第 49 卷 第 11 期：4490-4497 高电压技术 Vol.49, No.11: 4490-4497
2023 年 11 月 30 日 High Voltage Engineering November 30, 2023
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20221757

基于席夫碱基的可降解环氧绝缘材料性能研究

伍云健，胡益然，林　慧，方　锐，蔡福进，张晓星
（湖北工业大学新能源及电网装备安全监测湖北省工程研究中心，武汉 430072）

摘　要：环氧树脂因其优异的理化特性和电气性能而被广泛作用电力设备绝缘材料，但其难以有效回收降解易导致电力设备退役后整体废弃，不符合绿色电力的发展要求。为探究可降解环氧绝缘材料及其相关性能的影响因素，基于香草醛和环氧氯丙烷的醚化反应合成了含醛基的香草醛基单环氧化物，在此基础上与二胺固化剂 4，4′–亚甲基双环己胺固化得到含席夫碱的可降解环氧绝缘材料。采用傅里叶变换红外光谱仪、超导核磁共振波谱仪对环氧树脂进行了分子结构表征，红外光谱、核磁共振氢谱(^{1}H–NMR)和核磁共振碳谱(^{13}C–NMR)均证实了合成产物为含席夫碱的可降解环氧树脂，而且可降解环氧树脂中席夫碱含量随着温度先增大后减小。热失重特性和介电性能的测试结果表明，可降解环氧树脂具有良好的热稳定性且与固化温度呈正比；其介电性能良好，相对介电常数为 2.1~3.7，介电损耗为 0.004~0.008，均与传统环氧树脂相当。击穿实验和力学性能的测试结果表明，可降解环氧树脂击穿场强最高可达 45.34 kV/mm，弹性模量为 3.4~3.7 GPa，均高于传统环氧树脂。通过探究不同的降解条件发现，材料在 80 ℃的弱酸环境下，40 min 内能够完全降解。

关键词：席夫碱；可降解环氧树脂；绝缘材料；介电性能；热力学性能

Study on Properties of Degradable Epoxy Insulation Materials Based on Schiff Base

WU Yunjian, HU Yiran, LIN Hui, FANG Rui, CAI Fujin, ZHANG Xiaoxing
(Hubei Engineering Research Center for Safety Monitoring of New Energy and Power Grid Equipment, Hubei University of Technology, Wuhan 430072, China)

Abstract：Epoxy resin is widely used as insulation material for power equipment due to its excellent physical and chemical properties as well as electrical properties. However, it is difficult to effectively recycle and degrade, which does not meet the development requirements of green power due to overall abandonment of power equipment after retirement. In order to explore the degradable epoxy insulating materials and the influencing factors of their related properties, vanillin based monoepoxides containing aldehyde groups were synthesized based on the etherification reaction of vanillin and epichlorohydrin in this paper. On this basis, the degradable epoxy insulating materials containing Schiff base were obtained by curing with diamine curing agent 4,4′−methylene bicyclohexylamine. The molecular structure of the epoxy resin was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and superconducting nuclear magnetic resonance spectroscopy. The infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy (^{1}H-NMR) and nuclear magnetic resonance carbon spectroscopy (^{13}C-NMR) all confirmed that the synthesized product was a degradable epoxy resin containing Schiff base, and the Schiff base content in the degradable epoxy resin first increased and then decreased with temperature. The test results of thermal weightlessness and dielectric properties show that the degradable epoxy resin has good thermal stability and is proportional to the curing temperature; the dielectric property is also good, with dielectric constant of 2.1~3.7 and dielectric loss of 0.004~0.008, which are equivalent to traditional epoxy resin. The results of breakdown experiments and mechanical properties show that the breakdown field strength of degradable epoxy resin can reach up to 45.34 kV/mm and the elastic modulus is 3.4~3.7 GPa, which are higher than that of traditional epoxy resin. By exploring different degradation conditions, it was found that the material could be completely degraded within 40 minutes under the weak acid environment at 80 ℃.

Key words：Schiff base; degradable epoxy resin; insulating material; dielectric properties; thermomechanical properties

基金资助项目：国家自然科学基金(52277144)。
Project supported by National Natural Science Foundation of China (52277144).

0　引言

环氧树脂具有良好的理化特性和优异的绝缘性能，被广泛用作电力设备绝缘材料和电子元件封装材料[1]。然而，致密的三维交联结构使得环氧树脂难以有效降解，容易导致电气设备退役后整体废弃，一方面造成环境污染，另一方面设备内部的金属等材料无法回收利用造成资源浪费，与国家“碳达峰、碳中和”目标对绿色电力的发展要求相违背。因此，研究可降解环氧绝缘材料很有意义。

为了实现环氧树脂的降解、回收再利用，许多学者从分子结构设计的角度展开了研究并深入探究了其相关性能。目前为止，大多数可降解环氧树脂是将动态共价键引入到聚合物的交联网络中，在外界刺激下发生链运动改变其交联结构从而实现降解[2-3]，常被引入的动态共价键主要有酯键[4]、亚胺键[5-6]、二硫键[7-8]、缩醛键[9-11]等。马志燕等人采用异山梨糖醇基环氧树脂和含二硫的固化剂得到了一种在碱性条件下有良好降解性能的环氧树脂[12]。郑宇等人通过优化分子结构和固化工艺来控制交联密度和交联体系中三嗪结构的形成程度，可以制备得到一种具有优异降解性能的热固性树脂[13]。宋鹏等人将烯丙基缩水甘油醚作为端巯基螺缩醛低聚物的封端剂，通过巯基–烯点击反应合成了具有 2 种不同结构单元数的螺缩醛树脂[14]，该树脂在有机酸环境中可以实现完全降解。

