

全GFRP输电塔头用环氧BMC 绝缘紧固件制备与性能

易 伟¹, 袁 金²

(1. 长沙晶优新材料科技有限公司, 湖南 长沙 410000;

2. 宁波曙翔新材料股份有限公司, 浙江 宁波 315000)

摘要:根据全玻璃纤维增强树脂基复合材料(GFRP)输电塔头对连接件紧固强度、绝缘性能的特殊要求,进行GFRP绝缘紧固件研制。设计开发了一种中高温固化环氧团状模塑料(BMC),通过双酚A/双酚F环氧树脂共混改性,使材料体系具有较低的起始黏度,测试添加不同比例 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、滑石粉、 SiO_2 填料后试样的机械强度、吸水率,确定满足模压工艺要求的材料体系。对优选材料体系配方进行非等温DSC测定,采用 T - β 外推法及建立正交试验,评价优化并最终确定成型工艺参数。结果表明:采用优选材料体系、成型工艺参数制备的产品,破坏载荷、剪切强度及电性能均满足设计要求,说明该材料体系适用于制造电气性能较高的GFRP紧固结构件。

关键词:模压工艺;绝缘材料;DSC;复合材料;BMC

中图分类号:TM215 文献标志码:A 文章编号:1009-9239(2021)07-0047-06

DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.07.007

Preparation and Properties of Epoxy Resin Based BMC Insulating Fasteners for All GFRP Transmission Tower Heads

YI Wei¹, YUAN Jin²

(1. Changsha Jingyou New Materials Technology Co., Ltd., Changsha 410000, China;

2. Ningbo Shuxiang New Materials Co., Ltd., Ningbo 315000, China)

Abstract: According to the special requirement of all glass fiber reinforced resin matrix composite (GFRP) transmission tower head on the fastening strength and insulation performance of connecting parts, GFRP insulated fasteners were developed. A medium-high temperature curing epoxy bulk molding compound (BMC) was designed and developed, and its initial viscosity decreases through blending modification of bisphenol A and bisphenol F epoxy resin. The mechanical properties and water absorption of samples with different ratio of $\text{Al}(\text{OH})_3$, talcum powder, and SiO_2 fillers were tested to determine the material system that meets the requirements of molding process. Non-isothermal DSC measurement was conducted on the optimized material system, and T - β extrapolation and orthogonal tests were applied to evaluate, optimize, and determine the forming process parameters. The results show that the failure load, shear strength, and electrical properties of the product prepared by the optimal material system and forming process parameters meet the design requirements, which indicates this material system is suitable for the manufacture of GFRP fasteners with higher electrical performance.

Key words: molding process; insulating materials; DSC; composite material; BMC

收稿日期:2020-08-19 修回日期:2020-09-20

作者简介:易伟(1975-),男(汉族),陕西汉中,工程师,研究方向为电工绝缘材料及其部件研发;通信作者:袁金(1995-),男(满族),辽宁锦州人,工程师,研究方向为树脂基复合材料技术研究及产品开发。

0 引言

全玻璃纤维增强树脂基复合材料(GFRP)输电塔头是利用环氧/玻璃纤维复合材料替代传统输电线路金属构件连接塔头,能充分体现GFRP质量轻、绝缘性好、可设计性强等特点,是新型GFRP在输电

线路上的创新应用。由于全 GFRP 塔头结构整体绝缘,采用该形式可以极大降低走廊宽度,避免雷击及闪络事故发生。但目前国内并未开展大规模应用,仅在部分地区试点安装,因此很有必要系统性地对全 GFRP 塔头结构进行研究,为后期的大规模应用提供技术支撑。

