

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.10.008

氧化铝纳米化修饰对环氧复合材料性能的影响

王亚祥^{1,2}, 李彩娜^{1,2}, 吴明清^{1,3}, 田浩^{1,2}, 井琼琼¹, 胡泽涛³, 王满仓⁴, 丁丁丁⁴, 涂超⁴, 潘庆鹏⁴, 丁路⁴

[1. 平高集团有限公司, 河南平顶山 467001; 2. 国家电网高压开关设备绝缘材料实验室, 河南平顶山 467001;

3. 河南平高电气股份有限公司, 河南平顶山 467001; 4. 平高东芝(河南)开关零部件制造有限公司, 河南平顶山 467001]

摘要: 为了研究微米填料表面纳米化修饰对环氧树脂 (EP) 复合材料和特高压盆式绝缘子性能的影响, 采用羧酸法表面接枝技术, 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 (Al_2O_3) 填料。通过掺混不同比例的微-纳复合 Al_2O_3 填料, 制备了 EP 复合材料和特高压盆式绝缘子, 测定其力学性能、热性能和电气性能, 并与未掺混的复合材料和特高压盆式绝缘子进行对比。结果表明, 掺杂羧酸法表面接枝的 Al_2O_3 填料后, 复合材料和特高压盆式绝缘子热性能和电气性能基本不变, 但力学性能提升明显。掺混比例为 15% 时, 复合材料拉伸强度提升 12.8%、弯曲强度提升 10.9%, 特高压盆式绝缘子压力试验破坏值提升 17.5%。 Al_2O_3 表面接枝对于提高 EP 复合材料力学性能, 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; 羧酸法; 表面接枝; 环氧树脂; 复合材料; 特高压; 盆式绝缘子

中图分类号: TM216 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)10-0042-05

Effect of Nano-modified Alumina on Properties of Epoxy Composites

Wang Yaxiang^{1,2}, Li Caina^{1,2}, Wu Mingqing^{1,3}, Tian Hao^{1,2}, Jing Qionqiong¹, Hu Zetao³,Wang Mancang⁴, Ding Dingding⁴, Tu Chao⁴, Pan Qingpeng⁴, Ding Lu⁴

[1. Pinggao Group Co., Ltd., Pingdingshan 467001, China; 2. High Voltage Switchgear Insulating Materials Laboratory of State Grid, Pingdingshan 467001, China; 3. Henan Pinggao Electric Co., Ltd., Pingdingshan 467001, China; 4. PG Toshiba (Henan) Switchgear Components Manufacturing Co., Ltd., Pingdingshan 467001, China]

Abstract : In order to study the influence of micro-filler surface modification on the properties of epoxy resin (EP) composites and UHV basin insulator, surface nano-modified micro-nano alumina (Al_2O_3) filler with different particle size increase values was prepared by the surface grafting of carboxylic acid method. EP composites and UHV basin insulator were prepared by blending different proportions of micro-nano Al_2O_3 fillers to determine their mechanical properties, thermal properties and electrical properties, and compared with unblend EP composites and UHV basin insulator. The results show that the thermal and electric properties of EP composites and UHV basin insulator remains constant after blending carboxylic acid surface grafted Al_2O_3 filler. However, mechanical properties increase obviously, the tensile strength of EP composites increased by 12.8% while the flexible strength increased by 10.9%, the failure pressure value of UHV basin insulator increased by 17.5% when Al_2O_3 mass fraction is 15%. Al_2O_3 surface grafting has practical significance for improving the mechanical properties of epoxy composites and improving the reliability of UHV basin insulator.

