

耐高温玻璃纤维增强环氧基拉挤电绝缘芯棒的研制

The heat resistant glass fiber reinforced epoxy resin matrix pultrusion insulant rod

陈平 王清民 程子霞 韩冰

(哈尔滨理工大学, 哈尔滨 150040)

摘要 采用改性双马来酰亚胺预聚体对酚酐/环氧树脂体系进行了耐高温化改性, 获得了一种耐高温玻璃钢拉挤绝缘芯棒用树脂基体配方。应用 DSC, DTA, TGA 和 FT-IR 等对该改性的环氧树脂体系的固化反应进行了研究, 该树脂基体固化物和其玻璃纤维增强的拉挤芯棒的机电热性能也进行了实验研究。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 双马来酰亚胺预聚体; 改性环氧树脂; 耐高温复合材料; 固化反应; 性能

1 前言

随着世界电力向大电网, 高容量的发展和紧凑型线路在国际上的兴起, 特别是随着高电压技术的不断发展, 输变电线路等级的不断提高, 有机复合绝缘子以其重量轻、抗湿闪, 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。国外有机复合绝缘子在世界二十七个国家和地区已经运行了二十几年, 已经积累了 20 万支绝缘子/年的运行经验。我国有机复合绝缘子起步较晚, 但是发展速度较快, 在“七五”和“八五”期间, 先后完成了 110kv—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成型, 这种生产工艺最大的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。随着世界电力工业的发展, 国家电网 Reliable Power 和西德的 Hoechst 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成型工艺的探索, 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, 其后将增加一倍以上^[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绝缘子的制造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这种整体成型工艺的耐 150℃高温的使用要求, 所以研制耐热性能在 150℃以上的高性能玻璃钢拉挤芯棒, 以满足日益发展的电力工业需求势在必行。

我们在前期研究工作基础上, 对耐高温玻璃钢拉挤芯棒用耐高温环氧树脂的改性, 树脂配方的优化设计和生产工艺等作了细致的分析和大量的研究工作, 成功地开发研制了一种耐高温在 150℃以上的玻璃钢拉挤芯棒。

2 实验部分

2.1 原材料

玻璃纤维: E—玻璃纤维无捻粗纱, 2400tex; 环氧树脂: 双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA), 环氧值 0.53; 固化剂: 甲基四氢苯二甲酸酐(MeTHPA), 肝当量: 166; 促进剂: DMP—30 的羧酸复盐, 分子量 465, 简称 $R_3N \cdot HA$; 改性剂: 改性双马来酰亚胺预聚体 (G—BMI), 制备方法同文献^[2]。

2. 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 克分子比加入环氧树脂, 促进剂等, 搅拌均匀, 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, 清膜加工到规定尺寸备用。

2. 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。
- FT—IR 在 PE FT—IR—1700 型富里叶分光光度计中进行测试。
- 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 GB1436—79 在国产 RW—3 型塑料热变形温度测试仪中进行测试。
- 温度指数 由 TG 分析曲线, 按 JB2624—79 用割线法计算得到。

3 结果与讨论

3.1 树脂基体配方设计原则及其固化物性能

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, 以便降低成本。

双马改性剂的用量与基体固化物的耐热性能的关系如表 1 所示。从表 1 可见, 在双马来酰亚胺改性剂用量为 15phr 时, 基体固化物的耐热性可以满足使用要求。为此选择如下配方:

G—BMI: DGEBA: MeTHPA: $R_3N \cdot HA$ = 15: 100: 70~80: 4 (phr) 上述树脂配方的基本物性和固化物的机电性能分别如表 2 和表 3 所示。