现阶段 GFRP 紧固件的制作工艺主要有机械加工、缠绕成型、拉挤成型及模压成型等^[1-3]。机械加工是较为常见的工艺方法,是在 GFRP 管或棒材上用车床直接加工,易操作、成本低,但是由于车削加工后,纤维被切断,削弱了 GFRP 固有的低层间剪切强度特性,极大降低了制件的强度;缠绕成型是在预制螺纹的模具上,采用纤维湿法缠绕工艺制作成型,虽然制件的尺寸精确,螺纹表面光洁,但是由于制作工艺相对复杂,主要用于制作高压管道的内螺纹部分;拉挤成型是将浸渍过树脂的连续增强材料在牵引机的作用下,通过模具后,连续生产无限长度的产品。拉挤成型的螺纹连接件螺纹相对较大,精度低,主要用于锚杆等产品的成型;模压成型是将团状模塑料放入金属模具中,经过加压、加热固化成型。模压成型的产品具有尺寸精确、表面光洁、生产效率高的特点,适用于批量生产,但是其断裂伸长率低、强度不高,并且容易吸湿膨胀。随着新材料的应用越来越多,对材料的综合性能要求也越来越高,中高温固化环氧团状模塑料(BMC)紧固件的应用受到的限制越来越明显。

本研究通过对高性能环氧树脂进行改性、调整添加剂配比及改变反应时间、温度、成型压力等工艺参数,开发一种中高温环氧树脂团状模塑料体系。通过测试其力学、吸水率等性能,分析优化并确定最终产品成型参数,制备一种具有优异电绝缘性能的高性能紧固件,并成功应用于全 GFRP 输电塔头结构。

1 试验

1.1 主要原材料及设备

树脂基体:双酚 A 环氧树脂(CYD-128),中国石油化工股份有限公司巴陵分公司;双酚 F 环氧树脂(4901),日本艾迪科株式会社;聚乙烯醇缩丁醛,分析纯,深圳市宏元化工新材料科技有限公司;双氰胺,分析纯,山东菲尔新材料有限公司;缩二脲,分析纯,临邑洛德化工商贸有限公司;异佛尔酮二胺,分析纯,德国巴斯夫公司;硬脂酸锌(锌含量为

10.8%±0.5%),江西宏远化工有限公司;γ-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550),济南兴驰化工有限公司。

增强材料:E 玻纤短切纱(12 mm),泰山玻璃纤维有限公司;氢氧化铝(325 目),淄博鸿嘉铝业股份有限公司;滑石粉(325 目),江苏亿丰粉体原料有限公司;二氧化硅(粒度为 10~250 μm),赢创德固赛(中国)投资有限公司。

仪器和设备:通用 100T 液压机、复合材料力学性能测试万能试验机(GDWEW-10 型),上海皆准仪器设备有限公司;差示热扫描分析仪(DSC214 型),升温速率为 5~20 °C/min,德国耐驰仪器公司;电子天平(YP2002N 型),上海菁华科技仪器有限公司;绝缘电阻测试仪(ZC-90 型),上海太欧电子有限公司;耐电弧测试仪(BDH-20kV 型),北京北广精仪器设备有限公司。模具:自制。

1.2 团状模塑料的制备

按照设计的配方比例依次加入环氧树脂、固化剂、内脱模剂、偶联剂,采用分散机在 1 000 r/min 转速下搅拌 5 min;再加入促进剂、填料,在 100 r/min 转速下搅拌 10 min,配置成均匀的树脂溶液体系。称取规定质量的短切纤维与树脂溶液体系一起倒入捏合机中,控制腔内温度低于 50 °C,捏合 20 min 后取出,撕松制备成环氧团状模塑料,备用。

1.3 试样及制品制备

称取设计质量的环氧团状模塑料,按照工艺要求进行前处理。试样模具涂脱模剂后按照工艺要求预热,当达到设计温度要求后,将环氧团状模塑料放入模具中进行合模。按照工艺要求升温、加压,待试样固化成型后自然冷却至室温脱模,打磨毛边后经过机械加工得到测试试样。

