

基于分子模拟的玄武岩纤维复合材料上浆涂层耐湿热性能研究

张铭嘉¹, 王昱力^{2,3*}, 门筠博^{2,3}, 汪子颖^{2,3}, 刘贺晨^{2,3}

(1. 国网浙江省电力有限公司建设分公司, 浙江 杭州 310000;

2. 华北电力大学 燕赵电力实验室, 河北 保定 071003;

3. 华北电力大学 河北省绿色高效电工新材料与设备重点实验室, 河北 保定 071003)

摘要:玄武岩纤维复合材料经长时间湿热老化后,纤维与树脂之间的结合容易遭受破坏,因此研制耐湿热老化涂层成为推进玄武岩纤维应用的关键。本文通过分子动力学模拟及第一性原理分子动力学模拟耐湿热上浆涂层的构筑,模拟分析了双酚 A 型环氧树脂(DGEBA)、二聚酸改性环氧树脂(DAER)、氢化双酚 A 型环氧树脂(HBPA)及脂环族环氧树脂(CER)四类环氧乳液用于玄武岩纤维上浆涂层时对玄武岩纤维增强复合材料(BFRP)耐湿热效果的影响。结果表明:由于 CER 与甲基六氢邻苯二甲酸酐(MHHPA)的一次交联结构极性低、能隙高,经过 CER 改性后的玄武岩纤维(BF-CER)赋予了复合材料最优的绝缘性能;同时,高界面结合能使其弯曲强度在四类样品中最高。BF-CER 因介质阻滞能力和结合能稳定性均较强,老化 20 h 内力学及电气性能稳定性最佳。老化 20~120 h 内,HBPA 改性后的玄武岩纤维因湿热降解程度较低,稳定性最高。综上,BF-CER 耐湿热老化特性最为突出。

关键词:玄武岩纤维;上浆涂层;复合材料;芯棒;耐湿热性能

Study on hygrothermal resistance of sizing coatings for basalt fiber composites based on molecular simulation

Zhang Mingjia¹, Wang Yuli^{2,3*}, Men Junbo^{2,3}, Wang Ziyang^{2,3}, Liu Hechen^{2,3}

(1. State Grid Zhejiang Electric Power Co., Ltd. Construction Company, Hangzhou 310000, China;

2. Yanzhao Electric Power Laboratory, North China Electric Power University, Baoding 071003, China;

3. Hebei Key Laboratory of Green and Efficient New Electrical Materials and Equipment, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

Abstract: After long-term hygrothermal ageing, the bonding between fibers and resin in basalt fiber composites is prone to damage, making the development of hygrothermal ageing-resistant coatings become a key factor in advancing the application of basalt fibers. In this paper, the construction of hygrothermal-resistant sizing coatings was carried out through molecular dynamics simulation and first-principles molecular dynamics simulation. The effects of four types of epoxy emulsions—diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA), dimer acid-modified epoxy resin (DAER), hydrogenated bisphenol A epoxy resin (HBPA), and cycloaliphatic epoxy resin (CER)—used as sizing coatings for basalt fibers on the hygrothermal resistance of basalt fiber reinforced polymer (BFRP) were simulated and analyzed. The results show that owing to the low polarity and high energy gap of the primary crosslinking structure formed by CER and MHHPA, the CER-modified basalt fiber (BF-CER) imparts the best insulation performance to the composite; meanwhile, its high interfacial binding energy results in the highest flexural strength among the four types of samples. Due to its strong dielectric barrier capability and high binding energy stability, BF-CER displays the best stability in mechanical and electrical properties within 20 h of ageing. During ageing from 20 h to 120 h, the HBPA-modified basalt fiber shows the highest stability owing to its lower degree of hygrothermal degradation. In summary, BF-CER possesses the most outstanding hygrothermal ageing resistance.

Key words: basalt fiber; sizing coating; composite materials; core rod; hygrothermal resistance

0 引言

近年来,随着对复合绝缘材料的深入研究,新

兴复合横担、复合电杆等多类复合绝缘产品进入应用探索阶段^[1-2]。在上述设备中使用具有优异力学性能的玄武岩纤维制作的芯棒可有效满足相关技术要求^[3]。其中玄武岩纤维与树脂间的界面结合效

基金项目:河北省自然科学基金资助项目(E2024502039)。

果是玄武岩纤维芯棒在湿热环境下运行可靠的关键因素^[4]。

在工业生产中,上浆涂层工艺成本效益显著且处理效果良好,广泛应用于玄武岩纤维工业生产中^[5]。目前,有关上浆涂层的研究主要集中在提升玄武岩纤维增强聚合物(basalt fiber reinforced polymer, BFRP)及玄武岩纤维增强混凝土(basalt fiber reinforced concrete, BFRC)的力学性能上^[6-7]。Lou Keke等^[8]提出了一种聚酯乳液制备上浆涂料以改善BFRP的抗疲劳性能。Cui Sheng'ai等^[9]分析了4种环氧乳液对于BFRC弯曲承载力的提升效果。伴随着玄武岩纤维在电力、航天等方面的应用,BFRP材料的功能化需求提升^[10]。使用上浆涂料实现BFRP功能化改性逐步成为研究热点。Wang Ziyang等^[11]合成了一种聚硅氧烷树脂并用作涂层材料,有效提升了BFRP材料的热稳定性,该团队还研发了淀粉磷酸盐浸润剂用以提升玄武岩纤维的可纺织性^[12]。G Mittal等^[13]研发了含有碳纳米管(CNTs)的上浆涂层,增强了BFRP材料的耐磨损性能。然而,建立浆料配方与复材性能之间的相关性是一项耗时的工作^[14]。分子模拟技术利用蒙特卡洛、分子动力学、耗散粒子动力学等办法能够帮助研究人员高效获悉浆料配方与复材性能的构效关系^[15]。V Varshney等^[16]利用分子动力学模拟碳纤维与环氧树脂的界面作用,分析了碳纤维复材的热传导性能。S P Ju等^[17]采用分子动力学方法研究了碳纤维与聚丙烯之间的界面强度,以此分析碳纤维复合材料的力学性能。现有研究大多采用分子动力学模拟表征纤维增强复合材料的相关性能,但鲜有研究将该模拟方

法引入BFRP材料体系,探究上浆涂层对BFRP耐湿热性能的提升效果。

本文基于Material studio2021分子模拟软件并结合molecular dynamics(MD)及ab initio molecular dynamics(AIMD)相关理论对玄武岩纤维进行耐湿热涂层构筑,分析双酚A型环氧树脂(DGEBA)、二聚酸改性环氧树脂(DAER)、氢化双酚A型环氧树脂(HBPA)和脂环族环氧树脂(CER)四类环氧基涂层对BFRP材料耐湿热性能的改善效果,并通过试验验证构筑的有效性,希望能为玄武岩纤维上浆涂层的优化提供试验依据和理论基础。

