

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.12.008

聚氨酯/玻璃纤维复合绝缘子芯棒的制备*

兰逢涛,陈新,何州文,张卓,刘辉,张翀

(国网智能电网研究院,北京 100192)

摘要:以耐酸无碱玻璃纤维(GF)为增强体、高韧性聚氨酯(PUR)树脂为基体,利用快速注射拉挤成型工艺制备了PUR/GF复合材料。重点研究了GF含量对PUR/GF复合材料弯曲强度、拉伸强度和断裂韧性及其微观结构的影响,同时考察了该复合材料的电气性能,验证了PUR/GF复合材料作为复合绝缘子芯棒的适用性。结果表明,当GF质量分数为79.7%时,PUR/GF复合材料的拉伸强度和断裂韧性综合性能最优,此时PUR/GF复合材料的拉伸强度为1330 MPa,冲击强度高达450 kJ/m²,电气性能满足±500 kV直流棒形悬式复合绝缘子技术条件,PUR/GF复合芯棒综合性能优于传统环氧树脂芯棒。其生产效率高、制造成本低,有望作为潜在的电力行业复合绝缘子芯棒的替代材料。

关键词:PUR/玻璃纤维复合材料;注射拉挤工艺;冲击强度;电气性能

中图分类号:TB332

文献标识码:A

文章编号:1001-3539(2012)12-0032-05

Preparation of Glass Fiber Reinforced Polyurethane Composite Core Rod in Composite Insulator

Lan Fengtao, Chen Xin, He Zhouwen, Zhang Zhuo, Liu Hui, Zhang Chong

(Smart Grid Research Institute, Beijing 100052, China)

Abstract: Glass fiber(GF) reinforced polyurethane composites were prepared using acid-resistant, alkali-free GF as the reinforcing agent and high tenacity polyurethane resin as the matrix through fast injection pultrusion process. The influences of GF content on the flexural strength, tensile strength, fracture toughness and micro-structure of the composites were systematically studied. Meanwhile, the electrical properties of the composites were investigated to verify their feasibility when used as core rods in composite insulators. The results showed when the mass fraction of GF was 79.7%, the composite rods presented their most balanced mechanical performances with tensile strength of 1330 MPa and impact strength of 450 kJ/m², and electrical property reached the standard of ±500 kV direct-current long-rod suspension composite insulators. Compared with traditional epoxy resin-based core rods, polyurethane composite-based core rods exhibited superior comprehensive properties. They have high production efficiency and low cost, can be used as a potential electric power industry composites for the core rods in composite insulators.

Keywords: polyurethane resin/glass fiber composite; injection pultrusion process; impact strength; electrical property

复合绝缘子是一种性能优异的绝缘控件,在架空输电线路中起到支撑导线和防止电流回地作用。复合绝缘子主要包括4个部分:树脂基复合材料芯棒、合成材料护套、金具和硅橡胶伞套,其中复合材料芯棒起到内绝缘和传递机械负荷的作用,是绝缘子关键部件之一^[1]。现有的复合绝缘子芯棒普遍采用环氧树脂(EP)/玻璃纤维(GF)复合材料经拉挤工艺制造而成。由于拉挤芯棒属于单向增强,虽然芯棒沿纤维轴向拉伸强度很高,但径向弯曲、扭转、剪切、冲击强度等较差,因此复合绝缘子一般无法用于输电线路的耐张段,芯棒的这一缺点大大限制了复合绝缘子的应用领域,无法满足我国对长距离、大跨距和特高压输变电工程线路实际需要^[2]。

EP/GF复合材料芯棒径向强度与韧性不足,一个主要原因是环氧基体脆性较大,韧性不足。为完成国家电网公司打造世界一流的“坚强智能电网”的目标,现亟需一种高韧性、耐腐蚀树脂体系替代现有环氧体系满足输电线路耐张绝缘子对芯棒韧性、剪切力的需求。聚氨酯(PUR)树脂具有良好的高韧性、耐磨性和耐老化性能,近年来在国民生产生活各领域得到广泛应用,是替代树脂材料的首选^[3-5]。早期的PUR树脂材料由于与GF润湿差,反应合成

