

硅烷法表面接枝氧化铝对环氧复合材料和 特高压盆式绝缘子性能的影响

吴明清^{1,2}, 李彩娜^{1,3*}, 董保莹^{1,2}, 王亚祥^{1,3}, 田 浩^{1,3}, 袁端鹏^{1,3}

(1. 平高集团有限公司, 平顶山 467001; 2. 河南平高电气股份有限公司, 平顶山 467001;

3. 国家电网高压开关设备绝缘材料实验室, 平顶山 467001)

摘要: 为了研究微米级填料表面纳米化修饰对环氧复合材料和特高压盆式绝缘子性能的影响, 采用硅烷法表面接枝技术, 制备出不同粒径增加值的表面纳米化修饰的微-纳复合氧化铝填料。通过掺混不同比例的微-纳复合氧化铝填料, 制备了环氧复合材料和特高压盆式绝缘子, 测定其机械性能、电气性能和热性能, 并与未掺混的环氧复合材料和特高压盆式绝缘子进行对比。结果表明: 掺杂硅烷法表面接枝的氧化铝填料后, 环氧复合材料和盆式绝缘子的热性能和电气性能基本不变, 但机械性能提升明显。添加表面接枝氧化铝填料的环氧复合材料拉伸强度随粒径增加值增大而减小, 随掺混比例先增大后减小, 掺混比例为 15% 时, 拉伸强度最大, 达到 90.88 MPa, 提升了 16.5%, 特高压盆式绝缘子压力试验破坏值提升了 15%。氧化铝表面接枝对于提高环氧复合材料机械性能, 提升特高压盆式绝缘子可靠性具有实际意义。

关键词: 氧化铝; 硅烷法; 环氧复合材料; 拉伸强度; 盆式绝缘子

引言

随着我国电力系统往大容量超高压、特高压方向发展, 开关设备对绝缘子性能提出了更高的要求, 绝缘子用环氧浇注配方一般由环氧树脂、固化剂及填料组成, 传统的环氧浇注材料采用微米级氧化铝填料, 其耐热和力学性能已难以满足大容量开关设备的应用要求, 提升环氧浇注材料的耐热和力学性能成为目前亟待解决的问题^[1]。

近年来, 国内外对氧化铝/环氧树脂浇注体系综合性能进行了大量的研究^[2~9]。采用微米氧化铝作为填料来制备环氧复合材料已趋于成熟。氧化铝的形貌、粒径、添加量均对环氧浇注体系的性能有一定的影响^[10,11]。Deng 等^[12]对未改性和经表面偶联处理的氧化铝颗粒填充环氧复合材料的力学性能进行对比。结果表明: 添加了偶联处理后的氧化铝颗粒使复合材料的均匀性、断裂强度和弹性模量都有了较大程度的提高, 氧化铝颗粒经表面偶联改性处理后, 颗粒间黏聚吸附力下降, 颗粒与树脂基体间结合力增加, 使氧化铝颗粒在树脂基体中更好地分散。王旗等^[13]进行了微-纳复合氧化铝颗粒对环氧树脂复合材料热导率和电气强度影响研究。结果表明: 纳米氧化铝提高了环氧树脂的击穿强度, 环氧树脂的热导率随着氧化铝含量的增加而增大, 纳米氧化铝因氧化铝颗粒与环氧树脂之间的高热阻而对环氧树脂热导率影响相对较小。然而利用氧化铝接枝改性来改善环氧树脂力学性能、电气性能及热性能的研究却鲜有报道。

本文采用硅烷法表面接枝技术对氧化铝进行改性, 制备出不同粒径增加值的表面纳米化修饰的微-纳复合氧化铝填料, 并掺混不同比例(接枝氧化铝占全部氧化铝的比例), 制备环氧复合材料和特高压盆式绝缘子, 测定其机械性能、电气性能和热性能, 探讨硅烷法接枝改性氧化铝对环氧复合材料和特高压盆

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.09.006

收稿: 2019-07-02; 修回: 2019-07-23;

基金项目: 国家重点研发计划资助 (2017YFB0903801);

作者简介: 吴明清 (1986-), 女, 硕士, 中级工程师, 研究方向为高电压绝缘技术、绝缘材料;

* 通讯联系人: 李彩娜, E-mail: 1046508730@qq.com.