1 耐湿热涂层模型构建及性能分析

1.1 构筑依据

上浆涂层一般由成膜剂、偶联剂、抗静电剂及润滑剂等组成。已有研究指出KH-560偶联剂可以有效改善BFRP材料的耐湿热特性^[18]。抗静电剂及润滑剂主要起到改善纤维纱线的集束性以及辅助成膜剂的作用,两者通常采用十八烷基二甲基羟乙基季铵硝酸盐(SN)及聚乙二醇单油酸酯(PEG)^[19]。作为改善界面性能的关键成分,成膜剂的选取需基于与基体树脂相似相容的原则^[20]。目前电力行业广泛采用的基体树脂为双酚A型环氧树脂(DGEBA),因此本文考虑DGEBA、脂环族环氧树脂(CER)以及两种基于DGEBA耐候改性的树脂,即二聚酸改性环氧树脂(DAER)和氢化双酚A型环氧树脂(HBPA)作为4类成膜剂成分。模拟计算及后续试验研究需要的材料如表1所示。此外,根据课题组此前对涂层浆料各组分含量的研究,成膜剂中KH-560、PEG、SN、去离子水的质量比为5:1:0.4:0.1:93.5^[21]。

表1 分子模拟及实验研究所需材料
Table 1 Materials required for molecular simulation and experimental research

材料	简写	规格/型号	来源
二聚酸改性环氧树脂	DAER	环氧当量:540~580 g/eq	络合高新材料(上海)有限公司
脂环族环氧树脂	CER	环氧当量:131~143 g/eq	日本大赛璐化学工业株式会社
双酚A型环氧树脂	DGEBA	环氧当量:200~224 g/eq	浙江珀力姆电气科技有限公司
氢化双酚A型环氧树脂	HBPA	环氧当量:220~240 g/eq	
甲基六氢邻苯二甲酸酐	MHHPA	EP-1101B型	
2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚	DMP-30	CP:95%	
γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	KH-560	CP:98%	阿拉丁生化科技股份有限公司
聚乙二醇单油酸酯	PEG	PEG600MO型	
十八烷基二甲基羟乙基季铵盐	SN	季铵盐含量: $\geq 45\%$	
烷基酚聚氧乙烯醚	APEO	CP:100%	凯斯特新材料股份有限公司
玄武岩纤维平纹布	BF	克重:300 g/m ²	拓鑫玄武岩纤维实业有限公司

1.2 模型搭建

为了判断所构筑的上浆涂层在湿热环境下抵抗介质渗透扩散及其分子链段抵抗水解的能力,本文搭建了四类界面层的微观模型,通过分子动力学(MD)模拟及第一性原理分子动力学(AIMD)模拟从微观尺度上分析四类界面层对样品性能的影响机理。

模拟过程中所用到的分子单体模型如图1(a)所

示,界面模型依照三层结构搭建,分别为树脂层、上浆涂层及纤维层,如图1(b)所示。上浆涂层各分子单体数量依照设计中的质量份数计算获得。为了避免构建层结构时产生的内应力影响模拟计算结果,在300 K、0.1 MPa的模拟环境下进行至少100 ps的等温等压系综(NPT)动力学模拟,使模型达到稳态。

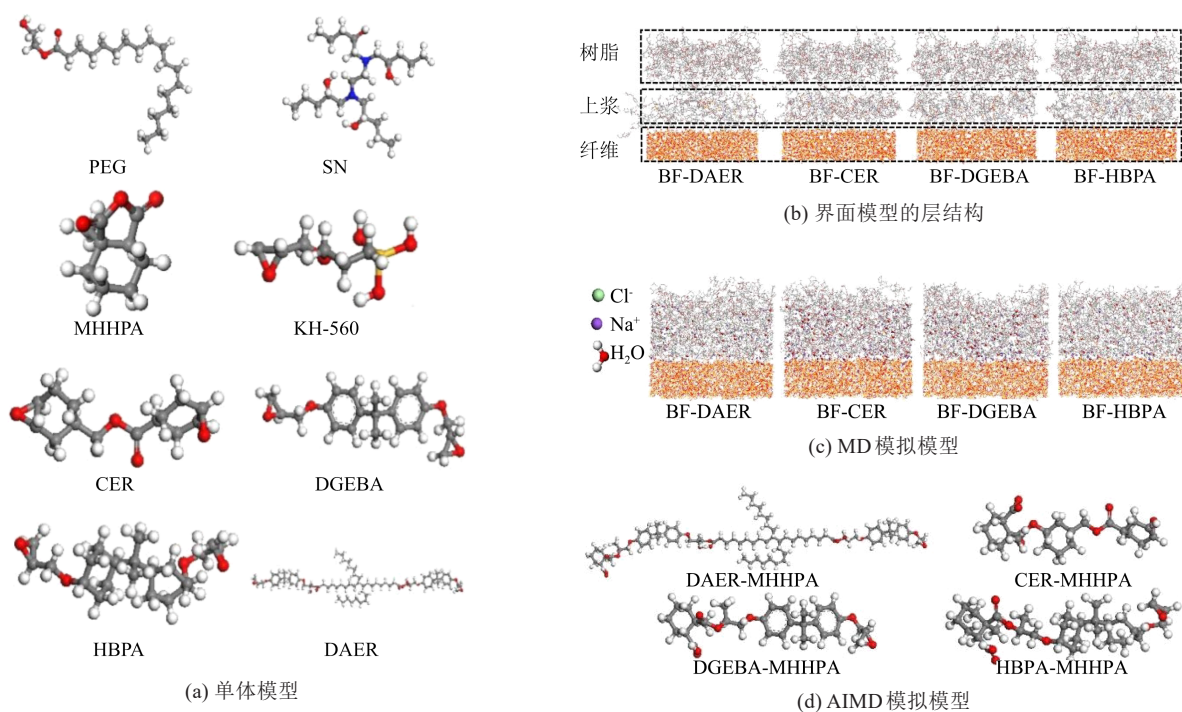


图1 单体模型及分子动力学模型设计

Fig.1 Monomer model and Molecular dynamics model design

具体的交联运算流程包括以下3个步骤:①反应物单体交联;②在415 K、10 MPa的条件下进行NPT动力学模拟;③计算交联度并停止运算。在湿热过程中侵入BFRP材料的介质主要分布在界面的微孔隙中,并由此逐步向材料内部扩散^[22]。模拟随机分布了Cl⁻、Na⁺、H₂O三种微粒,如图1(c)所示。此外,在375 K、0.1 MPa的模拟环境下进行50 ps的NPT动力学计算,以模拟界面层在100℃湿热环境下的情况。

绝缘性能及降解性能的分析需要涉及电子结构和能量的精确计算,经典MD模拟无法提供运算的准确性,因此需要利用AIMD模拟进行计算。同时,利用大尺寸复杂界面模型进行AIMD模拟对于运算算力的要求极高,因此采用聚合物一次交联结构作为AIMD模拟的模型^[23]。考虑到四类界面层主

