第 52 卷 第 4 期：1785-1792　　高电压技术　　Vol.52, No.4: 1785-1792
2026 年 4 月 30 日　　High Voltage Engineering　　April 30, 2026
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20250237

酸性条件下环氧树脂水解中醚键断裂机理

吴治诚[1]，张泽昊[1]，王辰阳[1]，郭　巍[1]，张乔根[1]，王国利[2]
（1. 电工材料电气绝缘全国重点实验室(西安交通大学)，西安 710049;
2. 南方电网科学研究院有限责任公司，广州 510623）

摘　要：环氧绝缘材料的化学降解能够保留高价值碳骨架，实现环氧树脂的回收再利用，有利于退役电力设备精细化拆解和高水平再生利用。水解作为低碳环保的降解方法，其醚键反应微观机制和产物分析尚不明确，限制了降解产物的循环再利用。该文通过量子化学计算对醚键断裂反应路径进行分析，发现醚键断裂后生成的活性中间体与水分子反应会发生质子再生过程，醚键两侧 C—O 键断裂反应路径的质子再生势垒分别为 202.30 kJ/mol 和 164.81 kJ/mol。通过小分子化合物实验验证了质子再生过程的发生，并确定了质子再生过程的温度依赖性。通过环氧树脂降解实验和产物分析阐明了酸性条件下环氧树脂水解的微观机理，发现水解产物含有双酚 A 及其衍生物和多元醇，验证了量子化学计算结果。该研究为环氧树脂水解产物的分析及调控提供了理论支持，为环氧降解产物高价值回收提供了新的解决方案。

关键词：环氧树脂；水解；醚键；质子再生；密度泛函理论

Ether Bond Cleavage Mechanism in Hydrolysis of Epoxy Resin Under Acid Conditions

WU Zhicheng[1], ZHANG Zehao[1], WANG Chenyang[1], GUO Wei[1], ZHANG Qiaogen[1], WANG Guoli[2]
(1. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment(Xi'an Jiaotong University), Xi'an 710049, China;
2. Electric Power Research Institute, China Southern Power Grid Co., Ltd., Guangzhou 510623, China)

Abstract: The chemical degradation of epoxy insulating materials preserves the high-value carbon skeleton, enabling epoxy resin recycling and facilitating the precise dismantling of retired electrical equipment and their high-level recycling. Acid-catalyzed hydrolysis is an efficient degradation method;however, the unclear micro-mechanisms of ether bond reactions and product analysis restrict the circular reuse of degradation products. In this study, quantum chemical calculations are employed to analyze ether bond cleavage pathways, and it is revealed that active intermediates generated post-cleavage undergo proton regeneration through reactions with water molecules. The energy barriers for proton regeneration in the cleavage pathways of two C—O bonds adjacent to the ether bond are determined as 202.30 kJ/mol and 164.81 kJ/mol, respectively. Experimental verification using small-molecule compounds confirms the occurrence of proton regeneration and determines its temperature dependence. Epoxy resin degradation experiments and product analysis elucidate the micro-mechanism of epoxy resin hydrolysis under acidic conditions, revealing that the hydrolysis products contain bisphenol A derivatives and polyols, thereby validating the quantum chemical calculation results. This study provides theoretical support for the analysis of epoxy resin degradation products, and offers a new solution for the high-value recovery of epoxy degradation products.

Key words: epoxy resin; hydrolysis; ether bond; proton regeneration; density functional theory

0　引言

环氧绝缘材料因其优异的机械性能[1-3]、介电性能[4-5]和黏附性能[6]，在干式变压器、气体绝缘组合电器等电气设备中得到了广泛应用[7-9]。典型的环氧绝缘材料是通过双酚A缩水甘油醚和酸酐类固化剂交联而成，具有高度交联、不溶不熔的特性，这限制了材料服役后的回收利用[10-12]。近年来，为实现绿色环保的可持续发展目标，研究者们在环氧树脂网络中引入催化剂将酯键激活为动态共价键以开发新型可降解环氧树脂[12]，或是对传统环氧树脂直接进行化学降解处理。对于新型和传统环氧树脂，其交联网络中的降解位点能够被诸如醇解[11]、水解等化学降解方法选择性断裂[13]。将不溶不熔的交联网络重构为可以重新交联的单体或低聚物，保留环氧树脂中高价值的碳骨架。回收的单体能够进一步反

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).

应形成交联结构，从而实现材料闭环再生。

水解具有绿色环保、成本低廉等优点，对降解后产物结构的改变最小[13]，成为目前最具前景的绿色降解方法[14-16]。酸能够通过释放质子促使酯键断裂，生成具有反应活性的羟基和羧基[17-18]，因此常用作水解过程中的催化剂。与以酯交换为原理的醇解方法相比，酸催化水解的降解产物除多元醇和二元羧酸外，还存在双酚 A、苯酚和卤素取代物等产物[19]，这表明水解过程中还发生了醚键断裂副反应，但具体反应机制不明。

