第 50 卷 第 11 期：5087-5097 高电压技术 Vol.50, No.11: 5087-5097
2024 年 11 月 30 日 High Voltage Engineering November 30, 2024
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20231137

可回收玄武岩纤维增强复合材料的制备及性能

刘贺晨[1,2]，魏利伟[1]，张铭嘉[1]，孙章林[1]，刘云鹏[1,2]
（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，保定 071003；
2. 新能源电力系统国家重点实验室(华北电力大学)，北京 102206）

摘　要：传统纤维增强复合材料的基体树脂固化后形成的交联网络难溶解、难熔融，导致退役后的纤维增强复合材料难以处理。为此以 1,5,7-三叠氮双环(4.4.0)癸-5-烯为催化剂合成了基于酯交换的类玻璃化环氧树脂(vitrimers)，制备了可回收玄武岩纤维增强复合材料(vitrimers-based basalt fiber-reinforced polymer, VBFRP)，对比了传统树脂基复合材料(epoxy-based basalt fiber-reinforced polymer, BFRP)和 VBFRP 的机械性能、电气性能和热性能，并利用乙二醇溶液实现了玄武岩纤维的高效回收。结果表明：VBFRP 具有不逊色于 BFRP 的力学性能，且表现出更高的断裂伸长率。催化剂含量的增加使得 VBFRP 拥有更强的力学性能，但是过量的催化剂会导致 VBFRP 的界面结合强度下降；与 BFRP 相比，所有 VBFRP 的电气性能均有所下降。且 VBFRP 的电气性能受催化剂含量的影响，适当的催化剂含量能够提高 VBFRP 的电气性能。VBFRP-2 的电气性能下降程度较低，其击穿强度、泄漏电流和介质损耗因数分别为 29.29 kV/mm、29.88 μA 和 1.66%；VBFRP 具有更高的玻璃化温度，但是其初始分解温度随着催化剂含量的增加而降低，热稳定性下降；经过 28 d 热老化后，VBFRP-2 的泄漏电流和介质损耗因数分别增加了 83.94%和 48.19%，耐热老化程度低于 BFRP；回收后的玄武岩纤维表面整洁，几乎无树脂残留，且化学结构并未改变，其单丝拉断强度保留率达到 90.85%。

关键词：复合材料；电工装备；类玻璃化高分子；环氧树脂；可回收；玄武岩纤维

Preparation and Properties of Recyclable Basalt Fiber Reinforced Composites

LIU Hechen[1,2], WEI Liwei[1], ZHANG Mingjia[1], SUN Zhanglin[1], LIU Yunpeng[1,2]
(1. Hebei 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)

Abstract: The crosslinked network formed by the curing matrix resin of the traditional fiber reinforced composites is difficult to depolymerize, which makes the fiber reinforced composites difficult to deal with after decommissioning. In this paper, 1,5,7-triazide dicyclic (4.4.0) deca-5-ene was used as catalyst to synthesize the glass-like epoxy resin (Vitrimers) based on transesterification, and the recyclable basalt fiber reinforced composite (Vitrimers-based Basalt Fiber-reinforced Polymer, VBFRP) was prepared. The mechanical, electrical and thermal properties of traditional resin matrix composites (Epoxy-based Basalt Fiber-reinforced Polymer, BFRP) and VBFRP were compared. The high efficiency recovery of basalt fiber was realized by using glycol solution. The results show that the mechanical properties of VBFRP are not inferior to BFRP, and the elongation at break is higher. The increase of catalyst content makes the mechanical properties of VBFRP stronger, but excessive catalyst will lead to the decrease of the interface bonding strength of VBFRP. Compared with BFRP, the electrical properties of VBFRP are decreased. The decrease in electrical performance of VBFRP-2 is relatively low. Its breakdown strength, leakage current, and dielectric loss factor are 29.29 kV/mm, 29.88 μA and 1.66% respectively. In addition, the electrical properties of VBFRP are affected by the content of catalyst, and the appropriate content of catalyst can improve the electrical properties of VBFRP. Moreover, VBFRP has higher glass transition temperatures, but its initial decomposition temperature decreases with the increase of catalyst content, and its thermal stability decreases. After 28 days of thermal aging, the leakage current and media loss factor of VBFRP-2 are increased by 83.94% and 48.19%, respectively. The recovered basalt fiber has a clean surface and almost no resin residue. The chemical structure of the fibers does not change, and the tensile strength retention rate of the fibers can reach 90.85%.

Key words: composites; electrotechnical equipment; vitrimers; epoxy resin; recyclable; basalt fiber

——————————

基金资助项目：国家自然科学基金(52377025)；中央高校基本科研业务费专项资金(20226934)。
Project supported by National Natural Science Foundation of China (52377025), Fundamental Research Funds for the Central Universities (20226934).

0 引言

纤维增强复合材料质量轻、成本低、便于设计规划，具有优良的电绝缘性及良好的力学性能，已经广泛应用于复合横担、复合绝缘子等电工装备领域[1-2]。随着我国电网电压等级和发电机装机容量的不断增大，大量的环氧树脂基电工装备投入运行。早期投入使用的电工装备由于运行年限将近，即将面临退役，但是传统纤维增强复合材料的基体树脂固化后形成的三维交联网络不可逆，使得退役电力设备的处理面临巨大困难。

目前，对于退役纤维增强复合材料制品的处理方法可分为物理回收、热回收和化学回收三大类。物理回收是通过切割机、打磨机或者激光等设备对环氧树脂基复合材料进行机械粉碎，实现纤维和树脂的分离，可将获得的纤维粉末和树脂颗粒用于复合材料的重新制造或者进行降级使用[3-4]。这种方法工艺简单，但是只能获得短切纤维和树脂颗粒，实用性和有效性降低。热回收是使环氧树脂在高温、高压环境中发生裂解，有机物质被分解为气体，从而实现纤维的分离[5-6]。这种技术能量损耗巨大，会产生大量的有害气体和焦化废弃物，同时可能导致纤维表面浸润剂的降解，使得纤维性能严重下降。化学回收则是在亚临界或超临界状态下使用丙酮、酸和碱等溶液将复合材料的树脂基体分解，获得性能良好的纤维[7]。该方法回收效率高，但是环境污染严重、降解溶剂毒性大，难以进行大规模推广。综上，传统纤维增强复合材料的基体树脂难以处理，开发新型绿色可降解的高性能环氧树脂基复合材料成为了电工设备领域的研究重点。