Keywords : alumina ; carboxylic acid method ; surface grafting ; epoxy resin ; composite ; UHV ; basin insulator

环氧树脂 (EP) 复合绝缘材料以其成本低、力学性能优良、易加工、绝缘性好等特点, 成为高压电器设备的基础绝缘材料之一, 用于制造盆式绝缘子等

核心绝缘部件, 其性能直接影响高压电器设备的绝缘性能及运行可靠性^[1-3]。研究表明, EP 复合材料的性能除了受 EP 基体材料影响外, 还与 EP/无机

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFB0903801)

通讯作者: 李彩娜, 工程师, 硕士, 研究方向为高电压绝缘材料、绝缘技术 E-mail: 1046508730@qq.com

收稿日期: 2019-08-08

引用格式: 王亚祥, 李彩娜, 吴明清, 等. 氧化铝纳米化修饰对环氧复合材料性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(10):42-46.

Wang Yaxiang, Li Caina, Wu Mingqing, et al. Effect of nano-modified alumina on properties of epoxy composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(10):42-46.

填料的界面特性密切相关。

国内外对 EP/氧化铝 (Al_2O_3) 复合绝缘材料界面特性进行了大量研究^[4-13]。王蕊欣等^[13]采用甲基丙烯酸缩水甘油酯对 Al_2O_3 颗粒进行接枝改性,改性后 Al_2O_3 微粒对 EP 灌封材料的力学性能起到了明显的改善作用,且随着 Al_2O_3 微粒填充量增大,冲击韧性先增大后减小。Deng Yongli 等^[14]对未改性和表面偶联处理的 Al_2O_3 颗粒填充 EP 复合材料的力学性能进行了对比,发现添加偶联处理 Al_2O_3 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, Al_2O_3 表面偶联改性处理使颗粒间存在的粘聚吸附力下降,增加了颗粒与树脂基体间的结合力,使 Al_2O_3 颗粒能够在树脂基体中达到很好的分散状态。然而,探讨 Al_2O_3 对电工用 EP 复合材料力学性能、电气性能及热性能的研究却鲜有报道。

笔者采用羧酸法表面接枝技术对微米 Al_2O_3 进行改性,通过控制反应温度、反应时间制备出不同粒径的表面纳米化修饰的微-纳复合 Al_2O_3 填料,并掺混不同比例,制备 EP 复合材料和特高压盆式绝缘子,测定其力学、电气和热性能。

1 实验部分

1.1 原材料

煅烧 Al_2O_3 : A-F-5 型, pH 值为 6~9.5, 中位粒径(以下简称中径)为 9~22 μm , 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;

双酚 A 型 EP: CT5531CI, 亨斯迈公司;

苯酐型固化剂: HY5532CI, 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: 分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司。

1.2 仪器及设备

激光粒度分析仪: Mastersizer3000 型, 马尔文仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6510A 型, 日本电子株式会社;

拉力试验机: CMT5105 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

电压击穿测试仪: DDJ-100 型, 北京冠测精电仪器设备有限公司;

热重分析仪: TGA 209F3 型, 德国耐驰仪器公司。

1.3 试样制备

(1) 羧酸法接枝改性 Al_2O_3 。

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 Al_2O_3 粉体和去离子水按一定比例混和; 3000~3500 r/min 高速分散,然后在 150~200 r/min 低速下加入丙烯酸甲酯作为接枝试剂,加入过氧化二苯甲酰引发剂,室温下控制反应时间,加热至 70~90 $^{\circ}\text{C}$,使 Al_2O_3 表面形成生成含有碳氢链和羟基的低聚体软质塑化层;过滤,在烘箱中 110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 (2~4) h。