要差异是成膜剂的种类,因此本文仅需对成膜剂成分与甲基六氢邻苯二甲酸酐(MHHPA)的一次交联结构(如图1(d)所示)进行绝缘性能及耐水解性能分析。

1.3 绝缘特征

基于密度泛函理论对四类成膜剂成分与MHHPA的一次交联结构进行绝缘特性分析,通过横向对比来判断四类界面层在绝缘特性上的优劣。四类结构分别在0、50、100 kV/mm电场环境下的偶极矩如表2所示。从表2可以看出,随着电场强度升高,四类结构的偶极矩呈现波动性,这是由于结构内部电子会随电场方向转移产生感应偶极矩,从而改变分子原有的电场分布。BFRP材料的介质损耗受到交联、支化等聚合物结构以及杂质、孔隙等界面缺陷的影响。其中聚合物的交联、支化影响着材料微

观结构的极性,极性越小的结构在极化过程中所带来的介质损耗越小。由此可见 CER-MHHPA 所构筑的界面层能够提供给 BFRP 材料最小的介质损耗。

表2 四类一次交联结构的偶极矩
Table 2 Dipole moments of four types of primary cross-linked structures

类别	电场强度(kV/mm)	偶极矩/D
DAER-MHHPA	0	7.619
	50	7.825
	100	8.671
CER-MHHPA	0	3.944
	50	3.914
	100	3.992
DGEBA-MHHPA	0	4.213
	50	4.088
	100	4.114
HBPA-MHHPA	0	6.720
	50	6.347
	100	6.273

根据陷阱能级深度的近似计算方法,可将 HOMO 与 LUMO 能级作为导带与价带,两者之间的能隙即为禁带宽度^[23]。图2展示了四类结构的前线轨道云图、能级分布以及陷阱深度,轨道云图中蓝色部分代表波函数的正相位,黄色部分代表波函数的负相位。四类结构的 LUMO 轨道均被束缚于 MHHPA 分子结构附近,形成电子陷阱;四类结构的 HOMO 轨道呈现出差异性,DAER-MHHPA 及 DGEBA-MHHPA 的空穴陷阱生成于苯环附近,而 CER-MHHPA 及 HBPA-MHHPA 的空穴陷阱生成于靠近环氧基一侧的碳六元环,因此四类结构在 HOMO 能级上的差距较大并导致了能隙的不同。较高的能隙代表了此类分子中的电子不易跳出轨道成为自由电子,因此相较于其余三类上浆涂层,CER-MHHPA 的高能隙能够提供最高的绝缘强度。

1.4 粘附特征

BFRP 界面结合效果与两相材料的结合能密切相关,图3是模拟湿热老化前后四类结构的界面结合能。从图3可以看出,在初始状态下 BF-CER 的界面结合能最高,达到 12 641 kcal/mol,而 BF-DAER、BF-DGEBA、BF-HBPA 的界面结合能分别为 11 642、12 163、12 458 kcal/mol。模拟湿热老化后四类结构的界面结合能均呈现下降的趋势,BF-

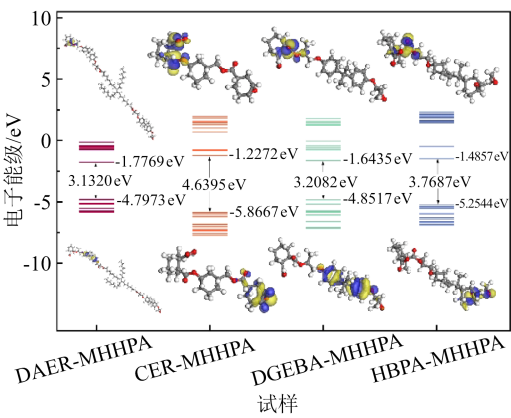


图2 四类一次交联结构的前线轨道和能级分布

Fig.2 Frontline orbit and energy level distribution of four types of primary cross-linked structures

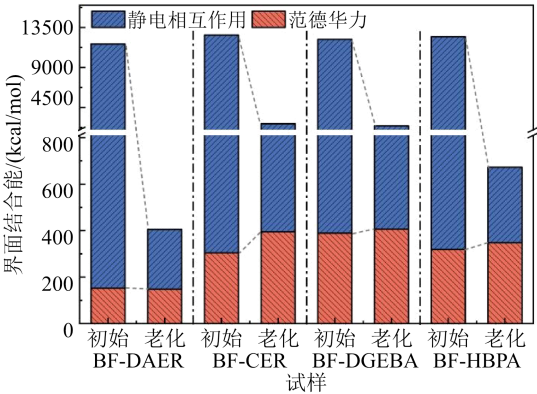


图3 模拟湿热老化前后四类结构的界面结合能

Fig.3 Binding energy of four structures before and after simulating hydrothermal ageing

DAER、BF-CER、BF-DGEBA、BF-HBPA 的界面结合能分别下降至 405、2 683、2 437、672 kcal/mol,基于结合能稳定性可以明确 BF-CER 及 BF-DGEBA 两类结构在承受介质侵入时的性能稳定性较高。

结合能源于非共价相互作用,可分为氢键、卤素键及离子相互作用力等静电相互作用以及范德华力^[24]。从图3可以看出,湿热模拟前后四类模型的范德华力波动程度较小,结合能的下降主要源于静电相互作用的下降。为了更进一步分析四类模型静电相互作用下降程度的差异,对湿热模拟前后的氢键含量进行计算分析。本文纤维层模型中参与形成氢键的结构为羟基,上浆涂层及树脂层中参与形成氢键的结构为羟基、醚键、环氧基团,因此主要对上述结构中的氧原子作径向分布函数(RDF)分析。

图4是模拟湿热老化前后氧原子的间距变化,分子间距(*r*)在 0~1.0 nm,其中 O_F表示纤维层中羟

基上的氧原子, O_{SR} 表示上浆涂层及树脂层中除酯键外的氧原子, 纵坐标表示 O_F 与 O_{SR} 的间距。从图4可以看出, 除BF-DAER模型外, 其余三类模型均在横坐标0.3 nm附近形成峰值, 说明该三类模型在纤维表面的氢键作用明显。在湿热模拟过程中, 所有模型位于纤维表面的空腔内均填充了介质微粒, 从而破坏了纤维与基体树脂之间的氢键。同时老化还引起纤维层与基体树脂层剥离, 使得 O_F 与 O_{SR} 距离增加, 从而进一步降低了形成氢键的可能性。