式绝缘子性能的影响规律。

1 制备及表征

1.1 主要原材料与仪器设备

煅烧氧化铝:A-F-5 型,pH 值为 6~9.5,中径 D_{50} 为 $9\sim 22\mu\text{m}$,粒径分布比较均匀,形状呈现球形,中国铝业股份有限公司郑州研究院。

HUNTSAN CT5531CI 环氧树脂:双酚 A 型环氧树脂,亨斯迈公司。

HUNTSAN HY5532CI 固化剂:苯酐型固化剂,亨斯迈公司。

三甲氧基硅烷、钛酸酯、三乙基铝、丙烯酸甲酯、过氧化二苯甲酰、聚二甲基硅氧烷:分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司。

1.2 制备

1.2.1 硅烷法接枝改性氧化铝 将三甲氧基硅烷表面处理剂、界面催化剂(钛酸酯-三乙基铝,质量比 1:3)、煅烧型微米氧化铝粉体和去离子水溶剂,按一定比例混和; $3000\sim 3500$ 转高速分散,后停止;在 $150\sim 200$ 转的低转速下,加入化学接枝试剂(甲基乙烯基甲酮),加入引发剂,室温下控制反应时间,加热至 $70\sim 90^{\circ}\text{C}$,使氧化铝表面形成含有碳氢链和羟基的低聚体软质塑化层;过滤,在烘箱中干燥, $110^{\circ}\text{C}/(2\sim 4)\text{h}$ 即可。

采用日本电子 JSM-6510A 型扫描电子显微镜(SEM)在倍率为 2000 时,观察接枝前后氧化铝表面状态,图 1 中(a)为 A-F-5 型煅烧氧化铝填料粒径分布比较均匀,形状呈现球形, D_{50} 为 $9\sim 22\mu\text{m}$,pH 值 $6\sim 9.5$ 。采用硅烷法化学接枝技术,使用煅烧氧化铝为基材,获得了表面形状复杂,棱角多,粒径增加值为 $45.3\sim 65\text{nm}$ 的微-纳复合填料,见图 1 中(b)。其 pH 值为 $6.8\sim 7.5$,接近中性。由此可见,通过接枝对煅烧氧化铝进行了表面纳米化修饰,形成了微-纳复合氧化铝填料。

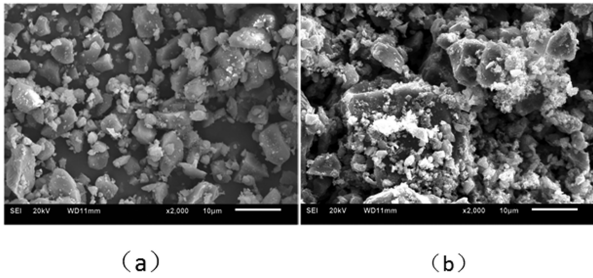


图 1 氧化铝接枝修饰前后 SEM 图 (a)A-F-5 型煅烧氧化铝;(b)接枝后氧化铝

Figure 1 SEM diagram of alumina before and after grafted

(a)A-F-5 calcined alumina; (b) alumina after grafted

1.2.2 环氧复合材料的制备 空白环氧复合材料制备:将 HUNTSAN CT5531 环氧树脂、HUNTSAN HY5532CI 固化剂和煅烧氧化铝填料按 $100:38:330(\text{wt}\%)$ 的比例混合,采用真空浇注工艺,根据环氧树脂组合物特点进行温度、时间等参数的调节,具体实施条件如下:(1)树脂预热: $60\pm 5^{\circ}\text{C}/1\pm 0.5\text{h}$;(2)模具预热: $80\pm 5^{\circ}\text{C}/2\pm 0.5\text{h}$;(3)喷涂聚二甲基硅氧烷脱模剂,预热: $80\pm 5^{\circ}\text{C}/2\pm 0.5\text{h}$;(4)混料: $80\pm 5^{\circ}\text{C}/2\pm 0.5\text{h}$,真空度 $2\sim 5\text{mbar}$;(5)浇注: $80\pm 5^{\circ}\text{C}$,真空度 $2\sim 5\text{mbar}$,粘度不大于 $6000\text{mPa}\cdot\text{s}$;随后,将模具由浇注罐运往固化炉固化,固化工艺条件如下: $80\pm 5^{\circ}\text{C}/4\pm 0.5\text{h}$; $100\pm 5^{\circ}\text{C}/2\pm 0.5\text{h}$; $120\pm 5^{\circ}\text{C}/3\pm 0.5\text{h}$; $140\pm 5^{\circ}\text{C}/8\pm 0.5\text{h}$;最后,冷却至室温,脱模、修整。

