第 52 卷 第 4 期：1774-1784 高电压技术 Vol.52, No.4: 1774-1784
2026 年 4 月 30 日 High Voltage Engineering April 30, 2026
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20250225

时间-温度协同作用对环氧 Vitrimer 再生材料性能的影响

伍云健[1]，甘雅琪[1]，彭　晨[1]，高　超[2]，余家赫[2]，张晓星[1]
（1. 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;
2. 南方电网科学研究院有限责任公司，广州 510080）

摘　要：环氧树脂是电气领域重要的基础性绝缘材料，其稳定的交联网络结构使它难以回收，进而引发严重的环境问题和资源浪费。而环氧 Vitrimer 凭借键交换反应具备了热塑特性，为环氧热固性材料的回收利用开辟崭新路径。在此背景下，该文系统研究了时间-温度协同作用对再生 Vitrimer 树脂的电气性能、热学性能和机械性能的影响。结果表明：随着热压回收温度的升高，再生样品电气性能和机械性能先上升后下降，对热学性能无明显影响；随着时间延长，电气性能和机械性能呈上升趋势，却存在性能饱和现象，对热学性能无明显影响；在时间-温度协同作用下，再生样品的界面连接遵循阿伦尼乌斯型的时间和温度叠加效应；时间与温度通过调控热压过程中的分子链重组效率，共同影响再生材料的性能演变；通过调控时间-温度的组合，可在保证反应充分性的同时避免热降解，使电气强度、力学性能及热稳定性达到最佳匹配。该成果为优化环氧酸酐 Vitrimer 的热压回收工艺，拓展其循环利用潜力，提供了理论依据与实践指导，有望推动高性能可再生聚合物材料的进一步发展。

关键词：环氧树脂 Vitrimer；热压回收；时间-温度；叠加效应；再生材料

Impact of Time-Temperature Synergy on the Properties of Recycled Epoxy Vitrimer Materials

WU Yunjian[1], GAN Yaqi[1], PENG Chen[1], GAO Chao[2], YU Jiahe[2], ZHANG Xiaoxing[1]
(1. Hubei Engineering Research Center for Safety Monitoring of New Energy and Power Grid Equipment, Hubei University of Technology, Wuhan 430072, China;
2. Electric Power Research Institute of China Southern Power Grid Co., Ltd., Guangzhou 510080, China)

Abstract：Epoxy resin serves as an essential insulating material in electrical applications. Its persistent crosslinked network structure impedes effective recycling, leading to significant environmental burdens and resource depletion. Epoxy Vitrimer, however, exhibits thermoplastic properties due to bond exchange reactions. This characteristic provides a novel approach for recycling thermosetting epoxy materials. We systematically investigated the effects of time-temperature synergy on the electrical, thermal, and mechanical properties of recycled Vitrimer resin. The results indicate that, as the thermal compression recycling temperature increases, the electrical and mechanical properties of the recycled samples initially improve and then decline, while the thermal properties remain largely unaffected. With prolonged time, the electrical and mechanical properties show an upward trend, but a saturation phenomenon is observed. Again, the thermal properties exhibit no significant changes. Under synergistic time-temperature conditions, the interfacial bonding of regenerated samples adheres to an Arrhenius-type time-temperature superposition principle. This behavior originates from their concerted modulation of molecular chain reorganization efficiency during hot-pressing, collectively governing the performance evolution of recycled materials. Optimizing time-temperature conditions ensures sufficient reactions while preventing thermal degradation, achieving optimal electrical, mechanical, and thermal properties. This study provides theoretical and practical insights into improving the thermal compression recycling of epoxy-anhydride Vitrimer, enhancing its recyclability and advancing high-performance renewable polymer materials.

Key words：epoxy resin Vitrimer; thermal compression recycling; time-temperature; superposition effect; recycled materials

基金资助项目：国家重点研发计划(2023YFB2407100)。
Project supported by National Key R&D Program of China (2023YFB2407100).

0　引言

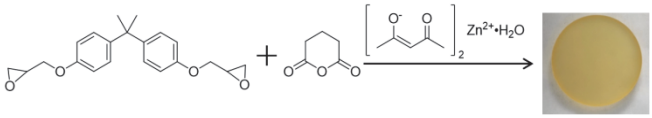
环氧树脂作为典型的热固性聚合物，凭借其出色的绝缘性能和高交联密度，成为电力设备绝缘材料和结构复合材料的首选基体[1-4]。然而，传统环氧树脂的三维永久交联网络使其不溶不熔，故难以降解和回收，导致大量废弃材料只能通过填埋或焚烧处理，不仅造成了资源浪费，还加剧了环境污染问题[5-6]。随着全球“双碳”目标的推进，开发可循环再生的环境友好型树脂材料及其回收再利用技术已成为多个学科领域的重要研究方向[7-8]。

为解决上述回收困境，Leibler 研究团队提出了 Vitrimer 这一新型聚合物概念[9-10]。该团队成功开发出基于环氧基的动态共价网络材料，其独特的构建机制依托于酯交换反应[11]。Vitrimer 的酯交换反应过程如图 1 所示，主要涉及酯键和羟键断裂重组。这类 Vitrimer 树脂在工作温度范围内表现出与传统热固性树脂相当的机械性能，可满足电工设备的应用需求；当温度升高至特定阈值时，材料内部的羟基与酯基之间会发生热激活的键交换反应，导致材料性能发生显著转变，呈现出类似热塑性树脂的可延展特性[12-15]。这种动态交联网络结构赋予了材料可重复加工和再成型的能力[16-19]。Vitrimer 材料的独特性能使其在新型制造工艺和产品再制造领域展现出广阔的应用前景[20-21]。其中，热压再生技术作为一种环境友好型解决方案，为废弃环氧树脂的循环利用提供了创新性的技术途径。

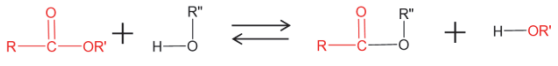
于凯等人针对粉末颗粒形态下的含动态共价键的 Vitrimer 树脂，开展了再生回收性能试验研究，并构建了一种晶格模型，用以探究热致诱导动态共价网络聚合物的表面连接情况[21-25]。刘贺晨等人合成了一种 Vitrimer 树脂，将其热压再生后仍保持良好的性能[26]。Lu 等人运用球磨机，将硬质研磨剂研磨 8~32 h，研究发现，较长时间的磨削能够产生更细小的颗粒，且愈合效率更高[27]。Zhang 等人探究了热压再生过程中，颗粒、时间、压力对再生样品的力学性影响[28]。文[29]提出一种酸酐固化的可降解环氧绝缘材料，该材料兼具可回收性及优异的电气性能。在对材料进行物理热压回收后，发现热压对其热稳定性的影响较小。

热压再生技术的提出和实施可实现对退役环氧树脂绝缘电工装备的物理闭环回收以及资源的高效利用[30-32]。据现有研究，我们发现热压再生过程中时间与温度的协同效应是平衡 Vitrimer 再生效率与性能稳定性的关键因素。然而，目前针对二者协同作用机制的研究仍处于初级阶段，缺乏定量模型描述其动态过程，且对再生材料在不同时间-温度组合下的介电性能、击穿场强、热稳定性及机械性能的研究尤为匮乏[33-34]。