从已知的反应机理分析，J.M.Mayer 发现醚键在与质子反应时会首先发生酸解[20]。邢明飞等发现酸解过程会消耗氢离子[21]，从而限制了反应的进一步发生。而 Alejandro Montoya 等发现质子再生过程能够将酸解反应转变为酸催化水解反应，补充消耗的氢离子使反应得以继续进行[22]。酸解反应或酸催化水解反应会导致降解速率和产物组成的显著差异。与醇解方法特异性断裂酯键不同，水解情况下醚键断裂机制尚不清楚，降解产物的分析和调控比醇解更困难，使水解后的高值化再利用成为一个具有挑战性的课题。

随着计算化学快速发展，量子化学计算逐渐成为研究化学反应机制的重要方法[23]。本文采用量子化学计算获取水解反应的中间体和过渡态结构[24]，结合实验阐明酸性质子催化的微观机制。第 2 章采用密度泛函理论(density functional theory，DFT)计算反应过程中中间体和过渡态结构，建立与质子再生相关的反应路径，并通过同位素标记实验进行验证。第 3 章开展环氧树脂降解实验和产物分析，探究醚键断裂与质子再生过程的关联。本研究从理论和实验角度阐明了环氧树脂酸催化水解的醚键断裂机制，完善了环氧树脂水解产物的分析和调控理论。

1 酸性条件下水解反应路径分析

1.1 计算方法

采用 B3LYP 泛函和 6-31+G(d,p)基组进行 DFT 计算。B3LYP 适用于普通有机体系中有机中间体和过渡态的吉布斯自由能计算。6-31G+(d,p)基组具有极化函数，满足几何优化和频率计算的要求。采用基于密度的溶剂模型(solvation model based on density，SMD)，以水作为溶剂模拟实验反应条件。采用 D3-Grimme 色散校正进行色散效应计算。在相同水平上计算相应的振动频率以识别过渡结构，同时计算内禀反应坐标(intrinsic reaction coordinate，IRC)以确保反应的可靠性。上述计算使用 Gaussian 16 软件完成。

为了在合理的时间内完成计算，使用代表性的小分子苯丙醚替代环氧树脂。首先对酸催化水解过程中的反应物和产物进行优化，计算中间体和过渡态的结构。其次，基于中间体和过渡态的结构建立了反应路径，揭示了水解过程中分子结构的变化。最后，通过计算上述结构的吉布斯自由能，获得了反应势垒。

1.2 反应路径的构建

为了阐明环氧树脂酸催化水解过程中质子再生的机制，对两条假设的反应路径进行了计算研究。由于环氧树脂中醚键两侧分子结构的非对称性，醚键中 2 个 C—O 键的断裂过程并不一致，可能会在反应机制、化学键断裂过程和能垒方面表现出差异。因此，醚键水解反应应按照两侧 C—O 键断裂的差异分别研究，对应两条不同的酸催化反应路径，如图 1 所示。路径 1 中，醚键的 O 原子与酸性质子相互作用，导致 C—O 键断裂，生成酚类化合物和离子中间体，随后中间体与水分子反应生成新的醇类化合物并再生酸性质子；而路径 2 在化学键断裂过程和生成产物上存在一定差异，由于断裂的 C—O 键与路径 1 不同，醚键断裂后首先生成醇类化合物，随后中间体与水分子反应生成酚类化合物。

1.3 酸催化水解反应路径

计算得到的酸催化水解发生的微观过程如图 2 所示。路径 1 和路径 2 都包含涉及中间体形成的两步基元反应，第一步基元反应对应醚键断裂，第二步基元反应对应质子再生。

在路径 1 中，反应物 R 首先转变为过渡态结构 TS1 并分解为产物 P1 和中间体 INT2，而后 INT2 与水相互作用形成过渡态 TS2，最终生成 P2 并再生质子。在第一步基元反应中，C(2)—O(1)键长增加，而 O(1)和 H(7)原子成键生成 P1，C(2)—O(1)键断裂生成 INT2。C(2)—O(1)和 O(1)—H(7)的键长从 R 中的 1.41×10^{-10} m 和 2.54×10^{-10} m 变化到 TS1 中的 1.92×10^{-10} m 和 1.37×10^{-10} m，对应的反应势垒为 120.92 kJ/mol。在第二步基元反应中，中间体 INT1 的 C(2)原子与水的 O(8)原子结合成键，同时水的 O(8)—H(9)键断裂，从而生成 P1 并再生质子。C(2)—O(8)和 O(8)—H(9)的键长从 TS2 中的 1.65×10^{-10} m 和 1.23×10^{-10} m 变化到 P2 中的 1.33×10^{-10} m 和