在 2011 年，Leibler 的团队[8]在酯交换的基础上研究了最典型的环氧树脂固化反应。实验以醋酸锌和乙酰丙酮锌作为催化剂，催化双酚 A 二缩水甘油醚和脂肪酸进行反应，得到了含有大量动态交换酯键的固化物，并将其命名为 Vitrimers[9]。这种类玻璃化环氧树脂材料在常温下具有热固性材料所特有的三维交联网络，能够提供良好的机械性能、抗蠕变和耐化学性。当温度升高到某一数值时交联结构中的酯键会发生交换反应，使得交联网络可以重排，就像玻璃一样可再加工而不会失去网络完整性[10]。Chen 等人对包含动态酯键的 Vitrimers 材料进行粉碎，在 170 ℃、20 MPa 下进行热压成型，得到了光滑透明、无裂纹的薄片。研究结果表明 Vitrimers 材料具有良好的热加工性，多次热回收后机械性能基本不变[11]。此外有课题组研究了热压回收中加工参数对热压产物的性能影响，并通过计算模型和实验数据进行相互验证。结果表明高加工温度和长加工时间会增强热压回收产物的机械特性[12]。Qi 等人使用乙二醇作为回收介质[13]，通过高温下交联网络中的酯键和乙二醇中羟基的酯交换反应，实现了类玻璃化环氧树脂的闭环回收。Mu 等人对比了乙二醇和丙二醇两种高沸点醇类溶液降解类玻璃高分子的效率[14]，并使用二甲基亚砜(DMSO)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和二甲基甲酰胺(DMF)等溶剂辅助降解类玻璃化环氧树脂。结果表明对环氧树脂有着更好溶解度和扩散性的溶剂能够促进交联网络的更快溶解。基于动态酯交换的类玻璃化环氧树脂为纤维增强复合材料的降解回收提供了一种途径，有学者根据动态酯交换的特点开发了一种高效回收碳纤维增强的类玻璃化环氧树脂基复合材料[15]。这种材料具有良好的机械性能，并且可以将复合材料样品加入到乙二醇溶液中，经过加热(180 ℃)后可以同时回收树脂和纤维，降解后的树脂和纤维可以重新制作成为复合材料，实现近乎 100%回收再利用。但是这些工作主要集中于开发可降解回收的树脂体系、降解方法以及如何高效回收纤维增强复合材料中具有高经济价值的碳纤维。目前针对类玻璃化环氧树脂基纤维增强复合材料的电气绝缘性能研究上关注较少，缺乏对该类复合材料综合性能的系统研究，这严重限制其在电工装备领域的应用。

玄武岩纤维作为一种绿色纤维，在生产过程中不会对环境造成污染，大量被应用于建筑、航空航天、汽车等行业领域。在电网运行中，绝缘拉杆、复合横担和绝缘子等电气设备主要使用玻璃纤维增强复合材料。但是随着电压等级的提高和运行年限的增长，传统的玻璃纤维(GF)由于弹性模量低、易脆断和酥朽等缺点，已经不适应于复杂的电网运行需求。与传统玻璃纤维相比，玄武岩纤维(BF)具有更好的机械性能、热稳定性和耐腐蚀性[16-17]，能够作为复合横担和绝缘绝缘子等电工设备的新型增强纤维。已经有研究表明玄武岩增强复合材料(BFRP)具有比玻璃纤维增强复合材料(GFRP)更好的热稳定性和力学性能，且两者的绝缘性能相同，满足电网运行对电工设备质量和可靠性的要求[18-19]。

本文主要针对电工设备领域中对环氧树脂及复合材料的应用需求，以双酚 A 二缩水甘油醚

(DGEBA)和甲基六氢邻苯二甲酸酐(MHHPA)为树脂和固化剂体系，选用 1,5,7-三叠氮双环(4.4.0)癸-5-烯(TBD)为催化剂，使用热压法制备了一种绿色新型可回收的玄武岩纤维增强复合材料，系统研究了催化剂含量对可降解玄武岩纤维增强复合材料(VBFRP)机械性能、电气性能、热性能的影响规律，并使用乙二醇溶液对复合材料中的玄武岩纤维进行降解回收，探究了玄武岩纤维回收前后的结构和性能变化。

1 试验

1.1 试验原料

所使用的主要材料：双酚 A 型环氧树脂，环氧当量平均值 180 g/mol，化学纯；固化剂为甲基六氢邻苯二甲酸酐，纯度≥98%；催化剂为 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚 (DMP-30)，纯度≥96%；1,5,7-三叠氮双环(4.4.0)癸-5-烯，纯度≥98%；玄武岩纤维布，单丝直径 15 μm。

1.2 试样制备

树脂溶液的制备：首先将催化剂加入树脂在水浴加热下(90 ℃)搅拌均匀，再加入固化剂充分混合，最后在真空干燥箱中 90 ℃条件下真空脱泡处理 10 min，得到树脂混合溶液。不同树脂体系中树脂、固化剂和催化剂的添加质量见表 1。

纤维增强复合材料的制备：采用手糊和模压成型工艺，首先将浸泡过树脂混合液的玄武岩纤维布一层一层地放入模具中，并将模具置于 50 ℃的真空环境中 15 min，使玄武岩纤维布被树脂充分浸润；然后将模具夹紧并放置在平板硫化机中，在 120 ℃、10 MPa 的压力下对模具硫化 60 min；最后将样品从模具中取出并放入烘箱中进行 10 h 后固化，温度为 140 ℃。复合材料的制备如图 1 所示。

1.3 试验设计

1）力学性能测试

拉伸强度和弯曲强度测试：根据标准 ISO527-4：1997 和 ISO 14125：1998 的要求制备样品，使用万能拉力试验机进行拉伸和弯曲性能测试。其中拉伸试样的中部宽度为 10 mm，标距为 50 mm；弯曲试样的尺寸为 40 mm×15 mm×1mm(长×宽×厚)。

2）电气性能测试

击穿强度测试：根据标准 GB/T1408.1—2016 的测试要求进行，以 1 kV/s 升压速度测量样品在电场作用下的击穿强度。测试样品厚度为(1±0.1) mm，每种样品测试 20 次，利用威布尔分布分析不同试样的击穿强度。

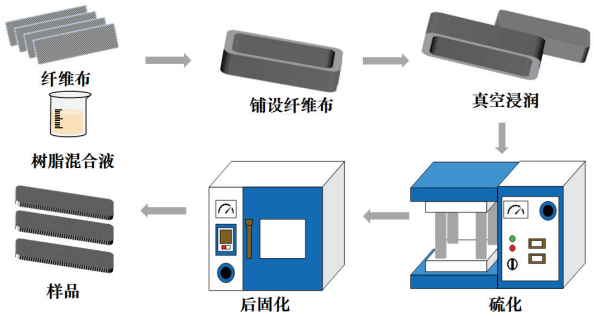
介质损耗测试：根据标准 IEC 60243-1：2013 采用 YG9100 全自动抗干扰精密介质损耗测试仪进行测试。接线方式为西林电桥正接法，测试温度为 25 ℃，电压频率为 50 Hz，试验电压为 2 kV。

水扩散测试：根据标准 IEC 62217：2012 将样品放入质量分数 0.1%的 NaCl 溶液中并煮沸，浸泡 100 h 后取出样品，并进行泄漏电流测试。将擦干表面的样品放置在两个电极间夹紧，试验电压以 2 kV/s 的速率上升到 12 kV，记录 12 kV 下试样的泄漏电流。

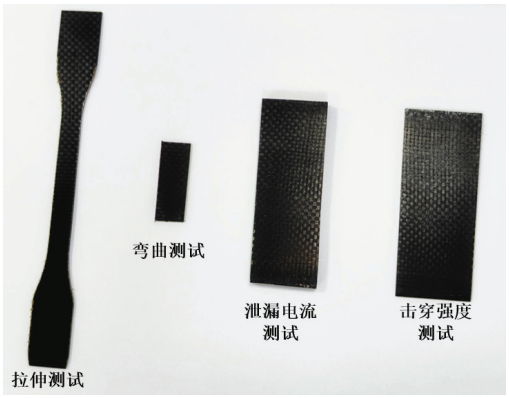
表 1 不同复合材料中各组分的添加量

Table 1 Amount of each component added in different composite materials

树脂体系	添加质量/g				复合材料
	E51	MHHPA	DMP-30	TBD	
传统树脂	100	80	0.9	0	BFRP
Vitrimers-1	100	80	0	1.78	VBFRP-1
Vitrimers-2	100	80	0	3.55	VBFRP-2
Vitrimers-3	100	80	0	7.10	VBFRP-3