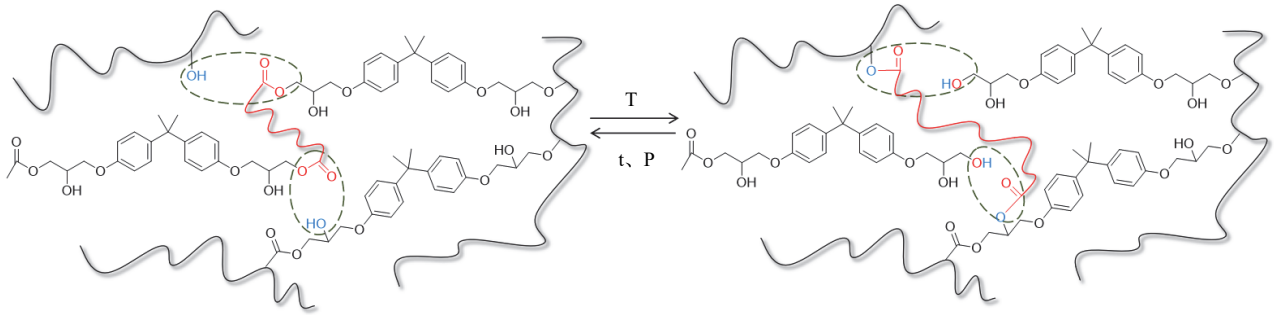
基于上述背景，本文以双酚 A 型环氧树脂/戊二酸酐固化体系为基体，乙酰丙酮锌为催化剂，构建基于酯交换反应的 Vitrimer 材料，如图 1(a)所示。通过系统调控热处理温度(160~220 ℃)与时间(10 min~4 h)，研究时间-温度协同作用对材料电气性能、热稳定性及机械性能的影响规律。本研究旨在为 Vitrimer 材料在电力装备等领域的工程化应用



(a) Vitrimer 的合成



(b) 酯键与羟键之间的交换反应



(c) Vitrimer 中可逆的酯交换反应

图 1　Vitrimer 的合成和可逆的酯交换反应示意图

Fig.1　Schematic diagram of the synthesis of Vitrimer and reversible transesterification reaction

提供理论依据与数据支撑，推动绿色可循环复合材料的技术革新。

1 实验部分

1.1 主要原料

本文制备试样所用主要原材料为双酚A二缩水合甘油醚(DGEBA)，分析纯；戊二酸酐(Glutaric Anhydride, GA)，纯度大于 98%；乙酰丙酮锌，纯度大于 98%。

1.2 材料的合成制备

称取一定量的 DGEBA，将 5%环氧当量的乙酰丙酮锌加入 DGEBA 中，在磁力搅拌器中加热至 130 ℃，充分搅拌直至乙酰丙酮锌完全溶解，将混合溶液冷却至 60 ℃以下，按照环氧：酸酐质量比为 2:1 加入戊二酸酐，100 ℃下继续搅拌至形成均一体系。将上述混合物迅速倒入预热好的模具中，80 ℃下抽真空 10 min 去除气泡，随即在烘箱中 140 ℃下固化 12 h。待固化完成后，冷却至室温即可得到原始环氧树脂试样。

1.3 粉末样品制备

为了排除粒径的影响，采用拜杰粉碎机粉碎原始样品，使用电动检验筛分机对粉碎样品进行不同粒径的筛分，得到直径为 0.1~0.5 mm 的粉末样品。

1.4 回收样品的制备

使用平板硫化机制备回收样品。首先将平板硫化机预热至目标温度，随后将粉末样品倒入定制的不锈钢模具中，模具置于平板硫化机中施加 10 MPa 的压力预热 10 min 后，在 10 MPa 下加热目标时间。达到目标时间后，拿出模具，冷却至室温脱模即可得到回收环氧树脂样品。图 2 显示了在不同加工条件下回收的环氧树脂样品。温度、时间对材料的愈合程度有明显的促进作用。样品的表面形态受模具的表面质量的影响。

1.5 测试与表征

红外光谱测试采用 Thermo is 50 傅里叶变换红外(FTIR)光谱仪(Thermo Fisher，中国)，使用吸收模式。扫描范围为 400~3 000 cm^{-1}，分辨率为 0.5 cm^{-1}，扫描 16 次。

介电常数、介电损耗采用 NEISYS 宽频介电谱仪(Novocontrol，德国)测量，频域模式，材料直径 40 mm，厚度 1 mm，电容 30 pF 以上。各条件下的介电常数和介电损耗数据均通过 3 次独立实验获得，测试前对样品表面进行清洁并确保电极接触一致，最终结果取平均值。

工频击穿场强测试用棒-棒电极测量系统进行评估。按照 GB/T 1408.1—2016 要求测试，测试装置由工频交流电源、保护水阻、分压器和棒-棒电极单元组成。记录至少 10 个有效样本，剔除异常值后，利用 weibull 分布对测试结果进行分析。

热重分析和差示扫描量热法是在 25~800 ℃的温度范围和 10 ℃/min 的升温速率下，在氮气气氛下进行的。

动态热机械分析在单悬臂模式下进行，尺寸为 35 mm×10 mm×2 mm，升温速率为 5 ℃/min，温度范围为 30~300 ℃，频率为 1 Hz。至少测试 3 个样品，记录平均值。

力学拉伸实验采用万能拉伸试验机测试拉伸强度，按照 GB/T 2567—2021 进行，加持距离 200 mm，拉伸速率 10 mm/min。试验前，样本应光滑、无气泡、加工损伤，至少在标准环境下放置 24 h。每组有效试样不少于 5 个。

2 实验结果与讨论

环氧 Vitrimer 热压回收过程通过宏观热力学特性与微观反应动力学的协同作用，实现界面形貌与分子链密度的双重优化，如图 3 所示。宏观上，热压调控粉末的塑性流动与缺陷弥合，形成连续致密结构；微观上，动态酯交换反应通过键重组与分子链迁移，提升界面键合密度与网络的均匀性，最终平衡再生材料的性能与稳定性。

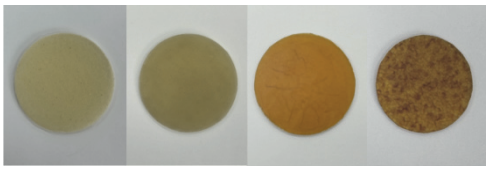


图 2 不同条件下的再生样品

Fig.2 Regenerated samples under different conditions

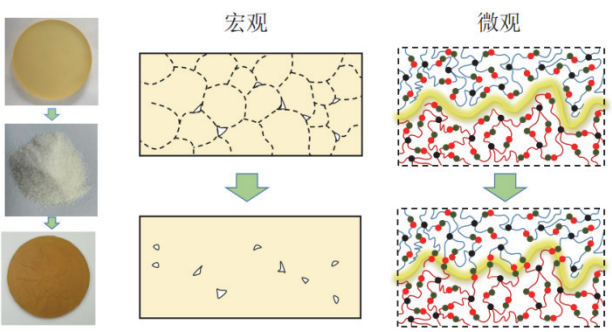


图 3 环氧 Vitrimer 的热压回收

Fig.3 Hot press recycling of epoxy Vitrimer

2.1　时间对热重塑再生 Vitrimer 树脂性能的影响

为探究时间对热重塑再生 Vitrimer 环氧树脂性能的影响，本节通过设计在 200 ℃下热压不同时间(10 min~4 h)的实验，系统分析其对材料结构、电气性能、热学性能及机械性能的综合影响。