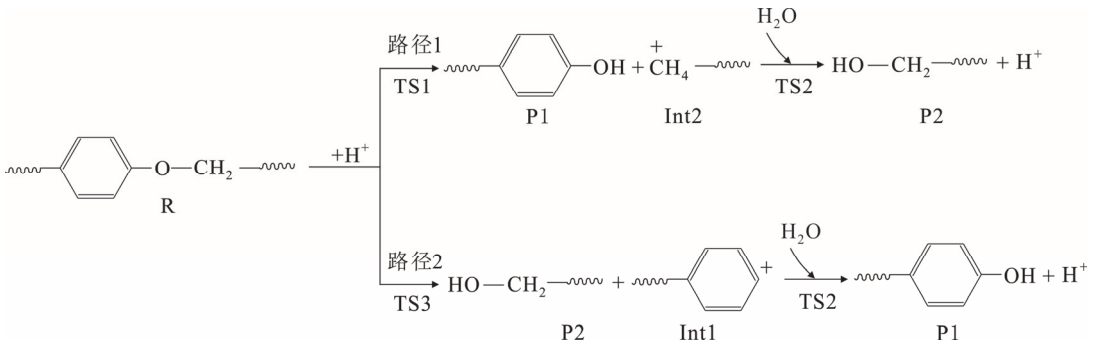
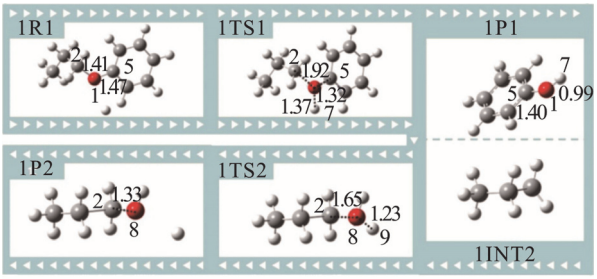
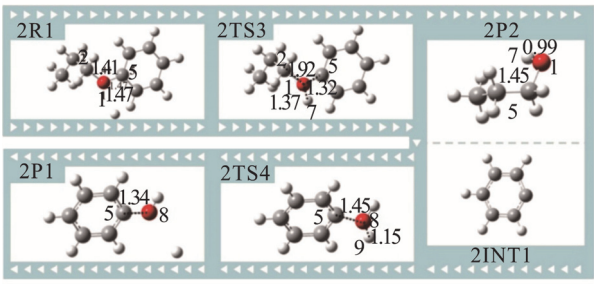


图 1 酸催化醚键水解反应路径的构建

Fig.1 Constructing reaction pathways of ether bond hydrolysis reaction catalyzed by acid



(a) 酸催化醚键水解反应路径1



(b) 酸催化醚键水解反应路径2

图 2 酸催化水解反应路径的分子结构变化过程

Fig.2 The structural changes in the pathways of acid-catalyzed hydrolysis reaction

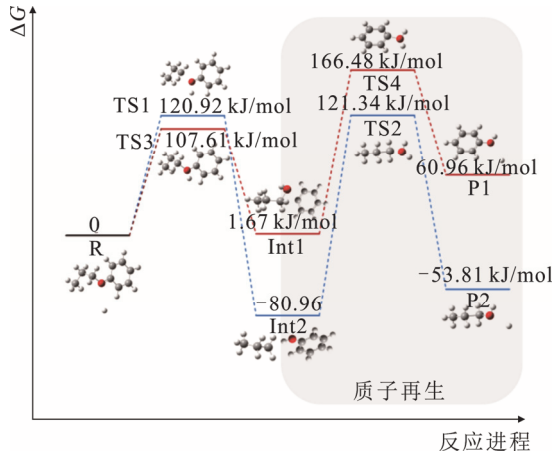


图 3 模型化合物苯丙醚反应过程的吉布斯自由能分布图

Fig.3 Gibbs energy profile for the reaction mechanism of the model compound phenylpropyl ether

2.87×10^{-10} m，对应的反应势垒为 202.30 kJ/mol。

反应路径 2 与反应路径 1 类似。第一步反应中，C(5)—O(1)和O(1)—H(7)的键长从R中的1.47×10^{-10} m和 2.54 $\times10^{-10}$ m 变化为 TS3 中的 1.32×10^{-10} m 和 1.35×10^{-10} m，反应势垒为 107.61 kJ/mol。在第二步反应中，C(5)—O(8)和 O(8)—H(9)键长从 TS4 中的1.45×10^{-10}、1.15×10^{-10} m变化到P1中的1.34×10^{-10} m和 2.94×10^{-10} m，反应势垒为 164.81 kJ/mol。

反应物、中间体、过渡态及产物的能量变化分布如图 3 所示。与无催化条件下醚键断裂的反应势垒(205.02 kJ/mol)相比[25]，酸催化条件下醚键断裂过程的反应势垒较低，两条路径的反应势垒分别为 120.92 kJ/mol 和 107.61 kJ/mol。因此，在水解反应过程中，醚键在酸性质子的影响下容易发生断裂。两条路径中醚键断裂的反应势垒相差不大，表明这两种 C—O 键断裂概率相近。除了醚键断裂之外，路径 1 和路径 2 都包含了质子再生过程。然而，由于涉及不同的中间体，两条路径之间的吉布斯自由能存在一定差异。路径 1 的质子再生过程伴随着丙醇分子的生成，而路径 2 则伴随着苯酚分子的生成，这导致了路径 1 和路径 2 中质子再生反应势垒的差异。两条路径中质子再生过程的反应势垒较高，分别为 202.30 kJ/mol 和 164.81 kJ/mol，表明质子再生过程需要在高温下才能发生。质子再生过程的吉布斯自由能变化为 27.15 kJ/mol 和 59.29 kJ/mol，表明质子再生的反应程度有限。