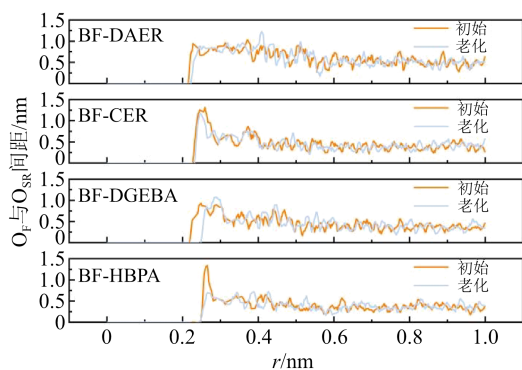


图4 模拟湿热老化前后氧原子的间距变化

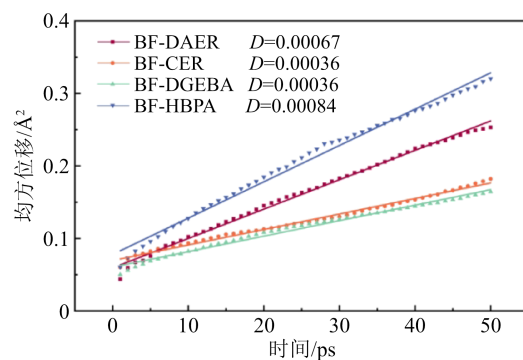
Fig.4 Change of oxygen atom spacing before and after simulated hygrothermal ageing

1.5 阻滞渗透特征

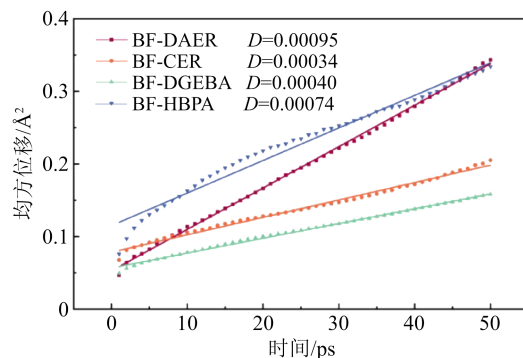
考虑介质入侵对于绝缘性能的影响较大, 本文计算了不同界面模型中 Cl^- 、 Na^+ 、 H_2O 三类微粒的均方位移(MSD)特性, 结果如图5所示, 通过分析不同界面模型中微粒扩散特性差异判断BFRP样品在湿热环境下的绝缘性能稳定性。从图5可以看出, H_2O 的扩散系数(D)高于 Na^+ 、 Cl^- , 这是由于结构中存在的极性基团对 Na^+ 、 Cl^- 在交联网络中的流动性影响更大。因此可以判断 H_2O 是导致BFRP材料性能下降的主要原因, 而 Na^+ 、 Cl^- 可能会在某一极性结构中吸附阻塞。横向对比四类界面模型可以发现, BF-HBPA及BF-DAER对于微粒的阻滞作用明显弱于其余两类界面, 这表明BF-HBPA及BF-DAER两类BFRP材料在湿热环境下将更快出现性能下降的现象, 因此推测BF-CER及BF-DGEBA在水分侵入时的绝缘性能稳定性较高。

1.6 耐水解特征

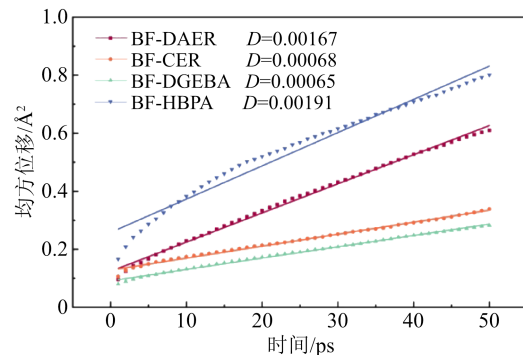
BFRP样品在湿热环境下的性能稳定性除了取决于界面层抵抗水分侵入的能力以及侵入后的性能稳定性外, 还取决于界面层的耐水解性能。本研究将四类模型中的一次交联结构作为对象分析界面稳定性。ReaxFF反应力场已被应用于潮湿环境



(a) Cl^-



(b) Na^+



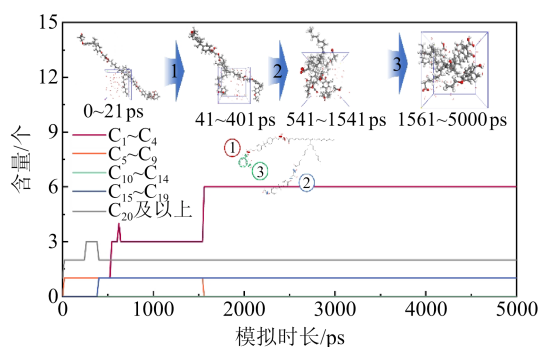
(c) H_2O

图5 微粒的扩散系数和MSD

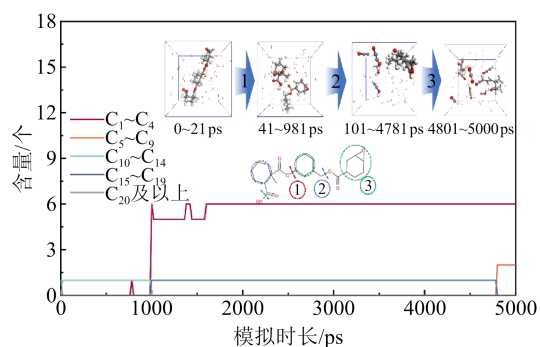
Fig.5 Diffusion coefficient and MSD of particles

下分子结构的反应性降解模拟^[25]。考虑到 Na^+ 及 Cl^- 较低的扩散特性及反应性, 利用AIMD进行富水环境下的降解模拟, 其中反应力场为ReaxFF, NPT动力学模拟中温度为375 K、压强为0.1 MPa。图6为降解后结构中所含的碳元素个数以及碎片化结构个数, 并展示了四类结构在富水环境下的降解过程。

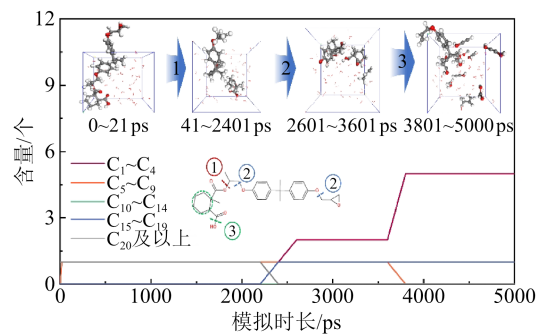
从图6可以看出, 四类结构的第一次降解均发生于21~41 ps, 降解过程均为水分子解离出的 $-OH$, 导致MHHPA与成膜剂之间的醚键(C-O键)断裂形成醇^[26]。在21~41 ps, 四类结构中的DAER-MHHPA降解严重, 其长链侧的醚键容易断键形成



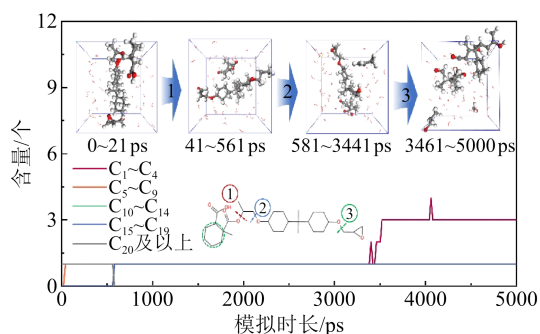
(a) DAER-MHHPA



(b) CER-MHHPA



(c) DGEBA-MHHPA



(d) HBPA-MHHPA

图6 降解过程

Fig.6 Degradation process

醇;在401~541 ps,DAER-MHHPA 碎片化结构在图6(a)所示3个部位的醚键处发生断裂;在1541~1561 ps,DAER-MHHPA 结构中的MHHPA 结构裂解形成碳原子为1~4个的碎片化结构。在981~