2.1.1　结构表征

采用傅里叶红外光谱仪对 200 ℃下热压不同时间的再生 Vitrimer 树脂进行结构表征。表征结果如图 4 所示，可以看出，在热重塑过程中，随时间推移，910 cm^{-1} 处的环氧基团吸收峰逐渐减弱，表明环氧树脂粉末内部分子结构发生显著重组，趋于稳定。1 740 cm^{-1} 的酯键峰和 3 500 cm^{-1} 的羟基峰强度随时间增加而上升，这是由于分子链接触更充分，环氧基开环生成—OH，—OH 引发酸酐开环，加之环氧基团与—COOH 持续反应，最终促进酯键形成与变化。当热重塑时间从 2 h 增至 4 h，红外光谱无明显变化，保持相对平稳。

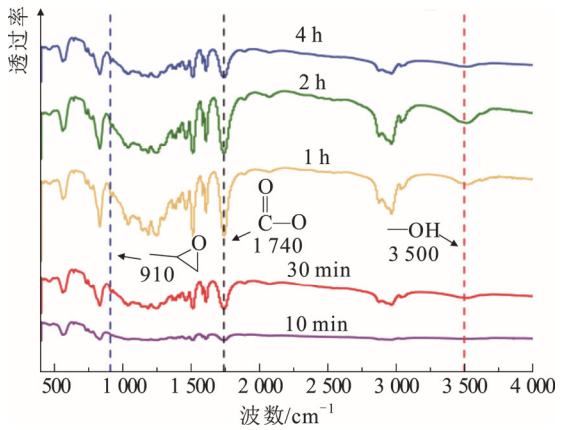


图 4　不同时间下再生样品的红外光谱表征

Fig.4　Infrared spectrum characterization of regenerated samples at different time

2.1.2　电气性能

采用宽频介电谱仪测得再生样品的介电常数和介电损耗，图 5 和图 6 为不同时间下再生样品的相对介电常数和介电损耗随频率的变化关系。从图表中，我们可以清晰地看到，介电常数随着频率的增加呈现下降趋势，而介电损耗则先下降后上升。这主要是因为在低频下，材料中的分子或极性基团能够随电场的变化而迅速重新排列，从而产生较高的极化效应，但是在高频下，这些分子或极性基团无法及时跟上电场的变化，导致极化效应减弱，介电常数会下降。环氧材料的界面极化在低频区减弱，导致介电损耗减小，随着频率的增加，环氧绝缘材料内部的极性分子被激活，导致发热量增加，最终导致介电损耗增加。

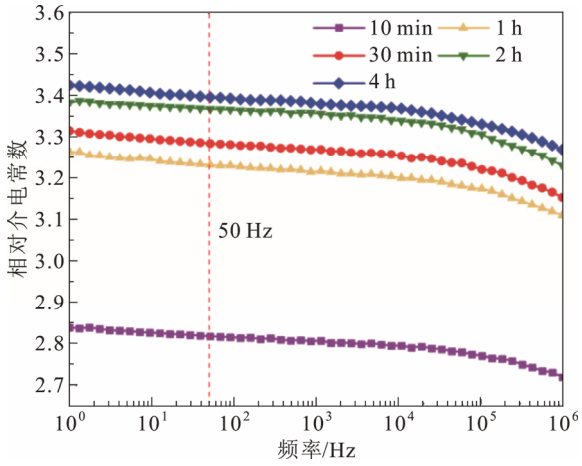


图 5　不同时间下再生样品的介电常数随频率的变化

Fig.5　Variation of permittivity of regenerated sample with frequency at different time

随着时间的推移，介电常数逐渐上升，介电损耗则逐渐下降，这主要是由于在热重塑过程中，环氧树脂的内部结构随时间逐渐演变，分子链得以充分重排和进行交联反应。这种内部结构的有序化使得电场分布更加均匀，促进了极化，导致介电常数增大；同时，分子链的有序排列提高了电荷在电场中的移动效率，从而降低了介电损耗。

采用棒-棒电极测量系统进行工频击穿场强测试。图 7 为不同时间下的再生样品采用 Weibull 分布模型拟合的曲线，可以看出，测试值大致分布在拟合曲线的两侧，这表明该分布模型接近样本的真实击穿场强，拟合程度较高，满足样本的相关性能

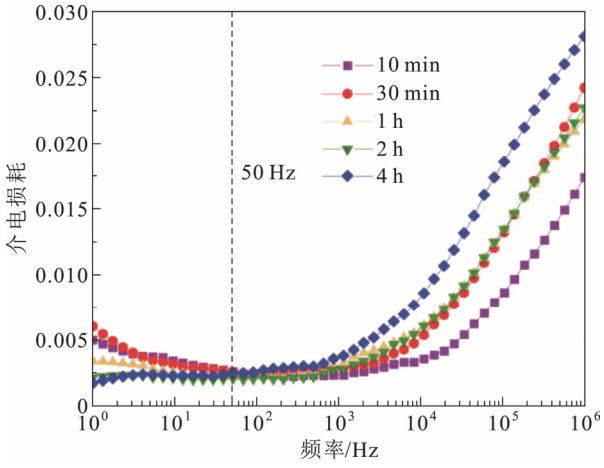


图 6　不同时间下再生样品的介电损耗随频率的变化

Fig.6　Change of dielectric loss of regenerated sample with frequency at different time

测试标准。

从图 7 中可以看出，随着热压再生时间的延长，再生样品的击穿场强持续增大，前期增幅较大，后期增幅较小。时间从 10 min 延长到 2 h 期间，击穿场强从 39.26 kV/mm 增长到 44.33 kV/mm，增幅较大，时间延长一倍至 4 h，击穿强度从 44.33 kV/mm 增大到 44.61 kV/mm，增幅较小。热压时间的延长为环氧树脂分子链间的交联反应提供了更充裕的时间条件。初始阶段，分子链交联不完全，存在大量游离末端和连接薄弱点。随着时间延长，分子链充分反应，形成更紧密、完善的三维交联网络结构，有效抑制电荷迁移和电场贯穿，从而提高击穿强度。较长的热处理时间为材料内部微小缺陷提供了更多修复机会，微观裂纹、气孔或分子链聚集不均等缺陷在热作用下，因分子链流动性增强而得以填充修复，类似于受热后奶酪内部物质流动填补孔隙，使材料结构更加均匀。均匀的结构在电场中无明显薄弱点，能更好地抵抗电场作用，因此击穿强度随加工时间延长而持续提升。

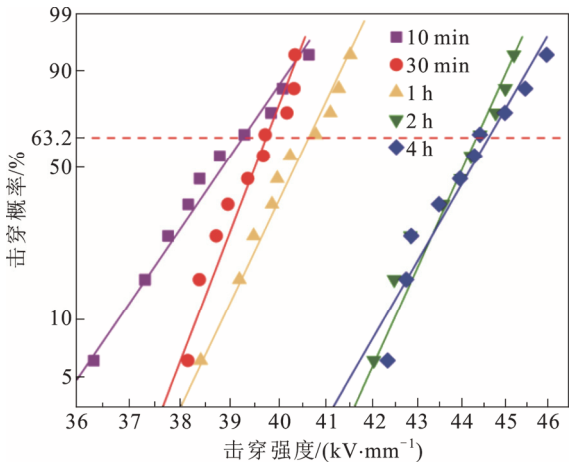


图 7 不同时间下再生样品的击穿场强

Fig.7 Breakdown field strength of regenerated samples at different time

2.1.3 热学性能

通过热重分析仪测试了不同时间下的热压再生样品的热稳定性，测试结果如图 8 所示，发现其具有较为一致的规律，从图中能够得出不同时间下再生样品热失重 5 %时的温度($t_{d5\%}$)和热失重 30%时的温度($t_{d30\%}$)，还有这些样本在 800 ℃时的残余率。依据上述数据，运用式(1)算出耐热指数 t_s，详细的计算结果罗列于表 1。综合计算结果表明，不同热压回收时间下的再生样品，其 t_s 的平均值处于 190 ℃上下，并且波动区间极为狭窄。这一情况有力地证实，时间要素对热压再生环氧树脂样品热稳定性的作用相对微弱。