硅烷法表面接枝氧化铝改性环氧复合材料制备:将接枝后获得的不同中径增加值的微-纳复合氧化铝填料,添加至环氧复合材料体系中,氧化铝总添加比例和工艺条件保持不变,分别制备接枝微-纳复合氧化铝填料替换率为 5%、10%、15%、20% 的环氧复合材料。

特高压盆式绝缘子制造:分别采用空白环氧复合材料、硅烷法表面接枝氧化铝改性环氧复合材料制造特高压盆式绝缘子,工艺条件不变,分别获得接枝微-纳复合氧化铝填料替换率为 0%、5%、10%、15%、20%的特高压盆式绝缘子各 3 件。

1.3 表征

拉伸强度:按 GB/T 2567—2008 中 5.1.2 进行试样制备,按 GB/T 2567—2008 中 5.1.4 描述的方法进行拉伸强度测试,测试温度为 $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 。根据 GB/T 2567—2008 中式 1 计算试样的拉伸强度,选取 5 个试样,各进行 1 次试验,取 5 个试样测试结果的算术平均值。

弯曲强度:按 GB/T 2567—2008 中 5.3.2 进行试样制备,按 GB/T 2567—2008 中 5.3.4 规定的方法进行试验,试验温度为 $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$,按 GB/T 2567—2008 中式 8 计算试样的弯曲强度,试验选取 5 个试样,各进行 1 次试验,取 5 个试样测试结果的平均值。

击穿强度:根据 GB/T 1410—2006 中 5.1 规定的方法进行测试,测试温度为 $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$,按 GB/T 1410—2006 中 3.4 规定的方法计算介电强度。试验选取 5 个试样,各进行 1 次试验,取 5 个试样测试结果的算术平均值。

玻璃化转变温度:根据 GB/T 22567—2008 中 5 方法 A 规定的方法进行测试,测试温度为 $50\sim 280^{\circ}\text{C}$,按 GB/T 22567—2008 中 5.7 规定的方法计算玻璃化转变温度。试验选取 3 个试样,各进行 1 次试验,取 3 个试样测试结果的算术平均值。

热性能试验:按 NB/T 42015—2016 中 6.10 规定的方法进行热性能试验,记录每件盆子是否通过。

工频电压裕度试验:热性能试验通过的盆式绝缘子,按 GB/T 11022—2011 中 6.2.7.1 规定的方法进行工频电压裕度试验,试验电压定位 1265kV(1.15 倍运行电压),时间为 1min,记录每件盆子是否通过。

压力试验(破坏):热性能试验和工频电压裕度试验通过的盆式绝缘子,按 NB/T 42015—2016 中 6.10 规定的方法进行压力试验(破坏),记录每件盆式绝缘子的破坏压力值。

2 结果与讨论

2.1 硅烷法表面接枝氧化铝对环氧复合材料机械性能的影响

2.1.1 拉伸强度 将接枝后获得的不同中径增加值的微-纳复合氧化铝填料,添加至环氧复合材料体系中,将其拉伸强度 σ_t 对掺混比例 ω 作图,结果如图 2 所示。

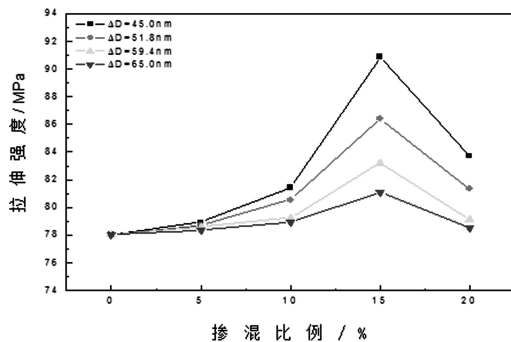


图 2 硅烷法表面接枝氧化铝对环氧复合材料拉伸强度的影响

Figure 2 Effect of silane grafted alumina on the tensile strength of epoxy composites

由图 2 可知,添加接枝改性氧化铝后,环氧复合材料拉伸强度值,随掺混比例先增大后减小,掺混比例为 0%时,拉伸强度值为 78MPa,掺混比例为 15%时,拉伸强度最大,达到 90.88MPa,提升 16.5%。

对于中径增加值的影响而言,硅烷法获得的环氧复合材料拉伸强度值随中径增加值增大而减小,中

径增加值为 45.0nm 时,由于比表面积最大,拉伸强度提升最大,掺混 15%时拉伸强度值 90.88MPa;中径增加值为 65.0nm 时,拉伸强度提升最小,掺混 15%时拉伸强度值 81.11MPa。