(a) 复合材料的制备流程



(b) 复合材料样品实物图

图 1 复合材料的制备

Fig.1 Preparation of composite materials

3）吸水率测试

将不同体系的复合材料(60 mm×10 mm×1mm)放入烘箱中在 50 ℃下干燥 24 h 后，使用光电分析天平称量样品的初始质量(精确至 0.001 g)。取足够多的去离子水，将样品完全浸没在其中，每隔 24 h 称量样品的质量变化情况，持续 120 h。称量前使用滤纸擦干试样表面水分，试样在水中取出 1 min 内完成测量。

4）热性能测试

动态热机械分析(dynamic mechanical analyzer, DMA)：使用动态热机械分析仪(TA, Q800)测试样品的热机械性能。试验使用单悬臂模式，采样频率为 10 Hz，振幅为 10 μm。温度以 10 ℃/min 的速度从室温升高到 300℃。

热重分析(thermo gravimetric analyzer, TGA)：使用热重分析仪(TA，耐驰)测试样品的热稳定性。将样品在氮气气氛下进行升温测试，温度以 10 ℃/min 的速率从室温升到 800 ℃。

5）老化性能测试

为了研究复合材料长期热老化的性能演变规律，将样品放置在 180 ℃的干燥箱中进行为期 28 天的高温老化实验。选取 4 d、8 d、16 d、28 d 这 4 个老化时间点，在老化结束将样品取出自然冷却 2 h 后再进行测试。

6）纤维性能测试

在密闭玻璃容器中，将尺寸为 60 mm×30 mm×1 mm 的长方体块浸泡在乙二醇溶液中。将玻璃容器密封后在 190 ℃下加热 5 h，获得降解后的玄武岩纤维。

微观结构表征：为了分析回收后玄武岩纤维(basalt fiber, BF)的微观结构，对 BF 进行喷金处理后使用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察试样的微观形貌，工作电压为 20 kV。

化学结构测试：使用 X 射线能谱(energy dispersive spectrometer, EDS)和红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)表征纤维回收前后化学结构特征。

单丝拉断测试：根据标准 ASTMC1557-03 使用纤维强度试验机测量，初始长度为 20 mm，伸长率设置为 5 mm/min。记录单纤维的断裂载荷和纤维直径以计算单纤维的强度，并使用 Weibull 分布模型分析纤维强度。

2 结果分析

2.1 机械性能

机械特性是纤维增强复合材料应用于电工设备领域的一个重要指标，良好的力学特性能够使得环氧树脂基电气设备具有更好的承载力学载荷，使其具有更长的运行寿命。不同 BFRP 体系的机械特性如图 2 所示，由图 2 可知 BFRP 的拉伸强度和弯曲强度分别为 522.21 MPa 和 1050.68 MPa。VBFRP 中部分体系的拉伸强度和弯曲强度高于传统 BFRP，其中 VBFRP-3 的拉伸强度和弯曲强度最大，分别为 BFRP 的 1.33 和 1.30 倍。对于 VBFRP，随着催化剂含量的增加，其拉伸强度和弯曲强度均逐渐增加，这是由于 VBFRP 中催化剂含量的增加，使得环氧树脂固化物的交联密度增加，进而导致 VBFRP 的拉伸强度和弯曲强度逐渐增加。

复合材料中纤维和树脂之间的界面结合强度可以由层间剪切强度反映。由图 2 可知 BFRP 的层间剪切强度为 24.12 MPa，VBFRP-2 的层间剪切强度比 BFRP 高 10.66%，而 VBFRP-1 和 VBFRP-3 的层间剪切强度分别为传统 BFRP 的 91.21%和 83.54%。随着催化剂含量的增加，VBFRP 的界面结合强度先增加后减小。这是由于适量的催化剂能够降低固化反应活化能，促进环氧树脂的开环反应，提高环氧固化物的交联密度，使得树脂和纤维形成良好的界面。而催化剂含量过多时，环氧开环反应将迅速发生，样品的集中放热导致固化温度大幅度上升，固化过程太过剧烈，从而在交联网络中引入较多缺陷，使得树脂和纤维界面结合不够紧密，因此过量的催化剂会使得 VBFRP 的界面结合强度降低[20-21]。

BFRP 和 VBFRP 中典型的应力-应变曲线如图 3 所示。由图 3(a)可以看出，在拉伸破坏的过程中

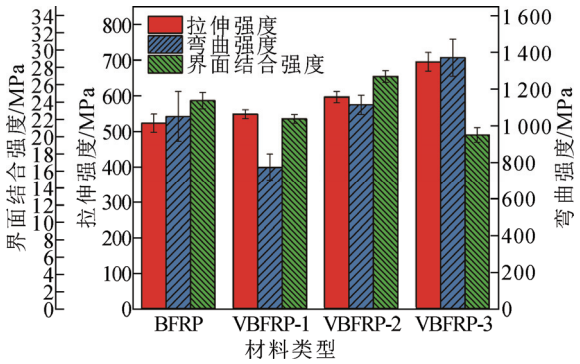


图 2 BFRP 和 VBFRP 的机械特性

Fig.2 Mechanical properties of BFRP and VBFRP

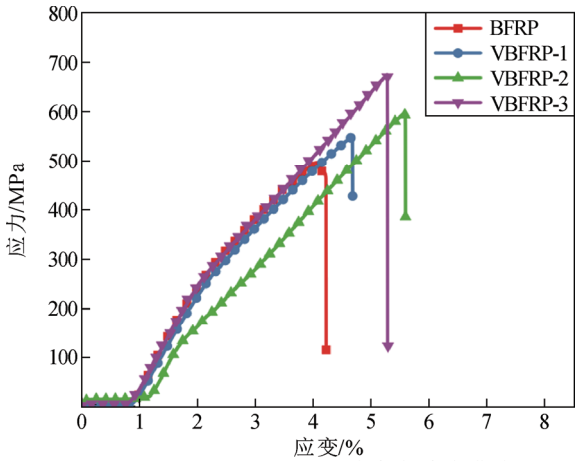
BFRP 和 VBFRP 的应力-应变曲线整体呈线性，并无屈服过程，为脆性断裂。与 BFRP 相比，VBFRP 则表现出更高的断裂伸长率。在图 3(b)中随着弯曲应力的增加，界面结合强度较强的 BFRP 和 VBFRP-2 出现了明显的屈服过程，随后复合材料断裂。这是因为在弯曲载荷的作用下，良好的界面结合强度使得弯曲应力在树脂和纤维的界面被很好分散，复合材料仍能承受较高的弯曲荷载[22]。而 VBFRP-1 和 VBFRP-3 在荷载达到极限值后大量树脂和纤维的界面被破坏，并发生脆性断裂。对于使用传统环氧树脂体系制备的电工装备来说，其固化后交联密度高，存在韧性低、内应力大的问题，在电动力或振动下容易出现开裂现象。然而基于酯交换反应的 VBFRP 具有更优异的机械特性以及更高的断裂伸长率，能够在一定程度上减少开裂现象的发生。