席夫碱键(C═N)也是一种动态共价键[15-17]，由氨基和醛基脱水缩合反应生成[18-20]，相较于其他动态共价键拥有结构简单、容易合成等优势，特别是香草醛基化合物自带一个醛基[21-23]，用其制备含席夫碱的可降解环氧树脂的同时还可以利用其醛基在固化时原位形成席夫碱结构[24-26]。因此基于席夫碱基的可降解环氧树脂具有广泛的应用前景。

动态共价键的加入赋予了环氧树脂可降解的性能，但同样也会影响其介电性能等绝缘性能。相关研究表明，基于生物基缩水甘油醚季戊四醇双缩香草醛的可降解环氧树脂玻璃化转变温度为 91 ℃，拉伸强度为 72.6 MPa[27]；基于生物基樟脑酸的可降解环氧树脂储能模量最高为 3867 MPa[28]。然而，针对可降解环氧树脂电气性能的研究还鲜有报道。

为了探究可降解环氧树脂在绝缘材料方面的应用前景并分析其相关性能的影响因素，本文首先合成了含醛基的香草醛基单环氧化物(vanillin-epichlorohydrin，VE)，将其和二胺固化剂(4,4′-methylenedicyclohexylamine，PACM)固化，通过原位形成席夫碱结构和环氧结构，制备出一种性能优良、可在弱酸环境下完全降解的环氧树脂绝缘材料，并通过改变其固化温度等条件，研究席夫碱含量对可降解环氧绝缘材料热稳定性能和介电性能的影响规律，证实了其在电力设备绝缘材料中应用的潜力。

1　实验部分

1.1　实验原料

本文实验所用香兰素纯度为 98%；四丁基溴化铵、氢氧化钠，分析纯；4，4′亚甲基双环己胺纯度>97%；环氧氯丙烷纯度≥99%；无水甲醇、石油醚、无水硫酸镁、盐酸，分析纯。

1.2　实验仪器

本文检测所用实验仪器有：超导核磁共振波谱仪，型号为 AVANCEIII HD–400；傅里叶变换红外光谱仪，型号为 THermo is50；同步热分析仪，型号为 TGA/DSC 3+；宽频介电谱仪，型号为 NEISYS；万能材料试验机。

1.3　实验制备

1.3.1　环氧单体的制备

VE 的制备原理如图 1 所示。在配有恒压漏斗和磁力搅拌器的圆底烧瓶中按质量比 20:48.8:1 加入香兰素、环氧氯丙烷和四丁基溴化铵[29]，在 80 ℃时反应 2 h。冷却后，15 min 内滴加质量分数为 50% 的 NaOH 水溶液，水溶液的质量是四丁基溴化铵的 26.4 倍，继续在 16 ℃左右反应 3 h。反应完后的混合物用去离子水反复洗涤，除去过量的 NaOH 和溶于水的杂质；用无水硫酸镁干燥，经过石油醚沉淀，除去过量的环氧氯丙烷与溶于石油醚的杂质；得到的沉淀在 80 ℃干燥 2 h，得到淡黄色 VE，产率约 67.2%。

1.3.2　VE–PACM 环氧树脂的制备

VE–PACM 的制备原理如图 2 所示。将 VE 熔

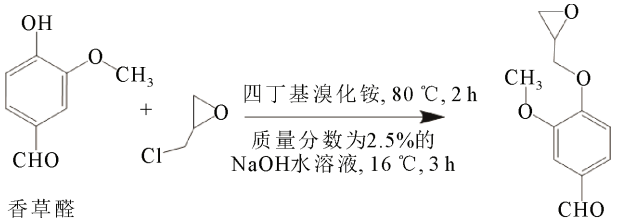


图 1　VE 制备原理

Fig.1　VE preparation principle

化后与 4，4′–亚甲基双环己烷胺(PACM)混合，其中 VE 与 PACM 的摩尔比为 1:0.75；混合物经过真空除气泡后倒入模具中，高温固化得到 1 mm 厚的 VE–PACM 环氧树脂。通过改变固化温度，分别制备了 70、90、110、130 ℃下固化的 VE–PACM 环氧树脂。

1.3.3 VE–PACM 的降解

取 50 mg 的 VE–PACM 环氧树脂样品，配置 50 mL 0.3mol 的盐酸溶液中(溶剂体积比为甲醇:水=6:4)，将样品置于降解溶液中，并加热观察 VE–PACM 的降解进程。

1.4 结构表征和性能测试

核磁共振氢谱(^{1}H–NMR)、核磁共振碳谱(^{13}C–NMR)：溶剂为氘代二甲基亚砜(DMSO–d_6)。红外光谱：全反射模式，扫描范围为 400~4000 cm^{-1}，扫描次数 16 次。

