

# 玄武岩纤维纳米改性对增强环氧复合材料绝缘与力学性能的影响

刘贺晨<sup>1,2</sup>, 于云飞<sup>1</sup>, 张铭嘉<sup>1</sup>, 于红<sup>1</sup>,  
李乐<sup>1</sup>, 刘云鹏<sup>1,2</sup>, 杨红军<sup>3</sup>, 田正波<sup>3</sup>

(1. 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;

2. 华北电力大学 新能源电力系统国家重点实验室, 北京 102206;

3. 襄阳国网合成绝缘子有限责任公司, 湖北 襄阳 410000)

**摘要:** 使用纳米氧化铝对玄武岩纤维进行表面改性, 采用层压法制造改性玄武岩纤维/环氧树脂复合材料(BFRP), 并研究纳米 $Al_2O_3$ 含量对改性复合材料绝缘与力学性能的影响。结果表明: 质量分数为1.0%的纳米 $Al_2O_3$ 改性的玄武岩纤维复合材料(1.0K-BFRP)界面改性效果最佳。与未改性的复合材料相比, 1.0K-BFRP的介质损耗因数降低了38.13%, 沿面闪络电压提高了42.96%, 击穿电压提高了33.96%, 表现出更加优越的绝缘性能; 拉伸强度、弯曲强度、层间剪切强度分别提高了26.46%、48.19%、66.06%, 玻璃化转变温度提高了4.49℃。

**关键词:** 纳米氧化铝; 玄武岩纤维; 界面改性; 复合材料

中图分类号: TM215 DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2024.06.005

## Effect of nanomodification of basalt fiber on insulation and mechanical properties of reinforced epoxy composites

LIU Hechen<sup>1,2</sup>, YU Yunfei<sup>1</sup>, ZHANG Mingjia<sup>1</sup>, YU Hong<sup>1</sup>,  
LI Le<sup>1</sup>, LIU Yunpeng<sup>1,2</sup>, YANG Hongjun<sup>3</sup>, TIAN Zhengbo<sup>3</sup>

(1. Hebei Provincial Key Laboratory of Green and Efficient New Electrical Materials and Equipment, North China Electric Power University, Baoding 071003, China; 2. State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources, North China Electric Power University, Beijing 102206, China;

3. Xiangyang State Grid Composite Insulator Co., Ltd., Xiangyang 410000, China)

**Abstract:** The surface of basalt fibers was modified by nano alumina, and then modified basalt fiber/epoxy resin composite (BFRP) was prepared by lamination method, and the effect of nano- $Al_2O_3$  content on the insulation and mechanical properties of the modified composite was experimentally analyzed. The results show that when the mass fraction of nano- $Al_2O_3$  is 1.0%, the interface modification effect of BFRP is the best. Compared with untreated composites, the dielectric loss factor of 1.0K-BFRP reduces by 38.13%, the surface flashover voltage increases by 42.96%, and the breakdown voltage increases by 33.96%, demonstrating more superior insulation performance; the tensile strength, flexural strength, and interlaminar shear strength increases by 26.46%, 48.19%, and 66.06%, respectively, and the glass transition temperature increases by 4.49℃.

**Key words:** nano- $Al_2O_3$ ; basalt fiber; interface modification; composite material

## 0 引言

在电力行业中, 复合横担、绝缘拉杆、风机叶片等电气装备多由玻璃纤维增强复合材料构成<sup>[1-3]</sup>。随着我国电网技术的不断发展, 电压等级和发电机装机容量的不断提高, 传统玻璃纤维存在弹性模量低、较脆易裂等缺点, 已经逐渐无法满足复杂环境

下部分电气装备的应用需求<sup>[4-6]</sup>。比如由于抗拉强度有限, 当风机叶片长度大于40 m时, 玻璃纤维复合材料已经无法满足叶片对力学性能的要求<sup>[7]</sup>。玄武岩纤维(BF)是天然玄武岩矿石高温熔融后拉丝而成的绿色环保纤维。与玻璃纤维相比, 玄武岩纤维具有更好的机械强度、更高的弹性模量以及更优异的耐高温性能<sup>[8]</sup>。因此将玄武岩纤维代替玻璃纤维应用在电气装备上是一种新的思路。此外玄武

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(20226934)。

岩纤维的生产能耗为 $3\sim 4\text{ kW}\cdot\text{h}/\text{kg}^{[9]}$ ,低于玻璃纤维的生产能耗 $6\sim 8\text{ kW}\cdot\text{h}/\text{kg}^{[10]}$ ,将玄武岩纤维代替玻璃纤维应用在能源电力行业,高度契合国家“碳达峰、碳中和”的战略目标,具有很高的战略意义。

电气装备的安全稳定运行与复合材料的综合性能息息相关,而复合材料性能的优劣又依赖于其界面结合程度的高低。玄武岩纤维的表面活性较低,与基体树脂的结合程度不高,这对玄武岩纤维复合材料(BFRP)的各项性能有一定的影响,因此需要对玄武岩纤维进行改性。常见的玄武岩纤维改性方法主要有偶联剂法<sup>[11]</sup>、酸碱刻蚀法<sup>[12]</sup>、表面涂层法<sup>[13]</sup>、等离子体改性法<sup>[14]</sup>等,其中,表面涂层法因操作简单且易于实现工业化生产而被广泛研究。同时,通过在涂层中添加纳米颗粒形成纳米杂化涂层,可显著提高环氧树脂基体与玄武岩纤维界面的结合强度。K L KUZMIN等<sup>[15]</sup>研究了硅烷偶联剂和纳米 $\text{SiO}_2$ 对玄武岩纤维及其基体复合材料力学性能的影响,结果表明经纳米涂层处理后复合材料的力学强度提高了23%。LI X等<sup>[16]</sup>发现添加纳米 $\text{SiO}_2$ 的玄武岩纤维复合材料冲击强度和层间剪切强度分别提高了139.73%和27.25%。朱苗淼等<sup>[17]</sup>用经La-乙二胺四乙酸涂覆处理的玄武岩纤维和双酚A型二氰酸酯制备了复合材料并进行相关力学试验,结果显示,复合材料的弯曲模量可达4.19 GPa以上。然而这些改性研究主要集中于玄武岩纤维复合材料的热、力学性能,对其绝缘性能的研究尚不完整。

