

文章编号: 1000-3851(2000)02-0012-04

玻璃纤维增强耐高温改性环氧基拉挤 电绝缘芯棒的研究

陈 平, 韩 冰, 程子霞

(哈尔滨理工大学 材料学院, 哈尔滨 150040)

摘 要: 采用改性双马来酞亚胺预聚体对酸酐/环氧树脂体系进行了耐高温改性, 制得一种耐高温玻璃钢拉挤芯棒用树脂基体配方。应用示差扫描量热、差动热分析和傅里叶红外光谱等对该改性环氧树脂体系的固化反应进行了研究, 对该树脂基体固化物及其玻璃纤维增强的拉挤芯棒的力学、电气和耐热性能也进行了研究。结果表明, 该树脂基体满足拉挤工艺要求, 其性能达到技术指标要求。

关键词: 双马来酞亚胺预聚体; 改性环氧树脂; 耐高温复合材料; 固化反应; 性能

中图分类号: TB 332 **文献标识码:** A

HEAT RESISTANT GLASS FIBER REINFORCED EPOXY RESIN MATRIX PULTRUSION INSULANT ROD

CHEN Ping, HAN Bing, CHEN G Zi-xia

(School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040)

Abstract: By using the prepolymer of *o,o'*-diallyl-bisphenol-A modified bis(4,4'-maleimide-phenyl) methane to modify the anhydride/epoxy resin curable system, a heat resistant resin matrix formulation was optimized. Curing mechanism and kinetic of the modified epoxy resin system were studied by DSC, TGA and FT-IR. The all-round properties of the cured compound epoxy resin system and the glass fiber reinforced epoxy resin matrix pultrusion rod were also studied. Experiments show that the resin matrix was suited for pultrusion. And the properties of the insulant rod have reached the requirements of the technical standards.

Key words: bismaleimide prepolymer; modified epoxy resin; heat resistant composite; cured reaction; properties

有机复合绝缘子以其重量轻、抗湿闪和污闪电压高等一系列优异的性能, 正逐步取代传统的高压电瓷绝缘子。国外已积累了 20 万支·绝缘子/年的运行经验。我国起步较晚, 但是发展速度较快, 在“七五”和“八五”期间先后完成了 110~500kV 有机复合绝缘子的研制与生产。它的生产工艺起初主要是玻璃钢拉挤芯棒与有机硅橡胶伞裙之间的分体模压成型工艺, 这种生产工艺的最大缺点是有机硅橡胶与拉挤芯棒之间界面粘接强度低, 整体性能差。随着世界电力向大电网、高容量的发展, 国外像美国的 Relable Power 和西德的 Hoeches and Evs Power 等

大的有机复合绝缘子制造公司从八十年代开始进行了整体工艺的探索, 并且很快取得了成功。根据我国电力工业在“九五”期间发展规划预计, 其用量将增加一倍以上^[1]。这样, 传统的分体成型工艺将不能满足要求。为此, 近年来国内某些厂家也开始了整体工艺的探索。但是, 目前国内与之相配套的拉挤芯棒不能满足整体成型工艺过程中的耐 150℃ 高温的使用要求。本文作者在前期研究基础上, 对耐高温玻璃钢拉挤芯棒用环氧树脂体系进行了双马改性, 但是, 采用纯的双马单体改性环氧树脂易析出结晶^[2], 为此, 本文中采用改性双马来酞亚胺预聚体来进行改性。

收稿日期: 1998-09-01; 收修改稿日期: 1999-03-11

基金项目: 机械工业部教育科技发展基金资助项目 (980625)

作者简介: 陈平 (1964), 男, 博士生, 教授, 主要从事高分子材料、电气绝缘材料及其聚合物基复合材料的研究。

本文对树脂基体配方的优化设计和生产工艺等进行了仔细的分析和大量的研究工作, 成功地研制开发了一种耐温在 150 以上的玻璃钢拉挤芯棒, 从而满足了我国日益发展的电力工业需要。