苯丙醚中醚键的 O 原子与酸性质子相互作用，导致 C—O 键断裂，生成离子中间体，最终中间体与水分子反应生成苯酚和丙醇。对应于环氧交联结构，环氧树脂水解后醚键发生断裂，端部被羟基取

代，生成双酚 A 和多元醇。

第二步的质子再生过程决定了反应类型。在较温和的反应条件下，质子再生无法发生，反应仅进行至醚键断裂阶段，无法形成闭环的水解反应；若质子再生发生，消耗的酸性质子能够通过质子再生得到补充，反应转变为酸催化水解反应，如图 4 所示。根据计算结果，质子再生过程具有较高的反应势垒。这意味着反应难以进行，但这并不排除在高温高压降解条件下发生的可能性。

1.4 反应路径的实验验证

为了探究酸催化醚键水解反应中质子再生过程是否发生，本节采用苯丙醚作为模型化合物开展同位素标记实验，验证上一节计算得到的醚键水解反应路径。

采用重氧水($H_2{}^{18}O$)作为降解剂进行同位素标记实验。从上一节计算的质子再生反应路径来看，可以推断质子再生所需的水分子来自降解剂。基于这一前提，我们使用重氧水（$H_2{}^{18}O$）溶液作为降解剂进行同位素标记实验。通过检测产物中 ^{18}O 的存在，我们可以验证质子再生过程的发生。首先制备含有 $H_2{}^{18}O$ 和 HCl 的酸性溶液，HCl 的质量分数为 10%。在 150 ℃和 180 ℃的条件下分别进行两组实验，将苯丙醚与 HCl 溶液混合在反应釜中并加热，每组加热 24 h 后得到降解产物。采取安捷伦(8890)气相色谱仪与安捷伦(5977B)四极杆质谱仪(Agilent)联用，在质荷比(m/z)为 30~1 050 范围内对小分子化合物的降解产物进行分子量测定，从而分析反应产物。

150 ℃和 180 ℃条件下苯丙醚降解产物的色谱和质谱图如图 5 所示。将降解产物的质谱图与商业质谱库 NIST 进行匹配，发现苯丙醚水解产物的主要成分为苯丙醚、苯酚、丙基氯和异丙醇。150 ℃条件下的降解产物中含有苯丙醚、苯酚和丙基氯，3 种成分均未被同位素标记。180 ℃条件下的降解产物中含有苯丙醚、苯酚、丙基氯和异丙醇。其中，苯酚和异丙醇被同位素 ^{18}O 标记。在苯酚的质谱图中，母离子峰出现在 m/z=96 处，与未标记样品的母离子峰(m/z=94)相比增加了 2。在异丙醇的质谱图中，两个主要离子峰出现在 m/z 为 47 和 61 处，与未标记的异丙醇离子峰(m/z=45 和 m/z=59)相比增加了 2，表明产物中苯酚和异丙醇被同位素 ^{18}O 标记。

根据产物分子结构，可分析得出苯丙醚经历的反应过程，如图 6 所示。150 ℃条件下的降解产物含有苯酚和丙基氯，苯酚和丙基氯的存在表明反应

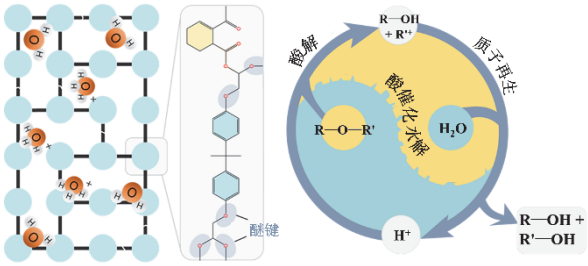
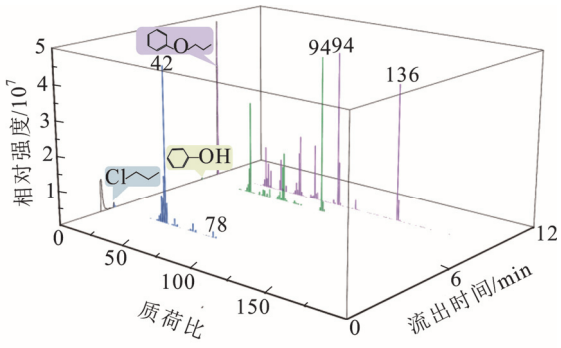
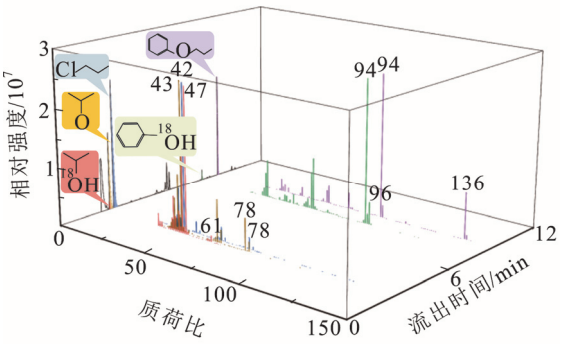


图 4 质子再生主导的闭环反应过程

Fig.4 The closed-loop reaction process dominated by proton regeneration



(a) 苯丙醚降解产物的色谱和质谱图(150 ℃/24 h)



(b) 苯丙醚降解产物的色谱和质谱图(180 ℃/24 h)