纳米氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )具有高硬度、高强度、高绝缘性能、优异的热稳定性等特点,适合用于制造复合横担、绝缘拉杆等电气装备<sup>[18]</sup>。阮浩鸥等<sup>[19]</sup>使用纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对环氧树脂进行改性,研究发现偶联剂处理后的纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 可以使复合材料的沿面闪络电压提升5%,介电常数降低8%。刘衍等<sup>[20]</sup>研究了纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量对纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -环氧树脂复合材料击穿电压的影响,发现随着纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 掺杂量提高,复合材料的击穿电压呈现先上升后下降的趋势。目前纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 主要作为填料对树脂的力学和绝缘性能进行改性,而将其作为涂层材料对玄武岩纤维表面进行改性的研究相对较少。

本研究采用硅烷偶联剂KH550改性纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,通过表面涂层法将不同浓度的改性纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂覆到玄武岩纤维上,并采用热压法制备复合材料层压板。通过测试改性前后玄武岩纤维复合材料的绝缘性能和热力学性能,探讨纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 改性的有效性;并通过与玻璃纤维复合材料相关性能进行对比来验证BFRP在电工材料上应用的可行性,为玄武岩纤维增强复合材料在电力行业的应用和

改进提供技术依据。

## 1 试验

### 1.1 主要原材料

连续玄武岩纤维(BF),号数为9 600 tex,四川航天拓鑫玄武岩实业有限公司;连续玻璃纤维(GF)号数为9 600 tex,浙江巨石有限公司;纳米氧化铝, $\alpha$ 相,粒径为30 nm,纯度 $\geq 99.9\%$ ,上海麦克林生化科技有限公司;二甲基甲酰胺(DMF),纯度 $\geq 99\%$ ,山东铭铖新材料有限公司;硅烷偶联剂KH550,纯度 $\geq 99\%$ ,济南兴飞隆化工有限公司;*N,N*-二环己基碳二亚胺(DCC),纯度 $\geq 99\%$ ,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;丁二酸酐,分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;双酚A型环氧树脂DGEBA,环氧值为 $0.51\sim 0.54\text{ eq}/100\text{ g}$ ,环氧当量为 $184\sim 195\text{ g}/\text{eq}$ ,工业纯,珀力姆电气科技有限公司;甲基六氢苯酐(MHHPA)、2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚(DMP-30),纯度 $\geq 95\%$ ,广州市德晟化工有限责任公司。

### 1.2 纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 改性

纳米 $\alpha$ 相 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒粒径小、表面能高,使用其处理纤维时容易发生团聚,因此使用硅烷偶联剂KH550对纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 进行改性。首先对纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 进行羧基化处理:将等物质的量的KH550与丁二酸酐溶于DMF中,在 $80^\circ\text{C}$ 下搅拌3 h获得溶液A。将纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 分散于DMF中,超声分散0.5 h后加入等物质的量的去离子水,获得溶液B。将溶液A、B混合后在 $40^\circ\text{C}$ 下磁力搅拌3 h,完成纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的表面羧基化,随后离心、醇洗、干燥。称取一定量干燥后的羧基化纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶于DMF中,超声振荡0.5 h后与DCC共同溶于KH550中,在 $40^\circ\text{C}$ 下搅拌3 h,随后将混合液离心、干燥,获得干燥的改性纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒,记为K- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。主要发生的化学反应如图1所示。

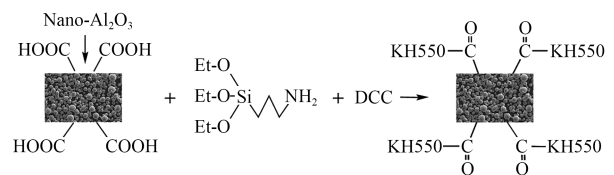


图1 羧基化纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与KH550、DCC反应生成K- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的化学反应示意图

Fig.1 Chemical reaction scheme of carboxylated nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  reacting with KH550 and DCC to form K- $\text{Al}_2\text{O}_3$

### 1.3 玄武岩纤维的改性

将BF放入索氏抽提器中,使用丙酮抽提12 h,洗去纤维表面化学试剂。随后用去离子水深度清洗5次后放入真空干燥箱中 $50^\circ\text{C}$ 下烘焙10 h。

将K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>加入盛有无水乙醇与水质量比为4:1的烧杯中,分别制备K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量分数为0.5%、1.0%、1.5%的涂层溶液,超声振荡30 min后加入BF,在50℃下浸泡1 h后在干燥箱中于50℃烘焙5 h。将经质量分数为0.5%、1.0%、1.5%的K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>涂覆的BF分别记为0.5K-BF、1.0K-BF、1.5K-BF,未经处理的BF和GF命名为UN-BF、UN-GF。