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

为定量表征 Vitrimer 再生材料的交联密度演变，本文通过动态热机械分析测试储能模量(E)，并基于橡胶弹性理论计算交联密度(v_e)。交联密度(v_e)与储能模量的关系[35]为：

$$v_e = \frac{E}{3RT} \tag{2}$$

式中：v_e 为交联密度，mol/m³，代表单位体积所包含网链数；E 为玻璃化转变温度 T_g 以上橡胶平台区的储能模量，Pa；R 为气体常数，R=8.314 J/(mol·K)；T 为绝对温度，K。

不同时间下再生样品的储能模量和损耗因数

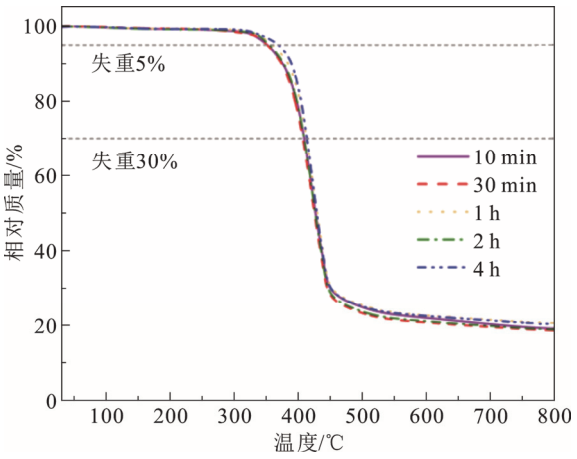


图 8 不同时间下再生样品的热失重曲线图

Fig.8 Thermogravimetric curves of regenerated samples at different times

表 1 不同时间下再生样品热性能分析表

Table 1 Thermal performance analysis table of regenerated sample at different time

时间	t_s/℃	$t_{d5\%}$/℃	$t_{d30\%}$/℃	残余率/%
10 min	189.46	351.915	409.841	18.94
30 min	188.73	351.430	407.655	18.78
1 h	192.23	360.403	413.587	20.54
2 h	190.12	355.248	409.837	18.74
4 h	194.13	369.155	414.204	20.20

如图 9 所示，从图中可获取 T_g(取 $\tan\delta$ 的峰值)，T 取 T_g+50 ℃，E 取 T 对应的储能模量，计算得到交联密度 v_e，具体计算数据如表 2 所示。v_e 数据表明，其演化规律与再生材料的综合性能高度相关。随着

表 2　不同时间下再生样品 DMA 热机械性能分析表

Table 2　DMA thermomechanical performance analysis table of regenerated sample at different time

时间	T_g/℃	T/℃	E/MPa	v_e
10 min	99.115	149.115	16.203	4.356 6
30 min	103.432	153.432	20.548	18.780 0
1 h	108.310	158.310	22.389	5.746 2
2 h	110.430	160.430	23.739	5.932 1
4 h	111.770	161.770	23.980	5.943 3

热压时间的延长，初期从 10 min 时的 4.356 6 kmol/m^3 增长至 2 h 的 5.932 1 kmol/m^3，进一步延长至 4 h 时，交联密度仅小幅增长至 5.943 3 kmol/m^3。分子链间交联网络的优化提升了界面键合强度，交联密度作为核心参数通过调控分子链迁移与键重组效率，主导了性能的协同演化机制，与 Vitrimer 动态网络模型[12]一致。

2.1.4　机械性能

通过拉伸试验机对不同时间下热压再生样品的拉伸强度进行了测试。再生样品的应力-应变关系如图 10 所示，其中横坐标表示材料的断裂伸长率，纵坐标表示拉伸强度，具体测试数据见表 3。实验结果表明，再生样品的拉伸强度随热压回收时间延长呈现显著变化：初期从 10 min 时的 23.01 MPa 显著增长至 2 h 的 58.58 MPa，进一步延长至 4 h 时，拉伸强度仅小幅提升至 58.7 MPa。断裂伸长率和弹性模量的变化趋势与拉伸强度一致。

这一现象的主要由于在热压初期，时间延长促进了环氧树脂分子链的活跃性，链上活性基团频繁碰撞并发生反应，交联程度快速提升。新形成的交联网络将原本松散的分子链紧密连接，显著增强了材料的整体性。在外力作用下，交联结构能够高效传递和分散应力，使材料抵抗拉伸的能力显著增强，拉伸强度大幅提高；同时，分子链获得一定舒展空间，新交联未过度限制其运动，因而在受力时可适度伸长而不易断裂，断裂伸长率随之增加；此外，交联强化和分子链初步规整使刚性增强，弹性模量显著提升。

随着热压时间进一步延长，分子链间的反应逐渐趋于平衡，大部分活性基团已完成反应，新增有效交联键数量有限。此时，材料结构趋于稳定，拉伸强度的提升幅度减小；断裂伸长率因过度交联和柔韧性降低而受限，分子链难以进一步伸展，涨幅较小；弹性模量在前期刚性提升的基础上，受平衡

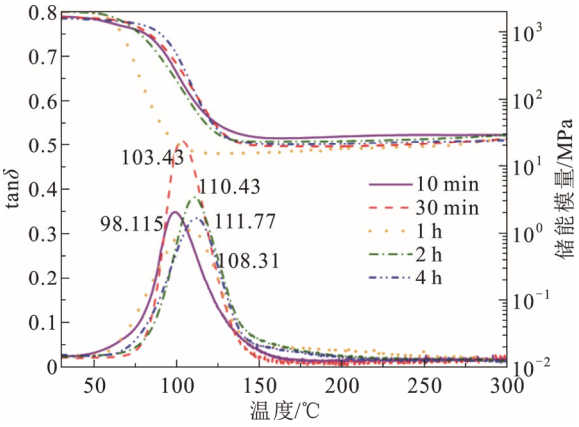


图 9　不同时间下再生样品的 DMA 热机械分析曲线图

Fig.9　DMA thermomechanical performance analysis curves of regenerated samples at different times

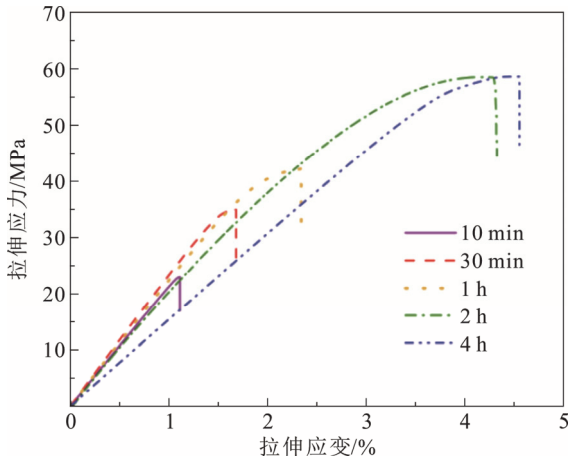


图 10　不同时间下再生样品的应力-应变曲线

Fig.10　Stress-strain curves of regenerated samples at different times

表 3　不同时间下再生样品的机械性能分析表

Table 3　Analysis table of mechanical properties of regenerated samples at different times