1001 ps,CER-MHHPA 内部的醚键处断裂形成碎片化结构;在4781~4801 ps,剩余的碎片化结构均发生裂解。在2401~2601ps,DGEBA-MHHPA 的碎片化结构在醚键处发生断裂;在3601~3801 ps,结构中的MHHPA 部位裂解。在561~581 ps,HBPA-MHHPA 的碎片化结构在其中一侧的醚键处断裂;在3441~3461 ps,剩余一侧的醚键断键且MHHPA 结构裂解。CER-MHHPA 的碎片化结构空间构型较小,无法提供较高的空间位阻,因此更容易受到解离水的攻击导致降解发生得较早且降解程度较高^[27]。DGEBA-MHHPA 结构中的苯环在一定程度上抑制了水分向醚键的迁移使得降解发生得较晚^[27]。与之相比,尽管DAER-MHHPA 也含有苯环,但其内部过多的醚键致使其降解程度较DGEBA-MHHPA 高。HBPA-MHHPA 结构中较少的醚键也使得其降解程度较低,且降解发生得较晚。综上,模拟结果显示HBPA-MHHPA 及DGEBA-MHHPA 具备较好的耐水解能力。

2 实验与结果

2.1 基于水性环氧乳液的上浆涂层制备

以聚氧乙烯烷基酚醚(APEO)作为乳化剂,采用相反转法分别制备DGEBA、DAER、CER、HBPA的水性乳液,具体过程如图7所示。制备过程中使用电导率测试仪(DDS-11A型,杭州齐威仪器有限公司)实时检测烧瓶内部溶液的电导率,当电导率下降至20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 时,树脂实现相反转,可用于制备水基上浆涂层。按模拟计算中的配比配置涂层试剂,将试剂置于离心机(TG16-WS型,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司)中,在1000 r/min的转速下离心10 min,若未出现分层现象,则认为涂层试剂满足工业稳定性要求,可用于处理玄武岩纤维。

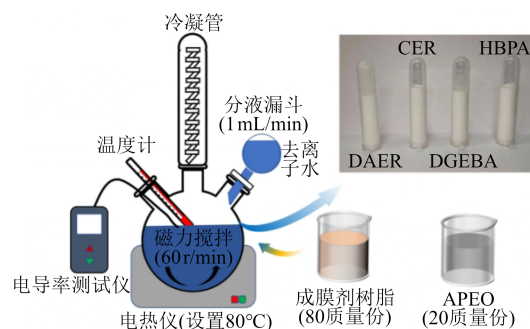


图7 浆料制备过程

Fig.7 The preparation process of sizing slurry

2.2 样品制备及老化试验设计

将玄武岩纤维平纹布浸泡在丙酮中,去除原有的纺织型浸润剂,随后烘干,再浸入上文配置的4种涂层试剂中保持10 min,随后在120℃环境下干燥,以确保纤维表面获得良好的涂敷效果。

采用热压法将不同试剂处理后的玄武岩纤维平纹布制成BFRP样品。例如将DGEBA、MHHPA及DMP-30以100:75:0.3的质量比混合后经真空搅拌处理成为树脂混合料,将玄武岩纤维平纹布浸入树脂混合料中直至混合料完全渗透平纹布表面,随后将平纹布平铺于模具中在120℃、10 MPa的压力下持续10 h固化成型。将由包含DGEBA、DAER、CER、HBPA乳液的涂层试剂处理后的纤维布制成的BFRP样品分别命名为BF-DGEBA、BF-DAER、BF-CER、BF-HBPA。上述方法制成的BFRP拥有明显的夹层结构,更利于对比分析不同上浆涂层对BFRP性能的影响。

在控制基体树脂及增强材料的前提下,复合材料的复合效应取决于界面性能,因此分析BFRP样品在湿热环境下的性能变化,表征界面的电气-力学性能及其稳定性^[28]。考虑到外绝缘器件于高温高湿的盐碱地区寿命较短,本文采用质量分数为0.1%的氯化钠溶液作为老化介质。由于短时高温环境的老化效果等同于长期低温环境^[29],本文将人工加速老化的温度设定为100℃,分别于老化0、20、40、70、120 h时取样,对样品进行裁切便于后续测试。

2.3 界面结合效果分析

根据GB/T 1040.1—2018,使用万能机械试验机(ETM-104C型,厦门搏仕检测设备有限公司)对不同涂层处理的BFRP样品开展横向拉断测试,样品如图8所示,加载速率为2 mm/min,每组测试6个样品,结果取平均值,测得的拉伸强度如图9所示。

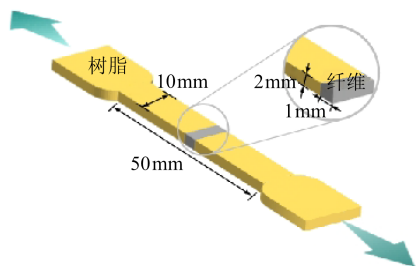


图8 纤维横向拉断样品示意图

Fig.8 Schematic diagram of fiber transverse tensile fracture sample

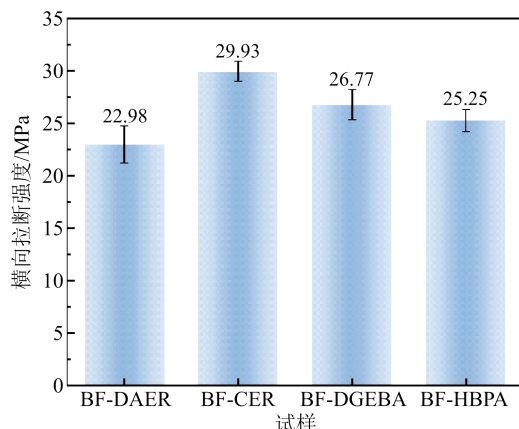


图9 纤维横向拉断结果图

Fig.9 Fiber transverse tensile fracture result chart

纤维横向拉伸强度可以反映纤维-树脂之间的结合效果,从图9可以看出,BF-DAER、BF-CER、BF-DGEBA与BF-HBPA的横向拉伸强度分别为22.98、29.93、26.77、25.25 MPa,其中BF-CER的横向拉伸强度最高。结合粘接特性的模拟结果可知,较高的结合能有助于增强纤维对树脂的吸引,并强化二者之间的界面结合效果,其宏观的情况即反映改性后的纤维具备更高的横向拉伸强度。