1 实验部分

1.1 原材料

玻璃纤维: E-玻璃纤维无捻粗纱, 2400tex; 环氧树脂: 双酚 A = 缩水甘油醚 (DGEBA), 环氧值 0.53; 固化剂: 甲基四氢苯酐 (MeTHPA), 酐当量 166; 促进剂: DMP-30 的羧酸复盐 ($R_{3N} \cdot HA$), 分子量 865; 改性剂: 改性双马来酰亚胺预聚体 (G-BMI); 制备方法同文献[3]。

1.2 样品的制备

将一定量的 G-BMI 加入到 MeTHPA 中, 加热溶解, 冷却至室温后, 按照 DGEBA : MeTHPA : $R_{3N} \cdot HA = 1 : 1 : 0.065$ 克分子比加入树脂、促进剂等, 搅均, 抽空脱气泡。浇铸体的制备: 将上述胶液浇铸到事先预热到 90 的模具中, 放入真空干燥箱中, 按照 90 /3h + 140 /3h + 180 /3h 条件固化, 冷却至室温, 脱膜加工到规定尺寸备用。

1.3 仪器分析与性能测试

凝胶化时间 采用英国进口自动控温凝胶化时间测定仪, 用热板法进行测定。

示差扫描量热 在 PE DSC-2C 型示差扫描量热仪中进行测试; 热失重分析 在 PE TGA-2C 型差动热分析仪中进行测定; FT-IR 在 PE FT-IR 1700 型傅里叶红外光谱仪中进行测试。

力学性能和电气性能

按照 IEC-1109-92 标准进行测试。

耐热性能

热变形温度 按 GB 1436-79 在国产 RW-3 型塑料热变形温度测试仪中进行测定。

温度指数 由 TGA 分析曲线, 按 JB 2624-79, 用割线法计算得到。

2 结果与讨论

2.1 树脂基体配方设计原则及其固化物的性能

由于环氧树脂固化物与改性双马来酰亚胺固化物的机电性能相当^[3,4], 只是基体粘度和耐热性能相差较大。为此树脂配方设计原则如下: (1) 符合普通

的拉挤工艺对树脂基体的要求; (2) 在满足耐热性能的前提下, 应尽量降低 G-BMI 的用量, 以期降低成本。

表 1 G-BMI 用量与树脂基体耐热性的关系

Table 1 The relationship between the thermal properties of resin cured compound and the content of G-BMI

G-BMI 的用量/phr	0	10	15	20
热变形温度/	126	142	153	160
温度指数/	137	148	157	166

双马预聚体改性剂的用量与树脂固化物耐热性能的关系如表 1 所示。从表 1 可见, 在双马来酰亚胺预聚体改性剂的用量为 15phr 时, 基体固化物的耐热性能就可以满足使用要求。上述树脂基体配方的基本物性和其固化物的力学和电气性能分别如表 2 和表 3 所示。

表 2 改性环氧树脂配方的基本物性

Table 2 Basic physical properties of modified epoxy resin

粘度/ $Pa \cdot s$	(25) 0.10~0.15
贮存期/day	(25) 6~8
胶化时间/Sec	(170) 30~40

表 3 改性环氧树脂固化物的力学与电气性能

Table 3 Mechanical and electrical properties of cured compound of modified epoxy resin

弯曲强度/ MPa	85 ± 7.0
介电损耗/% (50HZ)	0.36
体积电阻率/ $\Omega \cdot m$	1.36×10^{13}

2.2 G-BMI/MeTHPA/DGEBA 体系的固化反应

国内有资料报导^[5], 认为该体系中双马预聚体上双键与环氧基进行共固化反应, 但是根据对固化物性能的研究结果, 分析认为共聚的可能性不大; 国外资料也有关于环氧与双马体系的报导^[6], 认为固化物是互穿网络密集的均相结构, 两种网络间可能产生一些化学反应, 但是未见有环氧基与双马中双键共聚的报导。本文应用 FT-IR 对 G-BMI : DGEBA = 1 : 1 的样品在 140 和 180 时各反应基的吸光度比 $D_i = A_i/A_{830}$ 随反应时间变化的情况进行分析研究。结果表明, 双马中双键的吸光度比 D_{690} 基本上是随反应时间呈线性地下降, 且 180 时双键的消失速度较 140 为快, 还可见随着反应时间增长, 环氧基的吸光度比 D_{913} 几乎没有变化, 140 和