图 5 苯丙醚降解产物的色谱和质谱图

Fig.5 Chromatogram and mass spectra from degradation products of phenylpropyl ether

过程按照如 1.2 节中所述路径 1 进行，在反应过程中并未发生质子再生过程。180 ℃条件下的降解产物中出现被同位素 ^{18}O 标记的苯酚和异丙醇，表明路径 1 和路径 2 均在降解过程中发生。产物中的异丙醇是由活性中间体发生碳正离子重排所产生。同位素标记物证实了质子再生过程的发生，但产物中仍存在丙基氯，表明部分降解过程仍是酸解反应。

综合量子化学计算与同位素标记实验，可得到醚键酸催化水解的微观过程，即醚键在质子作用下发生断裂，生成的中间体与水分子反应会发生质子再生。醚键两侧 C—O 键断裂反应路径的质子再生

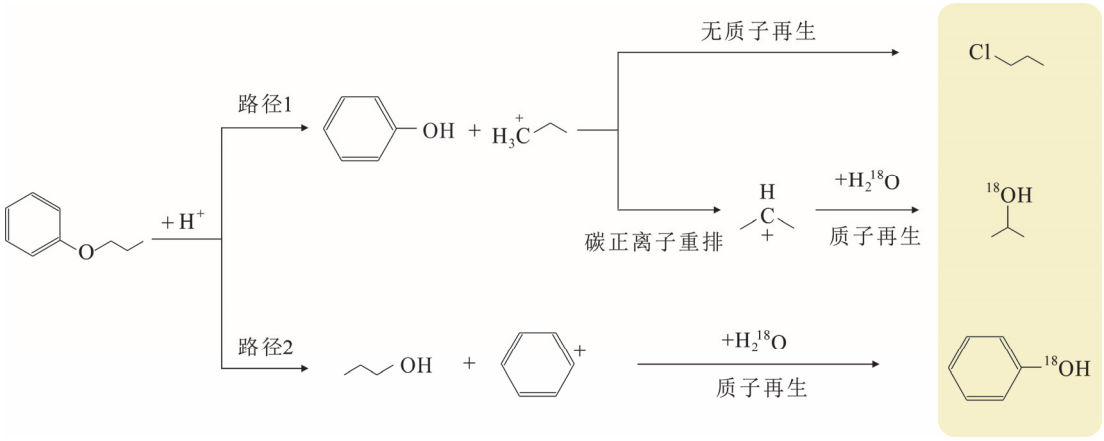


图 6 苯丙醚在水解中经历的反应过程

Fig.6 The reaction process of phenylpropyl ether undergoing in hydrolysis

反应势垒较高，这意味着环氧树脂的酸催化水解需要高温才能进行；酸性条件下醚键的断裂机制以酸解反应为主导，表明在环氧树脂降解产物中可能会同时存在醚键水解和酸解产物。

2 环氧树脂酸催化水解反应的实验验证

为验证醚键断裂理论在环氧树脂降解中的适用性，进行了环氧树脂的酸催化水解实验和产物分析(见图 7)，探究醚键断裂与质子再生过程的关联。

首先，制备用于降解的环氧树脂样品。将双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)、甲基四氢苯酐(MeTHPA)和 N,N-二甲基苄胺(BDMA)按质量比 100:84.5:1 充分混合，完全固化后获得环氧树脂试样。为了阐明酸性质子对环氧树脂水解过程的影响，采用稀盐酸水溶液对环氧树脂进行降解。将环氧树脂样品与 10% HCl 溶液在反应釜中混合，然后在 180 ℃下加热 24 h。为研究环氧树脂酸催化水解的温度依赖性，将另一组环氧树脂样品在 160 ℃下进行降解。需要注意的是，环氧树脂试样中可能存在少量未固化的 DGEBA 单体，但醚键处的关键结构并未改变，其水解断裂后生成的羟基和酚羟基产物与交联网络降解产物结构相同，对反应过程的印证无明显影响。

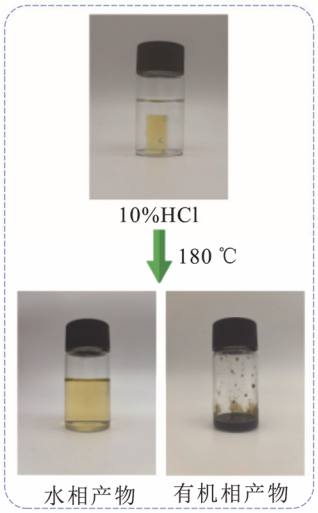
降解完成后，对环氧树脂的降解产物进行分离，环氧树脂水解的降解产物形貌如图 7(a)所示。在 180 ℃条件下环氧树脂降解率为 100%，降解产物分为亮黄色的水相和黑色的有机相。在 160 ℃条件下环氧树脂降解率仅为 17.70%，降解产物分为水相和未降解的残留环氧树脂。水相为淡黄色液体，未降解的环氧树脂表面呈黑色。结合计算和小分子实验结果，在低温条件下，反应无法形成闭环催化循环，仅停留在醚键断裂阶段，此时降解效率受限，160 ℃条件下降解率仅 17.70%。而在 180 ℃条件下，降解过程中发生了质子再生反应，形成闭环催化循环，推动反应持续进行直至环氧树脂完全降解。