2.4 质量变化特性分析

依照ASTM D570-98的试验方法对各老化周期下的样品质量进行测量,结果如图10所示。通常情况下,多数聚合物及复合材料的吸湿行为符合Fick扩散模型,即质量变化速率将逐步趋于0^[30]。然而从图10可以看出,四类样品的质量在老化末期依然呈现出不同程度的增长,造成这一类非Fick吸湿行为的原因在于Fick模型并未考虑材料的劣化对吸湿过程产生的耦合效应^[31]。根据图10中的质量变化情况,本文将性能劣化过程划分为两个阶段,阶段1(老化0~20 h)以介质入侵影响为主,阶段2(老化20~120 h)以水解影响为主。因此四类样品质量变化的原因如下:在老化初期,质量增加主要是由于水分侵入了界面层中原有的孔隙缺陷;此后的老化时段,水分的高温溶胀作用及水解作用导致新空腔的形成,进一步促进质量增加。根据质量变化情况,可以初步判断在老化20 h以内四类样品的质量变化基本符合Fick模型的描述。BF-DAER、BF-CER、BF-DGEBA、BF-HBPA四类样品在老化20 h时的质量变化率平均值分别为0.027 0%、0.003 2%、0.015 9%、0.021 7%。上述现象与四类界面层MSD分析结果一致,BF-CER较好地阻滞了水分侵入,而

BF-DAER 及 BF-HBPA 阻滞水分侵入的能力较差。在老化 20~120 h 时,劣化作用导致四类样品的质量变化不符合 Fick 模型的描述,本文认为在这一时段中四类样品的界面出现了不同程度的降解破坏。从图 10 还可以看出,经过 120 h 老化后,BF-DAER、BF-CER、BF-DGEBA、BF-HBPA 的质量变化分别为 0.142 6%、0.044 5%、0.040 2%、0.036 4%,由此可以判断 BF-DAER 的界面层在湿热环境下劣化明显,而 BF-HBPA 的界面层则具备较好的稳定性。

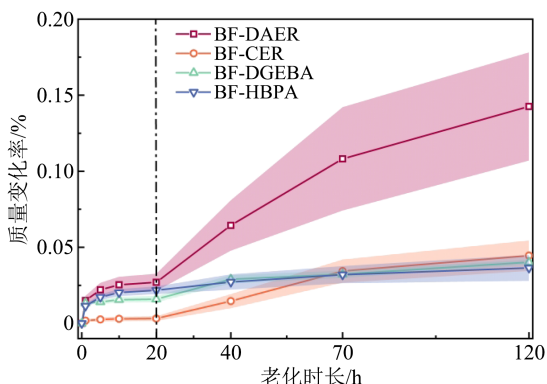


图 10 样品质量随时间的变化

Fig.10 Variation of sample weight with ageing time

图 11 是不同样品老化 120 h 后的 SEM 图像。从图 11 可以看出,材料老化后表面出现不同程度的损伤。综合对比可以发现 BF-HBPA 的损伤程度最小,而 BF-DAER 的损伤程度最大,这是因为较弱的界面结合致使材料受到老化的破坏更加显著,形成水扩散通道进而造成材料吸水率更高。

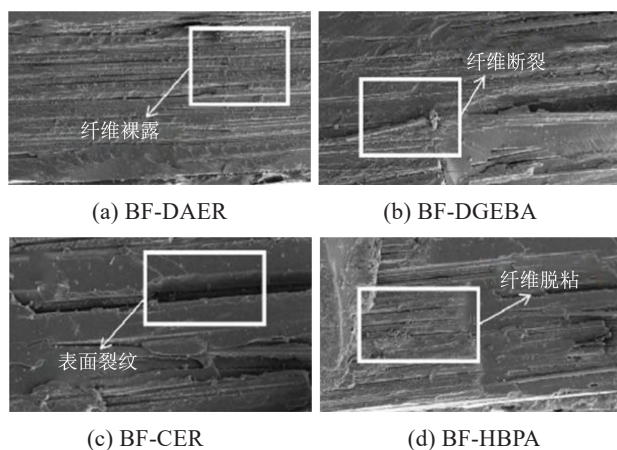


图 11 老化 120 h 后的样品表面形貌

Fig.11 Surface morphology of samples after ageing for 120 h

2.5 绝缘击穿特性分析

依照 IEC 60243-1-2013 的测试回路,对厚度为 (1 ± 0.1) mm 的样品进行击穿测试,电压频率为 50

Hz。采用 Weibull 模型对 15 组有效数据进行统计,获得 63.2% 击穿概率下的击穿强度,如图 12 所示。

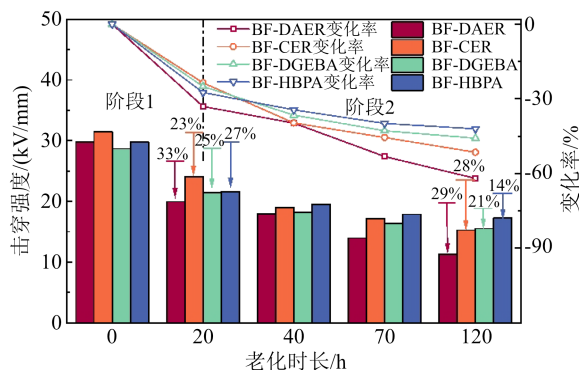


图 12 样品的击穿强度随老化时间的变化

Fig.12 Variation of breakdown strength of samples with ageing time

分子能隙是绝缘材料抵抗电击穿的本征性参数,其宽度决定了电子从价带跃迁至导带所需的最小能量。从图 12 可以看出,初始状态下 BF-CER 拥有较高的击穿强度,达到 31.46 kV/mm,而 BF-DAER、BF-DGEBA 及 BF-HBPA 三类样品的初始击穿强度分别为 29.80、28.66、29.75 kV/mm, BF-CER 的击穿强度较其他三类样品分别高 5.3%、8.9%、5.4%。由于介质的扩散迁移和毛细作用,入侵的 Na^+ 、 Cl^- 、 H_2O 等介质在电场下形成导电通道,对绝缘性能的损伤较大,所有样品的击穿强度均呈现下降趋势。其中 BF-CER 在阶段 1 中的击穿强度仅下降了 23%,远低于其他三类样品,这是由于 BF-CER 的界面层能够抵抗介质侵入以及受介质侵入的影响程度较小。在阶段 2 中介质进一步迁移扩散并造成界面水解,导致了击穿强度变化的不规律性,其中抵抗介质降解作用的能力成为击穿强度维持稳定的关键。对比阶段 2 中击穿强度变化的程度,可以发现 BF-HBPA 的击穿强度仅下降 14%,远低于 BF-DAER、BF-CER、BF-DGEBA。这一现象佐证了 BF-HBPA 相较于其余三类样品具备较高的抵抗降解的能力。

2.6 介电特性分析

介电特性能够反映材料内部束缚电荷对外加电场的响应特性。在 25℃ 恒温环境下,使用介质损耗测试仪 (YG9100 型,上海杨高电器有限公司) 对厚度为 1 mm 的样品进行介质损耗因数 ($\tan\delta$) 测试,各试样至少测量 5 次,结果如图 13 所示。