#### 1.4 玄武岩纤维复合材料制备

将DGEBA、MHHPA、DMP-30以100:75:0.3的质量比共混,在行星搅拌机中搅拌2 min后进行脱泡处理得到环氧树脂溶液。将0.5K-BF、1.0K-BF、1.5K-BF浸泡在配备好的环氧树脂溶液中,采用手工铺层模压成型工艺制备玄武岩纤维/环氧树脂复合材料(BFRP),分别记为0.5K-BFRP、1.0K-BFRP、1.5K-BFRP。将未处理的玄武岩纤维和玻璃纤维复合材料分别记为UN-BFRP和UN-GFRP。

#### 1.5 测试与表征

##### 1.5.1 结构样貌测试

采用傅里叶红外光谱仪(FTIR, TENSOR II (255)型,德国布鲁克公司)测试样品结构。采用溴化碘压片制样,波数扫描范围为4000~400 cm<sup>-1</sup>,分辨率为0.5 cm<sup>-1</sup>。

采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-IT500型,捷欧路(北京)科贸有限公司)观测样品形貌。首先剪取一定长度的纤维样品粘在铜薄片上,然后放入实验盘。经过抽真空、喷金处理后对玄武岩纤维表面形貌进行表征分析。

##### 1.5.2 绝缘性能测试

介质损耗因数(tanδ):根据GB/T 1409—2006<sup>[21]</sup>,采用全自动抗干扰精密介质损耗测试仪(YG9100型,上海扬高电器有限公司)进行测试。测试方法为西林电桥正接法,试验电压为5 kV,实验温度为25℃,样品尺寸为30 mm×30 mm×3 mm。

沿面闪络:根据GB/T 1408.1—2016<sup>[22]</sup>,采用短时快速升压方式进行测试,升压速度为2 kV/s,电极采用指形电极,电极之间距离为8 mm,实验温度为25℃,样品尺寸为100 mm×20 mm×1 mm。

击穿电压:根据GB/T 16927.1—2011<sup>[23]</sup>进行测试。实验采用直径为20 mm的球形电极,升压速度为2 kV/s,测试介质为绝缘油,温度为25℃,湿度为60%,样品尺寸为50 mm×50 mm×1 mm,电压频率为50 Hz。

##### 1.5.3 物理力学性能测试

吸水率:根据GB/T 1034—2008<sup>[24]</sup>,将试样分别在23℃和100℃的去离子水中浸泡24 h,测量其吸

水率。

力学试验:采用万能力学试验机(100ST型,天氏欧森测试设备(上海)有限公司)对试样进行力学试验,每组测试5个样品,最终实验结果取平均值。根据GB/T 1449—2005<sup>[25]</sup>,采用三点弯曲法进行弯曲试验,测试速度为2 mm/min;根据GB/T 1447—2005<sup>[26]</sup>进行拉伸试验,测试速度为10 mm/min,试样依据I型进行裁剪;根据GB/T 1450.1—2005<sup>[27]</sup>进行层间剪切试验,测试速度为10 mm/min,并对试验后的材料断面用扫描电镜(JSM-IT500型,捷欧路(北京)科贸有限公司)观察纤维与树脂分离情况。采用动态热机械分析仪(Q800型,TA仪器)对样品的热力学性能进行DMA测试。采用单悬臂模式,测试频率为2 Hz,振动振幅为10 μm,以5℃/min速度匀速从室温升到250℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构样貌分析

#### 2.1.1 傅里叶红外光谱

对UN-BF、1.0K-BF进行FTIR实验分析其成分,结果如图2所示。

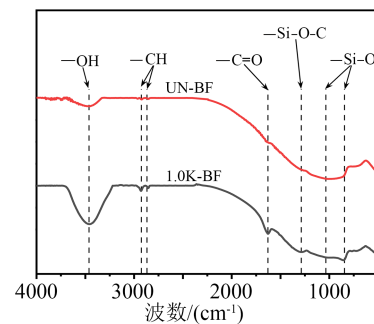


图2 玄武岩纤维表面处理前后红外光谱图

Fig.2 Infrared spectra of basalt fiber before and after surface treatment

图2中,3 453 cm<sup>-1</sup>处的振动峰为硅烷偶联剂接枝到BF上未参与反应的羟基-OH特征峰,可以看出K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>处理后,BF表面的-OH含量显著增多。2 924 cm<sup>-1</sup>和2 815 cm<sup>-1</sup>处为硅烷偶联剂中亚甲基-CH键的振动峰,1 619 cm<sup>-1</sup>处为C=O-N中的双键伸缩振动峰,1 276 cm<sup>-1</sup>为Si-O-C的特征吸收峰,1 025 cm<sup>-1</sup>处为KH550改性氧化铝接枝到BF上产生的Si-O的对称伸缩振动峰,848 cm<sup>-1</sup>为Si-O-Si的不对称伸缩振动峰<sup>[28]</sup>。以上结果说明K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>改性BF使纤维表面可供环氧分子接枝的活性基团数量增加,有利于提高纤维与树脂的结合强度。

#### 2.1.2 扫描电镜

利用扫描电镜对不同类型的玄武岩纤维表面

形貌进行观察,结果如图3所示。从图3(a)~(b)可以看出,玻璃纤维和未处理玄武岩纤维的表面均十分光滑。从图3(c)可以看出,0.5K-BF的纤维表面有少量突起,涂覆效果不理想。从图3(d)可以看出,1.0K-BF的纤维表面均匀地分布着K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒,极大地提高了纤维表面的粗糙程度,有利于纤维与树脂的紧密结合。从图3(e)可以看出,过量的K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分子相互吸引形成团聚体聚集在纤维表面,表明当K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量过高时,纤维表面改性效果反而下降。