结合量子化学计算结果和环氧树脂水解产物分析，推导得出了环氧交联网络的解聚过程，环氧交联网络在酸催化水解反应中的解聚过程如图 7(b)所示。降解产物含有双酚 A 及其衍生物，表明环氧交联网络中醚键发生了酸催化水解。产物还包含酸酐衍生物和多元醇，表明环氧交联网络中酯键发生了水解。依据计算得到的醚键断裂反应机制，质子再生反应程度有限，部分醚键发生酸解反应，生成末端带有氯原子的多元醇，表明环氧交联网络中部分醚键发生酸解反应。

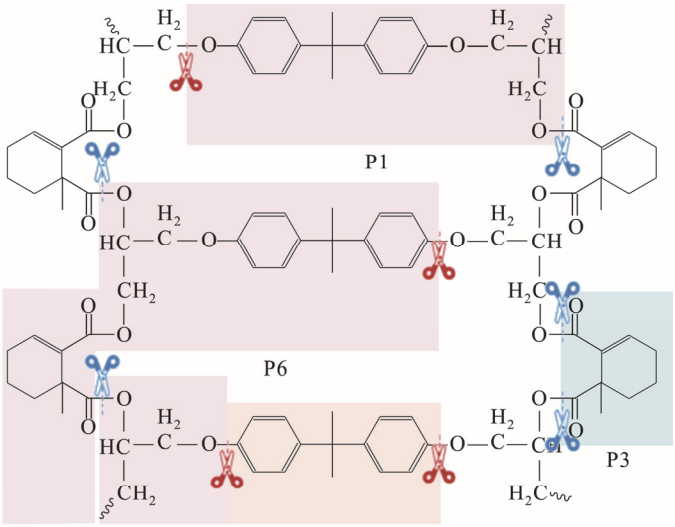
为了分析环氧树脂酸催化水解的降解产物成分，对 180 ℃条件下降解得到的有机相产物进行了分子量测定。采用高分辨率四极杆飞行时间质谱仪(TOF-MS,VION® IMS QTof,Waters)在 *m*/*z* 为 50~2 000 范围内对降解产物的分子量进行测定，结合反应机理推断产物分子结构。

环氧树脂降解产物质谱图及推断分子结构如图 7(c)所示。可知降解得到的产物分子量低于 1 000 g/mol，表明降解产物由单体或二聚体组成，主要是双酚 A 多元醇和酸酐降解产生的酸。质谱图中 2 个主要特征峰出现在 347.152 g/mol 和 273.110 g/mol 处，2 个特征峰的物质分别对应于图 7(b)中化合物 P1 和 P2。P1 是双酚 A 的衍生物，其左端的羟基表明环氧树脂中醚键发生断裂，右端的丙二醇基团表明酯键发生了水解。化合物 P2 是产物 P1 醚键完全断裂的产物，产物 P1 的存在表明环

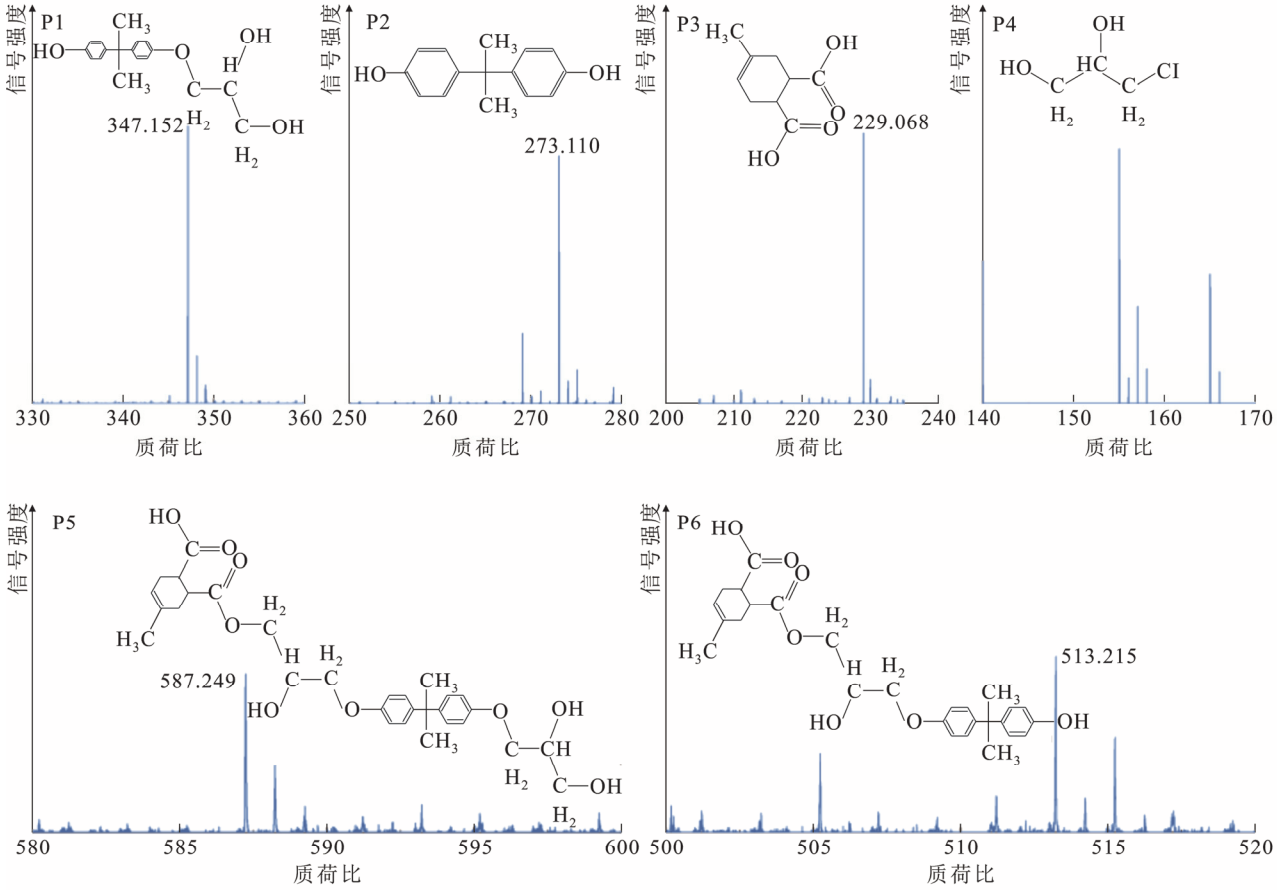
氧树脂降解过程中部分醚键未完全断裂。对质谱图中具有较小分子量的特征峰进行了分析，发现降解产物中含有化合物 P3 和 P4。P3 是酸酐降解产生的酸，表明环氧树脂中酯键发生了水解。P4 是环氧树脂水解过程中产生的多元醇，其末端的羟基是由于酯键或醚键的水解导致。产物 P4 中存在的氯原子表明环氧树脂中的一些醚键仅发生了酸解，而不是酸催化水解反应，符合前述研究结论。降解产物中还含有较大分子量的二聚体结构，即 P5 和 P6，表明环氧交联网络中的酯键和醚键并未完全断裂。