从图 13 可以看出,老化初始时刻, BF-DAER、

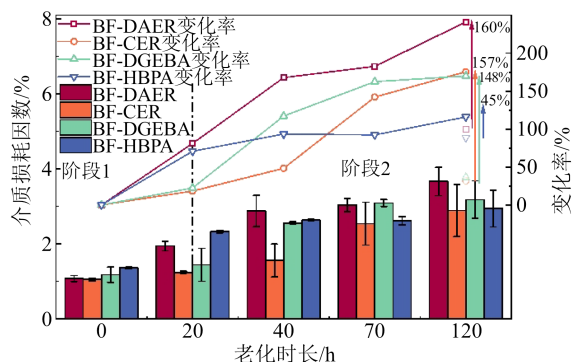


图13 样品的介质损耗因数随老化时间的变化

Fig.13 Variation of dielectric loss factor of the samples with ageing time

BF-CER、BF-DGEBA、BF-HBPA 的介质损耗因数分别为 1.07%、1.05%、1.17%、1.36%；经过 120 h 的老化过程后，样品的 $\tan\delta$ 均大幅增加，其中 BF-CER 的 $\tan\delta$ 最低，为 2.89%，BF-HBPA 的 $\tan\delta$ 为 2.94%，仅高于前者。类似于击穿强度的变化情况，界面层处侵入的 Na^+ 、 Cl^- 、 H_2O 等介质造成了显著的界面极化现象，导致阶段 1 中样品 $\tan\delta$ 的增大。同时，介质侵入的程度影响了 $\tan\delta$ 的变化程度，BF-CER 在阶段 1 中 $\tan\delta$ 增加量仅为 23%，远低于其余三类样品，进一步证明了 BF-CER 的界面层具有出色的阻滞介质渗入的能力。经过阶段 2 的老化，尽管 BF-CER 仍具备较低的 $\tan\delta$ ，但其在此阶段的损伤程度也表明了其耐水解能力要弱于 BF-HBPA。

2.7 弯曲特性分析

参考 ISO 14125:1998，将样品裁切成 40 mm×15 mm×1 mm 的尺寸，测量各老化阶段样品的弯曲强度，各样品至少测量 5 次，得到平均弯曲强度及其变化率如图 14 所示。从图 14 可以看出，老化初始时刻，BF-CER 的弯曲强度最高，为 599.54 MPa，而

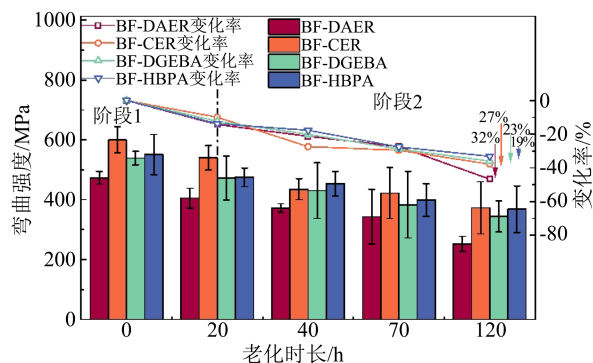


图14 样品的弯曲强度随老化时间的变化

Fig.14 Variation of bending strength of the samples with ageing time

BF-DAER、BF-DGEBA、BF-HBPA 的弯曲强度分别为 473.05、538.99、550.91 MPa，四类样品在初始状态下的弯曲强度同界面层所提供的结合效果呈现正相关性。老化 120 h 后，BF-DAER、BF-CER、BF-DGEBA、BF-HBPA 的弯曲强度分别下降到 252.09、373.04、344.89、368.21 MPa，下降率分别为 46%、38%、36%、33%。由于模拟过程中在纤维表面的空腔内均填充了 Cl^- 、 Na^+ 、 H_2O 三种微粒介质，模拟呈现的下降程度远超前于实际的试验效果。阶段 1 中四类样品的弯曲强度分别下降到 405.71、540.00、472.54、475.01 MPa，其损失分别为 14%、9%、12%、13%，弯曲强度的下降趋势同湿热模拟前后的结合能下降趋势一致。阶段 2 中四类样品的弯曲强度分别为 372.57、435.35、430.58、453.30 MPa，其损失分别为 32%、27%、23%、19%。可以看出，BF-HBPA 依然具备四类样品中最高性能稳定性。

3 结论

(1)构建 DAER、DGEBA、CER 及 HBPA 四种分子模型与 MHHPA 的一次交联结构，综合对比其在湿热老化下的性能变化情况，发现 CER-MHHPA 结构呈现较低的极性以及较高的能隙，使得 BF-CER 样品展现出了四类 BFRP 样品中最低的介质损耗以及最高的击穿强度。同时，高界面结合能也使得 BF-CER 样品具备较高的弯曲强度。

(2)侵入的水分破坏了纤维层与树脂层之间的氢键，从而降低了界面结合能，影响了四类 BFRP 样品的力学性能。除 H_2O 外， Na^+ 、 Cl^- 微粒也影响了四类 BFRP 样品的电气性能。对介质阻滞能力较强且结合能稳定性较高的 BF-CER 样品在老化 20 h 内弯曲强度、击穿强度及介电性能稳定性最高。

(3)四类树脂乳液构成的交联结构在湿热环境下的降解过程主要为醚键断裂以及 MHHPA 结构裂解。碎片化结构带来的空间位阻不同以及结构对于 H_2O 运动的抑制能力不同导致了四类结构降解时长以及降解程度的差异。湿热环境下降解程度较低的 BF-HBPA 样品在老化 20~120 h 内弯曲强度、击穿强度及介电性能的稳定性最高。

参考文献 References

- [1] 李进,赵仁勇,杜伯学,等. 电工环氧绝缘件缺陷无损检测方法研究进展[J]. 电工技术学报,2021,36(21):4598-4607.
Li Jin, Zhao Renyong, Du Boxue, et al. Research progress of non-

