

大型电机用耐电痕化环氧玻璃布层压板的制备与性能

何伟韩¹, 谢志辉¹, 程 圣¹, 杨 光¹, 张 跃¹, 苏 振¹, 王汉武², 冉起超²

(1. 东方电气集团东方电机有限公司, 四川 德阳 618000;
2. 四川大学 高分子科学与工程学院, 四川 成都 610065)

摘要:本研究开发了一种高耐热环氧基体树脂并以玻璃布为增强材料,通过高温热压工艺制备了玻璃布层压板,对基体树脂及其固化物,以及层压板的性能进行了分析。结果表明:该环氧基体树脂固化物具有较高的耐热性和良好的力学性能,其玻璃化转变温度高达201℃,5%热失重温度达到367℃;其拉伸强度与弯曲强度分别为76 MPa与82 MPa。制备的层压板具有良好的综合性能,拉伸强度为411 MPa,压缩强度为480 MPa,冲击强度达到226 kJ/m²,室温与180℃下的弯曲强度分别为633 MPa与416 MPa,相比电痕化指数(CTI)可达到550。

关键词:绝缘材料;相比电痕化指数;玻璃布板

中图分类号:TM215 DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2023.06.004

Preparation and properties of epoxy resin based glass cloth laminates with high CTI for large generator

HE Weihang¹, XIE Zhihui¹, CHENG Sheng¹, YANG Guang¹,
ZHANG Yue¹, SU Zhen¹, WANG Hanwu², RAN Qichao²

(1. Dongfang Electric Machinery Co., Ltd., Deyang 618000, China;
2. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: A kind of epoxy resin matrix with high heat resistance was developed, and glass cloth laminates was prepared by high temperature hot-pressing technology using glass cloth as reinforce material. The properties of the matrix resin, cured resin, and the laminates were analyzed. The results show that this cured resin has high heat resistance and good mechanical properties, its glass transition temperature reaches up to 201℃, and the 5% weight loss temperature is 367℃; its tensile strength and flexural strength reaches to 76 MPa and 82 MPa, respectively. The glass cloth reinforced laminates show comprehensive performance, the tensile strength, compression strength, and impacting strength of the laminates is 411 MPa, 480 MPa, and 226 kJ/m², respectively. The flexural strength at room temperature and 180℃ is 633 MPa and 416 MPa, respectively. Moreover, the tracking index (CTI) of the laminates can reach to 550.

Key words: insulating material; CTI; glass cloth laminates

0 引言

近年来,大型发电机的额定容量及额定电压不断提高,玻璃布层压制品作为发电机绝缘结构重要的关键部件,需具备更为优异的力学性能、耐高温性能、耐电痕化性能及稳定可靠的绝缘性能^[1-5]。同时,随着国家生态环保要求的不断提高,对绝缘材料生产制造、装配使用过程实现无毒无害,绿色环保可持续化提出了更高的要求。

目前,人们致力于开发性能优异的绝缘材料以满足电子、电气行业的飞速发展。朱伟等^[6]制备了具有优异绝缘性能的无卤阻燃型环氧层压板,其玻璃化转变温度(T_g)为187℃,室温和热态(180℃)的弯曲强度分别达到了528 MPa和456 MPa。曾耀德

等^[7]制备了高导热环氧基绝缘层压板,其具有优异的导热性能,且弯曲强度达到350 MPa,阻燃等级为V-0级。邵亚婷等^[8]制备了耐电痕化环氧玻璃布层压板,其 T_g 为177℃,弯曲强度为289 MPa。目前,绝缘材料在生产、加工以及使用过程中存在以下问题:①部分材料机械强度尤其是高温条件下强度不足;②相比电痕化指数(CTI)通常为125~350,低于国外公司对电机绝缘材料CTI的要求;③传统的绝缘材料在生产时会使用含甲苯、苯酚、甲醛等有毒有害物质的原材料,面临着巨大的环保性挑战。因此,开发环保、高耐热、高CTI值的绝缘材料显得尤为重要。

为解决上述问题,本研究开发一种高强度耐电

痕化环氧基体树脂,该树脂生产过程中不涉及甲苯、苯酚、甲醛等有毒原材料,具有良好的环保性。对该树脂体系的工艺性及树脂固化物的热性能进行系统研究。在此基础上,以该树脂选取无碱玻璃布为增强材料,制备玻璃布层压板,对其力学强度、耐高温性能、耐电痕化性能以及绝缘性能进行全面评价。