* 北京市科委新能源与新材料重大项目培育及科技成果转化项目(Z111103066611019)

联系人:兰逢涛,博士,主要从事输变电复合材料的研究和应用

收稿日期:2012-09-12

速度太快,易于发泡等原因无法利用传统拉挤工艺制备出高性能 PUR 复合材料。目前,这一难题随着国外低黏度、低活性 PUR 拉挤专用树脂原料的推出与新型注射拉挤工艺的开发有所突破,低成本、高韧性 PUR 复合材料的制造与广泛应用成为可能^[6-8]。

笔者以高韧性绝缘子芯棒研发应用为背景,率先将高韧性 PUR 材料引入绝缘领域,采用注射拉挤工艺制备 PUR/GF 复合材料芯棒,重点考察与评估该复合材料的力学性能和电气性能,为 PUR 复合材料在电力行业绝缘结构领域的应用奠定研究基础。

1 试样制备与试验方法

1.1 主要原材料

无碱耐酸 GF: 1 200 Tex 玻璃纤维无捻粗砂,巨石公司;

PUR 树脂: VORAFORCE 体系混合料,美国陶氏化学公司;

硅烷偶联剂(KH-550): 南京向前化工有限公司。

1.2 仪器及设备

电子万能材料试验机: Instron 5569 型,美国 Instron 公司;

简支梁冲击试验机: ZBC1000 系列,美国 MTS 工业系统有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-4800 型,日本日立公司;

智能控制灌胶机: 深圳世椿公司。

1.3 试样制备

PUR 树脂 A 组分为甲苯二异氰酸酯、B 组分由聚己二酸丁二醇通过半预聚法进行合成, A、B 组分两者质量比为 1:1.1~1.5。由于 A 组分易与水蒸气反应, A、B 双组分在智能控制灌胶机中 N₂ 保护环境下进行快速混合并注射,挤胶速度为 2~3 g/s,注塑压力为 0.5 MPa。混合好的 PUR 树脂通过导流管进入密闭的浸胶模腔,在模腔内快速润湿 GF 表面,在卷绕设备的拉力下快速通过 170℃长 0.8 m 的成型模具,拉挤速度为 1~1.2 m/min。

制备的 PUR/GF 芯棒直径为 8 mm,通过每次减少 3 根纱线来获得不同的 GF 含量芯棒,直到出现白粉为止,共获得 5 种不同含量芯棒试样,其 GF 质量分数分别为 74.7%,77.5%,79.7%,82.8%,86.1%,分别记为 1[#]~5[#] 试样。

1.4 性能测试

每种芯棒的试样数量为 5 个,求取拉伸、弯曲及

断裂韧性的算术平均值作为最终测试结果。为了与 PUR 芯棒材料力学性能进行对比,国产 EP 绝缘子芯棒试样取自绝缘子芯棒合格产品。

GF 含量按 GB/T 2577-2005 测试。

拉伸强度和弯曲强度按 GB/T 13096-2008 测试。

冲击强度按 GB/T 1451-2005 测试。

利用 SEM 观测不同 GF 含量的 PUR 复合材料试样内部微观结构。

PUR 电气性能按电力行业标准《±500 kV 直流棒形悬式复合绝缘子技术条件》测试,重点进行了绝缘子芯棒材料染色渗透试验、水扩散试验、芯棒体积电阻率测试和芯棒材料直流击穿、雷电冲击耐受试验。

