

文章编号: 1000-3851(2003)04-0096-05

有机复合绝缘子用耐酸性 拉挤电绝缘芯棒

陈平^{1,3}, 陈辉², 刘丽丽³, 朱兴松³(1. 大连理工大学 高分子材料系, 大连 116012; 2. 哈尔滨玻璃钢研究院, 哈尔滨 150036;
3. 哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘要: 采用丙烯酸改性酚醛环氧树脂, 并对以此树脂为基体, 以 DDSA 为增韧剂研制成功一种耐酸性玻璃钢拉挤电绝缘芯棒用树脂基体配方。应用 DSC、TGA 和 FT-IR 等分析技术对该改性树脂基体的固化反应进行了研究, 对其浇铸体以及玻璃纤维增强的拉挤芯棒的耐酸性、耐热性等性能也进行了研究。结果表明: 该树脂基体满足拉挤工艺要求, 用此树脂基体制得的玻璃钢拉挤芯棒具有优异的耐酸性以及良好的机电热性能。

关键词: 改性环氧树脂; 丙烯酸; 增韧; 耐酸性复合材料; 拉挤电绝缘芯棒

中图分类号: TB332; TQ323 文献标识码: A

ORGANIC COMPOSITE USED NOVEL ACID RESISTANT GLASS FIBER REINFORCED EPOXY RESIN MATRIX PULTRUSION INSULANT ROD

CHEN Ping^{1,3}, CHEN Hui², LIU Lili³, ZHU Xingsong³(1. Department of Polymer Science, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;
2. Harbin Fiber Reinforced Plastics Institute, Harbin 150036, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Harbin University Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: By using acrylic acid to modify phenolic epoxy resin, an acid resistant resin matrix formulation for pultrusion insulant rod which was toughened by DDSA was optimized. The curing reaction of the modified epoxy resin system was studied by DSC, TGA and FT-IR. The acid resistance, heat resistance, mechanical and electrical properties of the cured compound epoxy resin (cast) 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 are excellent.

Key words: modified epoxy resin; acrylic acid; toughening; acid resistance composite; pultrusion insulant rod

有机复合绝缘子是由玻璃钢拉挤芯棒、硅橡胶护套与伞裙等通过一定的复合工艺组合而成。拉挤电绝缘芯棒的性能对复合绝缘子的性能有重大影响。因此, 在发展高性能有机复合绝缘子的同时, 必须同步开发与之相匹配的高性能拉挤电绝缘芯棒。在我国拉挤电绝缘芯棒的发展经历了普通拉挤电绝缘芯棒和耐高温拉挤电绝缘芯棒的阶段。耐高温拉挤电绝缘芯棒成功地解决了有机复合绝缘子界面粘接强度低、整体性能差和生产效率不高等一系列技

术难题, 基本上满足了我国“九五”电力工业大发展和产品更新换代的需要。但是随着有机复合绝缘子应用领域的不断扩大, 特别是在沿海和高污秽地区的应用, 不断有脆断事故的报道。分析原因后认为, 其芯棒的耐酸性能不能满足要求, 因此迅速开发研制耐酸性拉挤电绝缘芯棒势在必行。

环氧树脂是一种综合性能优良的热固性树脂^[1], 有关环氧树脂的耐热性以及耐腐蚀性的改性研究都有报道^[2~4], 但二者兼顾的研究却很少。笔者

用丙烯酸改性酚醛环氧树脂, 并用 DDSA 对其进行增韧, 经过配方的设计筛选, 开发出了一种耐酸性、耐热性以及工艺性都较好的树脂基体, 它可以满足耐酸性玻璃钢拉挤电绝缘芯棒用树脂基体的要求, 用此树脂基体制成的玻璃钢拉挤芯棒经过各项性能测试表明均符合 IEC-1109-92 技术指标要求。

1 实验部分

1.1 原材料

环氧树脂: 苯酚甲醛环氧树脂(F-44), 环氧值 0.40, 无锡树脂厂生产; 丙烯酸: 北京东方化工厂生产; 固化剂: 甲基六氢苯酐(MeHHPA), 嘉兴联兴化工新材料有限公司生产; 引发剂: 过氧化二苯甲酰(BPO), 化学试剂; 促进剂: DMP-30 的羧酸复盐, 自制, 分子量 465, 简称 $R_3N \cdot HA$; 阻聚剂: 对苯二酚、化学试剂; 增韧剂: 十二烯基代丁酸酐(DDSA), 相对分子质量 266, 沸点 180~182 (666 Pa)。