2.2 电气性能

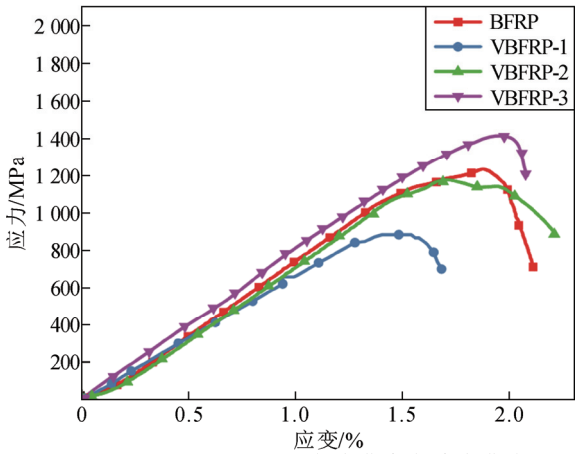
击穿强度是绝缘材料极为重要的电气性能指标之一，它反应了材料的耐电强度，是电工设备长期稳定运行的必要前提。图 4 是 BFRP 和 VBFRP 体系工频击穿强度的威布尔概率分布图。取威布尔百分位数为 63.2%对应的击穿强度作为复合材料的击穿强度，BFRP 的击穿强度高于所有 VBFRP，为 30.43 kV/mm。随着催化剂含量的增加，VBFRP 的击穿强度先增加后减小，其中 VBFRP-2 的击穿强度最大，为 29.29 kV/mm。复合材料的工频击穿强度与玄武岩纤维和树脂基体之间的界面结合强度有关[23]。树脂基体和纤维表面结合不够紧密，在承受外界电场时存在的孔隙附近电场分布极不均匀，会导致材料在孔隙附近率先发生电击穿。由图 2 可知 VBFRP-2 有着更好的界面结合强度，因此 VBFRP-2 有着仅次于传统 BFRP 的工频击穿强度，能够满足电气设备运行的绝缘要求。

泄漏电流和介质损耗因数是检验材料电气性能的重要指标，在环氧树脂基电工设备的性能评估中广泛应用。图 5 为 BFRP 和 VBFRP 的泄漏电流和介质损耗因数。BFRP 的泄漏电流为 27.85 μA，而 VBFRP 的泄漏电流均高于传统 BFRP。随着催化剂含量的增加，VBFRP 的泄漏电流先减小后增加。而由于 VBFRP-2 拥有良好界面结合强度，树脂和纤维结合紧密，存在的空隙和缺陷较少，自由电子移动受阻，因此其泄漏电流最小。

绝缘材料中的介质损耗主要由漏导损耗和极化损耗引起，介质损耗会导致设备发热影响其正常工作[24]。由图 5 可知 BFRP 的介质损耗因数为 1.72%，VBFRP 的介质损耗因数随着催化剂含量的



(a) BFRP和VBFRP拉伸应力-应变曲线



(b) BFRP和VBFRP的弯曲应力-应变曲线

图 3 BFRP 和 VBFRP 典型的应力-应变曲线

Fig.3 Typical stress-strain curves of BFRP and VBFRP

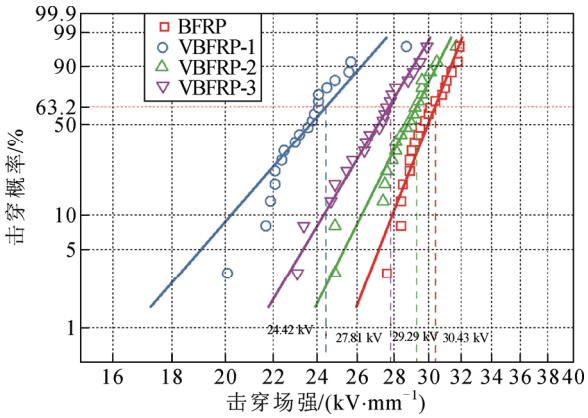


图 4 BFRP 和 VBFRP 工频击穿强度的 Weibull 分布图

Fig.4 Weibull distribution of breakdown strength of BFRP and VBFRP

增加先减小后增加，其中 VBFRP-2 的介质损耗因数最小，为 1.66%。树脂和纤维之间良好的界面结合强度能够有效阻止载流子的位移和转向，减少漏导损耗和极化损耗。综上，催化剂含量会影响复合材料的电气性能，适量的催化剂含量能够赋予 VBFRP 良好的电气综合性能。

2.3 吸水率

复合横担、复合绝缘子和绝缘拉杆等电工设备在长期的运行过程中，设备本身不可避免地会受到水分的侵入，发生水解、塑化等不利的物理化学变化[25-26]。此外，由于水分入侵，环氧树脂的绝缘性能也会急剧下降，造成电力设备短路故障，因此环氧树脂基复合材料要求具有较低的吸水率，以保证电工设备的稳定运行。BFRP 和 VBFRP 的吸水率曲线如图 6 所示。BFRP 具有较低的吸水率，为 0.078%。而 VBFRP-3 的吸水率最高，是 BFRP 的 1.13 倍。复合材料中由于玄武岩纤维几乎不吸水，而树脂基体的占比很小，因此吸水率的不同主要取决于界面结合强度。VBFRP-2 具有良好的界面结合强度，纤维和基体树脂结合紧密，水分子很难渗透进入界面层，因此 VBFRP-2 有着相对较低的吸水率，仅为 BFRP 的 1.07 倍。对于 VBFRP-1 和 VBFRP-3 来说，界面层结合不够紧密，存在较多孔隙，外界水分子沿着孔隙逐渐渗透，进而导致了更高的吸水率。

2.4 动态热机械测试

动态热机械测试是通过在样品施加周期性振荡的应力并以一定的升温速率进行测试，能够得到材料的力学性能随温度变化的曲线，复合材料的动态热性能主要与树脂基体有关。图 7 为 BFRP 和 VBFRP 的 DMA 曲线。BFRP 和 VBFRP 的储能模量随温度的变化曲线如图 7(a)所示，BFRP 与 VBFRP 的储能模量随着温度的升高逐渐下降，在温度到达玻璃化温度(T_g)以前，树脂固化物处于玻璃态，分子链段运动被冻结，只存在结构基团的伸缩振动，此时树脂固化物表现为刚性，储能模量较高；而随着温度的不断上升，固化物从玻璃态进入橡胶态，分子链段的运动能力加强，储能模量随之降低，损耗模量上升。在到达两种树脂基体的玻璃化温度前 VBFRP 的储能模量随着催化剂含量的增加而减小，VBFRP-1 的储能模量最大，刚性更强。这主要是因为催化剂含量的增加会使得交联网络中分子链段的柔性增强，刚性减弱[27]。