1.4 性能测试

按照 GB/T 1446—2005 进行力学性能测试^[4];按照 GB/T 1462—2005 进行吸水率测试^[5];按照 GB/T 1409—2006 进行介电性能测试^[6];按照 GB/T 1411—2002 进行耐电弧测试^[7]。

2 结果与分析

2.1 环氧树脂基体对 BMC 模塑料性能的影响

一般来说,环氧树脂中苯环基团对力学性能影响较大,而环氧基团主要影响其反应活性,单一规格的树脂很难在这两者之间做到均衡优化,需要采取多种树脂混配来满足综合性能要求^[8-9]。针对不同树脂比例共混体系的性能进行分析测试,配方如

表1所示。

表1 共混树脂质量比
Tab.1 Mass ratio of blend resin

项目	配方1	配方2	配方3	配方4
CYD-128质量分数/%	100	75	50	25
4901质量分数/%	0	25	50	75

根据环氧树脂的环氧值及固化剂的活泼氢当量计算所需固化剂的质量比,同时添加内脱模剂、偶联剂,确定树脂体系配方其他组分的用量如下:聚乙烯醇缩丁醛7份;双氰胺5份;缩二脲2份;异佛尔酮二胺8份;硬脂酸锌4份;KH550 1份。树脂体系与E玻纤短切纱的质量比为100:55。4种配方下试样的力学性能测试结果如图1所示。

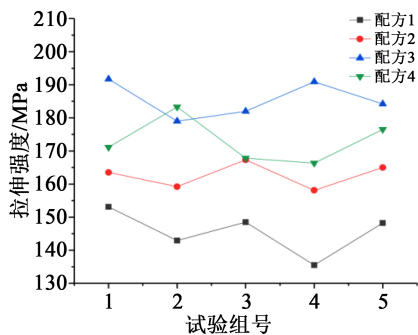


图1 共混树脂制备GFRP试样的拉伸强度

Fig.1 Tensile strength of GFRP samples prepared by blend resin

由图1可以看出,随着4901树脂添加量的增加,试样的拉伸强度呈现先上升后下降的趋势,其中两种树脂添加量相同时拉伸强度最高。这是由于室温条件下,4901树脂的黏度约为CYD-128树脂的1/3,相同制备工艺下4901树脂对纤维的浸润性更好,同时随着4901树脂的继续增加,体系中的4,4-二羟基二苯基甲烷比例增加,而4,4-二羟基二苯基甲烷的空间位阻比2,2-二(4-羟基苯基)丙烷小,反应时官能团转化更加完全,固化物的交联密度增大,体现在初始阶段拉伸强度随4901树脂比例的增加而提升。后期随着4901树脂持续增加,体系黏度更低,导致纤维离析,影响树脂对纤维的粘附,而模压成型时,相同压力下溢出树脂更多,体现在后期拉伸强度随4901树脂比例的增加而降低。由上述分析,确定选用树脂配方3进行后续试验。

2.2 填料对BMC模塑料性能的影响

2.2.1 填料对BMC模塑料力学性能的影响

填料是环氧BMC模塑料的主要组成部分之一,不仅可以降低生产成本,对于BMC模塑料的综合性能也有较大的影响^[10-12]。在选定的基体配方中,分别添加质量分数为5%、8%、11%和14%的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、滑石粉、 SiO_2 3种填料并对试样进行力学性能测试,结果如图2所示。