(a) 环氧树脂水解的降解产物形貌
(180 ℃/24 h/0.55 g环氧树脂)



(b) 环氧交联网络在酸催化水解过程中的解聚过程
(与(c)中产物相应)



(c) 降解产物的液相质谱图

图 7 环氧树脂醚键水解反应过程的实验分析

Fig.7 Experimental analysis of ether bond hydrolysis in epoxy resin

环氧树脂降解实验和产物分析表明，水解产物含有双酚 A 及其衍生物和多元醇，证实在降解过程中发生了醚键的酸催化水解和酸解。结合产物分析与酸催化醚键水解反应路径，合理解释了降解产物中卤素原子的取代现象。研究提出的环氧树脂水解机理为产物分析和进一步调控提供了理论基础，醚键断裂形成的酚类物质为环氧材料的高值单体回收提供了新的解决方案。

3 结论

1）本文采用 DFT 计算和实验方法，提出了酸性条件下环氧树脂水解中醚键断裂机制。在醚键酸催化水解过程中，醚键在质子作用下发生断裂，生成的中间体与水分子反应再生质子。在两条反应路径中，醚键断裂的反应势垒较低，分别为 120.92 kJ/mol 和 107.61 kJ/mol。质子再生的反应势垒较高，分别为 202.30 kJ/mol 和 164.81 kJ/mol，表明反应需要高温才能进行。通过小分子化合物实验验证了质子再生过程的发生，确定了质子再生过程的温度依赖性。

2）在环氧树脂降解产物中检测到双酚 A 及其衍生物和多元醇，证实环氧树脂降解过程中发生了醚键的酸催化水解和酸解。结合产物分析与醚键断裂机制，阐明了环氧交联网络的解聚过程，验证了量子化学计算结果。

参考文献 References

[1] 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.

[2] 孙文杰，张 磊，李天宇，等. 基于动态受阻脲键氢化环氧树脂的介电性能与可修复性能[J]. 高电压技术，2022，48(7)：2668-2676.
SUN Wenjie, ZHANG Lei, LI Tianyu, et al. Dielectric and repairable properties of hydrogenated epoxy resin based on dynamic hindered urea bonds[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(7): 2668-2676.

[3] 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.

[4] 彭雅楠，李文栋，曾世胤，等. 界面湿放电下护套 ATH 填料析出对绝缘子芯棒酥朽老化的影响[J]. 高电压技术，2024，50(4)：1673-1683.
PENG Yanan, LI Wendong, ZENG Shiyin, et al. Effect of HTV housing ATH filler precipitation on decay-like aging of FRP core rod under interfacial wet discharge condition[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(4): 1673-1683.

[5] 尚星宇，庞 磊，卜钦浩，等. 温度对方波电压下环氧树脂局部放电及击穿特性的影响[J]. 高电压技术，2023，49(8)：3286-3295.
SHANG Xingyu, PANG Lei, BU Qinhao, et al. Effect of temperature on partial discharge and breakdown characteristics of epoxy resin under square wave voltage[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(8): 3286-3295.