2.1.2 弯曲强度 将接枝后获得的不同中径增加值的微-纳复合氧化铝填料,添加至环氧复合材料体系中,将其弯曲强度 σ_f 对掺混比例 ω 作图,结果如图 3 所示。

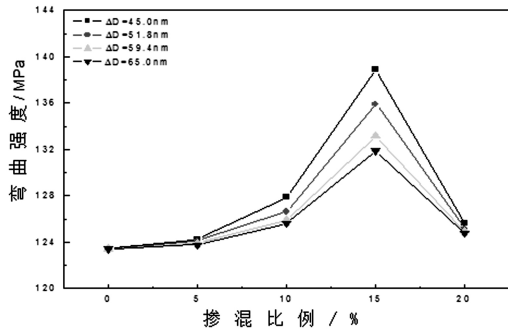


图 3 硅烷法表面接枝氧化铝对环氧复合材料弯曲强度的影响
Figure 3 Effect of silane grafted alumina on the flexible strength of epoxy composites

由图 3 可知,添加接枝改性氧化铝后,环氧复合材料弯曲强度值随掺混比例先增大后减小,掺混比例为 0%时,弯曲强度值为 123.5MPa,掺混比例为 15%时,弯曲强度最大,达到 138.91MPa,提升了 12.5%。

对于中径增加值的影响而言,硅烷法获得的环氧复合材料弯曲强度值随中径增加值增大而减小,中径增加值为 45.0nm 时,由于比表面积最大,弯曲强度提升最大,掺混 15%时弯曲强度值 138.91MPa;中径增加值为 65.0nm 时,弯曲强度提升最小,掺混 15%时弯曲强度值 131.89MPa。

熊传溪等^[14]研究认为,未经改性的 Al₂O₃ 粒子与高聚物分子在化学结构和物理形态上极不相同,缺乏相容性,不可避免地会在环氧基体中发生团聚,同时与基体界面粘接性差,在外力作用下极易发生界面脱粘而不能传递和分散外力,反而成为环氧复合材料中的缺陷。

经接枝改性后,Al₂O₃ 粒子本身的分散性得到改善,且与基体相容性好,重要的是,接枝后的 Al₂O₃ 粒子与环氧树脂链段中的环氧键遇到固化剂同时发生开环反应,使得接枝后的 Al₂O₃ 与基体形成稳定的交联网络结构,消除了两者间因膨胀系数不同造成的差异,起到应力分散的作用,宏观上环氧复合材料的拉伸性能得到改善。

由图 2、图 3 可知,随着填充量的增加,环氧复合材料的拉伸强度和弯曲强度先增大后减小。这是因为在一定范围内,随着接枝 Al₂O₃ 粒子的增多,粒子表面的化学键与基体环氧键的化学键合作用增强,界面粘接牢固,在体系中起骨架作用,发挥了无机粒子强度高和聚合物交联作用的特点。但是颗粒过多,粒子间交联过多,与基体化学键连的粒子减少,应力不能够很好地传给无机粒子,从而影响其本身强度的发挥;此外,颗粒过多,易形成较大的团聚,造成局部缺陷,使强度下降。因此接枝 Al₂O₃ 粒子的量存在一最佳值,过多或过少都会影响其力学增强性能的发挥^[15]。

2.2 硅烷法表面接枝氧化铝对环氧复合材料电性能的影响

将接枝后获得的不同中径增加值的微-纳复合氧化铝填料,添加至环氧复合材料体系中,将其击穿强度 E_i 对掺混比例 ω 作图,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,添加接枝改性氧化铝后,环氧复合材料击穿强度值,随掺混比例先增大后减小,掺混比例为 0%时,击穿强度值为 31kV/mm,掺混比例达到 20%时,击穿强度值几乎不增加,掺混比例为 15%时,击穿强度最大,达到 32.01kV/mm,提升了 3%。

对于中径增加值的影响而言,硅烷法获得的环氧复合材料击穿强度值随中径增加值增大而减小,中径增加值为 45.0nm 时,由于比表面积最大,击穿强度提升最大,掺混 15%时击穿强度值 32.01kV/mm;