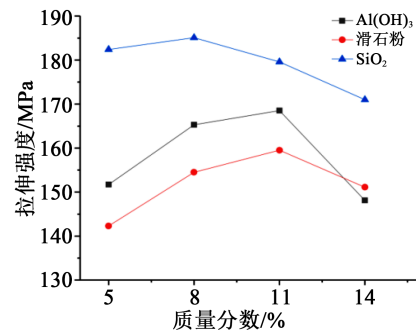


图2 不同填料试样的拉伸强度

Fig.2 Tensile strength of different samples with different fillers

由图2可以看出, SiO_2 作为填料的体系力学性能最高, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 体系次之,滑石粉体系最差。这是由于环氧树脂是由共价键和范德华键相互连接的高分子化合物,对比3种材料的分子键, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 SiO_2 是由共价键结合的,而滑石粉主要成分为氧化镁(MgO)和 SiO_2 ,其中 MgO 是以离子键结合的无机物,其与环氧树脂相容性弱,界面结合能力差。对比 SiO_2 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的三维结构, SiO_2 为链状分子,表面严重配位不足,存在的硅氧烷和羟基官能团在树脂体系固化过程中极易与环氧树脂内部的环氧基、羟基结合,使树脂体系中能够形成类似中间链的结构,这种结构在树脂固化过程中对网络结构有较好的促进作用,对材料的拉伸强度有较好的提升作用。

随着填料添加量的增多,试样的拉伸强度均出现不同程度的减弱现象,这是由于添加量过多,导致填料颗粒间分散不均出现团聚现象,同时过多的添加量使得部分填料颗粒不能与环氧树脂键合,其分散在分子链的空隙中,形成微孔隙,导致后期拉伸强度随添加量的增加而降低的现象。由上述分析可知,选用 SiO_2 作为材料体系填料最适宜。

2.2.2 SiO_2 含量对BMC模塑料吸水率的影响

吸水率是反映材料性能的重要指标,通过吸水

率可以比较直观地反映出材料的密实程度和孔隙率,从而对产品性能进行宏观的判断。通过对不同比例的SiO₂含量试样进行测试,得出吸水率低、缺陷少的配方,结果如表2所示。

表2 不同SiO₂填料含量试样的吸水率

Tab.2 Water absorption of products with different silica filler contents

质量分数/%	5	8	11	14
吸水率/%	0.471	0.583	0.822	0.895

由表2可以看出,不同质量分数SiO₂试样的吸水率均小于0.9%,其中添加5%SiO₂试样的吸水率在0.5%以下,说明试样的耐水性、孔隙率均较好。这是由于随着SiO₂填料含量的增加,填料/树脂/纤维三相界面增多,而升温固化、降温等过程中,三相材料热膨胀系数的差异会导致界面处产生孔隙、微裂纹等缺陷,导致吸水率上升。同时填料含量的增加也容易发生团聚现象,造成团聚填料粒子间界面性能差及产生孔隙,亦加剧了该现象。

2.3 模压工艺对体系性能的影响

为了分析初步选定体系的固化工艺,对选定的固化工艺体系进行非等温DSC测试^[13-15],结果如图3所示。

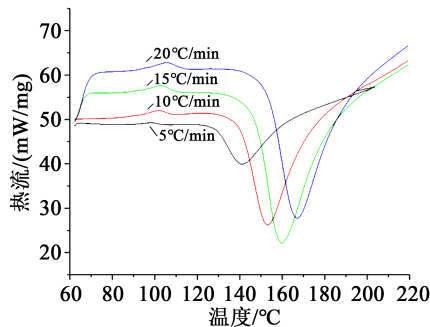


图3 BMC模塑料体系DSC曲线

Fig.3 DSC curves of bulk molding compounds system

对4种不同升温速率(β)下的特征温度进行拟合,得到该体系的凝胶温度(T_i)、固化温度(T_p)、后固化温度(T_f),拟合曲线如图4所示。

采用 T - β 外推法,取 $\beta=0$ 时,得到 $T_i=126.481^\circ\text{C}$, $T_p=138.800^\circ\text{C}$, $T_f=154.931^\circ\text{C}$ 。

由于环氧树脂的固化工艺对产品性能有明显的影响,通过外推法获得的工艺时间在实际生产中仍然有较大的误差。为了更直观地研究,进一步考察模压工艺中时间、温度以及成型压力3个最重要