热重分析、示差扫描量热：温度范围为 30~800 ℃，升温速率为 10 ℃/min，氮气气氛。

宽频介电谱仪：频域模式，材料直径为 30~40 mm，厚度为 1 mm，电容>30 pF。

棒–棒电极测量系统：测试交流击穿电压，由工频交流电源、保护水阻、分压器和棒–棒电极单元组成，球–板电极单元选用直径为 20 mm 的球电极(铜材质)，电极和样品浸入 25 号变压器油中。

万能材料试验机：测试弹性模量，加持距离为 40 mm，拉伸速率为 2 mm/min。

2 实验结果与讨论

2.1 VE 的合成

通过红外光谱仪对合成出的环氧单体 VE 和原料香草醛进行了结构表征。图 3 为表征得出的红外光谱图，可以看出 VE 在波数为 907 cm^{-1} 处出现了属于环氧基团的吸收峰，而香草醛在波数为 3499~3201 cm^{-1} 处的—OH 的吸收峰消失，由此可以证明香草醛已完全转换为具有环氧基团的单体化合物。

测试环氧单体 VE 的 ^{1}H–NMR 氢谱和 ^{13}C–NMR 碳谱，结果如图 4 所示。图中 H6、H7、H8、H9、H10 和 C9、C10、C11 的特征峰分别对应环氧基和甲氧基上的氢和碳，由此可以证明 VE 合成成功。

2.2 环氧树脂的固化

2.2.1 固化过程分析

通过红外光谱仪对制备的环氧树脂 VE–PACM

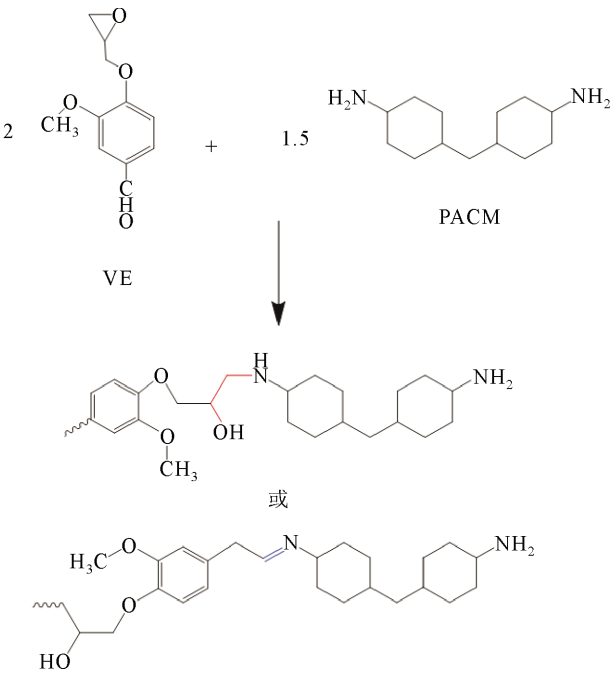


图 2 VE–PACM 制备原理

Fig.2 Preparation principle of VE–PACM

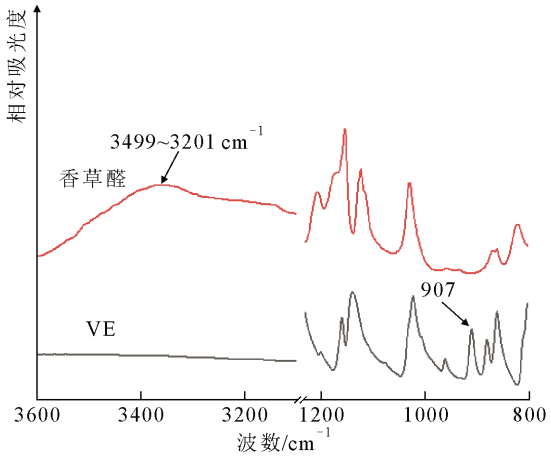


图 3 VE、香草醛的红外图谱

Fig.3 Infrared spectrum of VE and vanillin

在 4 种固化温度下的结构进行表征，表征结果如图 5 所示。VE–PACM 在波数为 908 cm^{-1} 处的环氧基团吸收峰消失，在波数为 1264 cm^{-1} 处出现 C—N 的吸收峰，证明 VE 与固化剂交联成功；VE–PACM 在波数为 1700 cm^{-1} 处的 C═O 吸收峰消失，在波数为 1640 cm^{-1} 处出现 C═N 的吸收峰，证明含席夫碱键的环氧树脂 VE–PACM 合成成功。