1 实验

1.1 主要原料和试剂

双酚A环氧树脂、4,4'-二氨基二苯砜(DDS)、丙酮、助剂C、促进剂D、促进剂E、 $Al(OH)_3$,均为市售工业品;功能树脂F,自制;EW140无碱玻璃纤维布,四川玻纤有限公司。

1.2 试样制备

1.2.1 环氧基体树脂溶液的制备

按比例将DDS和丙酮投入反应釜中使其充分溶解,在一定温度下加入配方量的双酚A环氧树脂,持续搅拌,并加入助剂C、功能树脂F。反应一定时间至体系透明后降温,再依次加入促进剂D和E,高速分散搅拌至体系均匀。然后静置、冷却、出釜得到环氧基体树脂溶液,命名为EP溶液,固体含量为 $64.0\% \pm 0.5\%$ 。

1.2.2 环氧基体树脂浇注体的制备

将EP溶液在真空下脱除溶剂得到EP基体树脂,再在真空烘箱中按照 $80^\circ C/2\text{ h}+160^\circ C/2\text{ h}+180^\circ C/2\text{ h}$ 的固化程序进行固化得到浇注体,命名为p(EP)。

1.2.3 浸胶玻璃布及玻璃布层压板的制备

以 $Al(OH)_3$ 、EP溶液和无碱玻璃布为原料,经卧式浸胶机制备得到浸胶玻璃布,其挥发物含量为 $0.80\% \pm 0.05\%$,可溶性树脂含量为 $93\% \pm 2\%$ 。采用高温($180^\circ C$)层压工艺压制成型得到玻璃布层压板,并进行烘焙后处理。

1.3 测试仪器及方法

采用美国Brookfield公司生产的DV2T型旋转黏度计,根据ISO 3219:1993进行黏度测试;采用美国TA公司生产的Q20型差示扫描量热仪,根据ASTM D3418-15进行差示扫描量热(DSC)测试;采用平板小刀法,根据ASTM D4217-07进行凝胶化时间测试;采用美国TA公司生产的Q850型动态力学分析仪,根据ASTM D4065-06进行动态热机械分析(DMA)测试,频率为1 Hz,振幅为 $15\ \mu\text{m}$,升温速率为 $5^\circ C/\text{min}$;采用美国TA公司生产的High Resolution 2950型热失重分析(TGA)仪,根据ASTM

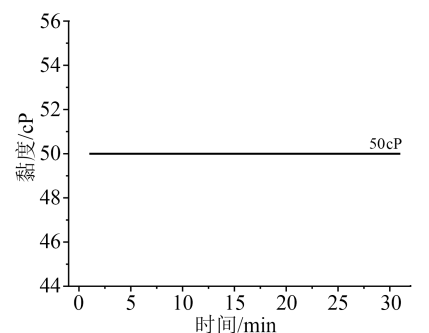
E2550-11进行热稳定性测试,氮气气氛,升温速率为 $10^\circ C/\text{min}$;采用深圳市凯强利试验仪器有限责任公司KQLKD-5型万能拉伸材料试验机,分别根据ASTM D638-14与ASTM D790测试拉伸性能与弯曲性能。

2 结果与讨论

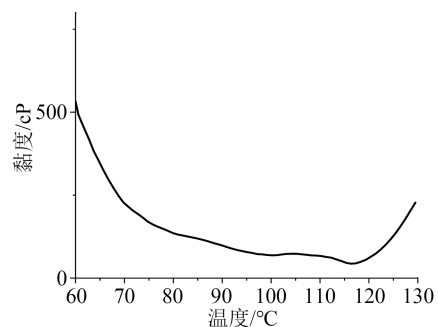
2.1 环氧基体树脂性能研究

2.1.1 黏度

首先使用旋转黏度计测试了环氧基体树脂溶液的黏度,随后脱除了环氧基体树脂溶液中的溶剂,测试了EP基体树脂的黏温曲线,测试结果如图1所示。从图1(a)可以看出,树脂溶液在 $30^\circ C$ 下的黏度为50 cP,较低的黏度有利于树脂溶液充分浸润玻璃布,避免出现缺陷。从图1(b)可以看出,随着温度的升高,EP基体树脂分子的热运动增加,导致体系黏度下降;温度上升至 $115^\circ C$ 时,随着温度升高体系黏度迅速上升,表明该树脂体系在此温度下开始发生固化交联反应。通过此测试可模拟预浸料在升温压制过程中树脂的黏度变化情况,以此来为确定层压工艺提供参考。