(2) 煅烧 Al_2O_3 改性 EP 复合材料制备。

将 EP、固化剂和煅烧 Al_2O_3 按 100:38:330 的比例混合。采用真空浇注工艺,根据 EP 组合物特点进行温度、时间等参数的调节,具体实施过程如下:①树脂预热, (60 $\pm$ 5) $^{\circ}\text{C}$ / (1 $\pm$ 0.5) h; ②模具预热, (80 $\pm$ 5) $^{\circ}\text{C}$ / (2 $\pm$ 0.5) h; ③浇注, (80 $\pm$ 5) $^{\circ}\text{C}$, 真空度 (200~500) Pa, 黏度不大于 6000 mPa·s; ④将模具由浇注罐运往固化炉固化。固化工艺如下: (80 $\pm$ 5) $^{\circ}\text{C}$ / (4 $\pm$ 0.5) h; (100 $\pm$ 5) $^{\circ}\text{C}$ / (2 $\pm$ 0.5) h; (120 $\pm$ 5) $^{\circ}\text{C}$ / (3 $\pm$ 0.5) h; (140 $\pm$ 5) $^{\circ}\text{C}$ / (8 $\pm$ 0.5) h。冷却至室温,脱模、修整。

(3) 羧酸法表面接枝 Al_2O_3 改性 EP 复合材料制备。

将接枝后获得的微-纳复合 Al_2O_3 填料,添加至 EP 复合材料体系中, Al_2O_3 总添加比例和工艺条件保持不变,分别制备接枝微-纳复合 Al_2O_3 填料替换率为 5%, 10%, 15%, 20% 的复合材料 (Al_2O_3 接枝后表面能变大,易使 EP 浇注体系黏度增大,故只部分替换煅烧 Al_2O_3)。

(4) 特高压盆式绝缘子制造。

分别采用空白环氧复合材料、羧酸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。

1.4 性能测试与表征

微观形貌: 采用 SEM 观察 Al_2O_3 接枝改性前后的微观形貌差异。

粒径: 根据 GB/T 2481.2-2009 用光粒度分析仪测量,读取中径值,测试五组试样取平均值。

拉伸强度按 GB/T 2567-2008 测试,弯曲强度按 GB/T 2567-2008 测试,击穿强度按 GB/T 1410-2006 测试。温度均为 (23 $\pm$ 2) $^{\circ}\text{C}$,取 5 个试样

测试结果的平均值。

玻璃化转变温度按 GB/T 22567-2008 测试,温度范围 50 ~ 280℃,取 3 个试样测试结果的平均值。

热性能试验按 NB/T 42015-2016 进行,记录每件盆子是否通过。

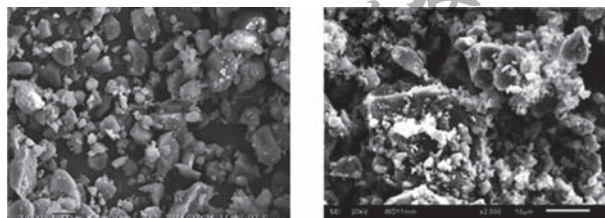
工频电压裕度试验:热性能试验通过的盆式绝缘子,按 GB/T 11022-2011 进行工频电压裕度试验,试验电压定位 1265 kV(1.15 倍运行电压),时间为 1 min,记录每件盆子是否通过。

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 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 接枝改性对 Al_2O_3 微观形貌及粒径的影响

采用 SEM 在倍率为 2000 时观察接枝前后 Al_2O_3 表面状态,如图 1 所示。图 1a 煅烧 Al_2O_3 粒径分布比较均匀,呈球形,中径为 9 ~ 22 μm , pH 值为 6 ~ 9.5。图 1b 采用羧酸法接枝后的 Al_2O_3 ,表面形状复杂,棱角多,采用激光粒度仪测得其中径增加值为 45.0 ~ 65.0 nm,其 pH 值为 5.8 ~ 6.4,接近酸性。可见,通过接枝对煅烧 Al_2O_3 进行表面纳米化修饰,形成了微-纳复合 Al_2O_3 填料。