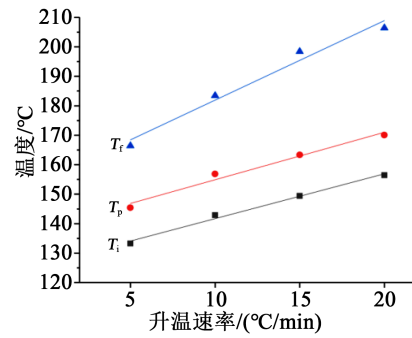


图4 BMC模塑料体系线性拟合图

Fig.4 Fitting diagram of bulk molding compounds system

的因素对材料体系性能的影响规律,设计正交表来安排试验^[6]。通过单一变量法获取影响材料体系性能的具体规律和结果,得出最佳组合配方,正交实验设计及结果如表3所示。

表3 正交实验设计及结果

Tab.3 Orthogonal experimental design and results

编号	影响因素			拉伸强度 /MPa
	成型温度/°C	成型压力 /MPa	保温时间 /min	
1		4	60	155.8
2	100°C(装模)	6	60	164.8
3	升温至120°C	8	60	159.2
4	(加压/保温)	4	80	163.0
5	升温至140°C	6	80	185.6
6	(保温)	8	80	174.3

根据表3数据及DSC拟合结果,基本确定树脂体系的压制工艺为:100°C装模,30 min升至120°C后加压6 MPa,保温20 min,再30 min升温至140°C,保温60 min,脱模。

2.4 后固化工艺对体系性能的影响

从DSC试验得到体系的后固化温度为154°C左右,考察不同后固化温度对体系性能的影响,结果如图5所示。由图5可知,后固化温度对固化度没有太大影响,力学性能相差不大。虽然环氧的固化过程中影响因素较多,其固化参数对材料性能的影响也较大,但是由于试验配方中考虑了填料、纤维种类和树脂体系的黏度、表面性能等方面的影响,组分之间的相容性良好,因此材料体系能在相对较低的温度下充分交联,表现出良好的力学性能。

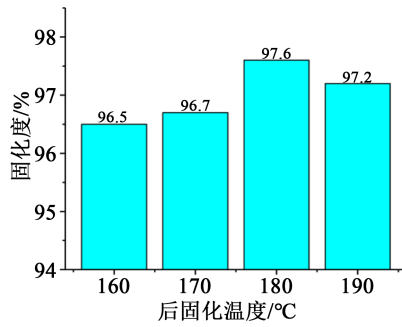


图5 不同后固化温度下样品的固化度

Fig.5 The curing degree of samples at different post-curing temperatures

3 GFRP绝缘紧固件产品制备及性能

根据材料试样的工艺过程及试验结果,优选出团状模塑料的配方、工艺参数,再进行复合材料绝缘紧固件的制备,实物如图6所示。



图6 复合材料绝缘紧固件实物图

Fig.6 Actual photo of composite insulating fasteners

依据设计要求,对制件力学性能及电绝缘性能进行测试,破坏载荷及剪切强度结果如表4所示,电绝缘性能测试结果如表5所示。

表4 复合材料绝缘紧固件破坏载荷及剪切强度

Tab.4 Failure load and shear strength of composite insulating fasteners

序号	破坏载荷/kN	剪切强度/MPa
1	13.50	155.0
2	13.00	151.0
3	13.40	157.0
4	14.30	168.0
5	14.10	152.0
平均值	13.66	156.6
要求值	≥9.00	≥95.0

由表4~5可知,复合材料绝缘紧固件拉伸破坏载荷达到13.66 kN,剪切强度达到156.6 MPa。在1 GHz频率下,介电常数均高于要求值,而介质损耗

表5 电绝缘性能数据

Tab.5 Electrical performance data

序号	介电常数	介质损耗因数	耐电弧时间/s
1	3.48	0.028 4	125
2	3.45	0.027 5	123
3	3.47	0.030 0	123
4	3.45	0.028 5	123
5	3.48	0.029 4	120
平均值	3.47	0.028 8	123
要求值	≥3.00	≤0.030 0	≥100