时间	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弹性模量/GPa
10 min	23.01	1.11	1.2
30 min	34.98	1.68	1.9
1 h	42.22	2.34	2.3
2 h	58.58	4.16	2.8
4 h	58.70	4.56	2.8

态制约，波动较小。综上所述，热压时间通过调控分子结构与反应进程，主导了再生环氧树脂力学性能的阶段性变化。

2.2　温度对热重塑再生 Vitrimer 树脂性能的影响

为探究温度对热重塑再生 Vitrimer 环氧树脂性能的影响，本节通过设计不同温度(160~220 ℃)下热

压 2 h 的实验，系统分析其对材料结构、电气性能、热学性能及机械性能的综合影响。

2.2.1 结构表征

图 11 为傅里叶红外光谱仪对不同温度下热压 2 h 的再生 Vitrimer 树脂的结构表征。随着热压温度的上升，键交换反应持续进行，910 cm^{-1} 处的环氧基团吸收峰消失，表明环氧树脂粉末界面重新固化；1 740 cm^{-1} 处的酯键吸收峰由—OH 对酸酐开环及环氧基团与—COOH 反应形成，随温度升高先增后减；3 500 cm^{-1} 处的—OH 吸收峰也随温度先增后减，原因是温度升高激活界面键交换反应，环氧基开环生成羟基。

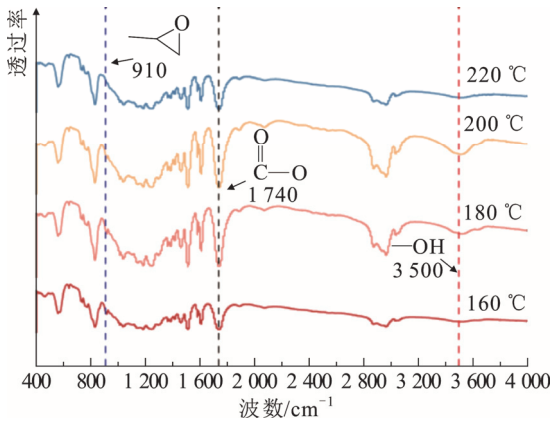


图 11 不同温度下再生样品的红外光谱表征

Fig.11 Infrared spectrum characterization of regenerated samples at different temperatures

2.2.2 电气性能

图 12 和图 13 为不同温度下再生样品的介电常数和介电损耗随频率的变化关系。从图中可以看出，再生样品的介电常数随着频率的增加而略微下降，介电损耗随频率的增加先减小后增大。再生样品的介电常数随温度的升高呈先增大后减小趋势，介电损耗随温度的增加先减小后增大。这是因为随着热重塑温度升高时，粉末间界面连接的程度增加，材料的交联网络结构越稳定，提高了材料的刚性，使得介电常数增加，降低了材料的内应力和缺陷，介电损耗越低；但超过一定温度后，过热的温度会导致聚合物的破坏或分解，造成介电常数的下降，分子间的运动越剧烈，会引入新的缺陷，使材料的极化能力增强，介电损耗再次上升。

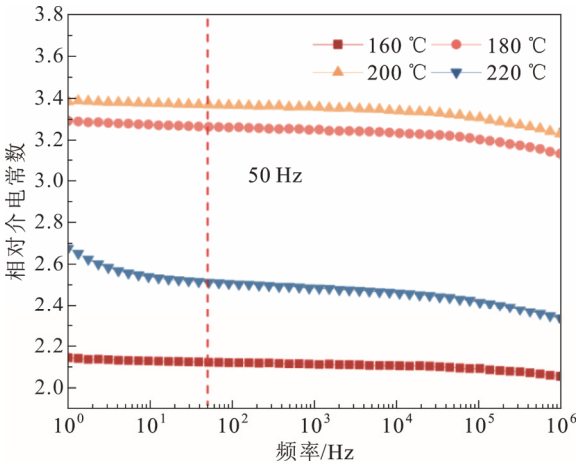


图 12 不同温度下再生样品的介电常数随频率的变化

Fig.12 The variation of permittivity of regenerated sample with frequency at different temperatures

运用棒-棒电极测量体系开展工频击穿场强测试，借助 Weibull 分布模型对实验数据予以拟合，从而获取再生样本的击穿场强。

从图 14 可以看出，随着热压再生过程中温度的提高，再生样品的击穿场强先增大后减小。温度从 160 ℃上升到 200 ℃，击穿强度从 33.05 kV/mm 提升到 44.33 kV/mm，温度进一步提升到 220 ℃时，击穿强度下降为 43.26 kV/mm。其主要原因在于，随着温度的升高，环氧树脂分子链的运动能力增强。在热重塑过程中，环氧树脂内部存在的微观缺陷(如微裂纹、孔隙或局部应力集中点)在温度作用下，分子链通过迁移得以部分填充，从而提升了击穿强度。然而，当温度过高时，环氧树脂的热传导性显著增强，导致材料散热速率加快，局部温度迅速上升，进而降低了击穿场强。

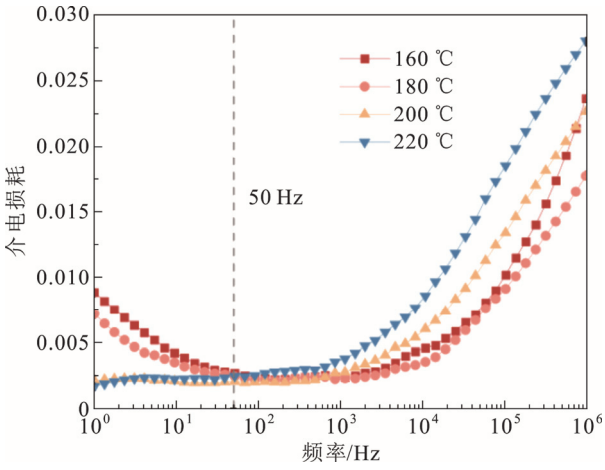


图 13 不同温度下再生样品的介电损耗随频率的变化

Fig.13 The variation of dielectric loss of regenerated sample with frequency at different temperatures