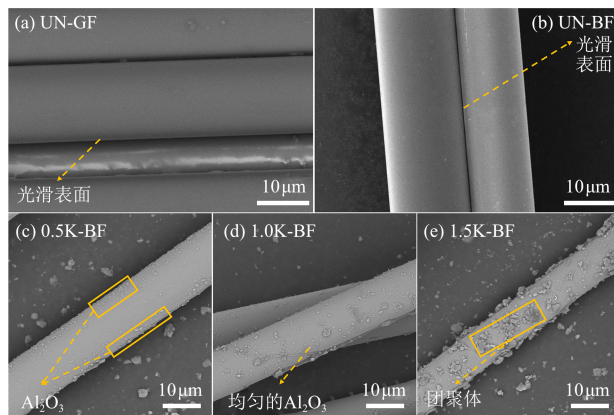


图3 不同质量分数K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>处理的玄武岩纤维扫描电镜图

Fig.3 SEM images of basalt fibers treated with different mass fraction of K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 2.2 绝缘性能

### 2.2.1 介质损耗

复合材料的介质损耗主要来自于电导损耗和极化损耗<sup>[29]</sup>,测试结果如图4所示。从图4可以看出,与UN-GFRP试样相比,UN-BFRP试样具有更大的介质损耗因数( $\tan\delta$ ),这是由于玄武岩纤维与树脂之间的键合较弱,在电场作用下电荷容易在纤维与树脂的界面上积累<sup>[30]</sup>。随着K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量分数的增加, $\tan\delta$ 先减小后增大,其中1.0K-BFRP的 $\tan\delta$ 达到最小值(0.86%),相较于UN-BFRP的 $\tan\delta$ (1.39%)降低了38.13%。造成上述现象的原因:①K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒提高了纤维表面的粗糙程度,提升了纤维与树脂的机械啮合效果;②K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒会与树脂结合形成氢键,从而将树脂高分子链束缚在纤维表面,使树脂更易与纤维结合。两者产生的强烈的化学键作用力和机械键作用力提高了界面结合强度,抑制了树脂长链的转向极化,从而降低了极化损耗<sup>[31]</sup>。界面结合程度的提高有效地阻挡电荷在聚合物内部输运,限制了泄漏电流的产生和发展,从而降低了电导损耗。而当K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量分数过高时,K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的团聚减少了纤维与树脂的接触面积,使树脂

长链受到的束缚力减弱,更容易发生转向极化;大量填料聚集在界面上增加了缺陷密度,使电导损耗增大,从而导致 $\tan\delta$ 增大。

### 2.2.2 沿面闪络电压

复合材料的沿面闪络电压测试结果如图4所示。从图4可以看出,UN-BFRP试样的沿面闪络电压只有8.52 kV,比UN-GFRP低0.66 kV。经K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>涂覆后的BFRP沿面闪络电压均高于未改性的BFRP,其中1.0K-BFRP的沿面闪络电压(12.18 kV)最大,较UN-BFRP的沿面闪络电压(8.52 kV)提高了42.96%。从图4还可以看出,随着K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量分数的增加,沿面闪络电压呈现先增大后减小的趋势。造成上述现象的原因是当K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的质量分数小于1.0%时,K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒在载流子上的静电势作用显著,使捕获的载流子不易脱落,从而降低了载流子的迁移率,沿面闪络不易发生<sup>[28]</sup>。当K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的质量分数大于1.0%时,K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒形成团聚,团聚对电子的吸附作用较弱,被其束缚的载流子容易脱困,从而导致载流子的迁移率升高,沿面闪络电压下降<sup>[29]</sup>。

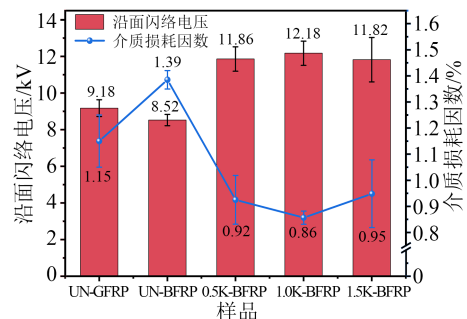


图4 不同质量分数K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>处理的玄武岩纤维复合材料介质损耗因数和沿面闪络电压

Fig.4 Dielectric loss factor and surface flashover voltage of basalt fiber reinforced composites treated with different mass fraction of K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 2.2.3 击穿电压

采用威布尔分布对复合材料的击穿电压进行分析,以63.2%击穿概率对应的击穿电压作为平均击穿电压,实验结果如图5所示。从图5可以看出,UN-BFRP和UN-GFRP试样的击穿电压相差不大,分别为15.9 kV和16.2 kV,UN-BFRP击穿电压略低,这是其界面结合不良所致,随着电场强度的增强,纤维与树脂之间的界面结合处会率先发生电击穿。1.0K-BFRP的击穿电压最高,而1.5K-BFRP的击穿电压有所下降。原因在于1.0K-BFRP与树脂界面结合更加紧密,复合材料内部电场更加均匀,不利于局部放电的产生。此外,K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>自身的强绝

缘性也在BF与树脂界面上形成阻挡层,从而延缓复合材料的击穿,提高击穿电压<sup>[32]</sup>。而当K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量过高时,大量K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在界面上形成团聚,纳米粒子尺寸变大,相当于在复合材料界面引入了大量缺陷,使复合材料的绝缘性能降低。

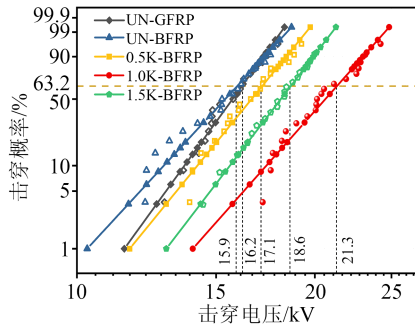


图5 不同质量分数K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>处理的玄武岩纤维复合材料击穿电压

Fig.5 Breakdown voltage of basalt fiber reinforced composites treated with different mass fraction of K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 2.3 物理力学性能