[6] 刘贺晨，魏利伟，张铭嘉，等. 可回收玄武岩纤维增强复合材料的制备及性能[J]. 高电压技术，2024，50(11)：5087-5097.
LIU Hechen, WEI Liwei, ZHANG Mingjia, et al. Preparation and properties of recyclable basalt fiber reinforced composites[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(11): 5087-5097.

[7] 吴治诚，朱清哲，张泽昊，等. 酸酐固化环氧绝缘材料氯成分定量方法[J]. 高电压技术，2025，51(7)：3299-3305.
WU Zhicheng, ZHU Qingzhe, ZHANG Zehao, et al. Quantitative method for chlorine content in anhydride-cured epoxy insulating materials[J]. High Voltage Engineering, 2025, 51(7): 3299-3305.

[8] 李亚丰，姚学玲，孙晋茹，等. 绝缘封装用环氧树脂固化物的湿热老化特性[J]. 高电压技术，2021，47(10)：3600-3607.
LI Yafeng, YAO Xueling, SUN Jinru, et al. Hydrothermal aging characteristics of cured epoxy resin for insulation encapsulation[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(10): 3600-3607.

[9] 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.

[10] HAKIMABADI S G, EHSANI M, ESFANDEH M. Polymeric composites and hybrids for high-voltage insulators[J]. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2024, 63(7): 857-871.

[11] ZHAO X, LONG Y W, XU S M, et al. Recovery of epoxy thermosets and their composites[J]. Materials Today, 2023, 64: 72-97.

[12] 刘贺晨，江钰哲，刘云鹏，等. 热氧老化对基于酯交换的可降解环氧树脂服役性能与降解特性的影响[J]. 电工技术学报，2025，40(13)：4017-4031.
LIU Hechen, JIANG Yuzhe, LIU Yunpeng, et al. The effect of thermo-oxidative aging on the service performance and degradation characteristics of ester-exchange-based degradable epoxy resin[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2025, 40(13): 4017-4031.

[13] CHEN X R, CHENG L L, GU J, et al. Chemical recycling of plastic wastes via homogeneous catalysis: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 479: 147853.

[14] LIU T, SHAO L, ZHAO B M, et al. Progress in chemical recycling of carbon fiber reinforced epoxy composites[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2022, 43(23): 2200538.

[15] SHEN M J, CAO H D, ROBERTSON M L. Hydrolysis and solvolysis as benign routes for the end-of-life management of thermoset polymer waste[J]. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2020, 11(1): 183-201.

[16] DENG T S, LIU Y, CUI X J, et al. Cleavage of C—N bonds in carbon fiber/epoxy resin composites[J]. Green Chemistry, 2015, 17(4): 2141-2145.

[17] LIU T, GUO X L, LIU W C, et al. Selective cleavage of ester linkages of anhydride-cured epoxy using a benign method and reuse of the decomposed polymer in new epoxy preparation[J]. Green Chemistry, 2017, 19(18): 4364-4372.

[18] LEI Y Q, HE Z X, LUO Y, et al. Chemical degradation of bisphenol A diglycidyl ether/methyl tetrahydrophthalic anhydride networks by

p-Toluenesulfonic-acetic anhydride[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 123: 115-120.

[19] CAPIEL G, UICICH J, FASCE D, et al. Diffusion and hydrolysis effects during water aging on an epoxy-anhydride system[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 153: 165-171.

[20] MAYER J M. Understanding hydrogen atom transfer: from bond strengths to Marcus theory[J]. Accounts of Chemical Research, 2011, 44(1): 36-46.

[21] XING M F, LI Y, ZHAO L, et al. Swelling-enhanced catalytic degradation of brominated epoxy resin in waste printed circuit boards by subcritical acetic acid under mild conditions[J]. Waste Management, 2020, 102: 464-473.

[22] LIANG X, MONTOYA A, HAYNES B S. Molecular dynamics study of acid-catalyzed hydrolysis of dimethyl ether in aqueous solution[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2011, 115(25): 8199-8206.

[23] ZHANG Y X, JIANG Y S, LI G S, et al. Reaction mechanism and kinetics of kerogen dehydrogenation and cyclization investigated by density functional theory[J]. Fuel, 2024, 371: 131972.

[24] DU X, YAO T Y, ZHANG H, et al. Further revealing reaction mechanism on the oxidative behavior of 5-hydroxymethylfurfural[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2023, 123(20): e27187.

[25] KARUTH A, ALESADI A, VASHISTH A, et al. Reactive molecular dynamics study of hygrothermal degradation of crosslinked epoxy polymers[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4(6): 4411-4423.



吴治诚(通信作者)
1993—，男，博士，副教授，硕导
主要从事 GIS/GIL 设备绝缘可靠性评估提升及先进电工环氧材料制备与研发的研究工作
E-mail: hvzcwu@xjtu.edu.cn

WU Zhicheng
Ph.D.
Associate professor
Corresponding author



张泽昊
2002—，男，硕士生
主要从事电工环氧材料降解回收的研究工作
E-mail: 18952206591@163.com

ZHANG Zehao

收稿日期 2025-02-21 在线出版日期 2025-07-23 编辑 曹昭君