2 结果及讨论

2.1 GF 含量对 PUR/GF 复合材料物理性能影响

表 1 为不同 GF 含量的 PUR/GF 复合材料试样物理性能测试结果。

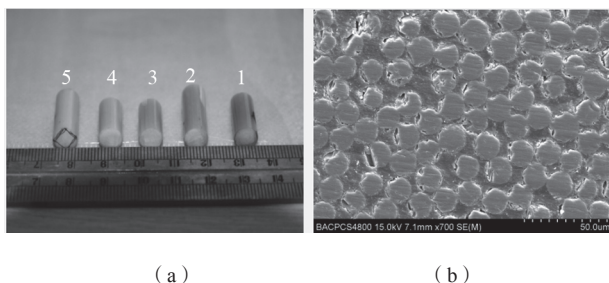
表 1 不同 GF 含量的 PUR/GF 复合材料试样物理性能测试结果

项 目	1 [#] 试样	2 [#] 试样	3 [#] 试样	4 [#] 试样	5 [#] 试样
密度 / g·cm ⁻³	2.028	2.067	2.126	2.177	2.21
气孔率 / %	0.038	0.034	0.029	0.026	0.024

从表 1 可以看出,随着 GF 质量分数从 74.7% 逐渐增加到 86.1%,复合材料密度逐渐增加,气孔率则逐渐降低。密度增大一方面是由于 GF 的密度高于树脂基体的密度,另一方面由于 GF 含量提高时,成型模具对芯棒径向压力增大,导致树脂中携带的气泡减少所致。GF 的密度约为树脂的 2.1 倍,芯棒中树脂的质量分数为 15%,根据计算求得 GF 纱的体积约为树脂体积 3.5 倍。PUR 拉挤芯棒的气孔率含量较低,且材料中无贯通性裂纹等缺陷存在,这可以通过品红渗透试验加以证明。将长度 10 mm 试样竖立放入浓度 1% 的品红乙醇溶液中,试样下端离液面 2 mm,品红染料浸泡 2 h 后仍未发现试样上表面有品红浸透迹象,表明试样基体致密,纤维界面结合状态良好。

图 1 是拉挤 PUR 复合芯棒的宏观照片与 3[#] 试样的横截面 SEM 照片。从拉挤成型的复合材料颜色变化来看(见图 1a),随着 GF 含量的降低,复合材料的表面颜色逐渐从灰白色变为亮黄色,复合材料表面光滑,未见裂纹和白粉等工艺缺陷,而随着 GF 含量增加,材料表面逐渐失去光泽。当 GF 质量分数低于 74.7% 时,拉挤制品表面会逐渐出现大量的白粉现象,研究认为这是由于 PUR 反应速度快,拉

挤工艺过程中,树脂受热膨胀,在模具内部产生压力,在凝胶时材料紧附于模具表面,此时,若内部压力足够,在体积收缩后可使表面光滑,若内部压力不足,则表面不光滑且较易发生碎落,引起树脂在凝胶区粘模,最终导致制品表面粗糙多粉,复合材料表面不光滑,严重时 GF 阻塞会导致生产中断;当 GF 质量分数大于 85% 时,由于 GF 体积含量过大,纤维与成型模具内壁的摩擦力急剧增高,长时间运行会破坏成型模具内部的自润滑涂层,因此不能使用过高的 GF 含量。



a—拉挤复合棒材的宏观照片;b—3#试样横截面照片

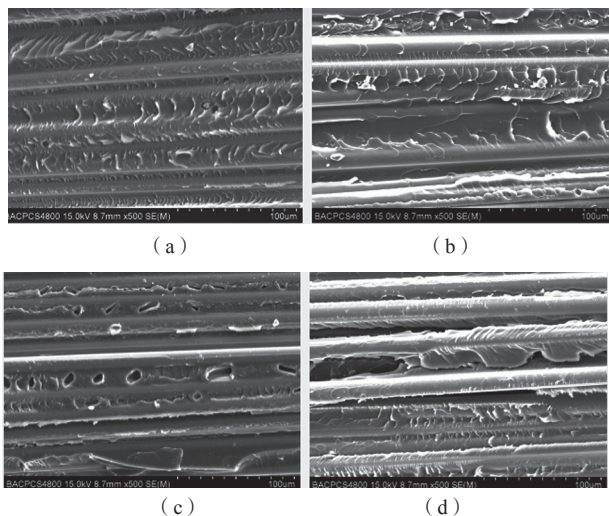
图1 拉挤 PUR 复合芯棒的宏观照片与试样的横截面 SEM 照片

从 GF 质量分数为 79.7% 的 PUR/GF 复合芯棒的横截面 SEM 照片(图 1b)可以看出,GF 分布较均匀,整个横截面没有发现 GF 偏聚的情况,树脂紧密包覆在纤维表面,界面没有环形裂纹生成,表明二者界面结合良好。结果表明,GF 含量越低,复合材料中 GF 偏聚现象越严重。由于拉挤过程中纤维受预紧力作用,成型模具与纤维方向同轴性会影响纤维的偏聚,因此拉挤工艺中必须保证设备的同轴性。