2.2.2 不同固化温度下席夫碱键的含量

由于每组固化过程中苯环的数量是一定的，所以将红外光谱仪测出的数据中不同固化温度下

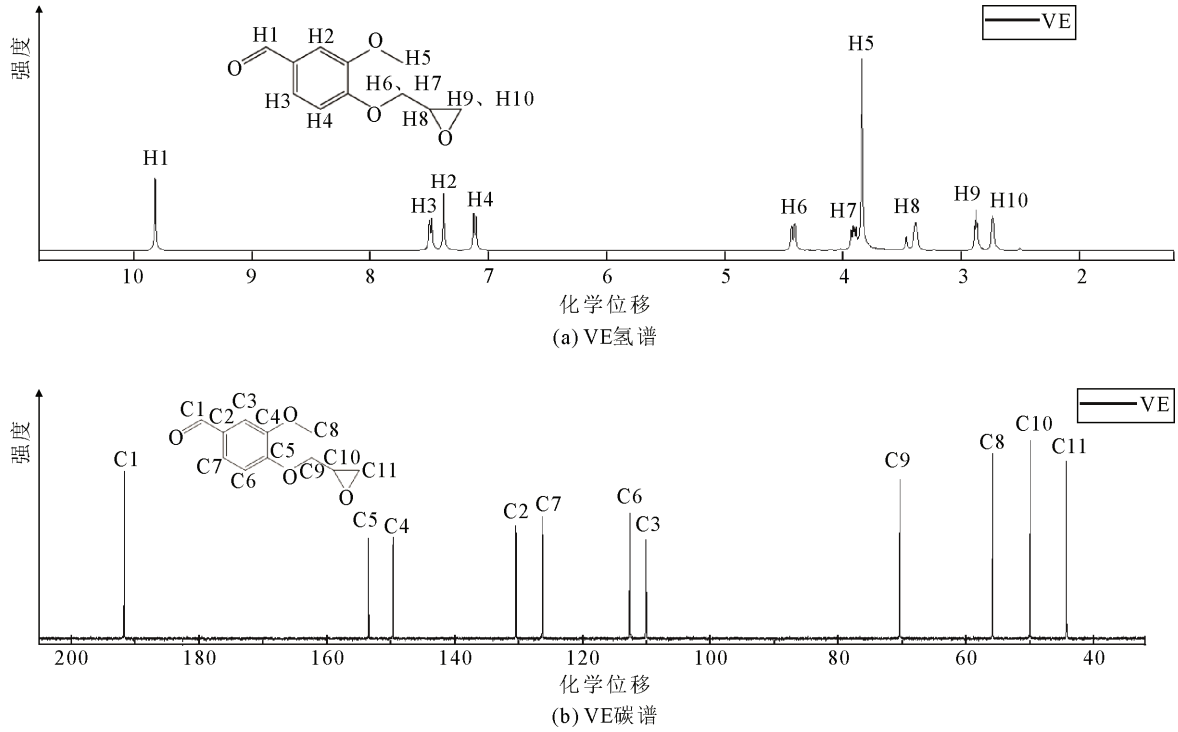


图 4　VE 核磁谱图

Fig.4　VE NMR spectra

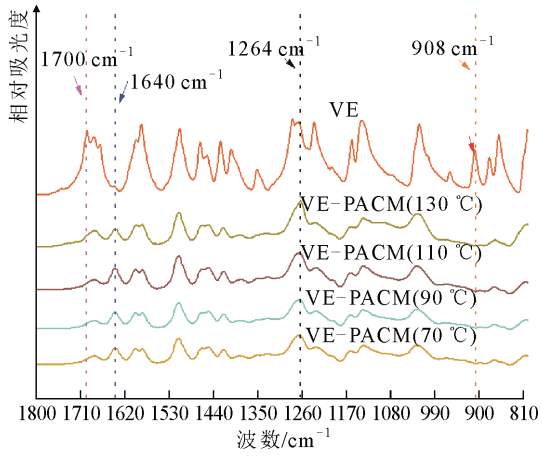


图 5　VE–PACM 红外光谱图

Fig.5　VE–PACM infrared spectrum

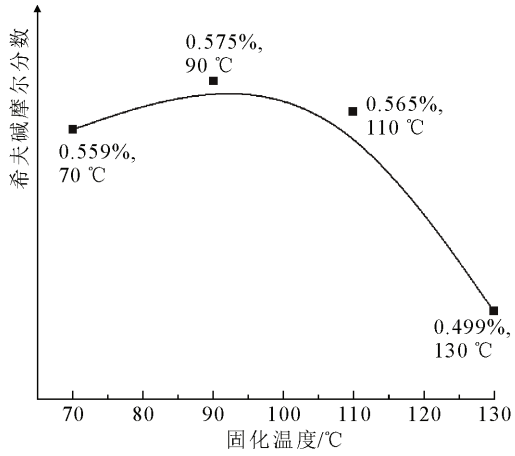


图 6　不同固化温度下 VE–PACM 席夫碱键含量图

Fig.6　Schiff base bond content of VE–PACM at different curing temperatures

VE–PACM 的席夫碱键的吸收峰比上苯环的吸收峰，即可得到不同固化温度下 VE–PACM 的席夫碱键摩尔分数，结果如图 6 所示。可以得出席夫碱含量随固化温度先增大后减小，在 90 ℃固化的 VE–PACM 席夫碱键摩尔分数最高，为 57.5%，其次从大到小依次为 110、70、130 ℃的。这主要是因为，固化剂中的氨基不仅会与 VE 中的醛基反应生成席夫碱结构，还会与 VE 中的环氧基团进行交联反应。温度不高时，氨基与醛基的反应占主导地位，且反应活性随着固化温度的升高而升高；但温度＞100 ℃后，氨基与环氧基团的交联反应占据主导地位，抑制了席夫碱结构的生成。