因数均偏小,证明用该BMC材料优选体系及成型工艺制成的制件内部缺陷较少,整个材料体系中环氧树脂/玻璃纤维/SiO₂三相之间界面极化增强。耐电弧测试数据平均值约为123 s,说明体系对电弧作用的抵抗能力较强。测试数据满足GFRP塔架应用环境工况对GFRP绝缘紧固件的性能要求。

4 结论

(1)通过对环氧树脂基体、填料、压制工艺和后固化工艺等影响材料性能的主要因素进行系统考察试验及分析,确定了复合材料绝缘紧固件的材料最优体系。

(2)分别在4种升温速率下测试树脂体系的动态DSC曲线,采用T-β外推法,取β=0时,得到T_i、T_p、T_r。依据DSC测试结果并通过正交试验确定了最终固化成型工艺参数。

(3)SiO₂由于其特殊的三维结构及分子键,相对Al(OH)₃和滑石粉对材料力学性能的改善作用更加明显。当SiO₂质量分数为5%时,试样吸水率在0.5%以下,结构密实,孔隙率小。

(4)通过对材料的优化分析及性能测试,制备的GFRP绝缘紧固件可以满足某型台区塔架结构的性能要求。

参考文献:

[1] 赵丽滨,徐吉峰.先进复合材料连接结构分析方法[M].北京:北京航空航天大学出版社,2015.
 [2] 王明哲,张雄军,郝春功,等.输电杆塔用全复合材料节点连接新结构及其实现工艺的最新研究[J].玻璃钢/复合材料,2012(S1):291-296.
 [3] 周长东,李季,吕西林.纤维复合材料自锁式锚固体系力学性能试验研究[J].建筑材料学报,2012,15(6):829-835.

- [4] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会.纤维增强塑料性能试验方法总则:GB/T 1446—2005[S].北京:中国标准出版社,2005.
- [5] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会.纤维增强塑料吸水性试验方法标准:GB/T 1462—2005[S].北京:中国标准出版社,2005.
- [6] 全国绝缘材料标准化技术委员会.测量电气绝缘材料在工频、音频、高频(包括米波波波长在内)下电容率和介质损耗因数的推荐方法:GB/T 1409—2006[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [7] 全国绝缘材料标准化技术委员会.干固体绝缘材料耐高电压、小电流电弧放电的试验:GB/T 1411—2002[S].北京:中国标准出版社,2002.
- [8] 孔志祥,邹路丝,张洋,等.含柔性链段环氧树脂的合成与性能[J].粘接,2015,36(11):44-47.
- [9] 谭家顶,程珏,郭晶,等.几种胺类固化剂对环氧树脂固化行为及固化物性能的影响[J].化工学报,2011,62(6):1723-1729.
- [10] 王晓东.环氧树脂基轻质隔热复合材料制备及隔热机理研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2017.
- [11] 秦凤,程浩,张凯.BMC材料的耐酸性能研究[J].绝缘材料,2020,53(6):41-44.
- [12] 刘艳斌,赵裕,刘其浩,等.玻璃纤维与填料对团状酚醛模塑料性能影响的研究[J].绝缘材料,2015,48(12):28-31.
- [13] 叶晓川,曾黎明,张超,等.酚醛树脂固化的非模型拟合动力学研究[J].武汉理工大学学报,2012,34(1):1-5.
- [14] 李新芳,赵素芬,吴淑英,等.纳米复合材料的制备及相变特性研究[J].化工新型材料,2019,47(7):60-63.
- [15] 理莎莎,齐暑华,刘乃亮,等.高固体含量线性酚醛树脂的固化动力学[J].高分子材料科学与工程,2012,28(4):51-54.
- [16] 李强,王永维,李桂琴,等.环氧树脂复合增韧改性配合比正交试验研究[J].新型建筑材料,2017,44(2):7-9.