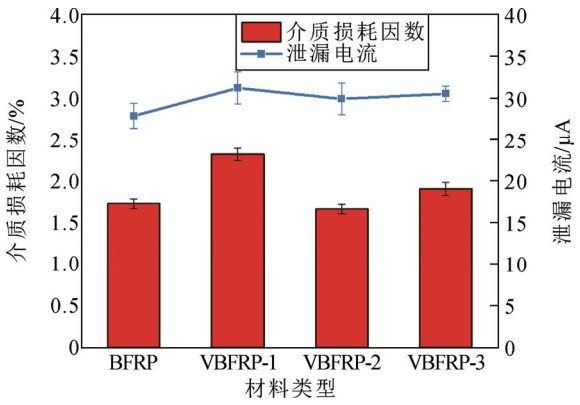


图 5 BFRP 和 VBFRP 的介质损耗因数和泄漏电流

Fig.5 Dielectric loss factor and leakage current of BFRP and VBFRP

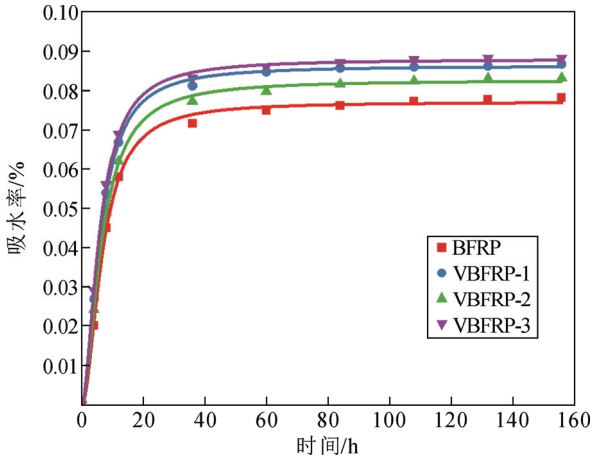


图 6 BFRP 和 VBFRP 的吸水率

Fig.6 Water absorption rate of BFRP and VBFRP

损耗因子(tanδ)是损耗模量和储能模量的比值，损耗因子最大时对应的温度为玻璃化温度，当树脂基体到达玻璃化温度以后，固化物进入橡胶态。BFRP 和 VBFRP 的损耗因子随温度的变化曲线如图 7(b)所示，BFRP 的玻璃化温度为 146.40 ℃。VBFRP 拥有不逊色于 BFRP 的玻璃化温度，其中 VBFRP-1 的玻璃化温度最高，为 160.09 ℃。随着催化剂含量的增加，VBFRP 的 T_g 从 160.09 ℃下降到 148.61 ℃。当复合材料中基体树脂的固化剂配比恒定时，环氧固化物中交联密度对 T_g 的影响较小，而由于催化剂含量的增加，会加快 Vitirmers 材料在高温下的动态交换反应，加强分子链段的运动能力，导致其玻璃化温度降低[28]。

2.5 热稳定性测试

通过 TGA 测试可以研究复合材料的热稳定性，良好的热稳定性是电工设备长期可靠运行的重要前

提。图 8 为传统 BFRP 和 VBFRP 的 TGA 曲线结果。复合材料的降解过程由树脂和纤维共同决定，由于两种复合材料的增强纤维相同，因此复合材料的热降解过程归因于树脂基体的差异。BFRP 的初始分解温度($T_{5\%}$)为 362.49 ℃，高于所有的 VBFRP 体系。VBFRP 的初始分解温度随着催化剂含量的增加而降低，其中 VBFRP-3 的初始分解温度最低，仅为 BFRP 的 80.89%。催化剂含量的增加会使得 Vitrimers 材料在高温下的酯交换速率加快，加速分子链段中的热传导，严重降低复合材料的热稳定性[29]。

2.6 热老化测试

复合绝缘子、复合芯棒等电工装备在实际运行过程中发生的老化问题十分严重[30-32]。为了更好地研究类玻璃化环氧树脂基复合材料长期运行的可靠性，对 BFRP 和 VBFRP-2 在 180 ℃下进行为期 28 d 的热老化。图 9 和 10 分别为 BFRP 和 VBFRP-2 在热老化后力学性能和电气性能的变化曲线。由图 9 可知随着热老化时间的增加，BFRP 和 VBFRP-2 的弯曲强度和界面结合强度均出现先缓慢上升后下降的趋势。在热老化初期，复合材料中环氧树脂和树脂-纤维界面的进一步后固化是导致弯曲强度和界面结合强度上升的主要原因[33-34]。而随着热老化时间的加长，树脂的热解和树脂-纤维界面脱粘引起了弯曲强度和界面结合强度的下降[35]。热老化至 28 d 时，VBFRP-2 的弯曲强度和界面结合强度保持率较低，分别为 71.47%和 68.32%。在热老化过程中，VBFRP-2 基体树脂包含的动态酯键在较高温度下会发生交换反应，这使得热应力更容易侵入复合材料，是导致其力学性能保持率较低的主要因素。

泄漏电流和介质损耗因数是反映老化过程中复合材料绝缘劣化情况的重要指标[36]。由图 10 可知热老化后 BFRP 和 VBFRP-2 的泄漏电流和介质损耗因数先缓慢降低后上升。热老化初期树脂和树脂-纤维界面的后固化使得复合材料内部载流子的移动受阻，电气特性有所提高。而随着老化时间的推移，树脂发生热解、界面脱粘，对载流子的束缚减弱，导致泄漏电流和介质损耗因数的增加[37-39]。老化 28 d 后，VBFRP 的泄漏电流和介质损耗因数分别增加了 83.94%和 48.19%，耐热老化程度明显低于 BFRP。老化过程中 BFRP 和 VBFRP 的电气性能变化与力学性能类似，说明了 VBFRP-2 在长期热老化过程中性能劣化更为严重。