2.3　环氧树脂热性能分析

通过热重分析仪测试 4 种温度下固化的环氧绝缘材料 VE–PACM 的热性能，测试结果如图 7 所示，

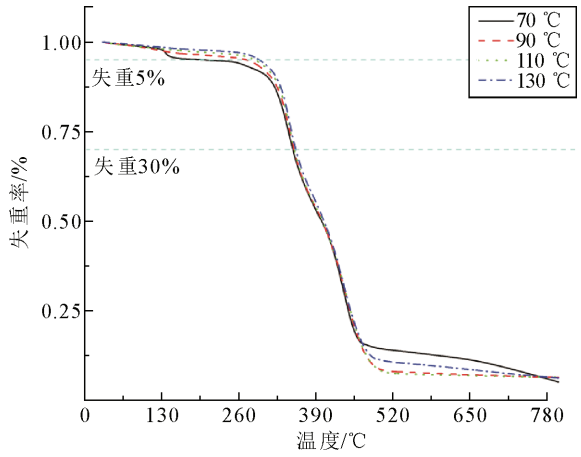


图 7 VE–PACM 热失重曲线图

Fig.7 Thermal weight-loss curve of VE–PACM

图中将 VE–PACM 这 4 种温度固化结果的热失重曲线放在一起作比较，发现其具有较为一致的规律。

从图 7 中可以看出，在氮气氛围下 VE–PACM 分 2 步进行热解，第 1 步为环氧树脂本身的热解，第 2 步为残碳热解。利用式(1)可以计算出 VE–PACM 的耐热指数 t_s，以此来分析该环氧绝缘材料热性能的优劣。

$$t_s = 0.49\left(t_{d5\%} + 0.6(t_{d30\%} - t_{d5\%})\right) \quad (1)$$

式中：$t_{d5\%}$为失重率 5%对应的温度；$t_{d30\%}$为失重率 30%对应的温度。从图 7 中可以得出 4 种 VE–PACM 的 $t_{d5\%}$和 $t_{d30\%}$，以及其在 800 ℃时的残余率，将这些数据代入式(1)计算其耐热指数，计算结果如表 1 所示。

表 1 可以看出，当固化温度>90 ℃时，VE–PACM 的耐热指数在 160 ℃左右，热失重 5%对应的温度在 280 ℃左右，与传统环氧树脂的热稳定性相当。

2.4 环氧树脂介电性能分析

2.4.1 VE–PACM 介电常数分析

通过宽频介电谱仪测试该环氧绝缘材料的介电性能。图 8 所示为 VE–PACM 不同固化温度下相对介电常数随频率的变化关系，表 2 所示为 VE–PACM 频率为 50 Hz 时的相对介电常数随席夫碱键含量的变化关系。

从图 8 中可以看出该环氧绝缘材料的相对介电常数均随着频率的增加而减少，这主要是因为频率增大时，VE–PACM 内部很多偶极极化和界面极化无法及时发生，导致其极化程度减弱，最终表现为相对介电常数的降低。

表 1 VE-PACM 热性能分析表

Table 1 VE-PACM thermal performance analysis

固化温度/℃	t_S/℃	$t_{d5\%}$/℃	$t_{d30\%}$/℃	残余率/%
70	141.3	194.95	350.67	4.99
90	157.2	272.83	352.67	6.25
110	160.1	286.67	353.33	6.29
130	162.1	293.33	355.67	6.13

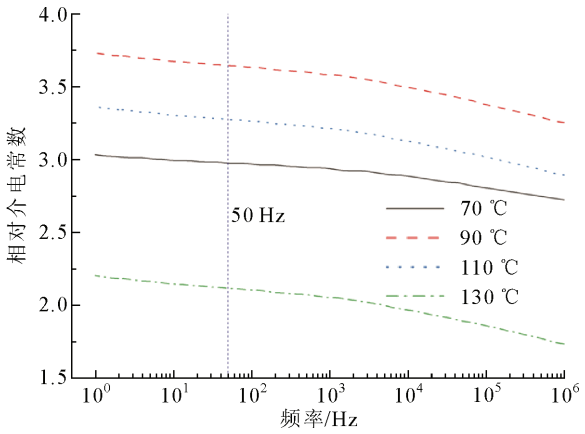


图 8 VE–PACM 介电常数随频率的变化

Fig.8 Change of VE–PACM dielectric constant with frequency

表 2 VE–PACM 介电性能与席夫碱含量分析表

Table 2 Analysis of dielectric properties and Schiff base content of VE–PACM

席夫碱质量分数/%	50 Hz 下的相对介电常数
0.499	2.11
0.559	2.97
0.565	3.27
0.575	3.64

传统的环氧绝缘材料相对介电常数一般为 2~4，本文制备的环氧树脂固化温度>90 ℃时，相对介电常数为 3~3.64，由此可见 VE–PACM 拥有较好的介电性能。从表 2 中可以得出频率为 50 Hz 时，VE–PACM 的相对介电常数随席夫碱含量的增大而增大，这主要是因为席夫碱为极性键，其形成相当于在环氧基团和叔氮反应的主链上插入了链段或者接上支链，导致其内部结构更为复杂，加剧了其内部的极化作用，最终表现为相对介电常数的增大。