#### 2.3.1 吸水率

复合材料的吸水率与复合材料的界面气孔、杂质等很多因素有关,其中气孔是影响吸水率的决定性因素<sup>[33]</sup>。复合材料的吸水率测试结果如图6所示。从图6可以看出,所有试样在100℃时的吸水率均明显比23℃时的高,原因在于高温对复合材料界面的破坏性更大,使水分子更易侵入材料内部,在界面上产生裂纹和水通道。UN-BFRP由于较弱的界面键和,水分子更容易沿着纤维与树脂界面层的自由体积腔缓慢渗透,其吸水率均高于UN-GFRP<sup>[34]</sup>。而1.0K-BFRP的吸水率均最小,这归因于K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>改性纤维使纤维与树脂的相容性变好,且1.0K-BFRP中纤维与树脂界面上的气孔最少,导致吸水率最低。1.5K-BFRP的吸水率较未处理复合材料更高,原因是大量K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>聚集在纤维表面形成团聚,相当于引入许多界面缺陷,使界面上气孔数量增加,更易吸收水分子。

#### 2.3.2 力学性能

##### (1) 拉伸强度

复合材料的力学性能如图7所示。从图7(a)可以看出,UN-BFRP的拉伸强度要优于UN-GFRP,这主要是因为玄武岩纤维本身的拉伸强度要高于玻璃纤维<sup>[35]</sup>。随着K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的增加,复合材料的拉伸强度呈现先增大后减小的趋势,1.0K-BFRP的拉伸强度为382.5 MPa,较UN-BFRP的302.5 MPa提高了26.45%,而0.5K-BFRP和1.5K-BFRP的拉伸强

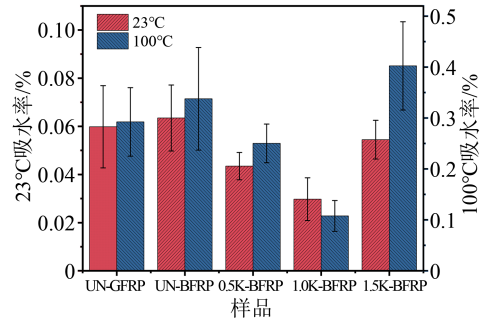
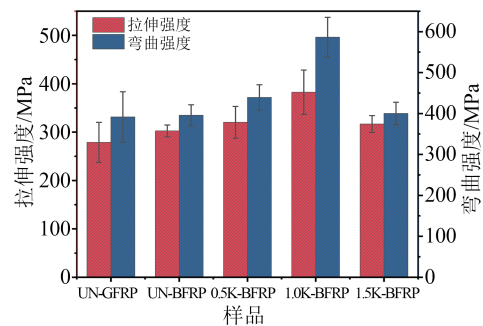
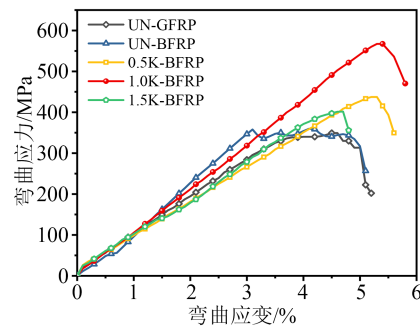


图6 不同质量分数K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>处理的玄武岩纤维复合材料吸水率

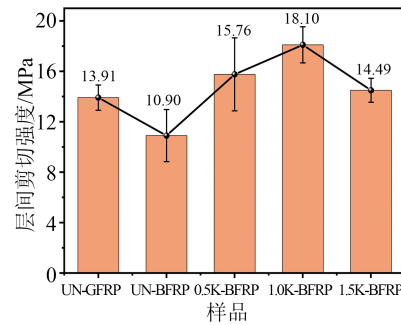
Fig.6 Water absorption of basalt fiber reinforced composites treated with different mass fraction of K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



(a) 拉伸强度与弯曲强度



(b) 弯曲应力-应变曲线



(c) 层间剪切强度

图7 不同质量分数K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>处理的玄武岩纤维复合材料的力学性能

Fig.7 Mechanical properties of basalt fiber reinforced composites treated with different mass fraction of K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

度较UN-BFRP提升都不太明显。原因是1%的K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>提高了纤维表面粗糙程度,使纤维与树脂之间

的啮合作用加强,当对复合材料施加拉伸载荷时,较好的界面能够将应力均匀传递至纤维,从而提高复合材料的拉伸强度。当 $K-Al_2O_3$ 质量分数为0.5%时, $K-Al_2O_3$ 涂覆不完全使界面的增强效果不明显;当 $K-Al_2O_3$ 质量分数为1.5%时, $K-Al_2O_3$ 颗粒形成许多大尺寸的团聚体聚集在纤维表面,使树脂难以与纤维浸润,增加了复合材料的孔隙率,从而导致应力集中,使复合材料的拉伸强度下降<sup>[36]</sup>。

### (2) 弯曲强度

从图7(a)中可以看出,经不同含量 $K-Al_2O_3$ 改性的复合材料弯曲性能均有一定程度的提高,其中1.0K-BFRP的弯曲强度提高程度最大,达到586.4 MPa,较UN-BFRP的395.7 MPa提高了48.19%。良好的界面结构能够使荷载能量均匀的在树脂和纤维之间传递,一部分能量会在树脂的塑性变形中消散,从而减少微裂纹的产生和发展,提高了复合材料的弯曲强度<sup>[37]</sup>。因此,1.0K-BFRP展现出较高的弯曲强度。而 $K-Al_2O_3$ 含量过高时, $K-Al_2O_3$ 分子形成的团聚使树脂的浸润性降低,在界面上引入许多缺陷和裂纹,导致应力集中,弯曲强度反而下降。