(a)EP溶液



(b)EP基体树脂

图1 树脂溶液和树脂基体的黏度曲线

Fig.1 Viscosity curves of resin solution and matrix

2.1.2 固化反应动力学

图2(a)是EP基体树脂凝胶化时间与温度的关系曲线,凝胶化时间是评价热固性树脂固化反应的

常用指标,从图2(a)可以看出,EP基体树脂在140℃的凝胶化时间较长,为3 090 s,随着测试温度的升高,凝胶化时间逐渐缩短,当测试温度为200℃时,凝胶化时间缩短至195 s。凝胶反应是热固性树脂发生固化反应过程中的一个重要节点,凝胶反应活化能与固化反应活性紧密相关,凝胶反应活化能越小,树脂体系的反应活性越大,反之亦然。凝胶化时间和凝胶反应活化能的关系如式(1)所示^[9]。

$$t_{gel} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

式(1)中: t_{gel} 为凝胶化时间; A 为指前因子; E_a 为凝胶反应活化能; R 为摩尔气体常数; T 为测试温度。

基于树脂体系在不同温度下的凝胶化时间,通过线性拟合可以得到树脂体系的凝胶反应活化能,拟合的曲线如图2(b)所示,经计算得到EP基体树脂的凝胶活化能为75.87 kJ/mol。

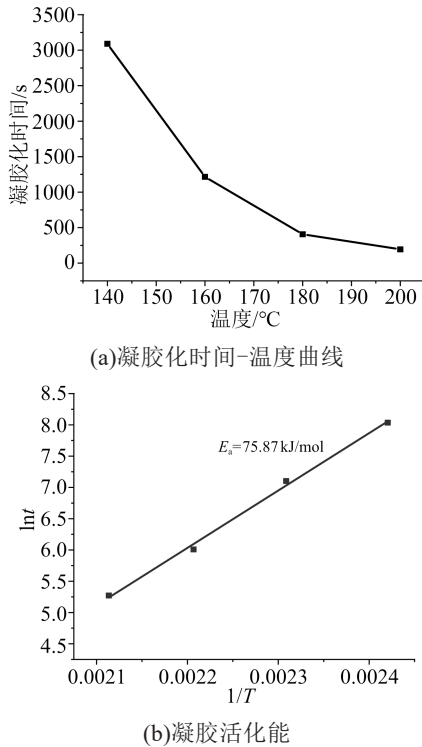
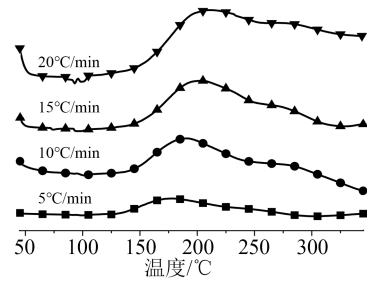


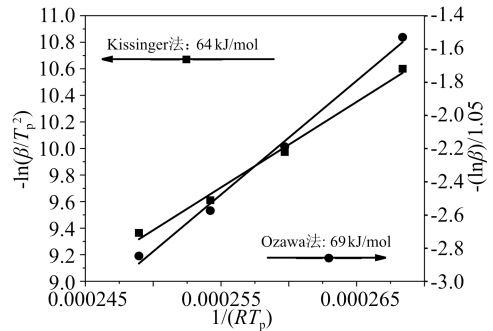
图2 EP基体树脂凝胶化时间与温度的关系曲线以及凝胶活化能的线性拟合曲线

Fig.2 Relationship between gelation time and temperature and linear fitting curves of gelation activation energy of EP marix resin