2.4.2 VE–PACM 介电损耗分析

图 9 所示为 VE–PACM 不同固化温度下介电损耗随频率的变化关系，表 3 所示为 VE–PACM 频率为 50 Hz 的介电损耗随席夫碱键含量的变化关系。

从图 9 中可以看出该材料的介电损耗随着频率的增大而先减小后增大，这主要是因为在低频段，VE–PACM 的界面极化有所减弱导致其介电损耗降低，频率升高后，材料内部的极性分子活跃程度上升导致其相互摩擦产生的热量增多，最终表现为介电损耗的增加。

从表 3 中可以看出 VE–PACM 的介电损耗随席夫碱含量的增大而增大，这主要是因为席夫碱含量越高，主链更加不规则且支链增多，导致极化损耗增多，因此增大了 VE–PACM 的介电损耗。

2.5　环氧树脂击穿性能分析

高压条件下，绝缘材料的击穿场强为概率值，实验结果具有相当大的分散性。因此，采用 Weibull 分布模型对实验结果进行拟合，得到样品的击穿性能。式(2)为 Weibull 分布表达式。

$$F(x)=1-\mathrm{e}^{(\frac{x}{\alpha})^{\beta}} \tag{2}$$

式中：x 为击穿场强；α 为尺度参数，表示击穿概率达到 63.2%时的电场强度；β 为形状参数，对应击穿数据分散度的倒数。实验测得不同席夫碱含量 VE–PACM 的击穿场强的 Weibull 拟合参数如表 4 所示。

从表 4 中可以看出，随着席夫碱含量的增加，VE–PACM 的击穿场强呈先上升后下降的趋势，最高能达到 45.34 kV/mm，高于传统环氧树脂。引入席夫碱结构能使环氧树脂分子支链增多，可提高其击穿场强，但是随着席夫碱含量的增加，分子中不稳定结构增多，一定电场强度下，电荷能够轻松脱离分子而自由移动，从而降低环氧树脂的击穿场强，因此表中数据呈现先增大后减小的趋势。

2.6　环氧树脂力学性能分析

通过万能材料试验机测试 4 组可降解环氧树脂的弹性模量，表 5 所示为弹性模量随席夫碱含量的变化关系。

传统环氧树脂的弹性模量一般在 2.8 GPa 左右，从表 5 中可以看出，该材料的弹性模量高于传统环氧树脂的，且随席夫碱含量的增加而增大，但变化幅度较为平缓，说明席夫碱结构的引入能够略微提高该材料的力学性能。这可能是因为引入席夫碱结构能使环氧树脂分子支链增多，结构更为复杂，从而提高其拉伸强度。

2.7　环氧树脂降解性能分析

选取 2.3 节中热性能测试结果较好的 3 组材料，即 90、110、130 ℃下固化的 VE–PACM，分别取 50 mg 样品，置于装有 1.3.3 节所配置的降解溶液中，并在 80 ℃恒温静置，降解前和降解后烧杯中样品的情况如图 10 所示。结果表明材料在 80 ℃的弱酸环境下，40 min 内能够完成降解。当 VE–PACM 处于弱酸性条件下时，盐酸在水的作用下电离出氢

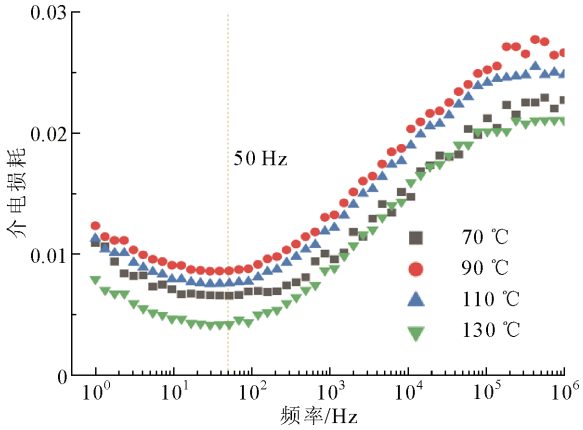


图 9　VE–PACM 介电损耗随频率的变化

Fig.9　Variation of VE–PACM dielectric loss with frequency

表 3　VE–PACM 介电损耗与席夫碱含量分析表

Table 3　Analysis of VE–PACM dielectric loss and Schiff base content

席夫碱质量分数/%	50 Hz 下的介电损耗
0.499	0.004 17
0.559	0.006 52
0.565	0.007 54
0.575	0.008 58

表 4　VE–PACM 击穿场强 Weibull 拟合参数表

Table 4　Weibull fitting parameters of VEPACM breakdown field strength

席夫碱质量分数/%	特征击穿场强/(kV·mm^{-1})
0.499	38.69
0.559	45.34
0.565	38.31
0.575	28.14

表 5　VE–PACM 弹性模量与席夫碱含量分析表

Table 5　VE–PACM modulus of elasticity and Schiff base content analysis

席夫碱质量分数/%	弹性模量/GPa
0.499	3.341
0.559	3.343
0.565	3.465
0.575	3.624



图 10 VE–PACM 降解情况

Fig.10 VE–PACM degradation

离子，氢离子攻击 VE–PACM 环氧树脂中的席夫碱结构，使其分子链断裂，最终导致聚合物溶解在甲醇溶液中，进而完成降解。

3 结论

1）结构表征结果证明，本文成功合成了纯度较高的环氧单体 VE 和含席夫碱键的可降解环氧绝缘材料 VE–PACM；90 ℃下固化的 VE–PACM 席夫碱质量分数最高，为 57.5%；VE–PACM 在 80 ℃的弱酸环境下，能够在 40 min 内完成降解。