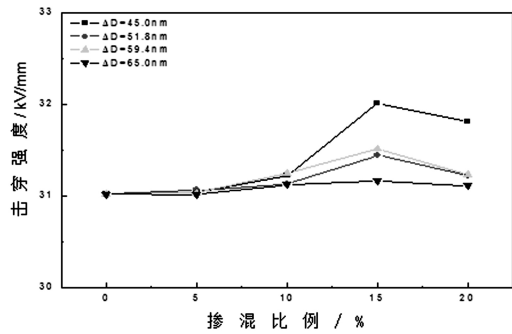


图 4 硅烷法表面接枝氧化铝对环氧复合材料击穿强度的影响

Figure 4 Effect of silane grafted alumina on the electric strength of epoxy composites

中径增加值为 65.0nm 时,击穿强度提升最小,掺混 15%时击穿强度值 31.16kV/mm。

2.3 硅烷法表面接枝氧化铝对环氧复合材料热性能的影响

将接枝后获得的不同中径增加值的微-纳复合氧化铝填料,添加至环氧复合材料体系中,将其玻璃化转变温度 T_g 对掺混比例 ω 作图,结果如图 5 所示。

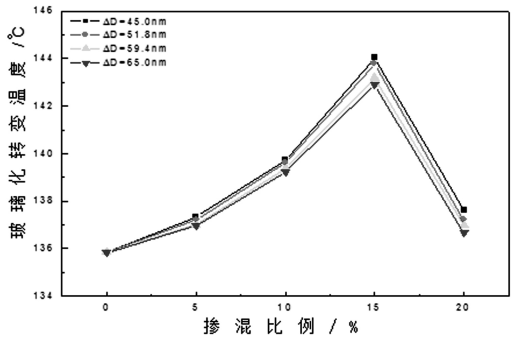


图 5 硅烷法表面接枝氧化铝对环氧复合材料玻璃化转变温度的影响

Figure 5 Effect of silane grafted alumina on the glass transition temperature of epoxy composites

由图 5 可知,添加接枝改性氧化铝后,环氧复合材料玻璃化转变温度,随掺混比例先增大后减小,掺混比例为 0%时,玻璃化转变温度为 135.8℃,掺混比例为 15%时,玻璃化转变温度最大,达到 144.03℃,提升了 6%。

对于中径增加值的影响而言,硅烷法获得的环氧复合材料玻璃化转变温度随中径增加值增大而减小,中径增加值为 45.0nm 时,由于比表面积最大,玻璃化转变温度提升最大,掺混 15%时玻璃化转变温度达到 144.03℃;中径增加值为 65.0nm 时,玻璃化转变温度提升最小,掺混 15%时玻璃化转变温度为 142.89℃。

绝缘材料的热学性能和电性能主要是由环氧树脂材料决定,填料对其影响很小,故由硅烷法接枝氧化铝制备的环氧复合材料,其电性能和热性能提升并不明显。

2.4 硅烷法表面接枝氧化铝对特高压盆式绝缘子热性能的影响

接枝微-纳复合氧化铝填料替换率为 0%、5%、10%、15%、20%的 1100kV 盆式绝缘子各 3 件分别进行热性能试验,所有特高压盆式绝缘子均通过了热性能试验。

2.5 硅烷法表面接枝氧化铝对特高压盆式绝缘子电气性能的影响

接枝微-纳复合氧化铝填料替换率为 0%、5%、10%、15%、20%的 1100kV 盆式绝缘子各 3 件分别进行工频电压裕度试验,所有特高压盆式绝缘子均通过了工频电压裕度试验。

2.6 硅烷法表面接枝氧化铝对特高压盆式绝缘子机械性能的影响

接枝微-纳复合氧化铝填料替换率为 0％、5％、10％、15％、20％的 1100kV 盆式绝缘子各 3 件分别进行压力试验(破坏),结果见表 1。

表 1 特高压盆式绝缘子压力试验破坏值(MPa)
Table 1 The failure pressure value of UHV basin insulator(MPa)

掺混比例/％	组别			均值
	1	2	3	
0	3.9	4.0	4.1	4.0
5	4.2	4.0	4.1	4.1
10	4.5	4.1	4.3	4.3
15	4.7	4.5	4.6	4.6
20	4.2	4.3	4.1	4.2

由表 1 可知,特高压盆式绝缘子压力试验破坏值随羧酸法表面接枝氧化铝掺混比例先增大后减小,掺混 15％时,压力试验破坏值最大,均值达到 4.7MPa,相对未掺混羧酸法表面接枝氧化铝的特高压盆式绝缘子而言,压力试验破坏值提升了 17.5％。可见,羧酸法表面接枝氧化铝在提升环氧复合材料拉伸强度和弯曲强度的同时,也提高了特高压盆式绝缘子的机械性能。