(a) 煅烧 Al_2O_3 ; (b) 接枝后 Al_2O_3

图 1 Al_2O_3 接枝修饰前后 SEM 照片

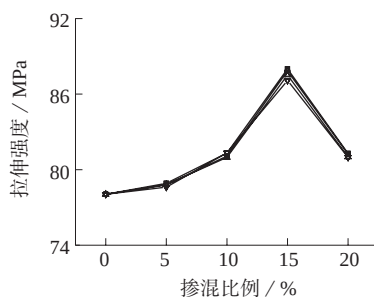
2.2 接枝 Al_2O_3 对复合材料性能的影响

(1) 拉伸强度。

将接枝后获得的不同中径增加值的微-纳复合 Al_2O_3 填料,添加至 EP 复合材料中,材料拉伸强度如图 2 所示。

由图 2 可知,复合材料的拉伸强度随接枝 Al_2O_3 掺混比例增加先提高后降低,掺混比例为 0% 时,拉伸强度值为 78 MPa;掺混比例为 15% 时,拉伸强度最大,为 88 MPa,提升 12.8%。

对于中径增加值的影响而言,接枝 Al_2O_3 获得的复合材料的拉伸强度值随中径增加值几乎不变,



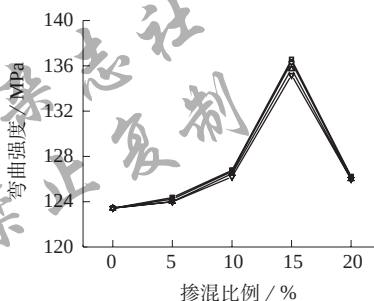
中径增加值: -□- 45.0 nm; -○- 51.8 nm; -△- 59.4 nm; -▽- 65.0 nm

图 2 接枝 Al_2O_3 不同掺混比例时复合材料的拉伸强度

最大为 87 ~ 88 MPa。

(2) 弯曲强度。

将接枝后获得的不同中径增加值的微-纳复合 Al_2O_3 填料,添加至环氧复合材料中,材料弯曲强度如图 3 所示。



中径增加值: -□- 45.0 nm; -○- 51.8 nm; -△- 59.4 nm; -▽- 65.0 nm

图 3 接枝 Al_2O_3 不同掺混比例时复合材料的弯曲强度

由图 3 可知,复合材料弯曲强度随接枝 Al_2O_3 掺混比例增加先提高后降低,掺混比例为 0% 时,弯曲强度为 123.5 MPa;掺混比例为 15% 时,弯曲强度最大,为 137 MPa,提升 10.9%。

对于中径增加值,其对复合材料弯曲强度几乎无影响,掺混 15% 时弯曲强度值为 135 ~ 137 MPa。

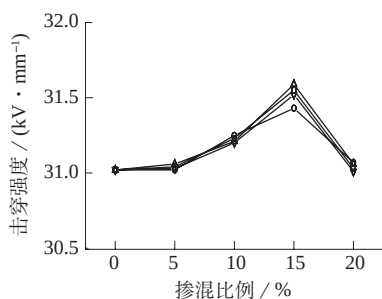
Xiong C X 等^[15]研究认为,未经改性的 Al_2O_3 粒子与高聚物分子在化学结构和物理形态上极不相同,缺乏相容性,不可避免地会在 EP 基体中发生团聚,同时与基体界面粘接性差,在外力作用下极易发生界面脱粘而不能传递和分散外力,反而成为 EP 复合材料中的缺陷。

经接枝后, Al_2O_3 粒子本身的分散性得到改善,且与基体相容性好,能够发挥其本身高强度的作用。更重要的是接枝后的 Al_2O_3 粒子与 EP 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 Al_2O_3 与基体形成稳定的交联网络结构,从而将固化过程中产生的应力由高模量的无机粒子逐渐向低

模量的树脂基体传递,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,宏观上复合材料的力学性能得到改善。

(3) 接枝 Al_2O_3 对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 Al_2O_3 填料,添加至环氧复合材料中,材料击穿强度如图 4 所示。