180 的 D_{913} 与反应时间的变化几乎落在同一直线上, 由此可以证明双马并不是与环氧共聚, 而是本身的自聚反应, 这与有关报导^[7,8]相一致。从以上 FT-IR 研究结果分析认为该体系主要发生如下两种反应, 即: (1) 双马改性剂自身的共聚反应; (2) 叔胺促进剂催化的按阴离子机理进行的酸酐与环氧基的加成反应。

为了得到更多的信息, 我们对 G-BMI 用量为 15phr 的体系又分别进行了不同升温速率下的 DSC 扫描, 有关数据如表 4 所示。

表 4 不同升温速率下改性环氧树脂体系的固化放热峰值温度

Table 4 The exothermic peak value temperature (T_p) of DSC curing curves with different rates of hotting

升温速率 $\phi / ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	5	10	20
峰值温度 $T_p / ^\circ\text{C}$	122.4	135.7	150.1

从表 4 可见, 含 15phr G-BMI 改性环氧体系具有单一的固化反应放热峰, 这可能与酸酐和环氧基发生加成固化反应时产生的热量足以引发少量的双马发生自聚反应有关^[9], 随着 G-BMI 含量的增加, 当达到 25phr 及以上时, 改性体系具有二个固化反应放热峰, 并且随着 G-BMI 含量的增加, 其两个放热峰的峰位相差愈来愈大。这进一步证明了该改性体系具有二个主要的固化反应。但是它们不是简单地机械混合, 而是通过某些化学反应形成主价键相结合, 其中有双马中未闭环的羧基、仲胺基和烯丙基双酚 A 上的酚羟基与环氧基的加成反应等, 这一点用 FT-IR 差谱技术得到了证实。

根据 Kissinger 和 Crane 公式^[14], 可以分别求出 G-BMI 加入前后的环氧树脂体系的动力学参数, 如表 5 所示。

表 5 改性前后环氧树脂体系的固化反应动力学参数

Table 5 Kinetic parameters of epoxy resin system

动力学参数	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	n	A / min^{-1}	k_{25} / min^{-1}	$k_{170} / \text{min}^{-1}$
改性前	65.6	0.913	8.5×10^7	2.73×10^{-4}	1.57
改性后	62.9	0.9	4.9×10^7	4.34×10^{-4}	1.83

从表 5 可见, 改性后体系的固化反应活化能、前置熵因子均比改性前的低, 而反应速率常数均比改

性前的有所增加, 可见双马预聚体改性剂对酸酐/环氧树脂体系固化反应具有一定的催化促进作用, 这可能与双马来酰亚胺预聚体中的氮原子具有叔胺的作用有关。

2.3 耐高温拉挤芯棒的制备与性能

按照前述树脂配方, 加入一定量的内脱模剂, 混合均匀, 置于胶槽中, 按照一定的拉挤工艺流程制备样品, 并测其性能, 如表 6 所示。

表 6 改性前后环氧拉挤芯棒的性能

Table 6 The properties of the glass fiber reinforced epoxy resin matrix pultrusion insulant rod

项目	条件	标准	结果*	结果**
拉伸强度 / MPa	常温	600	1050	980
弯曲强度 / MPa	常温	600	1120	1050
层间剪切强度 / MPa	常温	50	57	58
吸水率 / %	常态	0.05	0.03	0.03
泄漏电流 / mA	0.1% NaCl 水溶液煮沸 100 小时	< 1	0.20	0.12
工频击穿强度 / $\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$	常态	50	62.7	63.4
全波冲击强度 / $\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$	常态	95	107.5	110.3
温度指数 /	常规	150	137	157
弯曲强度 / MPa	150	300	126	382

* 未经双马改性剂改性的环氧拉挤绝缘芯棒

** 经双马改性剂改性的环氧拉挤绝缘芯棒

从表 6 可见, 用经双马预聚体改性的环氧树脂基体生产制造的拉挤电绝缘芯棒其各项性能指标均达到制品的标准要求, 特别是 150 下的热态弯曲强度得到了较大的提高。因此, 这对于我国开展整体包覆成型有机复合绝缘子的生产工艺和使其国产化都将具有重要的借鉴和参考价值。