2）环氧绝缘材料 VE–PACM 具有良好的热稳定性，热稳定性与固化温度呈正比。同时 VE–PACM 具有良好的介电性能，不同的固化温度导致该环氧绝缘材料拥有不同的席夫碱含量，其介电常数与介电损耗均同席夫碱含量成正比。

3）击穿实验与力学性能的测试结果表明，VE–PACM 的击穿场强与弹性模量均高于传统环氧树脂，说明该可降解环氧绝缘材料在电气领域有很大的应用潜力。

参考文献 References

[1] 张晓星，杨紫来，文 豪，等. 环氧树脂在 SF_6/N_2 混合气体下的热分解[J]. 高电压技术，2020，46(7)：2453-2459.
ZHANG Xiaoxing, YANG Zilai, WEN Hao, et al. Thermal decomposition of epoxy resin under SF_6/N_2 mixed gas[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(7): 2453-2459.

[2] 张晓星，陈霄宇，肖 淞，等. 改性 SiO_2 增强环氧树脂热力学性能的分子动力学模拟[J]. 高电压技术，2018，44(3)：740-749.
ZHANG Xiaoxing, CHEN Xiaoyu, XIAO Song, et al. Molecular dynamics simulation of thermal-mechanical properties of modified SiO_2 reinforced epoxy resin[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(3): 740-749.

[3] QI W, LIU M, CHEN S Q, et al. Optimising the electroluminescence performance of ZnS: Cu/epoxy composites via exploring the relationship between electroluminescence intensity and filler intrinsic attributes[J]. High Voltage, 2022, 7(6): 1099-1110.

[4] LIU Z Y, XU J G, ZHU X, et al. Study on discharge characteristics and improving surface hydrophobicity of epoxy resin by nanosecond pulse excited argon/hexamethyldisiloxane jet array[J]. High Voltage, 2022, 7(4): 771-781.

[5] LUO J M, ZHANG L, SUN W J, et al. Influence of imidazole derivatives on the dielectric and energy storage performance of epoxy[J]. High Voltage, 2022, 7(4): 782-791.

[6] MO R B, HU J, HUANG H W, et al. Tunable, self-healing and corrosion inhibiting dynamic epoxy-polyimine network built by post-crosslinking[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(7): 3031-3038.

[7] CAO X Y, ZHANG P M, GUO N P, et al. Self-healing solid polymer electrolyte based on imine bonds for high safety and stable lithium metal batteries[J]. RSC Advances, 2021, 11(5): 2985-2994.

[8] TAKAHASHI A, OHISHI T, GOSEKI R, et al. Degradable epoxy resins prepared from diepoxide monomer with dynamic covalent disulfide linkage[J]. Polymer, 2016, 82: 319-326.

[9] GAO Y, LI J, XU B B, et al. Effect of chemical corrosion on charge transport behaviour in epoxy/Al_2O_3 nanocomposite irradiated by gamma ray[J]. High Voltage, 2022, 7(1): 52-63.

[10] MA S Q, WEI J J, JIA Z, 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.

[11] YUAN Z K, HU J, HUANG Z W, et al. Non-linearly conductive ZnO microvaristors/epoxy resin composite prepared by wet winding with polyester fibre cloth[J]. High Voltage, 2022, 7(1): 32-40.

[12] 马志燕，王 彦，诸 静，等. 离子液体改性含二硫键生物质环氧树脂的性能研究[J]. 化工新型材料，2018，46(3)：100-102.
MA Zhiyan, WANG Yan, ZHU Jing, et al. Research on bio-mass epoxy resin with disulfide bond modified by ionic liquid[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(3): 100-102.

[13] 郑 宇，严石静，张 炎，等. 二苯并冠醚和二苯氧基乙醚结构单元对可降解聚六氢三嗪热固性树脂性能的影响[J]. 高分子学报，2022，53(8)：973-984.
ZHENG Yu, YAN Shijing, ZHANG Yan, et al. Effects of dibenzo-crown ether and diphenoxyethylene diether structural units on the properties of degradable polyhexahydrotriazine thermosetting resin[J]. Acta Polymerica Sinica, 2022, 53(8): 973-984.

[14] 宋 鹏. 含螺缩醛结构环氧树脂的合成、表征及其性能研究[D]. 烟台：烟台大学，2020.
SONG Peng. Synthesis, characterization and properties of spiroacetal-containing epoxy resins[D]. Yantai, China: Yantai University, 2020.

[15] 张晓星，胡国雄，伍云健，等. 氮化硼纳米片改性环氧树脂导热与介电性能的研究[J]. 高电压技术，2021，47(2)：645-651.
ZHANG Xiaoxing, HU Guoxiong, WU Yunjian, et al. Study on the thermal and dielectric properties of epoxy resin modified by boron nitride nanosheets[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(2): 645-651.