2.2 GF 含量对 PUR/GF 复合材料微观形貌影响

图 2 为不同 GF 含量下 PUR/GF 复合材料沿纤维方向的微观 SEM 照片。从图 2 可以看出,PUR 复合材料中的气孔形态为典型的闭合气孔,主要分布于纤维与纤维之间的基体中。随着 GF 含量的增加,树脂的空间受到压缩,气孔的直径从 10~15 μm 逐渐减小到 5~8 μm 左右,气孔独立存在并未贯通,且间距逐渐增加。当树脂质量分数为 74.7% 时,复合材料中气孔局部有连续相通的特征,且试样内部有微裂纹出现,微裂纹可能是由树脂固化收缩所致。

PUR/GF 复合材料中的气孔可能来自 3 个方面,一是 PUR 组分之一的异氰酸酯容易与水分发生反应生成二氧化碳^[9],虽然对树脂密封处理和采用注射拉挤成型工艺,但仍然有少量水分进入;二是



a—86.1%; b—79.7%; c—77.5%; d—74.7%

图2 不同 GF 含量下 PUR/GF 复合材料沿纤维方向的微观 SEM 照片

高速搅拌混料时夹杂进气体,抽真空处理仍未能完全清除气泡;三是 GF 表面含有水分带入复合材料中,由于拉挤速度很快,GF 干燥处理时间不够。

在复合材料中,气孔通过两个方面影响材料力学性能,一是在施加载荷时,气孔的存在降低了材料实际承受体积,从而导致材料强度下降;二是在气孔形成处容易形成应力集中,低应力状态下气孔周边往往成为裂纹萌生的根源,从而导致材料的力学性能下降^[10-11]。因此,调整工艺降低复合材料中的气孔率是获得高性能绝缘子芯棒的一项重要内容。

2.3 GF 含量对 PUR/GF 复合材料力学性能影响

图 3 为 PUR/GF 复合材料力学性能与 GF 含量的关系。从图 3 可看出,随 GF 含量增加,PUR/GF 复合材料拉伸强度、弯曲强度和冲击强度均表现出先提高后降低的变化规律。影响单向拉挤型复合材料力学性能的主要因素包括复合材料的纤维强度与含量、气孔大小与分布和树脂/GF 界面结合强度等。

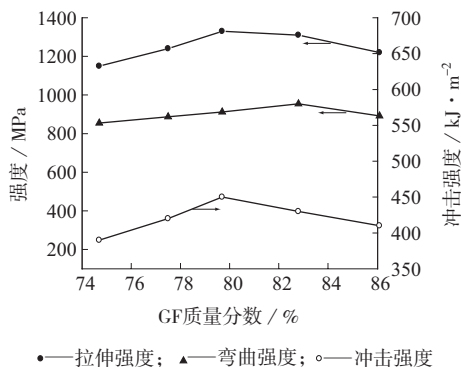


图3 PUR/GF 复合材料力学性能与 GF 含量的关系

研究表明,芯棒材料中 GF 承担全部载荷的 95%,约为树脂承载负荷的 20 倍^[12]。如果芯棒中 GF 张力均匀,树脂作用充分且不考虑 GF 强度和体积的分散性,GF 含量对于芯棒的拉伸强度起主要作用。因此,当 GF 质量分数从 74.7% 逐渐增加时,芯棒的拉伸强度显著提高,当其质量分数为 79.7% 时,最高可达 1330 MPa。研究表明,同样直径的芯棒中,相比 EP 复合材料,PUR 复合材料可拥有更多 GF 含量,因此 PUR/GF 复合材料拉伸强度高于 EP 复合材料 15% 左右。