3 结论

本文研究了均匀硅烷法接枝改性氧化铝对环氧复合材料和盆式绝缘子机械、电气和热性能的影响,结论如下:

(1)环氧复合材料拉伸强度、弯曲强度、击穿强度、玻璃化转变温度均随硅烷法表面接枝氧化铝随掺混比例先增大后减小,掺混比例为 15％时,各项性能最优,其中拉伸强度和弯曲强度变化最为明显,分别提升了 16.5％和 12.5％,达到 90.88MPa 和 138.91MPa;环氧复合材料各项性能随中径增加值增大而减小;

(2)掺混硅烷法表面接枝氧化铝前后,特高压盆式绝缘子热性能试验和工频电压裕度试验均可顺利通过,但压力试验破坏值变化明显,掺混羧酸法表面接枝氧化铝后,特高压盆式绝缘子压力试验破坏值提升了 15％,达到 4.7MPa,表明盆式绝缘子整体机械性能提升明显,可以满足特高压工程的使用要求。

参考文献:

[1] 田浩,郝留成,刘随军,袁端鹏,王海军,南传兴. 绝缘材料,2013,46(3):9~13.
[2] Tomalia D A, Frechet J M J. J Polym Sci Pol Chem, 2002, 40(16):2719~2728.
[3] Ratna D, Varley R, Simon G P. J Appl Polym Sci, 2003, 89(9):2339~2345.
[4] Simon GP, Ratna D, Raman R K S, Varley R. J Mater Sci, 2003, 38:147~154.
[5] Tanaka, Ohki T, Okamoto Y, LI Z. IEEE T Dielect El In, 2011, 18(3): 675~681.
[6] Preetha P, Joy T M. IEEE T Dielect El In, 2011, 18(5): 1526~1534.
[7] 田浩,李继承,郝留成,王之军,袁端鹏,林生军.电网技术,2015,39(5):1463~1468.
[8] 王蓓,张责新,王强,李金忠,杨浩.高电压技术,2013,37(1):99~103.
[9] 刘文斌. 低温环境下环氧树脂绝缘材料的电气特性研究. 北京:华北电力大学,2017.
[10] Zheng Y P, Yu L b, Zhang A b. J E Chin Univ Sci Tech, 2006, 40(9):2249~2261.
[11] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术. 北京:机械工业出版社,2002,443.
[12] Deng Y L, Fan H Q, Zhang J. J Chin Ceram Soc(Eng), 2008, 36(9):1251~1255.
[13] 王旗,李喆,尹毅,吴建东. 绝缘材料,2013,46(2):49~52.

[14] 熊传溪, 闻荻江, 皮正杰. 高分子材料科学与工程, 1994, 10(4): 69~73.

[15] 王蕊欣, 高保娇. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(3): 53~56.

Effect of Surface Grafted Alumina by Silane Method on Properties of Epoxy Composites

WU Ming-qing^{1,2}, LI Cai-na^{1,3*}, DONG Bao-ying^{1,2}, WANG Ya-xiang^{1,3},
TIAN Hao^{1,3}, YUAN Duan-peng^{1,3}

(1. Pinggao Group Co., Ltd., Pingdingshan 467001, China;

2. Henan Pinggao Electric Co., Ltd., Pingdingshan 467001, China;

3. High Voltage Switchgear Insulating Materials Laboratory of State Grid, Pingdingshan 467001, China)

Abstract: In order to study the influence of micro-filler surface modification on the properties of epoxy composites and UHV basin insulator, surface nano-modified micro-nano alumina filler with different particle size increase values was prepared by the surface grafting of silane method. Epoxy/alumina composites and UHV basin insulator were prepared by blending different proportions of micro-nano alumina fillers to determine their mechanical properties, electrical properties and thermal properties, and compared with unblend epoxy composites and UHV basin insulator. The results showed that the thermal and electric properties of epoxy composites and UHV basin insulator remained constant after blending carboxylic acid surface grafted alumina filler. However, mechanical properties increased obviously. The tensile strength of epoxy composites increased by 16.5%, the failure pressure value of UHV basin insulator increased by 15% when the alumina mass fraction was 15%. With the increase of alumina particle size increased, the electric strength decreased. Alumina surface grafting has practical significance for improving the mechanical properties of epoxy composites and improving the reliability of UHV basin insulator.

Key words: Alumina; Silane method; Epoxy composite; Tensile strength; Basin insulator