### (3) 弹性模量

图7(b)是复合材料的弯曲应力-应变曲线。从图7(b)可以看出,经 $K-Al_2O_3$ 改性后,复合材料的应力-应变曲线变化明显。未改性的复合材料在达到弯曲强度极限后仍发生了进一步形变,这是因为此时纤维与树脂界面结合力不强,出现纤维拔出现象,材料通过形变的方式吸收一部分能量,最终纤维断裂而完全失效<sup>[38]</sup>。经 $K-Al_2O_3$ 改性的复合材料具备良好的界面,能将应力均匀传递至纤维处,玄武岩纤维能承担足够的载荷从而提升复合材料的强度。同时,使用 $K-Al_2O_3$ 改性的复合材料应力-应变曲线在弯曲强度极限值下瞬间断裂,无进一步的形变,这是极限载荷下发生纤维断裂引起的破坏。因此, $K-Al_2O_3$ 对纤维表面改性能够显著提高复合材料的载荷能力,使其具备更高的破坏强度。

### (4) 层间剪切强度

图7(c)是复合材料的层间剪切强度测试结果。从图7(c)可以看出,UN-GFRP的层间剪切强度比UN-BFRP的高3.01 MPa,这表明玄武岩纤维与基体树脂的结合强度要稍弱于玻璃纤维。0.5K-BFRP、1.0K-BFRP、1.5K-BFRP的层间剪切强度较UN-BFRP分别提高了4.86、7.2、3.59 MPa,且均高于UN-GFRP。为了进一步说明复合材料界面对其层间剪切性能的影响,对试验后的试样进行扫描电镜测试,结果如图8所示。

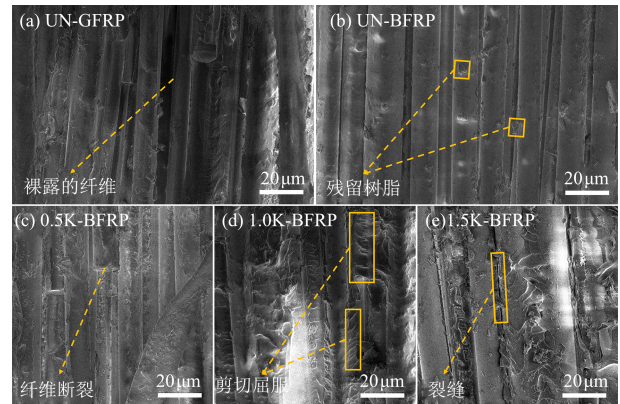


图8 不同质量分数 $K-Al_2O_3$ 处理的玄武岩纤维复合材料的剪切断裂面电镜图像

Fig.8 SEM images of shear fracture surface of basalt fiber reinforced composites treated with different mass fraction of  $K-Al_2O_3$

从图8(a)可以看出,虽然UN-GFRP的部分纤维表面局部有树脂残留,但仍有一些光滑裸露的纤维存在,原因是树脂与纤维结合程度不高,当受到层间冲击力时,树脂剥离而暴露完整纤维。从图8(b)可以看出,UN-BFRP的大部分纤维表面较光滑,附着树脂非常少,说明未处理的玄武岩纤维与树脂结合较弱。从图8(c)可以看出,0.5K-BFRP纤维表面包覆的树脂含量有所增加但仍有部分位置完全裸露在外。从图8(d)可以看出,1.0K-BFRP的表面非常粗糙,BF与树脂连接处出现大量羽梳状断痕<sup>[39-41]</sup>,说明树脂出现剪切屈服,此时玄武岩纤维与树脂已完全浸润,经过 $K-Al_2O_3$ 处理,纤维表面的粗糙程度增加,纤维与树脂之间的机械锁合作用增强。当材料受到应力作用时,纤维与树脂有相对运动趋势,而 $K-Al_2O_3$ 颗粒阻碍树脂高分子链滑动,起到机械阻尼的作用,并将应力向各个方向传递,有效防止应力集中,避免大裂纹的产生,从而提高了复合材料的抗剪性能。在图7(c)中,复合材料的层间剪切强度在 $K-Al_2O_3$ 质量分数为1.0%时达到峰值,从数据的角度表明此时复合材料内部的界面结合强度最高。从图8(e)可以看出,1.5K-BFRP的树脂在纤维表面分布不均匀,部分纤维表面几乎无残留树脂。这是由于 $K-Al_2O_3$ 在纤维表面形成的团聚降低了树脂的浸润性,从而降低了纤维与树脂的结合强度。

### 2.3.3 动态热机械性能(DMA)

图9为复合材料的DMA测试结果。从图9(a)可以看出,在30℃时,试样0.5K-BFRP和1.0K-BFRP的储能模量分别为18.65 MPa和18.39 MPa,而此时UN-BFRP的储能模量为15.18 MPa,0.5K-