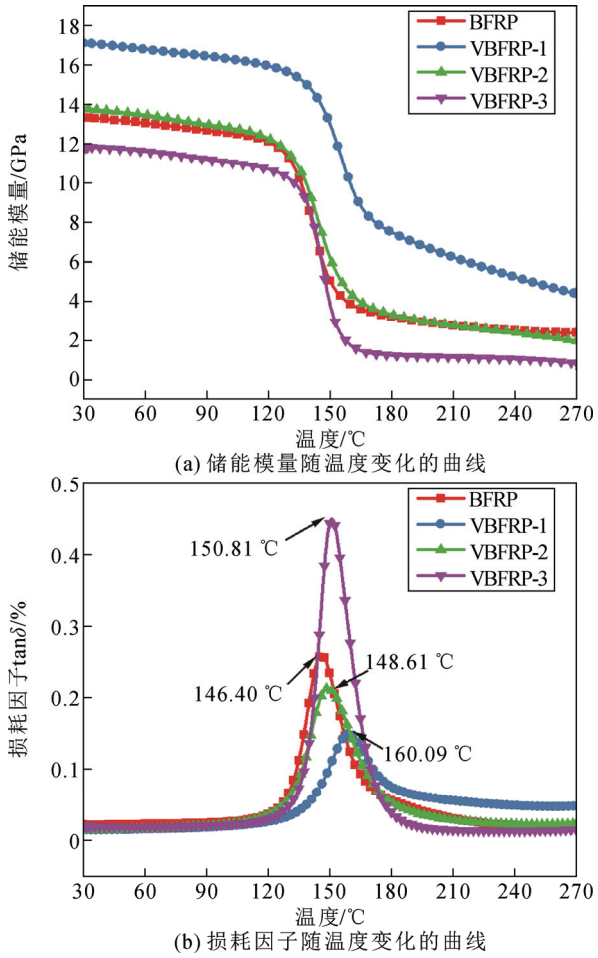


图 7 BFRP 和 VBFRP 的动态热机械测试结果

Fig.7 Dynamic thermomechanical test of BFRP and VBFRP

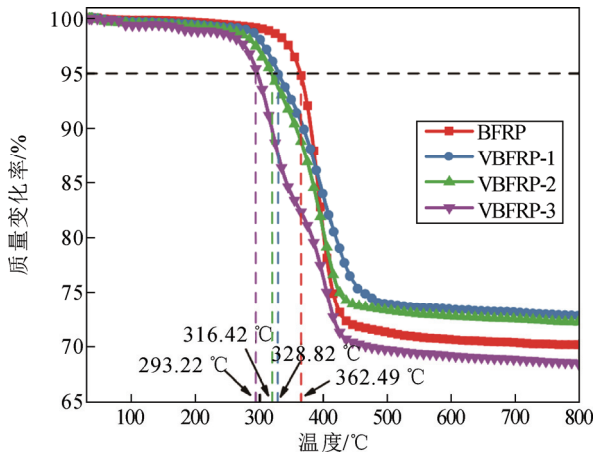


图 8 BFRP 和 VBFRP 的热稳定性测试结果

Fig.8 Thermal stability test of BFRP and VBFRP

2.7 降解回收测试

类玻璃化环氧树脂通过在交联网络中引入可热激活的动态键，使其具有可降解和回收的功能，这为新型可降解电工设备提供了新的策略。为了研

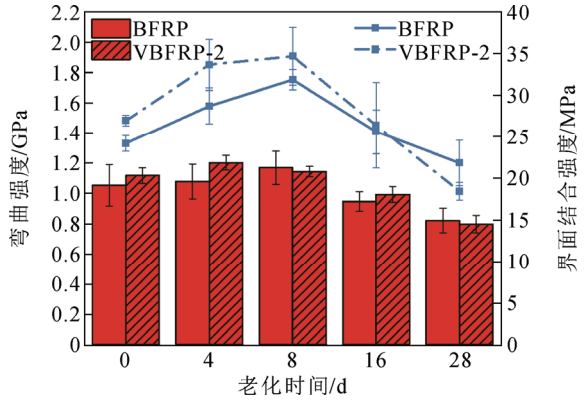


图 9 BFRP 和 VBFRP-2 热老化后的力学性能

Fig.9 Mechanical properties of BFRP and VBFRP-2 after thermal aging

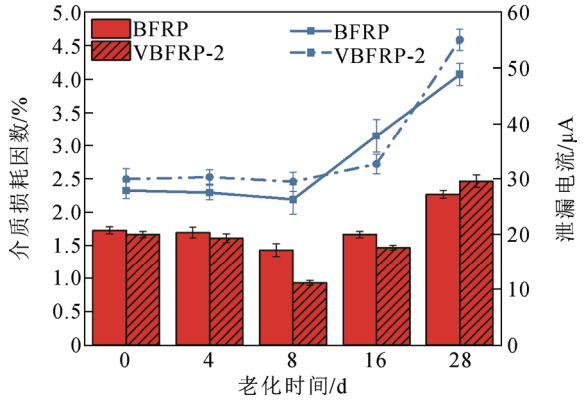


图 10 BFRP 和 VBFRP-2 热老化后的电气性能

Fig.10 Electrical properties of BFRP and VBFRP-2 after thermal aging

究以类玻璃化环氧树脂为基体树脂的复合材料的回收性能，将 VBFR-2 的样品放置到装有乙二醇溶液的密闭容器中，在 190 ℃下持续加热，VBFRP 的降解过程如图 11 所示。在未加热前溶液为无色透明，随着降解时间的延长，溶液的颜色逐渐加深，5 h 后溶液由无色透明变为橙色浑浊溶液，此外将复合材料取出后可以看到复合材料表面的树脂完全溶解，裸露出散开的玄武岩纤维。

将回收得到的玄武岩纤维使用酒精溶液多次冲洗后干燥 24 h。图 12 所示为降解回收前后玄武岩纤维的 SEM 测试，由图可知回收得到的玄武岩纤维表面干净、基本无树脂残留。为了进一步分析降解对纤维成分的影响，对回收前后的玄武岩纤维进行红外光谱和 X 射线能谱分析，其结果如图 13 和图 14 所示。纤维的红外光谱图表明回收前后玄武岩纤维的主要特征峰无明显变化，只有在代表—OH 伸缩振动的 3 350 cm^{-1} 处出现明显峰值，这可能是

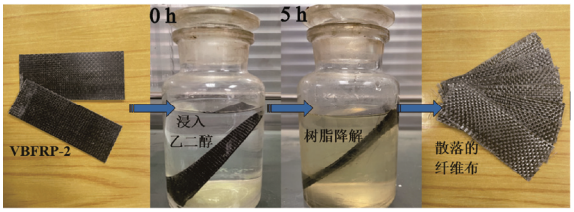
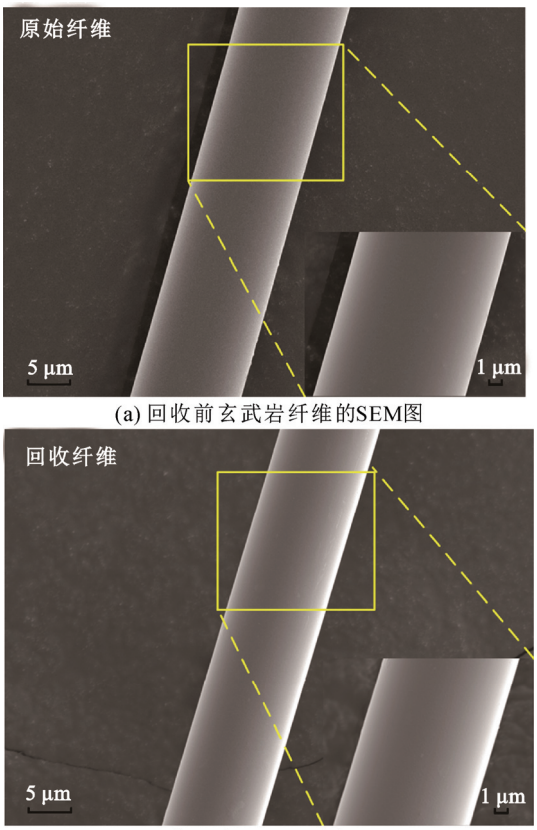