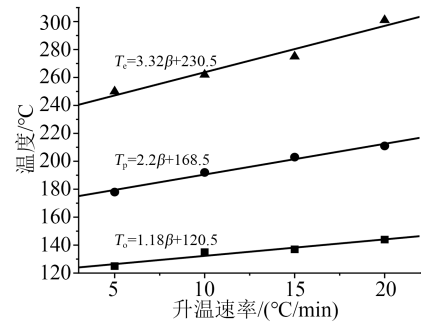
采用非等温DSC研究了EP基体树脂的固化动力学,图3(a)为EP基体树脂在不同升温速率下的DSC曲线。从图3(a)可以看出,随着升温速率的增加,体系的放热峰值温度逐渐向高温方向移动。在此选取对基体树脂固化影响较大的第一个放热峰,使用Kissinger法(式(2))和Ozawa法(式(3))进行曲线拟合,来计算固化反应的活化能^[10-12]。



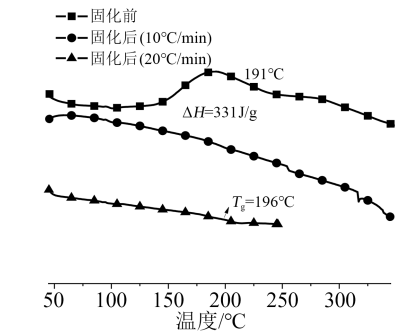
(a)不同升温速率下的DSC曲线



(b)基于Kissinger法和Ozawa法的拟合曲线



(c)固化温度-升温速率曲线



(d)EP在固化前后的DSC曲线

图3 EP的DSC曲线及动力学拟合曲线

Fig.3 DSC curves of EP and kinetic fitting results

$$-\ln\left(\beta/T_p^2\right) = E'_a/(RT_p) + \ln(AR/E'_a) \quad (2)$$

$$\ln\beta = -1.052 \times E'_a/(RT_p) + B \quad (3)$$

式(2)~(3)中: β 为升温速率; T_p 为峰值放热温度; E'_a 为固化反应的平均活化能; A 为指前因子; R 为摩尔气体常数; B 为常数。

由式(2)和式(3)拟合的结果如图3(b)所示,得

到体系的 E'_g 分别为64 kJ/mol与69 kJ/mol。

将不同升温速率下的起始固化温度 T_o 、峰顶固化温度 T_p 、终止固化温度 T_c 分别对升温速率作图,结果见图3(c)。采用温度-升温速率外推法将升温速率外推至0°C/min即可得到特征固化温度。这些温度将成为确定树脂固化加工温度的重要依据^[13-14]。从图3(c)可以看出,EP基体树脂的起始固化温度在120°C左右,这与黏度测试结果基本吻合。其最大反应速率出现在168°C,因此,树脂固化温度应高于168°C,本研究选取的最高固化温度为180°C是合理的。图3(d)是EP基体树脂按实际工艺固化前后的DSC曲线。从图3(d)可以看出,固化前,曲线在150~300°C呈现出一个较宽的放热峰,而在固化后,在DSC曲线上未观察到明显的放热峰,表明EP树脂在固化程序下反应程度较高,固化较为完全。

2.1.3 p(EP)的热性能

电机中的绝缘材料在工况下需要经受较高的温度,因此, T_g 是决定材料等级的一个重要指标。图4是p(EP)的热性能测试结果,具体数据列于表1。从图4(a)可以看出,p(EP)的初始储能模量为1.8 GPa,通过储能模量(E')、损耗模量(E'')与损耗因子($\tan\delta$)曲线确定p(EP)的 T_g 分别为198°C、201°C与210°C,而通过DSC(图3(d))测试得到的 T_g 为196°C,表明p(EP)具有良好的耐热性,其 T_g 高于同类其他环氧树脂,这主要是由于固化剂DDS结构

表1 p(EP)的性能

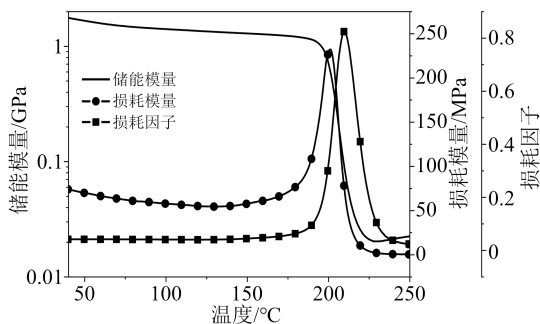
Tab.1 Properties of p(EP)