3 结 论

(1) 改性双马来酰亚胺预聚体在酸酐/环氧树脂体系中主要以自身加成聚合反应为主, 预聚体的加入可以促进酸酐/环氧树脂体系的固化反应。

(2) 用改性双马来酰亚胺预聚体改性酸酐/环氧树脂体系完全满足普通拉挤工艺的要求, 是一种新型耐高温环氧树脂基体。

(3) 用这种改性的环氧树脂基体拉挤制造的玻璃钢绝缘芯棒其各项性能指标均达到标准要求, 特别是 150 下的热态弯曲强度得到了较大的提高。

参 考 文 献

- [1] 机械工业部科技司 机械工业“九·五”发展规划(中)[M] 北京: 机械工业出版社, 1996
- [2] Chandra R, Rajabi L. Characterization of epoxy-bismaleimide cured reaction[J]. *Macromol Chem Phys*, 1997, 198(1): 61~ 67.
- [3] 陈 平, 毛桂洁, 张 岩 改性双马来酰亚胺共聚树脂体系及其复合材料性能的研究[J]. *复合材料学报*, 1998, 15(2): 67~ 73
- [4] 陈 平, 毛桂洁 叔胺的羧酸复盐对酸酐/环氧树脂体系固化反应和固化物性能的影响[J]. *纤维复合材料*, 1997, 14(1): 11 ~ 15
- [5] 戴树德 提高双酚 A 环氧树脂固化物耐热性能的技术途径[J]. *绝缘材料通讯*, 1983, (5~ 6): 61~ 64
- [6] Woo E M, Chen L B, Seferis J C. Characterization of epoxy-bismaleimide network matrixes[J]. *J Mater Sci*, 1987, 22(10): 3665~ 3671.
- [7] 唐传林, 饶保林, 费敏明 多胶粉云母带胶粘剂的结构与性能研究[J]. *哈尔滨电工学院学报*, 1990, 13(3): 270~ 278
- [8] 顾 宣, 谢美丽 双马来酰亚胺树脂在惰性溶液中的反应性能[J]. *成都科技大学学报*, 1990, (4): 1~ 6
- [9] 刘建华 双马来酰亚胺改性环氧树脂的固化反应行为及性能[J]. *绝缘材料通讯*, 1996, (3): 41~ 46

第十届国际复合材料结构会议 ——先进复合材料结构、制造、理论和应用最新进展

陈浩然

(大连理工大学工业装备结构分析国家重点实验室, 大连 116023)

1 会议概况

国际复合材料结构学术会议(简称 ICCS)和国际复合材料学术会议(简称 ICCM)均是国际复合材料学术界和工程界正式会议, 每间隔两年在各国召开一次, 自 1981 年第一届会议起, 我国均有代表出席这两个国际会议, 两个会议主要区别是, 后者为综合性的学术会议, 而前者着重于近代新型复合材料工程结构(包括航空、航天、汽车、车辆和建筑等工程结构物)的制造工艺、分析理论、方法、设计准则及其工程应用诸领域的学术会议。参加这两个会议为提高我国复合材料学术地位、进一步了解国外在复合材料研究领域的最新研究成果和工程应用进展提供了机会。

本届大会是第十届国际复合材料结构学术会议, 由澳大利亚墨尔本市(Monash)大学负责举办, 会议主席是国际复合材料结构研究领域著名学者、国际复合材料结构学术刊物主编 Monash 大学机械工程系教授 M ashall 担任, 会议顾问委员会成员均是当前国际上最著名的学者与教授。本届会议会期为 99. 11. 14-99. 11. 17, 会议主题是: “先进复合材料结构、制造、理论和应用最新进展及 21 世纪发展的展望”。来自世界各国包括美国、英国、意大利、法国、德国、荷兰、葡萄牙、以色列、澳大利亚、新西兰、日本、印度、韩国、中国(包括台湾、香港和澳门地区)、新加坡、加拿大等国学者、教授共 70 余人以正式代表身份出席了本届会议。但由于本届会议为在法国巴黎举办的第十二届国际复合材料会议之后仅四个月召开的, 为此, 我国(大陆)仅有两名代表参加了本次会议, 但是在其他国家代表中有不少是我国的留学生、访问学者和外籍华人, 由此可见, 华人在复合材料学术领域中已占有一席之地。

(下转第 33 页)