图 11 VBFRP-2 在乙二醇溶液中的降解过程

Fig.11 Degradation process of VBFRP-2 in ethylene glycol



(a) 回收前玄武岩纤维的SEM图

(b) 回收后玄武岩纤维的SEM图

图 12 回收前后玄武岩纤维的 SEM 图

Fig.12 SEM images of basalt fibers before and after recycling

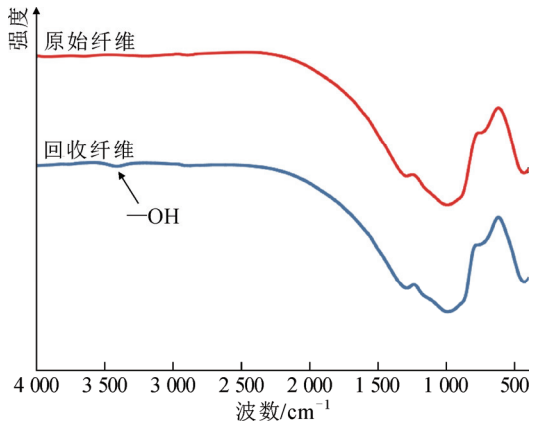


图 13 回收前后玄武岩纤维的红外谱图

Fig.13 FT-IR spectra of basalt fibers before and after recycling

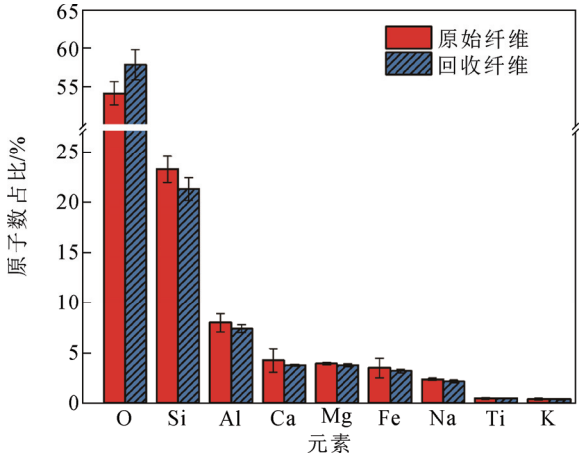


图 14　回收前后玄武岩纤维的元素构成

Fig.14　Elemental composition of basalt fibers before and after recycling

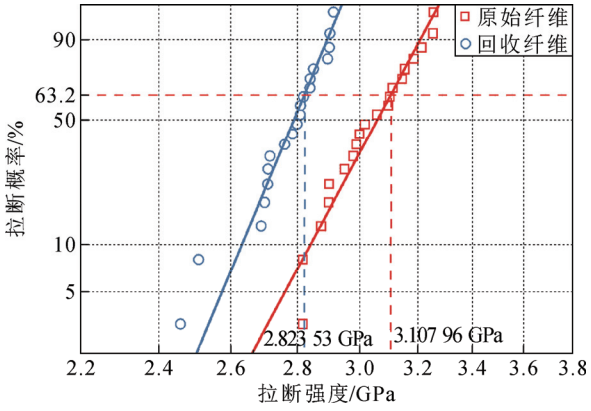


图 15　回收前后玄武岩纤维的拉伸强度

Fig.15　Tensile strength of basalt fibers before and after recycling

回收后玄武岩纤维表面残留的乙二醇溶液。玄武岩纤维的组成元素主要包括 O、Si、Al、Ca、Mg、Fe、Na、Ti 和 K 等元素，通过对比可知回收后玄武岩纤维表面 Si、Al、Ca、Mg、Fe、Na、Ti、K 等的原子数占比略微下降，但是 O 元素原子数占比增加到 57.79%，这是复合材料在乙二醇溶液中溶解后纤维表面残存的乙二醇导致的，与回收前后纤维的 FT-IR 分析结果相同。

我们还通过单丝拉断实验测试回收前后玄武岩纤维的性能变化情况，测试结果如图 15 所示。对比原始纤维，回收后玄武岩纤维的拉断强度下降为原来的 90.85%，这表明回收后的玄武岩纤维仍然可以用于制备纤维增强复合材料。

使用乙二醇溶液降解环氧树脂基复合材料后，残余的降解混合溶液可以通过旋转蒸发仪去除溶液中的乙二醇，获得降解后的树脂低聚物，这些低聚物可以进行重新再利用或作为新树脂的填料。综上使用类玻璃化环氧树脂基复合材料可以实现纤维和树脂的高效绿色化回收。

3　结论

1）催化剂含量对 VBFRP 的力学性能和电气绝缘性能有明显影响。适量的催化剂含量能够使得 VBFRP 具有优于 BFRP 的力学性能和界面结合强度。与 BFRP 相比，VBFRP 的电气性能均有所下降，但仍能满足电气设备运行的绝缘要求。

2）VBFRP 具有较高的玻璃化转变温度，最高可以达到 160.09 ℃，具有良好的服役特性。VBFRP 的初始分解温度低于 BFRP，且随着催化剂含量的增加，VBFRP 的热稳定性逐渐降低。

3）在 190 ℃中热老化 28 d 后，VBFRP-2 的力学性能和电绝缘性能劣化更为严重，其泄漏电流和介质损耗因数分别增加了 83.94%和 48.19%。

4)对 VBFRP-2 使用乙二醇溶液进行降解回收，并对回收后的玄武岩纤维进行 SEM、FT-IR 和 XED 测试，结果表明回收后的玄武岩纤维表面整洁，化学结构并未改变，仍能保持较优的拉断强度。

5）VBFRP-2 具有较优的综合力学性能，其拉伸强度、弯曲强度和层间剪切强度均高于传统 BFRP。此外，VBFRP-2 具有不逊色于传统 BFRP 的吸水特性、电气性能和热学性能，能够满足电气设备稳定运行的基本条件。

参考文献　References

[1] 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.

[2] 关志成，彭功茂，王黎明，等. 复合绝缘子的应用及关键技术研究[J]. 高电压技术，2011，37(3)：513-519.
GUAN Zhicheng, PENG Gongmao, WANG Liming, et at. Application and key technical study of composite insulators[J]. High Voltage Engineering, 2011, 37(3): 513-519.

[3] VINCENT G A, DE BRUIJN T A, WIJSKAMP S, et al. Shredding and sieving thermoplastic composite scrap: method development and analyses of the fibre length distributions[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 176: 107197.

[4] BEAUSON J, MADSEN B, TONCELLI C, et al. Recycling of shredded composites from wind turbine blades in new thermoset polymer

composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 90: 390-399.

[5] RAHIMIZADEH A, TAHIR M, FAYAZBAKHSH K, et al. Tensile properties and interfacial shear strength of recycled fibers from wind turbine waste[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 131: 105786.

[6] MENG F, MCKECHNIE J, TURNER T A, et al. Energy and environmental assessment and reuse of fluidised bed recycled carbon fibres[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 100: 206-214.

[7] DAS M, CHACKO R, VARUGHESE S. An efficient method of recycling of CFRP waste using peracetic acid[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(2): 1564-1571.

[8] 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.

[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] IMBERNON L, NORVEZ S. From landfilling to vitrimer chemistry in rubber life cycle[J]. European Polymer Journal, 2016, 82: 347-376.

[11] CHEN J H, AN X P, LI Y D, et al. Reprocessible epoxy networks with tunable physical properties: synthesis, stress relaxation and recyclability[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2018, 36(5): 641-648.

[12] ZHANG B, YUAN C, ZHANG W, et al. Recycling of vitrimer blends with tunable thermomechanical properties[J]. RSC Advances, 2019, 9(10): 5431-5437.

[13] YU K, SHI Q, DUNN M L, et al. Carbon fiber reinforced thermoset composite with near 100% recyclability[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(33): 6098-6106.

[14] MU Q Y, AN L, HU Z Q, et al. Fast and sustainable recycling of epoxy and composites using mixed solvents[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 199: 109895.