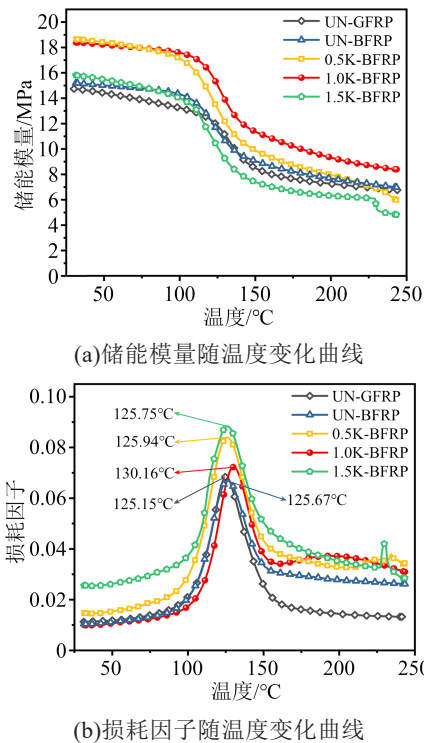


图9 不同质量分数K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>处理的玄武岩纤维复合材料DMA实验结果

Fig.9 DMA curves of basalt fiber reinforced composites treated with different mass fraction of K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

BFRP和1.0K-BFR的储能模量分别为UN-BFRP的1.23倍和1.21倍,这表明改性使复合材料的刚性增加。从图9(b)可以看出,改性后复合材料的玻璃化转变温度( $T_g$ )整体向升高方向移动。当K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量分数为1.0%时,复合材料的 $T_g$ 较UN-BFRP提高了4.49°C,达到130.16°C。随着温度升高,分子链段由冻结状态变为运动状态,内摩擦阻力的增加使部分能量以放热的形式散失,因此储能模量下降,损耗因子增大。1.0K-BFRP复合材料界面的结合强度高,限制环氧长链运动的能力强,摩擦耗能少,因此它的储能模量下降相对较慢,损耗因子的峰值低。而当K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量分数过高(1.5%)时,纤维表面的团聚阻碍了树脂与纤维的结合,降低了界面的结合强度,因此复合材料的起始储能模量低;温度升高时,大量团聚和自由链段剧烈滑动导致摩擦损耗增加,导致储能模量进一步降低,损耗因子峰值最高<sup>[42-43]</sup>。

### 3 结论

(1)与未改性的UN-BFRP相比,改性后的1.0K-BFRP的绝缘性能有所提高:介质损耗因数降低了38.13%,沿面闪络电压提高了42.96%,击穿电压提高了33.96%。

(2)经过表面处理后复合材料的力学性能显著提高,当K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量分数为1.0%时,相比于UN-BFRP,1.0K-BFRP的拉伸强度提高了26.46%,弯曲强度提高了48.19%,层间剪切强度提高66.06%。储能模量和玻璃化转变温度表明改性后复合材料表现出更加优越的界面结合强度和耐热性能。

(3)相比于玻璃纤维复合材料,改性后的玄武岩纤维复合材料在力学性能和绝缘性能方面都有一定程度的提升,表明玄武岩纤维代替玻璃纤维应用在电气装备中存在可行性。

### 参考文献:

- [1] LIU Y P, LI L, LIU H C, et al. Hollow polymeric microsphere-filled silicone-modified epoxy as an internally insulated material for composite cross-arm applications[J]. Composites Science and Technology,2020,200:1-8.
- [2] 陈允,张鹏飞,崔博源,等. 特高压GIS断路器用绝缘拉杆应用现状[J]. 高电压技术,2019,45(9):2699-2706.
- [3] RANI M, CHOUDHARY P, KRISHNAN V, et al. A review on recycling and reuse methods for carbon fiber/glass fiber composites waste from wind turbine blades[J]. Composites Part B: Engineering,2021,215:1-15.
- [4] KUBOKI T, JAR P Y B, CHENG J J R. Interlaminar fracture toughness and the associated fracture behavior for glass fiber reinforced polymers (GFRP)[J]. Journal of Materials Science,2004,39(4):1419-1423.
- [5] WANG J F, LIANG X, GAO Y. Failure analysis of decay-like fracture of composite insulator[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,2014,21(6):2503-2511.
- [6] 张硕,姚宁,吴继平,等. 玻璃纤维增强环氧树脂复合材料的力学性能[J]. 电工材料,2016(1):11-14,19.
- [7] LIU H C, YU Y F, LIU Y P, et al. A review on basalt fiber composites and their applications in clean energy sector and power grids[J]. Polymers,2022,14(12):2376.
- [8] FIORE V, SCALICI T, DI BELLA G, et al. A review on basalt fiber and its composites[J]. Composites Part B: Engineering,2015,74:74-94.
- [9] 胡显奇. 我国连续玄武岩纤维产业的特征及可持续发展[J]. 高科技纤维与应用,2012,37(6):19-24,33.
- [10] 何东. 玻璃纤维的制备技术及存在问题[J]. 中国棉花加工,2017(1):42-43.
- [11] 王晓东,云斯宁,张太宏,等. 硅烷偶联剂表面改性玄武岩纤维增强复合材料研究进展[J]. 材料导报,2017,31(5):77-83.
- [12] 骆雾月,安树林,刘淑珍,等. 改性聚丙烯纤维刻蚀工艺与吸附性能的研究[J]. 天津工业大学学报,2012,31(2):20-22,31.
- [13] 水兴瑶,刘猛,朱曜峰,等. 水性上浆剂对碳纤维表面及碳纤维/环氧树脂复合材料界面性能的影响[J]. 复合材料学报,2016,33(2):273-279.
- [14] 陈怿容,张承双,陈平. 用常压空气等离子体对PBO纤维表面接枝改性[J]. 材料研究学报,2021,35(9):641-650.
- [15] KUZMIN K L, TIMOSHKIN I A, GUTNIKOV S I, et al. Effect of silane/nano-silica on the mechanical properties of basalt fiber