PUR/GF 复合材料弯曲强度和 EP 复合材料较接近。当 GF 质量分数为 82.8% 时,PUR/GF 复合材料芯棒的三点弯曲强度达到最高值 960.7 MPa,试样底面的纤维首先发生断裂,所有试样呈现脆性断裂方式。纤维含量过低时,GF 和 PUR 在复合材料中的分布不均匀性增大,容易出现纤维和 PUR 偏聚现象,在 PUR 聚集区就会形成薄弱点,材料在受到弯曲载荷时容易在此处首先破坏。随着 GF 含量的提高,气孔大小和数量逐渐减少,复合材料的承载能力增强。纤维含量过高时,PUR 在纤维表面的润湿情况变差,复合材料的弯曲性能明显下降。

在 GF 质量分数为 79.7% 时 PUR/GF 复合材料的冲击强度最高,达到 450 kJ/m²,远高于传统 EP 绝缘子芯棒的冲击强度 189 kJ/m²。从冲击断口看出,冲击试验后 PUR 试样均未断裂,PUR 试样试验沿轴向分层破坏,靠近摆锤冲击的一侧受到挤压冲击材料呈片状脱落,而 EP 脂试样均脆断为 2 段。。PUR 试样试验沿轴向分层破坏,靠近摆锤冲击的一侧受到挤压冲击呈片状脱落。上述现象表明,受冲击载荷时除纤维断裂外同时伴随有纤维树脂界面的脱粘、基体层间开裂、纤维拔出的过程,高韧性的基体也缓冲了部分冲击能量,其中 GF 的拔出和断裂能吸收较高的能量^[8]。当 GF 质量分数高于 80% 以上时,由于包覆纤维的树脂基体层变薄,高韧性树脂的缓冲效果降低;此时 GF 界面结合状况也劣化,冲击能量的传递在界面部位受到影响,纤维拔出和层间开裂效应减弱,这些均导致复合材料的断裂韧性有所下降。

2.4 PUR/GF 绝缘子芯棒电气性能试验

以 GF 质量分数为 79.7% 的 PUR/GF 绝缘子芯棒为对象进行电气性能测试,严格按照电力行业标准测试,所得 PUR/GF 绝缘子芯棒的电气性能结果见表 2。

表 2 PUR/GF 绝缘子芯棒电气性能

试验项目	试验条件及判据	试验结果
水扩散试验	30 mm 长试样放入 0.1%NaCl 去离子水煮沸 100 h 后,再置于电极间按 1kV/s 速率升到 12 kV 后保持 1 min,泄露电流不超过 1 mA	试验期间未发现闪络和击穿,泄露电流仅为 0.18 mA
体积电阻率	10 mm 试样缓慢升温至 140℃后,试验电压 ± 6 kV,波纹系数 3%,试验持续 96 h 后,体积电阻率不小于 10 ¹⁰ Ω·m	96 h 后,试样体积电阻率达到 1.8×10 ¹³ Ω·m
直流击穿试验 雷电冲击耐受	10 mm 试样放入平行平板电极间,参照 GB/T 1408-2006 进行试验,击穿电压应大于 50 kV,100 kV 雷击试验中无闪络	击穿电压为 128 kV,雷击试验无击穿和闪络现象发生

从表 2 可以看出,PUR/GF 绝缘子芯棒材料的水扩散试验满足行业要求,试验结果从侧面印证了 GF 质量分数为 79.7% 的 PUR/GF 复合材料内部结构致密,没有贯穿裂纹等缺陷的存在。芯棒体积电阻率为 1.8×10¹³Ω·m,比国产绝缘子 EP 芯棒高出一个数量级,芯棒水煮试验和 4 h 的 150℃蒸汽加压试验的泄漏电流远远低于 1 mA,表明芯棒的稳定性优异。PUR 复合芯棒的电气绝缘性能和稳定性远远高于《±500 kV 直流棒形悬式复合绝缘子技术条件》的规定,因此可以用于绝缘子芯棒的替换材料。

