONG Xiaoxiao, et al. Curing kinetics and dielectric properties of anhydride cured epoxy resin with different accelerator contents [J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2023, 30(1): 20-30.
- [17] 徐亚娟, 张俊红. 等温与非等温 DSC 法研究环氧树脂的固化动力学 [J]. *热固性树脂*, 2020, 35(4): 18-20.
- XU Yajuan, ZHANG Junhong. Study on the curing kinetics of epoxy resin by isothermal and non-isothermal DSC [J]. *Thermosetting Resin*, 2020, 35(4): 18-20.
- [18] 张雨晴, 张锋锋, 王锦艳, 等. 非等温 DSC 法研究 TSPZ-EP 环氧树脂的固化动力学 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(11): 77-85.
- ZHANG Yuqing, ZHANG Fengfeng, WANG Jinyan, et al. Curing kinetics of TSPZ-EP epoxy resin characterized by non-isothermal DSC [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2021, 37(11): 77-85.
- [19] 赵卫娟, 张佐光, 孙志杰, 等. 非等温法研究 TGD-DM/DDS 体系固化反应动力学 [J]. *高分子学报*, 2006, 16(4): 564-568.
- ZHAO Weijuan, ZHANG Zuoguang, SUN Zhijie, et al. Cure kinetics of TGDDM/DDS system studied by non-isothermal method [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2006, 16(4): 564-568.
- [20] 李紫璇, 丁克, 郝留成, 等. 特高压气体绝缘金属封闭开关设备用 Al_2O_3 /环氧树脂复合材料的非等温固化动力学及蠕变性能 [J]. *复合材料学报*, 2020, 37(3): 562-572.
- LI Zixuan, DING Ke, HAO Liucheng, et al. Non-isothermal curing kinetics and creep behavior of Al_2O_3 /epoxy composites for extra-high voltage gas insulated switchgear [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(3): 562-572.
- [21] 李孝兰. 环氧/酸酐体系固化制度的优化及性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012: 31-32.
- [22] ZHAO Xin, LI Wendong, ZHANG Yucheng, et al. Performance evaluation of insulating material prepared from recycled anhydride-cured epoxy resin by alcoholysis [J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2023, 30(6): 2724-2733.
- [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: 35-67.
- [24] 毕全瑞, 郝留成, 袁端鹏, 等. 盆式绝缘子用环氧/氧化铝复合体系固化动力学 [J]. *高电压技术*, 2019, 45(9): 2758-2765.
- BI Quanrui, HAO Liucheng, YUAN Duanpeng, et al. Curing kinetics of epoxy/alumina composite system for basin insulator [J]. *High Voltage Engineering*, 2019, 45(9): 2758-2765.
- [25] 吴唯, 刘明昌, 陈玉, 等. E-51 环氧树脂固化反应中动力学转变 [J]. *复合材料学报*, 2011, 28(4): 1-6.

- WU Wei, LIU Mingchang, CHEN Yu, et al. Shifting of the curing kinetics of E-51 epoxy resin [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2011, 28(4): 1-6.
- [26] SUBBIAH R, TJONG J, NAYAK S K, et al. Cure kinetics characterization of soy-based epoxy resins for infusion moulding process [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2016, 94(7): 1375-1380.
- [27] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [28] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [29] STARINK M J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods [J]. *Thermochimica acta*, 2003, 404(1): 163-176.
- [30] ZHAO Heng, XU Shuangshuang, GUO Anru, et al. The curing kinetics analysis of four epoxy resins using a diamine terminated polyether as curing agent [J]. *Thermochimica Acta*, 2021, 702: 178987.
- [31] MÁLEK J, CRIADO J M. A simple method of kinetic model discrimination; Part 1 Analysis of differential non-isothermal data [J]. *Thermochimica Acta*, 1994, 236: 187-197.
- [32] SENUM G I, YANG R T. Rational approximations of the integral of the Arrhenius function [J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1977, 11(3): 445-447.
- [33] 曹伟伟, 朱波, 朱文滔, 等. 基于非等温法的耐高温环氧树脂体系固化反应动力学研究 [J]. *材料工程*, 2014(8): 67-71.
- CAO Weiwei, ZHU Bo, ZHU Wentao, et al. Curing reaction kinetics of heat-resistant epoxy resin system by non isothermal method [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2014(8): 67-71.
- [34] 孙鹤. 具有二阶段固化特征形状记忆环氧固化动力学及性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014: 33-34.
- [35] IEC. Resin based reactive compounds used for electrical insulation: part 3 specifications for individual materials; IEC 60455-3-1:2003 [S]. Geneva, Switzerland: IEC, 2003.
- [36] 杨克荣. 基于能级设计提高环氧复合材料工频交流击穿强度的研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2022: 18-20.

(编辑 杜秀杰)