2.2.3 热学性能

通过热重分析仪测试了不同温度下的热压再

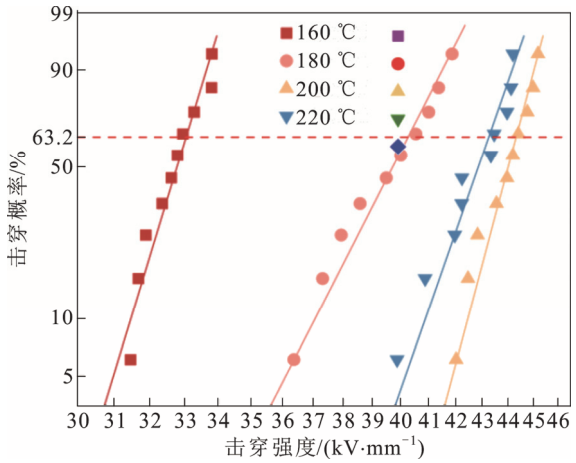


图 14　不同温度下再生样品的击穿场强

Fig.14　Breakdown field strength of regenerated samples at different temperatures

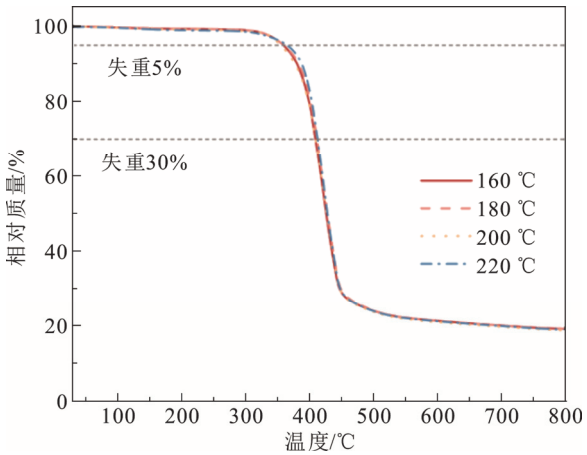


图 15　不同温度下再生样品的热失重曲线图

Fig.15　Thermogravimetric curves of regenerated samples at different temperatures

生样品的热稳定性，测试结果如图 15 所示。按照 2.1.3 节所述，处理热失重曲线计算结果如表 4 所示。结果表明，不同温度下的再生样品的 t_s 在 190 ℃左右，波动较小，表明温度对热压再生样品的热稳定性影响也有限。

为定量表征 Vitrimer 再生材料的交联密度演变，采用动态热机械分析(DMA)测试不同温度下再生样品的热机械分析曲线，通过橡胶弹性理论计算 ν_e，如表 5 所示。

不同温度下再生样品的储能模量和损耗因数见图 16。随着热压温度的增加，ν_e 从 160 ℃时的 4.910 7 kmol/m³ 增长至 200 ℃的 5.932 1 kmol/m³，进一步提高温度，交联密度降至 5.856 2 kmol/m³。温度的升高会加速酯交换反应的速率，促进分子链重排与交联网络致密化，界面间的分子链重新连接，界面融合，交联密度增加；过高的温度反而会引发的酯键热分解导致交联网络密度下降。

2.2.4　机械性能

通过拉伸试验机对不同温度下热压再生样品的拉伸强度进行了测试。再生样品的应力-应变关系如图 17 所示，其中横坐标表示材料的断裂伸长率，纵坐标表示拉伸强度，具体测试数据见表 6。

实验结果表明，再生样品的拉伸强度、断裂伸长率及弹性模量均随热压处理温度的升高呈现先增大后减小的趋势。这一现象主要归因于：在较低的热压温度下，随着温度升高，环氧树脂分子链的运动能力增强，酯交换反应速率加快，界面间重新连接，交联密度增加，从而增强了分子链间的相互作

表 4　不同温度下再生样品热性能分析表

Table 4　Thermal performance analysis table of regenerated samples at different temperatures

温度/℃	t_s/℃	$t_{d5\%}$/℃	$t_{d30\%}$/℃	残余率/%
160	190.94	359.65	409.69	18.99
180	191.80	360.27	412.21	19.05
200	190.12	355.24	409.83	18.74
220	192.99	365.12	413.02	18.79

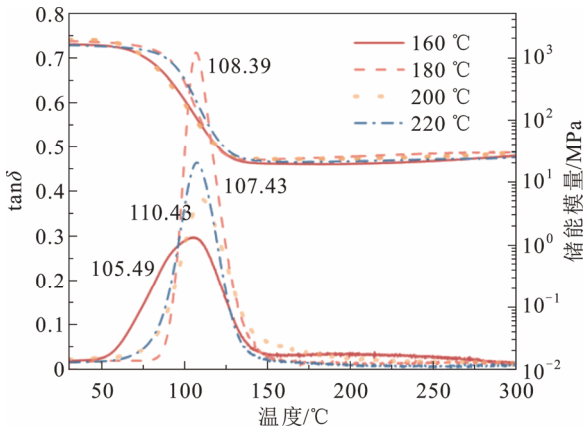


图 16　不同温度下再生样品的 DMA 热机械分析曲线图

Fig.16　Thermogravimetric curves of regenerated samples at different temperatures

用及承载能力，使得拉伸强度和弹性模量上升；同时，分子链的取向和伸展能力提高，断裂伸长率也随之增大。然而，当热压温度超过一定阈值后，分子链的热运动过于剧烈，导致交联结构破坏，分子链柔性降低，结构稳定性下降，材料内部产生微裂纹等缺陷，使得拉伸强度和弹性模量降低；同时，

表 5 不同温度下再生样品 DMA 热机械性能分析表

Table 5 DMA thermomechanical performance analysis table of regenerated sample at different temperatures

温度/℃	T_g/℃	T/℃	E/MPa	v_e
160	105.49	155.49	19.052	4.910 7
180	107.39	157.39	21.144	5.386 2
200	110.43	160.43	23.739	5.932 1
220	107.43	157.43	22.995	5.856 2

分子链的过度运动限制了其伸展性，断裂伸长率也随之减小。

2.3 时间-温度协同作用对热重塑再生 Vitrimer 树脂性能的影响

为探究时间与温度对热重塑再生环氧树脂性能的协同作用，本节通过设计不同温度与时间的 20 组组合实验(160~220 ℃，10 min~4 h)，系统分析其对材料结构、电气性能、热学性能及机械性能的综合影响，揭示时间-温度参数对反应进程与性能演化的动态平衡规律。

2.3.1 结构表征

通过红外光谱分析，如图 18 所示，发现在时间-温度叠加作用下，910 cm^{-1} 处环氧基团的消失速率显著加快。例如，200 ℃下需 2 h 才能使环氧基团完全反应，而 220 ℃下仅需 1 h 即可达到相同效果。这表明高温可加速分子链的酯交换反应，缩短界面键重组所需时间。然而，当温度超过 200 ℃时，1 740 cm^{-1} 处的酯键峰强度出现下降趋势，暗示过高的温度可能引发酯键断裂或副反应，导致交联网络稳定性降低。这种时间与温度的协同效应符合阿伦尼乌斯动力学规律，即反应速率随温度升高呈指数增长，但过高的温度可能突破材料热稳定阈值。

2.3.2 电气性能的协同调控

介电常数、介电损耗和击穿场强的变化呈现显著的时间-温度依赖性，图 19 展示了击穿场强与时间-温度的关系。例如，在 180 ℃下延长处理时间至 4 h，击穿场强从 27.38 kV/mm 提升至 40.29 kV/mm；而在 200 ℃下仅需 1 h 即可达到相近性能(击穿场强 40.59 kV/mm)。这表明适当提高温度可缩短达到目标性能所需时间。然而，当温度超过 200 ℃时，即使缩短时间(如 220 ℃、30 min)，击穿场强仍下降至 40.18 kV/mm，介电损耗则因分子链热分解而显著上升。这表明高温虽加速反应，但可能引入新的缺陷，抵消时间延长的积极作用。