- destructive detection methods for defects of electrical epoxy insulators[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2021, 36(21): 4598-4607.
- [2] 王力农, 方雅琪, 马亚运, 等. 复合材料杆塔及样品的多因子老化性能[J]. 高电压技术, 2016, 42(12): 3881-3887.
- Wang Linong, Fang Yaqi, Ma Yayun, et al. Multi-factor aging performance of composite material tower and samples[J]. High Voltage Engineering, 2016, 42(12): 3881-3887.
- [3] Liu Yunpeng, Zhang Mingjia, Liu Hechen, et al. The feasibility of continuous basalt fibre-reinforced polymer application to composite cross-arms[J]. High Voltage, 2023, 8(3): 590-598.
- [4] 刘云鹏, 李乐, 张铭嘉, 等. 复合绝缘横担界面特性检测研究现状[J]. 电工技术学报, 2020, 35(2): 408-424.
- Liu Yunpeng, Li Le, Zhang Mingjia, et al. Research status of interface detection for composite cross-arm[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2020, 35(2): 408-424.
- [5] 曾瑶, 俞科静, 钱坤. 玄武岩纤维表面改性及界面效应[J]. 材料科学与工程学报, 2019, 37(4): 612-618.
- Zeng Yao, Yu Kejing, Qian Kun. Study on surface modification and interfacial effect of basalt fiber[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2019, 37(4): 612-618.
- [6] Kim S H, Lee J H, Kim J W, et al. Interfacial behaviors of basalt fiber-reinforced polymeric composites: a short review[J]. Advanced Fiber Materials, 2022, 4(6): 1414-1433.
- [7] Pucci M F, Seghini M C, Liotier P J, et al. Surface characterization and wetting properties of single basalt fibres[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 109: 72-81.
- [8] Lou Keke, Kang Aihong, Xiao Peng, et al. Effects of basalt fiber coated with different sizing agents on performance and microstructures of asphalt mixture[J]. Construction and Building Materials, 2021, 266(B): 121155.
- [9] Cui Sheng'ai, Xu Xuefeng, Chen Zhao, et al. Effect of different sizing agent-treated basalt fibers on bending and cracking performance of reinforced BFRC beams[J]. Construction and Building Materials, 2023, 365: 130037.
- [10] 王子焱, 钟昊天, 贾钰, 等. 连续玄武岩纤维生产与制品开发现状分析[J]. 矿产保护与利用, 2020(3): 161-178.
- Wang Ziyang, Zhong Haotian, Jia Yu, et al. Analysis of current status of continuous basalt fiber production and product development[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020(3): 161-178.
- [11] Wang Z T, Luo H J, Zhang J, et al. Water-soluble polysiloxane sizing for improved heat resistance of basalt fiber[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 272: 125024.
- [12] Wang Z T, Luo H J, Zhang L, et al. Mechanical properties of basalt fiber improved by starch phosphates sizing agent[J]. Applied Surface Science, 2020, 521: 146196.
- [13] Mittal G, Rhee K Y. Chemical vapor deposition-based grafting of CNTs onto basalt fabric and their reinforcement in epoxy-based composites[J]. Composites Science and Technology, 2018, 165: 84-94.
- [14] Kim K D, Kim S H, Kim H T. Applying the taguchi method to the optimization for the synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis of TEOT in micelles[J]. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 254(1-3): 99-105.
- [15] 李崇瑞, 高聪, 史鹏程, 等. 纤维增强树脂基复合材料多尺度界面模拟研究与进展[J]. 复合材料科学与工程, 2020(11): 116-122.
- Li Chongrui, Gao Cong, Shi Pengcheng, et al. Multi-scale interface simulation research and development of fiber reinforced resin composites[J]. Composites Science and Engineering, 2020(11): 116-122.
- [16] Varshney V, Roy A K, Baur J W. Modeling the role of bulk and surface characteristics of carbon fiber on thermal conductance across the carbon-fiber/matrix interface[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2015, 7(48): 26674.
- [17] Ju S P, Chen C C, Huang T J, et al. Investigation of the structural and mechanical properties of polypropylene-based carbon fiber nanocomposites by experimental measurement and molecular dynamics simulation[J]. Computational Materials Science, 2016, 115: 1-10.
- [18] Liu Yunpeng, Zhang Mingjia, Liu Hechen, et al. The influences of silane coupling agents on the heat and moisture resistance of basalt fibre-reinforced composites[J]. High Voltage, 2022, 8(1): 38-47.
- [19] Xing Dan, Xi Xiongyu, Qi Minggang, et al. Optimization on the formulation of sizing to enhance the mechanical properties of basalt fiber[J]. The Journal of the Textile Institute, 2020, 112(4): 515-525.
- [20] Ai Dan, Mo Ruibin, Wang Huihui, et al. Preparation of waterborne epoxy dispersion and its application in 2K waterborne epoxy coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 136: 10528.
- [21] Liu Hechen, Yu Yunfei, Zhang Mingjia, et al. Effect of sizing agent on properties of basalt fiber/blended resin matrix composites[J]. Journal of Materials Science, 2023, 58(13): 5642-5657.
- [22] 李进, 赵仁勇, 陈允, 等. 水分含量影响玻璃纤维增强环氧树脂电树枝生长特性研究[J]. 电工技术学报, 2023, 38(5): 1166-1176, 1189.
- Li Jin, Zhao Renyong, Chen Yun, et al. Effects of moisture contents on electrical treeing process in glass fiber reinforced epoxy resin[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2023, 38(5): 1166-1176, 1189.
- [23] 李亚莎, 夏宇, 胡豁然, 等. 外电场下硅橡胶分子微观参数对陷阱形成及沿面放电的影响[J]. 高电压技术, 2022, 48(3): 839-847.
- Li Yasha, Xia Yu, Hu Huoran, et al. Effect of molecular microscopic parameters of silicon rubber on trap formation and surface discharge under external electric field[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(3): 839-847.
- [24] Wang Xingquan, Jian Wei, Buyukozturk O, et al. Degradation of epoxy/glass interface in hygrothermal environment: an atomistic investigation[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 206: 108534.
- [25] Liang Xiao, 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): 12502-12512.

- 8199-206.
- [26] Silva P L, Guimaraes L, Pliego J R. Revisiting the mechanism of neutral hydrolysis of esters: water autoionization mechanisms with acid or base initiation pathways[J]. The Journal of Physical Chemistry B,2013,117(21):6487-6497.
- [27] 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.
- [28] Sathishkumar T P, Satheeshkumar S, Naveen J. Glass fiber-reinforced polymer composites-a review[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites,2014,33(13):1258-1275.
- [29] 李玉果,罗迎社,彭万喜.湿热老化对树脂增强生物板蠕变及其时间-应力等效性研究[J]. 中南林业科技大学学报,2018,38(28):122-128.
- Li Yuguo, Luo Yingshe, Peng Wanxi. Effect of hydrothermal aging on creep properties of resin reinforced bioboard and its time-stress equivalence[J]. Journal of Central South University of Forestry and Technology,2018,38(28):122-128.
- [30] 侯思祖,钟正,刘云鹏,等. 高压复合绝缘子用 GFRP 材料吸湿特性及湿应力分布数值模拟[J]. 电工技术学报,2022,37(4):1010-1019.
- Hou Sizuo, Zhong Zheng, Liu Yunpeng, et al. Numerical simulation of hygroscopic characteristic and wet stress distribution of GFRP material used in high voltage composite insulators[J]. Transactions of China Electrotechnical Society,2022,37(4):1010-1019.
- [31] Li Le, Dai Xiaohan, Li Yanda, et al. Physicochemical, mechanical and electrical properties of epoxy-based syntactic foam under thermal and hydrothermal aging conditions[J]. Materials Today Communications,2022,33:104717.

收稿日期:2025-07-21;修回日期:2025-09-25。

作者简介:

张铭嘉(1995—),男(汉族),浙江台州人,工程师,博士,主要从事电工材料研发、高性能纤维增强复合材料制备及特性的研究;

通信作者:王昱力(2001—),男(汉族),湖北随州人,硕士生,主要从事绿色电工材料研发及性能评估的研究。