指标	测试结果
储能模量(E')/MPa	1.2
$T_g(E')$ /°C	198
$T_g(E'')$ /°C	201
$T_g(\tan\delta)$ /°C	210
T_{d5} /°C	367
T_{d10} /°C	388
弯曲模量/GPa	2.7
弯曲强度/MPa	82
断裂伸长率/%	12.3
拉伸模量/GPa	1.2
拉伸强度/MPa	76

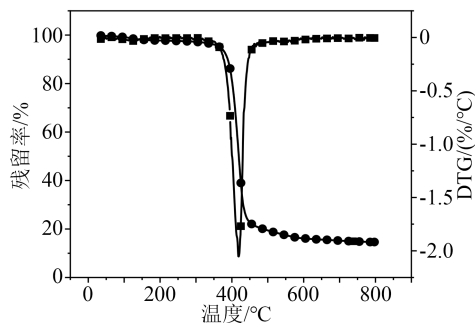
中的苯环和砷基赋予了体系更高的耐热性。从图4(b)可以看出,p(EP)的5%热失重温度高达367°C,10%热失重温度为388°C,在温度超过400°C以后p(EP)才开始发生明显的降解行为,最大分解速率为2.05%/°C。热性能研究结果表明,p(EP)具有优良的耐热性和热稳定性。

2.1.4 p(EP)的力学性能

p(EP)的拉伸测试与弯曲测试结果如图5和表1所示。从图5和表1可以看出,p(EP)的拉伸模量为1.2 GPa,拉伸强度为76 MPa,断裂伸长率为12.3%;弯曲模量为2.7 GPa,弯曲强度为82 MPa,说明该树脂体系具有良好的力学性能。



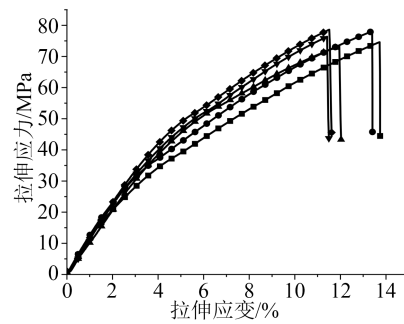
(a)DMA曲线



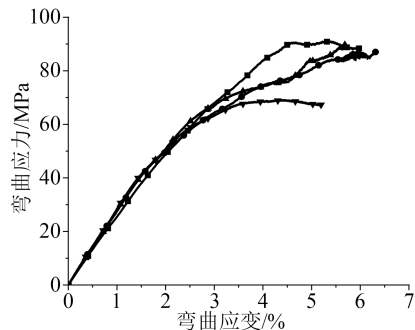
(b)TGA曲线

图4 p(EP)的热性能

Fig.4 Thermal properties of p(EP)



(a)拉伸性能



(b)弯曲性能

图5 p(EP)的力学性能

Fig.5 Mechanical properties of p(EP)

2.2 层压板的性能研究

2.2.1 Al(OH)₃对层压板CTI的影响

CTI是绝缘材料的一个重要电性能指标,环氧树脂相比酚醛树脂通常具有较高的CTI值。研究表明,向树脂体系中添加金属水合物可有效改善层压制品的CTI性能^[16-17],最常用的金属水合物为Al(OH)₃,其在高温下会发生分解,一方面可以显著降低材料表面的温度;另一方面,形成的水蒸气会冲刷试样表面形成的碳化物,延缓电痕化的发展速度,同时由于Al(OH)₃及分解生成的Al₂O₃均具有较好的导热性,能较好地传导和释放放电时产生的热量,进一步降低材料的分解速率,整体提高玻璃布层压板的耐电痕化水平。本研究分别向树脂体系中加入质量分数为5%、10%、15%的Al(OH)₃,测得相应玻布层压板的CTI分别为475、500、550。

2.2.2 层压板的综合性能

本研究制备的层压板外观光滑平整,色泽均匀呈淡绿色,玻璃布纹路细腻规整,使用合金刀具切削加工后,切口断面细致密实,无分层、气孔。层压板的综合性能见表2。

表2 层压板的部分关键性能
Tab.2 Key properties of the laminate

性能	测试结果	
密度/(g/cm ³)	1.895	
吸水率/%	0.037	
弯曲强度/MPa	室温	633
	155℃	471
	180℃	416
拉伸强度/MPa	411	
压缩强度/MPa	480	
冲击强度/(kJ/m ²)	无缺口,简支梁	226
	缺口,简支梁	85
CTI	550	
表面电阻率/Ω	室温	3.8×10 ¹³
	浸水24h	1.9×10 ¹³
体积电阻率/(Ω·cm)	室温	6.6×10 ¹⁴
	浸水24h	1.4×10 ¹⁴
电气强度(3mm厚板)/(kV/mm)	19	