[16] YANG Y, PEI Z Q, ZHANG X Q, et al. Correction: carbon nanotube–vitrimer composite for facile and efficient photo-welding of epoxy[J]. Chemical Science, 2017, 8(3): 2464-2464.

[17] 文 豪，张晓星，伍云健，等. 高导热钛酸锶/环氧树脂纳米复合

材料的绝缘特性[J]. 高电压技术，2019，45(4)：1225-1233.
WEN Hao, ZHANG Xiaoxing, WU Yunjian, et al. Dielectric properties of $SrTiO_3$/epoxy nanocomposites with high thermal conductivity[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(4): 1225-1233.

[18] DROS A B, LARUE O, REIMOND A, et al. Hexamethylenediamine (HMDA) from fossil- *vs*. bio-based routes: an economic and life cycle assessment comparative study[J]. Green Chemistry, 2015, 17(10): 4760-4772.

[19] PELCKMANS M, RENDERS T, VAN DE VYVER S, et al. Bio-based amines through sustainable heterogeneous catalysis[J]. Green Chemistry, 2017, 19(22): 5303-5331.

[20] SHELDON R A, NORTON M. Green chemistry and the plastic pollution challenge: towards a circular economy[J]. Green Chemistry, 2020, 22(19): 6310-6322.

[21] 袁　野，杨建军，吴庆云. 席夫碱自愈合水性聚氨酯的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程，2022，38(9)：31-37，44.
YUAN Ye, YANG Jianjun, WU Qingyun. Preparation and properties of Schiff base self-healing waterborne polyurethane[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2022, 38(9): 31-37, 44.

[22] 刘玲莉，韩云龙，钱付平，等. SiO_2-NH_2-GA-AAS/CS 席夫碱复合涂层的制备和吸湿性能[J/OL]. 复合材料学报，2022，40(6)：1-11 [2022-10-15]. https://kns.cnki.net/kcms/detail/detail.aspx?doi=10.13801/j.cnki. fhclxb. 20220909.003.
LIU Lingli, HAN Yunlong, QIAN Fuping, et al. Preparation and hygroscopic properties of SiO_2-NH_2-GA-AAS/CS Schiff base composite coating[J/OL]. Journal of Composite Materials, 2022, 40(6): 1-11 [2022-10-15]. https://kns.cnki.net/kcms/detail/detail.aspx?doi=10.13801/j.cnki.fhclxb.20220909.003.

[23] 苏铁军，邓仕英，习　伟. 一种席夫碱对碳钢缓蚀作用的电化学评价[J]. 广州化工，2022，50(17)：75-76.
SU Tiejun, DENG Shiying, XI Wei. Electrochemical evaluation of corrosion inhibition of a Schiff base on carbon steel[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2022, 50(17): 75-76.

[24] LIU P, ZHANG H L, ZHANG S Y, et al. Space charge dynamics in epoxy resin under voltage polarity reversal at various temperatures[J]. High Voltage, 2021, 6(5): 770-781.

[25] SHI X J, GE Q, LU H B, et al. The nonequilibrium behaviors of covalent adaptable network polymers during the topology transition[J]. Soft Matter, 2021, 17(8): 2104-2119.

[26] WU J B, LI S J, LIU H, et al. Dynamics and reaction kinetics of coarse-grained bulk vitrimers: a molecular dynamics study[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019, 21(24): 13258-13267.

[27] 冯浩洋，胡靖媛，陈　青，等. 生物基胺固化的可降解、可重加工环氧树脂的合成及性能[J]. 精细化工，2022，39(12)：2577-2584.
FENG Haoyang, HU Jingyuan, CHEN Qing, et al. Synthesis and properties of degradable and recycled bio-based amine cured epoxy resin[J]. Fine Chemicals, 2022, 39(12): 2577-2584.

[28] 冯浩洋，胡靖媛，金丹丹，等. 具有可控降解与抗菌功能的生物基环氧树脂合成[J]. 高分子学报，2022，53(9)：1083-1094.
FENG Haoyang, HU Jingyuan, JIN Dandan, et al. Bio-based epoxy resin: controllable degradation, chemical recovery and antimicrobial property[J]. Acta Polymerica Sinica, 2022, 53(9): 1083-1094.

[29] WANG S, MA S Q, LI Q, et al. Facile *in situ* preparation of high-performance epoxy vitrimer from renewable resources and its application in nondestructive recyclable carbon fiber composite[J]. Green Chemistry, 2019, 21(6): 1484-1497.



伍云健
1993—，男，博士，讲师，硕导
主要从事固体绝缘材料改性以及老化劣化特性等方面的研究
E-mail: wuyunjian@hbut.edu.cn

WU Yunjian
Ph.D.



张晓星(通信作者)
1972—，男，博士，教授，博导
主要从事电气设备在线监测与故障、绝缘状态评估、新型传感器技术以及环保绝缘材料等方面的研究
E-mail: xiaoxing.zhang@outlook.com

ZHANG Xiaoxing
Ph.D., Professor
Corresponding author

收稿日期　2022-10-24　修回日期　2023-03-01　　编辑　曾文君