表 1 G—BMI 用量与树脂基体耐用热性的关系

G—BMI 用量 (phr)	热变形温度 (℃)	温度指数 (℃)
0	126	137
10	142	148
15	153	157
20	160	166

表 2 改性环氧树脂配方的基本物性

粘度	Pa·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机电性能

弯曲强度	MPa	85±7.0
介电损耗	(%)	0.36
体积电阻率	Ω·m	1.36×10^{13}

3. 2 G-BMI/MeTHPA/DGEBA 体系固化反应

国内有资料报道^[4], 认为该体系中双马预聚体的双键和环氧基进行反应, 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道^[5], 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, 但是也未见有环氧基与双马中双键共聚的报道。本文应用 FT-IR 和 DSC 分析结果证明: 双马并不是和环氧基共聚, 而是本身的自聚反应, 双马交联网与酸酐/环氧的固化交联网形成互穿网络结构, 这与有关报道一致^[6, 7]。但是它们不是简单地机械混合, 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反应, 这一点用 FT-IR 差谱技术得到了证实。

从以上分析可见, 体系主要发生如下两种反应, 即 (1) 双马改性剂自身的“双烯加成”共聚反应; (2) 在叔胺促进剂催化引发的按照阴离子机理进行的酸酐与环氧基的交替加成反应。由于该体系是以叔胺的羧酸复盐作促进剂, 因此该树脂体系具有潜伏性快速固化反应特征^[8]。

为了得到更多的信息, 我们对上述体系又分别进行了不同升温速率下的 DSC 扫描, 有关数据列于表 4 中。

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

升温速率 (℃)	5	10	20
峰值温度 T_p (℃)	122.37	135.66	150.0

根据 Kissinger 和 Crane 公式^[9], 可以分别求出改性双马来酰亚胺预聚体加入前后的环氧树脂的动力学参数, 如表 5 所示。

表 5 改性前后的环氧树脂体系的固化反应动力学参数

动力学参数	E_a (kJ/mol)	n	A	$k25^\circ\text{C}$ (min^{-1})	$k170^\circ\text{C}$ (min^{-1})
改性前	65.6	0.913	8.51×10^7	2.73×10^4	1.57
改性后	62.9	0.9	4.91×10^7	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, 而反应速率常数均有所增加, 可见双马改性剂对酸酐/环氧树脂体系的固化反应具有一定的催化促进性, 这可能与双马中的氮原子具有叔胺的作用有关。

另外, 从 DSC 固化曲线可见, 双马改性剂的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共聚反应有关, 这一点与有关资料报道^[10]的结果相一致。

3.3 耐高温拉挤芯棒的制备与性能

按前述树脂配方,加入一定量的内脱膜剂混合均匀,置于浸胶槽中。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,玻璃钢拉挤芯棒的性能

项目	条件	标准	结果*	结果**
拉伸强度	MPa	常温	≥600	1050
弯曲强度	MPa	常温	≥600	1120
层间剪切强度	MPa	常温	≥50	57
吸水率	%	常态	≤0.05	0.03
泄漏电流	mA	0.1%NaCl水溶 液煮沸100小时	<1	0.20
工频击穿电压	kv/cm	常态	≥50	62.7
全波冲击电压	kv/cm	常态	≥95	107.5
温度指数	℃	常规	≥150	137
弯曲强度	MPa	150℃	≥300	126
				382

* 未经双马改性剂改性的拉挤绝缘芯棒

** 经双马改性剂改性的拉挤绝缘芯棒

从表6可见,用改性的环氧树脂体系生产制造的拉挤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巨大的提高。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。

参考文献

- 1 机械工业部科技司. 机械工业“九·五”发展规划(中). 北京: 机械工业出版社, 1996
- 2 陈平, 毛桂洁, 张岩. 复合材料学报, 1998, 15(2): 67
- 3 陈平, 毛桂洁. 纤维复合材料, 1997, 14(1): 17
- 4 戴树德. 绝缘材料通讯, 1983, (5—6): 61
- 5 Woo E M. J Mat Sci, 1987, 22: 3665
- 6 唐传林, 饶保林, 费敏明. 哈尔滨电工学院学报, 1990, 13(3): 270
- 7 顾宣, 谢美丽. 成都科技大学学报, 1990, (4): 1
- 8 刘建华. 绝缘材料通讯, 1996, (3): 41