1.2 试样的制备

1.2.1 改性环氧树脂的制备^[4,5]

在一个三口烧瓶中加入一定量的酚醛环氧树脂和对苯二酚, 充氮气保护并搅拌升温, 使体系控制在所需要的温度, 充分搅拌下, 将一定比例的丙烯酸和促进剂的混合物逐渐滴加到体系中, 滴加速度以体系温度不显著上升为宜, 滴完后继续反应至终点。加入约反应物总量 3 倍的温水搅拌洗涤 10 min, 静置分层, 清出水层, 反复 3 次, 抽真空脱水后, 放入真空烘箱中(温度控制在 60 以下)干燥 24 h。

1.2.2 浇铸体的制备

将改性的树脂加热, 加入一定量的引发剂、固化剂、增韧剂以及促进剂等制成胶液, 将此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 / 3 h + 150 / 3 h + 180 / 3 h 条件固化, 冷却至室温, 清模加工到规定尺寸备用。

1.3 仪器分析与性能测试

耐化学性能按 GB 3857-87 进行; 质量变化率按 GB 1446-88 进行; 酸值: 按 GB/T 295-82 进行测定; 巴柯硬度: 按 GB 3854-83 进行; 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; DSC: 采用 PE DSC-2C 型差示扫描量热仪测试; 热变形温度: 按 GB 1634-79 在国产 RW-3 型热变形温度测试仪中测试; FT-IR: 采用 PE FT-IR-1700 型傅立叶红外光谱仪测试; 力学性能和电气性能: 按 IEC-1109-92 标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 树脂基体配方设计

由于用丙烯酸改性的环氧树脂仅在末端含有酯基和不饱和双键。主链是环氧树脂, 这与双酚 A 聚酯不同, 它不含有多个重复的酯基和双键。由于酯键浓度减少, 就不易被介质侵蚀, 即使两端酯键被破坏, 分子链也不易断裂, 树脂的耐腐性优异^[6]。因此, 笔者用丙烯酸对酚醛环氧树脂进行改性, 当量比为 0.3~1, 使部分环氧基团转化为乙烯基酯基。这样改性后的树脂不但具有酚醛环氧树脂良好的耐热性、优异的力学性能以及电绝缘性能, 还具有不饱和聚酯树脂良好的工艺特性, 耐化学腐蚀性能优异。但和大多数的热固性树脂一样, 改性后的树脂虽具有足够的刚度, 却存在性脆的问题。因此, 拟用 DDSA 对其增韧。为此树脂配方设计原则如下:

(1) 符合拉挤工艺对树脂基体的要求。

(2) 在满足耐酸性、耐热性前提下, 应尽量降低改性酚醛环氧树脂的用量, 以期降低成本。

2.1.1 合成反应温度的确定

笔者在催化剂存在下, 环氧基与羧基当量比为 1.0.3 从 80~120 进行了实验, 结果列于表 1。

由表 1 可以看出: 随着温度升高, 反应速度明显加快。因为温度升高, 一方面分子的碰撞几率增大, 另一方面体系的粘度下降, 有利于分子的接触和碰撞, 从而反应速度加快, 故要提高反应的速度应尽可能地升高反应温度。但若将反应温度升得过高(超过 120)则产生凝胶, 故反应温度以 120 为宜。

2.1.2 催化剂用量的确定

实验中以 DMP-30 的羧酸复盐为催化剂, 用量从 0.10%~0.35%, 反应时间为 3 h, 实验结果列于表 2。由表 2 可以看出: 随着催化剂用量的增加, 反应速度明显加快, 一定时间内转化率显著提高, 当催化剂用量达到 0.25% 时, 转化率达到 94.7%; 若再增加催化剂用量, 转化率则增加不明显。因此, 实验中确定催化剂用量为 0.25%~0.35%, 反应时间为 3 h。

2.2 酚醛环氧树脂和改性后树脂的红外光谱图

图 1a 是酚醛环氧树脂的红外谱图。 910 cm^{-1} 处是环氧基的特征吸收峰, 1130 cm^{-1} 是醚键的吸收峰。图 1b 是丙烯酸改性后树脂的谱图。在 1705 cm^{-1} 附近是酚醛环氧丙烯酸酯的羰基吸收峰, 1640 cm^{-1} 处是双键的特征吸收峰。由于丙烯酸仅与部分酚醛环氧基发生开环反应, 故 910 cm^{-1} 处环氧基特征吸收峰并没有消失, 3450 cm^{-1} 附近开环生成的羟基吸收带加宽。