中径增加值: □—45.0 nm; ○—51.8 nm; △—59.4 nm; ▽—65.0 nm

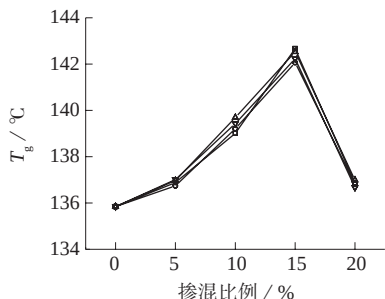
图 4 接枝 Al_2O_3 不同掺混比例时复合材料的击穿强度

由图 4 可知,复合材料击穿强度随接枝 Al_2O_3 掺混比例增加先提高后降低,掺混比例为 0% 时,击穿强度值为 31 kV/mm;掺混比例为 15% 时,击穿强度最大,为 31.5 kV/mm,提升 4.6%。

复合材料击穿强度值随中径增加值增加几乎不变,掺混 15% 时击穿强度均为 31.5 kV/mm 左右。

(4) 接枝 Al_2O_3 对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 Al_2O_3 填料,添加至环氧复合材料中,材料玻璃化转变温度 (T_g) 如图 5 所示。



中径增加值: □—45.0 nm; ○—51.8 nm; △—59.4 nm; ▽—65.0 nm

图 5 接枝 Al_2O_3 不同掺混比例时复合材料的 T_g

由图 5 可知,复合材料的 T_g 随掺混比例增加先提高后降低,掺混比例为 0% 时, T_g 为 135.8℃;掺混比例为 15% 时, T_g 最大,为 142.67℃,提升 5%。

复合材料 T_g 随中径增加值几乎不变,掺混 15% 时 T_g 为 142.07 ~ 142.67℃。

2.3 接枝 Al_2O_3 对特高压盆式绝缘子性能的影响

对接枝微-纳复合 Al_2O_3 填料掺混比例为 0%, 5%, 10%, 15%, 20% 的 1100 kV 盆式绝缘子各 3 件分别进行热性能试验和工频电压裕度试验,结果发现,所有特高压盆式绝缘子均通过了热性能试验和工频电压裕度试验。

进一步对盆式绝缘子进行压力试验,破坏值见表 1。

掺混比例 / %	组别			均值
	1	2	3	
0	3.8	4.2	4.0	4.0
5	4.1	4.1	4.0	4.1
10	4.4	4.3	4.2	4.3
15	4.7	4.8	4.6	4.7
20	4.3	4.2	4.2	4.2

由表 1 可知,特高压盆式绝缘子压力试验破坏值随接枝 Al_2O_3 掺混比例增加先提高后降低,掺混 15% 时压力试验破坏值最大,均值达到 4.7 MPa,相对未掺混接枝 Al_2O_3 的特高压盆式绝缘子而言,压力试验破坏值提升 17.5%。可见,羧酸法表面接枝 Al_2O_3 在提升 EP 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力学性能。

3 结论

(1) 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羧酸法表面接枝 Al_2O_3 掺混比例增加先提高后降低,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较明显,分别提升 12.8% 和 10.9%,达到 88 MPa 和 137 MPa;复合材料各项性能随中径增加值几乎不变。

(2) 掺混羧酸法表面接枝 Al_2O_3 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,压力试验破坏值变化明显,掺混羧酸法表面接枝 Al_2O_3 后,特高压盆式绝缘子压力试验破坏值最大提升 17.5%,达到 4.7 MPa。

参考文献

- [1] 郝留成,杨保利,田浩,等. 特高压盆式绝缘子工艺技术研究 [J]. 绝缘材料,2014,47(5):45-49.
Hao Liucheng, Yang Baoli, Tian Hao, et al. Study of process technology of UHV basin insulator[J]. Insulating Materials, 2014, 47(5):45-49.
- [2] 崔博源,王宁华,王承玉,等. 特高压气体绝缘金属封闭开关设备用盆式绝缘子的质量控制 [J]. 高电压技术,2014,40(12):3888-3894.
Cui Boyuan, Wang Ninghua, Wang Chengyu, et al. Quality control