从表2可以看出,层压板室温弯曲强度高达633 MPa,155℃的弯曲强度保持率为74.4%,180℃的弯曲强度保持率为65.7%,表明材料的综合力学性能优异,耐热性能优良。同时由于材料配方设计为环氧体系,其冲击强度保持在较高水平,达到226 kJ/m²。

3 结论

(1)制备了具有良好耐热性、力学性能与热稳

定性的环氧基体树脂,其固化物的 T_g 可达200℃,拉伸强度为76.3 MPa,5%热失重温度为367℃。

(2)通过添加Al(OH)₃可有效提高层压板的耐漏电起痕性能,当加入质量分数为15%的Al(OH)₃时,层压板的CTI值达到550。

(3)所研制的高强度玻璃布层压板具有良好综合性能,其中室温弯曲强度为633 MPa,155℃热态弯曲强度为471 MPa,特别是180℃热态弯曲强度高达416 MPa、热态强度保持率为65.7%,表明该材料具有良好的力学性能和热稳定性;同时,其CTI值可稳定达到550,且各项电气性能良好。

参考文献:

- 王立军,张益中,刘松.大型发电机定子线棒端部防晕结构温度和电场分布仿真研究[J].大电机技术,2022(1):33-37,42.
- 满宇光,兰东宏,赵阳,等.大型水轮发电机绕组端部电晕问题探讨[J].大电机技术,2022(4):29-37.
- 张施令,宁鑫,彭宗仁.高压电力设备用环氧树脂材料绝缘性能研究[J].绝缘材料,2021,54(1):60-65.
- 苏强,秦福元,莫红斌,等.1000MW超超临界汽轮发电机定子装配制造工艺[J].东方电机,2008(2):12-16.
- 李寅伟,李强,李岩,等.大型水轮发电机绝缘参数对定子线棒端部电场和电位分布的影响[J].绝缘材料,2022,55(1):73-79.
- 朱伟,高敬民,曾亮,等.新型耐高温环氧玻璃布层压板的研究[J].绝缘材料,2015,48(6):18-20.
- 曾耀德,张济明.高导热复合绝缘层压板的研制[J].绝缘材料,2012,45(6):27-29.
- 邵亚婷,刘锋.耐电痕化环氧玻璃布层压板的研制[C]//第十届绝缘材料与绝缘技术学术会议论文集.北京:2008.
- 叶朝阳,顾宜.苯并噁嗪中间体/蛭石插层纳米复合物热固化的研究[J].高分子学报,2004(2):208-212.
- YE J, MA S, WANG B, et al. High-performance bio-based epoxies from ferulic acid and furfuryl alcohol: Synthesis and properties[J]. Green Chemistry,2021,23(4):1772-1781.
- 王汉武,贾瑞敏,冉起超.生物基苯并噁嗪作为环氧树脂潜伏性固化剂的研究[J].功能高分子学报,2022,5(3):243-236.
- KAN Z A, BH A, HI B. Synthesis of a smart bisbenzoxazine with combined advantages of bismaleimide and benzoxazine resins and its unexpected formation of very high performance cross-linked polybenzoxazole[J]. Polymer,2021,223:123703.
- 凌鸿,王劲,向海,等.一种新型无卤阻燃覆铜箔基板材料的制备[J].化学研究与应用,2004,16(1):55-57.
- 雷毅,江璐霞.改性双马来酰亚胺树脂固化反应动力学的研究[J].热固性树脂,1994(4):14.
- 张照前,王友功.金属水合物对硅橡胶耐漏电起痕性能的影响[J].电瓷避雷器,1998(6):10-13.
- 朱学文.覆铜板用基材CTI提升[J].覆铜板资讯,2006(3):17-19.
- 黄志杰,周琨生.高CTI值改性工程塑料在电子电器中的应用[J].塑料工业,2006,34:313-315.

收稿日期:2022-08-22 修回日期:2022-10-14

作者简介:何伟韩(1977-),男(汉族),四川南充人,高级工程师,主要从事发电机用绝缘材料的技术开发及生产工艺管理工作。