2.3 体系的固化反应

由于酸酐固化环氧树脂的温度需达到 150 左

表 1 反应温度的影响

Table 1 Effect of reaction temperature

序号	反应温度 /	催化剂用量 / %	反应时间 / h	终点酸值 / mg · g ⁻¹	转化率 / %
1	80	0.8	7.0	32.0	48.8
2	90	0.5	13.0	11.9	81.0
3	100	0.4	8.0	5.5	91.2
4	110	0.3	6.5	3.1	95.0
5	120	0.3	5.0	2.2	96.5

表 2 催化剂用量的影响

Table 2 Effect of amount of catalyzater

序号	催化剂用量 / %	反应温度	起始酸值 / mg · g ⁻¹	终点酸值 / mg · g ⁻¹	转化率 / %
1	0.10	120	76.6	40.3	35.5
2	0.20	120	76.6	10.5	83.2
3	0.25	120	76.6	3.3	94.7
4	0.30	120	76.6	2.6	95.8
5	0.35	120	76.6	2.1	96.6

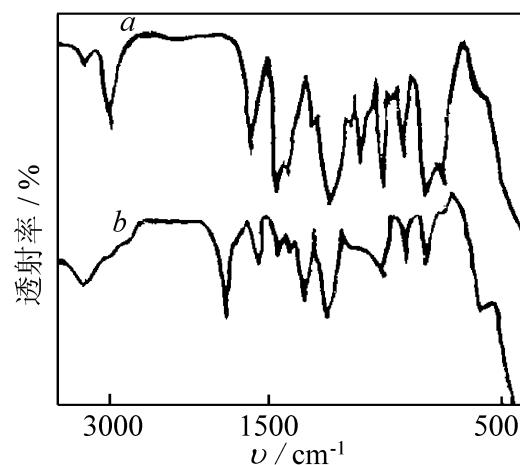


图 1 酚醛环氧树脂和改性后树脂的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectrum of epoxy resins

右, 而 BPO 引发乙烯基酯聚合反应只需 80 ℃。两者相差很大, 不利于两网络间良好界面的形成, 加入促进剂后, 酸酐固化环氧只需 90 ℃, 环氧就开始凝胶, 这样有利于两网络的形成和贯穿^[7]。

用 DSC 分别研究几种体系的反应放热峰, 从峰的位置来判断混合体系中两网络的形成先后, 其 DSC 典型谱图如图 2 所示。图 2 中曲线 a, b 分别是酚醛环氧树脂以及改性后树脂体系的固化放热曲线。由于 MeHHPA 与 DDSA 固化酚醛环氧树脂的反应活化能相近, 故曲线 a 只有一个放热峰。当升温速率为 10 ℃ / min 时, 曲线 a 的放热峰峰值温度 T_p 为 148 ℃, 起始放热温度为 91 ℃。b 曲线的两个放热反应的先后有明显的间隔, 其中乙烯基酯双键的逐步聚合在先, 环氧的阴离子聚合在后。从图 2 中还可以看出 BPO 引发的聚合温度提高了。由此可见, 环氧固化对 BPO 的引发体系有一定的影响。

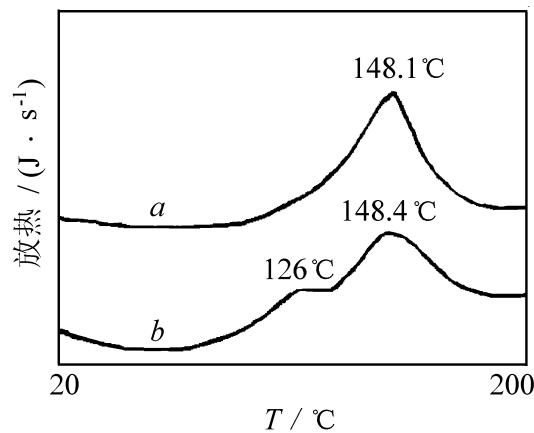


图 2 等速升温固化的典型 DSC 曲线

Fig. 2 The DSC curing curves

根据 Flory 凝胶化理论, 可由 t_{gel} 来推算固化反应的表观活化能, 关系为^[8]: $\ln t_{gel} = C + E/RT$ 。

式中: T 为固化反应温度, R 为理想气体常数, C 为常数。用 $\ln t_{gel}$ 对 $1/T$ 作图, 由曲线斜率求得反应表观活化能, 如表 3 所示。