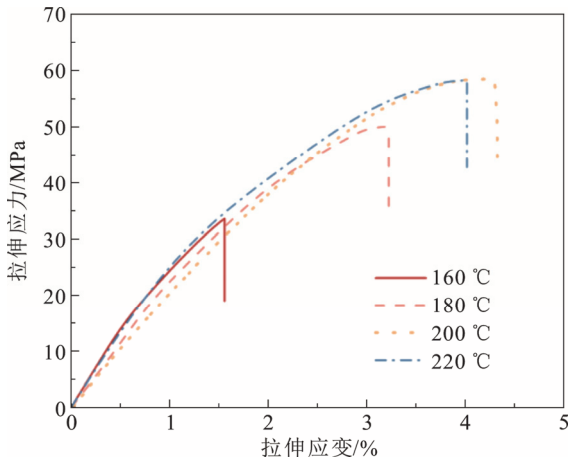


图 17 不同温度下再生样品的应力-应变曲线

Fig.17 Stress-strain curves of regenerated samples at different temperatures

表 6 不同温度下再生样品机械性能分析表

Table 6 Analysis table of mechanical properties of recycled samples at different temperatures

温度/℃	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弹性模量/GPa
160	33.71	1.56	1.8
180	50.17	3.22	2.3
200	58.58	4.16	2.8
220	58.39	4.02	2.7

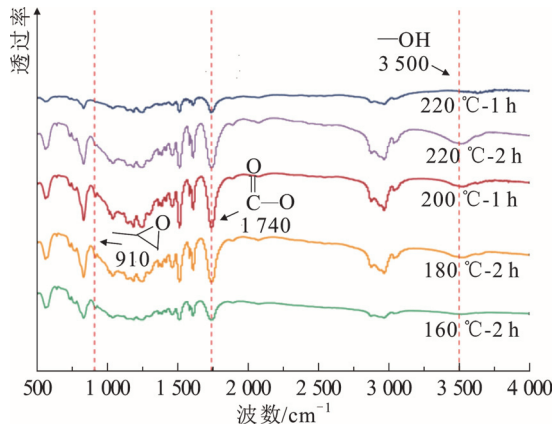


图 18 部分再生样品的红外光谱表征

Fig.18 Infrared spectrum characterization of partially regenerated samples

2.3.3 热学与机械性能的平衡优化

对 20 组样品进行热学分析，据热失重曲线图发现时间-温度叠加对 t_s 的影响较小(189~193 ℃)，残余率基本为 18.5%~20.5%。

采用拉伸试验机测试再生样品的机械性能，拉伸强度如图 20 所示。机械性能的拉伸强度与时间-温度参数关系进一步支持阿伦尼乌斯动力学：160 ℃/10 min 的拉伸强度为 7.88 MPa，200 ℃/2 h

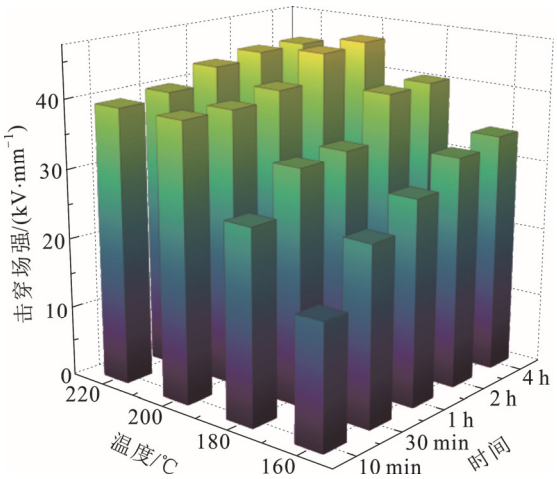


图 19　时间-温度协同作用下的击穿场强

Fig.19　Breakdown field strength under time-temperature synergism

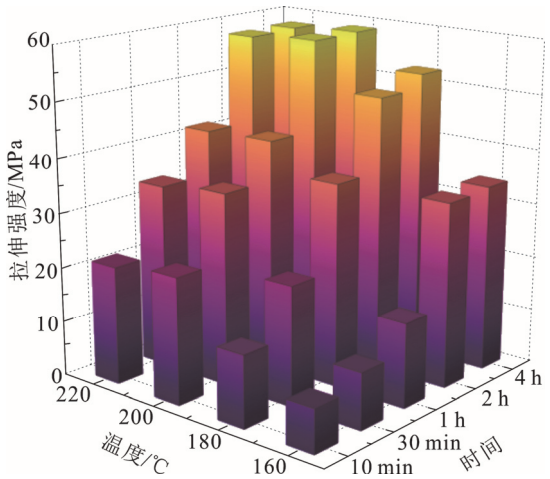


图 20　时间和温度协同作用下的拉伸强度

Fig.20　Tensile strength under the synergistic effect of time and temperature

时拉伸强度达到最大值 58.58 MPa。在 200 ℃之前，随着温度的增加和时间的延长，拉伸强度不断增强，但是当 220 ℃时，相同时间下，拉伸强度会下降。这一现象可以通过阿伦尼乌斯方程解释：在较低温度下，温度升高和时间延长促进了环氧树脂分子链的交联反应，分子链间的交联密度增加，材料的机械性能增强，拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量随之增大。然而，当温度过高时，分子链的热运动过于剧烈，导致交联结构破坏，材料的机械性能下降，拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量也随之减小。

2.3.4　综合作用机制

时间-温度协同效应本质是分子链运动与反应动力学的动态平衡。在低温长时条件下(如 160 ℃/4 h)，分子链缓慢重排，逐步修复缺陷并形成均匀交联网络；在高温短时条件下(如 220 ℃/10 min)，分子链快速运动加速界面键交换，但热扰动加剧导致局部结构不均。通过调控时间-温度的组合，可在保证反应充分性的同时避免热降解，使电气强度、力学性能及热稳定性达到最佳匹配。

3　结论

1）随着热重塑回收温度的不断升高，再生样品的电气性能和机械性能呈现出先上升后下降的趋势。温度的变化对再生样品的耐热指数 t_s 并无明显影响。

2）随着热重塑回收时间的不断延长，再生样品的电气性能和机械性能持续增长，前期增幅较大，后期较小，且耐热指数 t_s 并无明显影响。

3）时间-温度协同效应本质是分子链运动与反应动力学的动态平衡。在一定范围内，适当升高温度并配合适宜时间，能有效改善再生环氧树脂的交联程度，提升其机械性能及电气性能；但温度过高或时间过长，可能导致过度交联，使材料变脆，性能下降，而温度过低或时间过短，则无法充分激发再生环氧树脂的潜在性能，因此需精准把控二者协同关系以获得理想性能。

4）通过优化时间-温度协同工艺显著提升了环氧 Vitrimer 再生材料的性能，但当前体系在高温环境(>200 ℃)下的长期稳定性仍显不足，且热压再生过程能耗较高(如 200 ℃/2 h)。开发低温高效催化剂，通过降低酯交换反应活化能实现温和条件(如 160 ℃/1 h)下的高效再生以及设计耐高温动态共价键，抑制高温副反应，拓宽材料在极端工况下的适用性，将是后续应重点探索的研究方向。

参考文献　References

[1] 肖　艳. 环氧树脂分类、应用领域及市场前景[J]. 化学工业，2014，32(9)：19-24.
XIAO Yan. Classification, application fields and market prospect of epoxy resin[J]. Chemical Industry, 2014, 32(9): 19-24.

[2] 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.

[3] 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.