- reinforced epoxy composites[J]. *Composite Interfaces*, 2016, 24(1):13-34.
- [16] LI X, LI G M, SU X H, et al. Synergistic reinforcement of epoxy/basalt fiber composites with dimensionally different nanoparticles[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2019, 59(4): 730-735.
- [17] 朱苗淼, 马建勋. 稀土改性对玄武岩纤维增强氰酸酯树脂复合材料性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2019, 36(3):611-616.
- [18] 林荣会, 王丰元, 李淑玉, 等. 纳米氧化铝纤维改性酚醛树脂及性能[J]. *青岛理工大学学报*, 2010, 31(5):8-13.
- [19] 阮浩鸥, 余永松, 张建兴, 等. 纳米  $Al_2O_3$  对环氧树脂复合材料沿面闪络电压的影响[J]. *绝缘材料*, 2019, 52(2):29-34.
- [20] 刘衍, 周求宽, 赵晶轩, 等. 交互区对纳米  $Al_2O_3$ -环氧树脂复合电介质短时击穿特性的影响[J]. *西安交通大学学报*, 2016, 50(12): 18-23, 154.
- [21] 全国绝缘材料标准化技术委员会. 测量电气绝缘材料在工频、音频、高频(包括米波波长在内)下电容率和介电损耗因数的推荐方法:GB/T 1409—2006[S]. 北京:中国标准出版社, 2006.
- [22] 全国电气绝缘材料与绝缘系统评定标准化技术委员会. 绝缘材料电气强度试验方法 第1部分:工频下试验:GB/T 1408.1—2016[S]. 北京:中国标准出版社, 2016.
- [23] 全国高电压试验技术和绝缘配合标准化技术委员会. 高电压实验技术 第一部分:一般定义及实验要求:GB/T 16927.1—2011[S]. 北京:中国标准出版社, 2011.
- [24] 全国塑料标准化技术委员会. 塑料吸水性的测定:GB/T 1034—2008[S]. 北京:中国标准出版社, 2008.
- [25] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. 纤维增强塑料弯曲性能试验方法:GB/T 1449—2005[S]. 北京:中国标准出版社, 2005.
- [26] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. 纤维增强塑料拉伸性能试验方法:GB/T 1447—2005[S]. 北京:中国标准出版社, 2005.
- [27] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. 纤维增强塑料层间剪切强度试验方法:GB/T 1450.1—2005[S]. 北京:中国标准出版社, 2005.
- [28] 邵帅. 半导体填料理化特性对环氧树脂复合材料表面绝缘性能的影响[D]. 北京:华北电力大学, 2021.
- [29] 廖瑞金, 项敏, 袁媛, 等. 纳米  $Al_2O_3$  掺杂对绝缘纸的空间电荷及陷阱能级分布特征的影响[J]. *高电压技术*, 2019, 45(3):681-690.
- [30] YUAN C, XIE C Z, LI L C, et al. Dielectric response characterization of in-service aged sheds of (U) HVDC silicone rubber composite insulators[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2016, 23(3):1418-1426.
- [31] LIU H C, SUN Y, YU Y F, et al. Effect of nano- $SiO_2$  modification on mechanical and insulation properties of basalt fiber reinforced composites[J]. *Polymers*, 2022, 14(16):3353.
- [32] 张德议, 李杭东, 郑明胜, 等. 聚酰亚胺复合电介质材料绝缘击穿特性研究进展[J]. *高电压技术*, 2022, 48(11):4264-4274.
- [33] 金霞, 张立欣, 鲁思如, 等. 低吸水率和低介电损耗 PTFE/ $SiO_2$  复合材料制备[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(7):33-37.
- [34] LIU Y P, ZHANG M J, LIU H C, et al. The influences of silane coupling agents on the heat and moisture resistance of basalt fiber-reinforced composites[J]. *High Voltage*, 2023, 8(1):38-47.
- [35] MA L, FU X T, ZHANG C, et al. Effect of sizing agent on the mechanical, thermal, and electrical performance of basalt fiber/epoxy composites[J]. *Polymers*, 2022, 14(17):3533.
- [36] 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.
- [37] LI X, LI G M, SU X H. Nano  $SiO_2$  strengthens and toughens epoxy resin/basalt fiber composites by acting as a nano-mediator [J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2019, 39(1):10-11.
- [38] 杨斌, 章继峰, 梁文彦, 等. 玻璃纤维表面纳米  $SiO_2$  改性对 GF/PCBT 复合材料力学性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(3): 691-698.
- [39] LEE S O, CHOI S H, KWON S H, et al. Modification of surface functionality of multi-walled carbon nanotubes on fracture toughness of basalt fiber-reinforced composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 79:47-52.
- [40] 陈秋飞, 戴慧平, 郭鹏宗, 等. 表面处理工艺对碳纤维复合材料的 ILSS 及界面形貌的影响[J]. *复合材料科学与工程*, 2016(3): 60-64, 22.
- [41] HE H L, DUAN Z W, LIANG W Y, et al. Improving comprehensive mechanical properties of glass fiber reinforced composites by coating the ternary multiscale modifier[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(12):125309.
- [42] ZHENG Y W, WANG X Y, WU G S. Chemical modification of carbon fiber with diethylenetriaminepentaacetic acid/halloysite nanotube as a multifunctional interfacial reinforcement for silicone resin composites[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(3):527-535.
- [43] XIAO F, ZHU L Z, YU L L. Evaluation of interfacial compatibility in wood flour/polypropylene composites by using dynamic thermomechanical analysis[J]. *Paolymer Composites*, 2020, 41(9):3606-3614.

收稿日期:2023-04-15;修回日期:2023-05-12。

作者简介:刘贺晨(1989-),男(汉族),河北衡水人,副教授,主要从事环保型环氧树脂及其复合材料研制、新型复合横担/绝缘子芯棒研发及应用评估等领域的研究工作。