表 3 不同温度下的凝胶化时间

Table 3 Gel time at different temperatures

温度 / K	凝胶化时间 / min	活化能 / kJ · mol ⁻¹
363	47	52.6
383	18	
403	8	
423	4	
443	2	

2.4 浇铸体的性能

笔者在 80 ℃ 下测浇铸体在 10% HNO₃ 溶液

表 4 重量变化率及巴柯硬度的变化
Table 4 Change of weight and Basers hardness

浇铸体	腐蚀时间 / h					巴柯硬度	
	12	24	36	72	120	原始值	120 h
改性前 [*] / %	1.16	1.70	2.24	2.80	3.46	48	30
改性后 / %	0.51	0.86	0.94	0.99	1.03	48	47

* 改性前浇铸体: 用 MeHHPA 固化的酚醛环氧树脂浇铸体, 表 6 中与此相同。

表 5 浇铸体机电热性能

Table 5 Mechanical, electrical and thermal properties of cured compound of modified epoxy resins

拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	断裂延伸率 / %	冲击强度 / J · cm ²	介电损耗 / %	体积电阻率 / · m	HDT /
81	112	4.6	4.4	0.49	1.23×10^{13}	151

表 6 玻璃钢拉挤芯棒的性能

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

项目	条件	IEC-1109 标准	改性前	改性后
拉伸强度 / MPa	常温	> 600	1050	1050
弯曲强度 / MPa	常温	> 600	1120	1150
层间剪切强度 / MPa	常温	> 50	57	57
吸水率 / %	常态	0.05	0.03	0.03
泄露电流 (12kV) / mA	1% NaCl 水溶液 煮沸 100 h	< 1	0.20	0.19
工频击穿电压 / kV · cm ⁻¹	常态	50	62.7	63.8
全波冲击电压 / kV · cm ⁻¹	常态	95	107.5	110.4
温度指数 /	常规	150	157	151
弯曲强度 / MPa	150	300	382	323
耐酸性 / h	1N HNO ₃	96	38	> 96

中浸泡 12 h, 24 h, 36 h, 72 h, 120 h 后的重量变化率及 120 h 后的巴柯硬度的变化(见表 4)。实验结果表明: 改性后树脂的耐酸性和机、电、热性能均有显著提高。浇铸体的机电热性能如表 5 所示。

2.5 耐酸性拉挤芯棒的制备与性能

按前述树脂配方, 加入一定量的内脱模剂混合均匀, 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。

从表 6 可见: 用改性环氧树脂体系研制的拉挤电绝缘芯棒其各项性能指标均达到 IEC-1109 标准要求, 特别是耐酸性能得到了较大的提高。这将为我国沿海地区有机绝缘子用耐酸性玻璃钢引拔芯棒的生产和应用提供重要的借鉴和参考价值。

3 结 论

(1) 采用丙烯酸改性酚醛环氧树脂, 通过加入 DDSA 增韧剂等优化设计制得的改性环氧树脂基体配方具有优异的耐酸性能, 可满足拉挤工艺要求, 是一种新型的耐酸性环氧树脂基体。

(2) 用这种改性环氧树脂基体通过拉挤工艺制成的玻璃钢电绝缘芯棒其各项性能指标均达到 IEC-1109 标准要求, 特别是耐酸性能得到了较大的提高。

参考文献:

- 陈平, 刘胜平. 环氧树脂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999. 1- 21.
- 陈平, 韩冰, 程子霞. 玻璃纤维增强耐高温改性环氧基拉挤电绝缘芯棒的研究 [J]. 复合材料学报, 2000, 17(2): 12-

15.

- [3] 陈平, 程子霞, 朱兴松. 环氧树脂与氰酸脂共固化物性能的研究 [J]. 复合材料学报, 2001, 18(3): 10- 13.
- [4] 张宗. 乙烯基酯树脂的合成及性能 [J]. 热固性树脂, 2000, 15(1): 1- 2.
- [5] 谭晓明, 周亚洲, 谢洪泉, 等. 酚醛环氧树脂的合成及动力学分析 [J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(2): 24- 26.

- [6] 黄家康, 岳红军, 董永祺. 复合材料成型技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999. 437- 443.
- [7] 闻荻江, 梅爱华. 聚丙烯酸正丁酯增韧环氧树脂 [J]. 热固性树脂, 1994, 9(1): 17- 20.
- [8] 陈平, 张岩. 潜伏性环氧树脂体系固化反应动力学参数的研究 [J]. 复合材料学报, 1999, 16(1): 52- 57.