[4] 张樱凡，黄正勇，王浩欢，等. 可回收和高性能 3D 打印树脂的制备方法[J]. 高电压技术，2023，49(3)：962-970.
ZHANG Yingfan, HUANG Zhengyong, WANG Haohuan, et al. Preparation of recyclable and high-performance 3D printing resins[J]. High

Voltage Engineering, 2023, 49(3): 962-970.
[5] JEHANNO C, ALTY J W, ROOSEN M, et al. Critical advances and future opportunities in upcycling commodity polymers[J]. Nature, 2022, 603(7903): 803-814.
[6] ZHAO X, LONG Y W, XU S M, et al. Recovery of epoxy thermosets and their composites[J]. Materials Today, 2023, 64: 72-97.
[7] 韩肖清，李廷钧，张东霞，等. “双碳”目标下的新型电力系统规划新问题及关键技术[J]. 高电压技术，2021，47(9)：3036-3046.
HAN Xiaoqing, LI Tingjun, ZHANG Dongxia, et al. New issues and key technologies of new power system planning under double carbon goals[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(9): 3036-3046.
[8] 肖先勇，郑子萱. “双碳”目标下新能源为主体的新型电力系统：贡献、关键技术与挑战[J]. 工程科学与技术，2022，54(1)：47-59.
XIAO Xianyong, ZHENG Zixuan. New power systems dominated by renewable energy towards the goal of emission peak & carbon neutrality: contribution, key techniques, and challenges[J]. Advanced Engineering Sciences, 2022, 54(1): 47-59.
[9] MONTARNAL D, CAPELOT M, TOURNILHAC F, et al. Silica-like malleable materials from permanent organic networks[J]. Science, 2011, 334(6058): 965-968.
[10] SHI G L, LI T C, ZHANG D H, et al. Recyclable high-performance carbon fiber reinforced epoxy composites based on dithioacetal covalent adaptive network[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2024, 42(10): 1514-1524.
[11] OTERA J. Transesterification[J]. Chemical Reviews, 1993, 93(4): 1449-1470.
[12] DENISSEN W, WINNE J M, DU PREZ F E. Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity[J]. Chemical Science, 2016, 7(1): 30-38.
[13] SHI Q, YU K, DUNN M L, et al. Solvent assisted pressure-free surface welding and reprocessing of malleable epoxy polymers[J]. Macromolecules, 2016, 49(15): 5527-5537.
[14] CAPELOT M, UNTERLASS M M, TOURNILHAC F, et al. Catalytic control of the vitrimer glass transition[J]. ACS Macro Letters, 2012, 1(7): 789-792.
[15] HAN J R, LIU T, HAO C, et al. A catalyst-free epoxy vitrimer system based on multifunctional hyperbranched polymer[J]. Macromolecules, 2018, 51(17): 6789-6799.
[16] FENIMORE L M, RUSAYYIS M A B, ONSAGER C C, et al. Reprocessable polymer networks containing sulfur-based, percolated dynamic covalent cross-links and percolated or non-percolated, static cross-links[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2024, 45(18): e2400303.
[17] DENG H Y, YE J, ZU Z J, et al. Repairable, reprocessable and recyclable rigid silicone material enabled by dual dynamic covalent bonds cross-linking side-chain[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 465: 143038.
[18] TAN H, ZHANG L Z, MA X P, et al. Adaptable covalently cross-linked fibers[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 2218.
[19] DU B, CHEN N Q, LIU Q, et al. Optimization of epoxy resin crosslinking network structures and control of electron transport behavior using chloride ions[J]. Journal of Electronic Materials, 2023, 52(8): 5575-5585.
[20] CAPELOT M, MONTARNAL D, TOURNILHAC F, et al. Metal-catalyzed transesterification for healing and assembling of thermosets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(18): 7664-7667.
[21] OLIVEUX G, DANDY L O, LEEKE G A. Current status of recycling of fibre reinforced polymers: review of technologies, reuse and resulting properties[J]. Progress in Materials Science, 2015, 72: 61-99.
[22] YU K, TAYNTON P, ZHANG W, et al. Reprocessing and recycling of thermosetting polymers based on bond exchange reactions[J]. RSC Advances, 2014, 4(20): 10108-10117.
[23] YU K, TAYNTON P, ZHANG W, et al. Influence of stoichiometry on the glass transition and bond exchange reactions in epoxy thermoset polymers[J]. RSC Advances, 2014, 4(89): 48682-48690.
[24] YU K, SHI Q, LI H, et al. Interfacial welding of dynamic covalent network polymers[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2016, 94: 1-17.
[25] YU K, SHI Q, WANG T J, et al. A computational model for surface welding in covalent adaptable networks using finite-element analysis[J]. Journal of Applied Mechanics, 2016, 83(9): 091002.
[26] 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.
[27] LU L, PAN J, LI G Q. Recyclable high-performance epoxy based on transesterification reaction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(40): 21505-21513.
[28] ZHANG B, LI H G, YUAN C, et al. Influences of processing conditions on mechanical properties of recycled epoxy-anhydride vitrimers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(41): 49246.
[29] 伍云健，王国利，高 超，等. 酸酐固化可降解环氧树脂及回收再利用技术研究综述[J]. 高电压技术，2025，51(7)：3270-3288.
WU Yunjian, WANG Guoli, GAO Chao, et al. Review of acid anhydride cured degradable epoxy resins and recycling technologies[J]. High Voltage Engineering, 2025, 51(7): 3270-3288.
[30] OBANDE W, STANKOVIC D, BAJPAI A, et al. Thermal reshaping as a route for reuse of end-of-life glass fibre-reinforced acrylic composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2023, 257: 110662.
[31] NOONAN M, OBANDE W, RAY D. Simulated end-of-life reuse of composites from marine applications using thermal reshaping of seawater-aged, glass fibre-reinforced acrylic materials[J]. Composites Part B: Engineering, 2024, 270: 111118.
[32] 张冠军，赵 鑫，曾世胤，等. 废固电工环氧树脂及其复合材料降解回收策略研究综述[J]. 高电压技术，2025，51(7)：3258-3269.
ZHANG Guanjun, ZHAO Xin, ZENG Shiyin, et al. Review on degradation and recycling strategies for waste solid electrical epoxy resins and their composites[J]. High Voltage Engineering, 2025, 51(7): 3258-3269.
[33] 周远翔，刘轩昊，朱小倩，等. 低温环境对环氧树脂电气性能的影响[J]. 高电压技术，2023，49(7)：2891-2899.
ZHOU Yuanxiang, LIU Xuanhao, ZHU Xiaoqian, et al. Influence of low-temperature environment on the electrical properties of epoxy resin[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(7): 2891-2899.
[34] 胡伯立，潘 成，潘子君，等. 电极接触方式对环氧树脂表面电荷积聚与消散特性的影响[J]. 高电压技术，2023，49(1)：321-330.
HU Boli, PAN Cheng, PAN Zijun, et al. Effect of electrode contact mode on surface charge accumulation and dissipation characteristics of epoxy resin[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(1): 321-330.
[35] ZHAO X, ZHAO X, AN W L, et al. Reconstruction of new high-performance epoxy thermoset based on the full utilization of the degradation products of waste epoxy thermoset[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(3): 110032.



伍云健
1993—，男，博士，副教授，博导
主要从事固体绝缘材料改性以及老化劣化特性研究
E-mail: wuyunjian@hbut.edu.cn

WU Yunjian
Ph.D.
Associate professor



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研究
E-mail: xiaoxing.zhang@outlook.com

ZHANG Xiaoxing
Ph.D., Professor
Corresponding author

收稿日期 2025-02-20 在线出版日期 2025-05-09 编辑 曹昭君