[15] 汪 东，李丽英，柯红军，等. 高性能可回收环氧树脂及其复合材料的制备与性能研究[J]. 高分子学报，2020，51(3)：303-310.
WANG Dong, LI Liying, KE Hongjun, et al. Preparation and properties of recyclable high-performance epoxy resins and composites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2020, 51(3): 303-310.

[16] HE P, WANG J X, MA Q, et al. Protective property of epoxy coatings containing polyaniline and laminar basalt in neutral, alkaline, and acidic media[J]. Materials and Corrosion, 2017, 68(12): 1355-1364.

[17] RAMESH M, PALANIKUMAR K, REDDY K H. Plant fibre based bio-composites: sustainable and renewable green materials[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 79: 558-584.

[18] LIU Y P, ZHANG M J, LIU H C, et al. The feasibility of continuous basalt fibre-reinforced polymer application to composite cross-arms[J]. High Voltage, 2023, 8(3): 590-598.

[19] 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 fibre-reinforced composites[J]. High Voltage, 2023, 8(1): 38-47.

[20] 颜丙越，张 卓，宋禹泉，等. 促进剂含量对环氧固化物耐热性能和力学性能的影响[J]. 化工新型材料，2021，49(12)：176-178，188.
YAN Bingyue, ZHANG Zhuo, SONG Yuquan, et al. Influence of accelerator content on heat resistance and mechanical property of cured epoxy[J]. New Chemical Materials, 2021, 49(12): 176-178, 188.

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

[22] 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.

[23] 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: 108418.

[24] LI Z Q, ZHOU W B, YANG L, et al. Glass fiber-reinforced phenol formaldehyde resin-based electrical insulating composites fabricated by selective laser sintering[J]. Polymers, 2019, 11(1): 135.

[25] LIU T Q, LIU X, FENG P. A comprehensive review on mechanical properties of pultruded FRP composites subjected to long-term environmental effects[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 191: 107958.

[26] YU Y H, LI P, SUI G, et al. Effects of hygrothermal aging on the thermal-mechanical properties of vinylester resin and its pultruded carbon fiber composites[J]. Polymer Composites, 2009, 30(10): 1458-1464.

[27] HAO C, LIU T, ZHANG S, et al. Triethanolamine-mediated covalent adaptable epoxy network: excellent mechanical properties, fast repairing, and easy recycling[J]. Macromolecules, 2020, 53(8): 3110-3118.

[28] LV Z T, YANG H K, WANG D. Catalyst control of interfacial welding mechanical properties of vitrimers[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2022, 40(6): 611-617.

[29] DING X M, CHEN L, GUO D M, et al. Controlling cross-linking networks with different imidazole accelerators toward high-performance epoxidized soybean oil-based thermosets[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(8): 3267-3277.

[30] 廖 维，周利军，李会泽，等. 冲击负荷对牵引变压器油纸绝缘热老化的影响[J]. 高电压技术，2021，47(4)：1403-1410.
LIAO Wei, ZHOU Lijun, LI Huize, et al. Effects of impulse loads on the thermal aging of traction transformer oil-paper insulation[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(4): 1403-1410.

[31] 赵 鹏，欧阳本红，黄凯文，等. 不同改性聚丙烯电缆绝缘料热氧老化特性和选型[J]. 高电压技术，2022，48(7)：2642-2649.
ZHAO Peng, OUYANG Benhong, HUANG Kaiwen, et al. Thermal aging characteristics and selection of different modified polypropylene cable insulating materials[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(7): 2642-2649.

[32] 郝艳捧，王 泉，毕继凯，等. 复合绝缘子界面热源下的温度分布和暂态过程[J]. 高电压技术，2022，48(9)：3497-3506.
HAO Yanpeng, WANG Quan, BI Jikai, et al. Temperature distribution and transient process of interface heat in composite insulators[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(9): 3497-3506.

[33] 那景新，高 原，慕文龙，等. 高温老化对玄武岩纤维增强树脂复合材料-铝合金单搭接接头失效的影响[J]. 复合材料学报，2020，37(1)：140-146.
NA Jingxin, GAO Yuan, MU Wenlong, et al. Effect of high temperature exposure on adhesively bonded basalt fiber reinforced polymer composite-aluminum alloy single lap joints[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(1): 140-146.

[34] 曹 雨，吴建东，刘 松，等. 单因子老化中定子线棒等温松弛电

流的研究[J]. 电工技术学报，2015，30(1)：242-248.
CAO Yu, WU Jiandong, LIU Song, et al. Isothermal relaxation current research of stator bar insulation in single factor aging experiments[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2015, 30(1): 242-248.

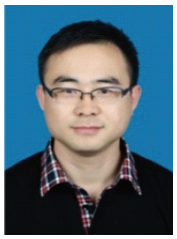
[35] SANG L, WANG C, WANG Y K, et al. Thermo-oxidative ageing effect on mechanical properties and morphology of short fibre reinforced polyamide composites–comparison of carbon and glass fibres[J]. RSC Advances, 2017, 7(69): 43334-43344.

[36] 刘云鹏，王琬娴，刘贺晨，等. 玄武岩纤维增强脂环族改性双酚 A 环氧树脂的耐盐雾性能[J]. 高电压技术，2023，49(10)：4373-4381.
LIU Yunpeng, WAN Wanxian, LIU Hechen, et al. Salt fog resistance of basalt fiber reinforced bisphenol A epoxy resin/alicyclic epoxy resin blend modified composites[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(10): 4373-4381.

[37] 李育林，刘向东，韩佳轩，等. 基于电学性能的发电机线棒主绝缘热老化特性研究[J]. 绝缘材料，2023，56(8)：45-50.
LI Yulin, LIU Xiangdong, HAN Jiaxuan, et al. Thermal ageing characteristics of main insulation for generator bar based on electrical properties[J]. Insulating Materials, 2023, 56(8): 45-50.

[38] 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.
LIN 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.

[39] 王运松，刘育豪，樊浩楠，等. 硅橡胶和脂环族环氧树脂复合绝缘子界面的水煮老化特性[J]. 高电压技术，2022，48(5)：2028-2035.
WANG Yunsong, LIU Yuhao, FAN Haonan, et al. Hydrothermal aging characteristics of silicone rubber and cycloaliphatic epoxy resin composite insulators interface[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(5): 2028-2035.



刘贺晨
1989—，男，博士，副教授
主要研究方向为新型工程电介质材料研发及评估方面的研究，主要包括环保型环氧树脂及其复合材料研制、高压直流电缆绝缘状态评估及电树枝特性研究
E-mail: hcliu@ncepu.edu.cn

LIU Hechen
Ph.D.
Associate professor



魏利伟
1999—，男，硕士生
主要从事环保树脂研发及特性研究、高降解环氧树脂的性能评估及回收再利用以及高性能纤维增强复合材料的特性研究
E-mail: 220212213279@ncepu.edu.cn

WEI Liwei



刘云鹏(通信作者)
1976—，男，博士(后)，教授，博导
主要从事特高压输电技术、电气设备在线检测和外绝缘方面的研究工作，作为主研人参与多项国家、省部级项目研究
E-mail: liuyunpeng@ncepu.edu.cn

LIU Yunpeng
Post-doctorate
Professor
Corresponding author

收稿日期 2023-06-21 修回日期 2024-03-07 编辑 曹昭君