- for basin insulator used in gas insulated metal enclosed switchgear of ultra high voltage[J]. High Voltage Engineering, 2014, 40(12):3888-3894.
- [3] 何静远,朱咏梅,赵玉顺. 氧化铝填充量对盆式绝缘子用环氧复合材料电气性能的影响[J]. 化学工程师, 2019(1):70-74.
He Jingyuan, Zhu Yongmei, Zhao Yushun. Influence of alumina filling volume on electrical properties of epoxy composites of basin insulators[J]. Chemical Engineer, 2019(1):70-74.
- [4] Li Zhe, Okamoto K, Ohki Y, et al. The role of nano and micro particles on partial discharge and breakdown strength in epoxy composites[J]. IEEE Dielectrics and Electrical Insulation Society, 2011, 18(3):675-681.
- [5] Preetha P, Thomas M J. AC breakdown characteristics of epoxy nanocomposites[J]. IEEE Dielectrics and Electrical Insulation Society, 2011, 18(5):1526-1534.
- [6] 田浩,李继承,郝留成,等. 直流电压下环氧绝缘材料电气性能对电荷积聚的影响[J]. 电网技术, 2015, 39(5):1463-1468.
Tian Hao, Li Jicheng, Hao Liucheng, et al. Influence of electrical properties of epoxy insulating materials on surface charge accumulation under DC voltage[J]. Power System Technology, 2015, 39(5):1463-1468.
- [7] 王蓓,张贵新,王强,等. SF₆及空气中绝缘子表面电荷的消散过程分析[J]. 高电压技术, 2013, 37(1):99-103.
Wang Bei, Zhang Guixin, Wang Qiang, et al. Analysis of surface charge decay process on insulators in SF₆ and air[J]. High Voltage Engineering, 2013, 37(1):99-103.
- [8] Tomalia D A, Frechet J M J. Discovery of dendrimers and dendritic polymers: a brief historical perspective[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2002, 40(16):2719-2728.
- [9] Ratna D, Varley R, Simon G P. Toughening of trifunctional epoxy using an epoxy-functionalized hyperbranched[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89(9):2339-2345.
- [10] Ratna D, Varley R, Singh Raman R K, et al. Studies on blends of epoxy-functionalized hyperbranched polymer and epoxy resin[J]. Journal of Materials Science, 2003, 38:147-154.
- [11] 田浩,郝留成,刘随军. GIS绝缘件用高性能环氧浇注材料的研究[J]. 绝缘材料, 2013, 46(3):9-13.
Tian Hao, Hao Liucheng, Liu Suijun, et al. Research of high-performance epoxy casting material for GIS insulating part[J]. Insulating Materials, 2013, 46(3):9-13.
- [12] 刘文斌. 低温环境下环氧树脂绝缘材料的电气特性研究[D]. 北京: 华北电力大学(北京), 2017.
Liu Wenbin. Study on the electrical properties of epoxy resin insulation materials in low temperature environment[D]. Beijing: School of Electric Power University(Beijing), 2017.
- [13] 王蕊欣,高保娇. 接枝微粒 PGMA/Al₂O₃ 对环氧树脂电子灌封材料的增强增韧作用[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(3):53-56.
Wang Ruixin, Gao Baojiao. Effect of grafted particles PGMA/Al₂O₃ on toughness and reinforce of encapsulating materials of epoxy resin[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(3):53-56.
- [14] Deng Yongli, Fan Huiqing, Zhang Jie. Effect of surface modification on mechanical performances of alumina-dispersed epoxy composites[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(9):1251-1255.
- [15] Xiong C X. Polystyrene toughened and strengthened by ultra fine Al₂O₃ particles[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 1994, 10(4):69-73.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2019 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会,共编辑、出版了 20 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,现以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 2004~2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价 400 元/套。

2. 2000~2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2018 年 19 本《论文集》的全部内容外,还包括历次会议的代表通讯录。

邮局汇款

收款地址: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮编: 250031

电话: (0531)85878223 85878057 85878278

传真: (0531)85947355

银行汇款

户名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>