PUR/GF 绝缘子芯棒体积电阻率、直流击穿电压和耐雷击试验结果亦能同时满足行业标准。这表明该材料自身具有良好的绝缘电气特性,可作为电力行业绝缘子芯棒替代材料使用,在电网输电线路扩径导线应用工程、大跨越和长距离输电工程中具有明显的应用优势。

3 结论

(1) 利用注射拉挤工艺能够快速高效地制备 PUR/GF 复合材料绝缘子芯棒,其拉挤速度通常超过 1.1 m/min,是传统 EP 芯棒成型速度的 2~3 倍。

(2) 当 GF 质量分数达到 79.7% 时,PUR/GF 复合材料的强度和韧性综合指标达到最优,此时拉伸强度为 1330 MPa,冲击强度达到 450 kJ/m²,分别比传统 EP 芯棒提高 15% 和 139% 左右。此外,PUR/GF 复合材料的电气性能亦很好地满足电力行业《±500 kV 直流棒形悬式复合绝缘子技术条件》规定的要求。

(3) PUR/GF 复合材料的综合性能优于传统的 EP 复合材料,将其制成绝缘子芯棒,在电网输电线路扩径导线应用工程、大跨越和长距离输电工程中具有明显的应用优势。

参考文献

- [1] 滕国利,徐利贤,张海安. ± 500 kV 耐张复合绝缘子挂网运行经验分析[J]. 高电压技术,2005,31(4):90-91.
- [2] 赵晓静,赵宇明,谢竹青. 玻璃纤维含量对复合绝缘子芯棒机械性能的影响[J]. 南方电网技术,2011,5(1):78-80.
- [3] 李绍雄,刘益军. 聚氨酯树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [4] 康永,柴秀娟. 聚氨酯复合材料的研究[J]. 聚氨酯,2010(10):61-63.
- [5] 吴素霞. 聚氨酯复合材料的制备及性能的研究[D]. 太原:太原理工大学,2007.
- [6] 贾润萍,黄茂松. 中国汽车用聚氨酯材料发展方向[J]. 化学推进剂与高分子材料,2012(1):29-34.
- [7] 孙希鹏,朱金华,文庆珍. 纳米填料改性聚氨酯研究进展[J]. 工程塑料应用,2011,39(9):99-101.
- [8] 叶鼎铨. 玻璃纤维增强 PUR[J]. 玻璃纤维,2009(2):43-46.
- [9] 朱海静,杨伟,李忠明. 玻纤增强硬质聚氨酯泡沫塑料研究进展[J]. 工程塑料应用,2003,31(7):62-64.
- [10] 朱吕民. 聚氨酯合成材料[M]. 南京:江苏科学技术出版社,2001.
- [11] 张蔚,陈丰,孙宇. 低密度长玻纤增强聚氨酯复合材料的力学性能[J]. 工程塑料应用,2011,39(2):27-30.
- [12] 益小苏,杜善义,张立同. 中国材料工程大典(第10卷):复合材料工程[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [13] 李之琦,陶杰,李杨. 高强高韧 GF/PP 复合材料的研究[J]. 中国塑料,2005,19(9):53-56.

优惠销售 2000~2012 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000~2012 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 13 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,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》,优惠价为 330 元/套,单册价格如下:

- 《2012 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 75 篇,正文 290 页,50 元/册;
- 《2011 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 369 页,50 元/册;
- 《2010 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 371 页,45 元/册;
- 《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,40 元/册;
- 《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,35 元/册;
- 《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 343 页,30 元/册;
- 《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 346 页,25 元/册;
- 《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 338 页,20 元/册;
- 《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 337 页,20 元/册;
- 《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 105 篇,正文 373 页,20 元/册;
- 《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,20 元/册;
- 《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》,论文 80 篇,正文 270 页,20 元/册;
- 《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 339 页,20 元/册。

2. 论文集光盘,优惠价为 230 元/盘

本光盘除收录上述 13 本《论文集》的全部内容外,还包括约 2500 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者,请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。