

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.01.020

架空导线用碳纤维复合芯固化剂应用研究^{*}

何州文¹, 陈新¹, 药宁娜¹, 杨长龙², 陈懿夫³

(1. 中国电力科学研究院, 北京 100192; 2. 沈阳电业局电缆厂, 沈阳 110026; 3. 北京国网富达科技发展有限公司, 北京 100070)

摘要: 将甲基四氢苯酐固化剂与柔性固化剂按一定比例复配, 用于碳纤维复合芯环氧树脂基体的增韧改性。采用傅里叶变换红外光谱分析固化剂的结构; 研究了固化剂对碳纤维复合芯冲击强度、卷绕性能、剪切强度及耐温性的影响。结果表明, 柔性固化剂含有长链结构的柔性链段, 提高了碳纤维复合芯冲击强度、卷绕性能及表观剪切强度, 并且对碳纤维复合芯的耐温性影响较小。

关键词: 碳纤维复合芯; 环氧树脂; 固化剂; 增韧

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)01-0077-04

Application of Curing Agent in Carbon Fiber Composite Core For Overhead Transmission Lines

He Zhouwen¹, Chen Xin¹, Yao Ningna¹, Yang Changlong², Chen Yifu³

(1. China Electric Power Research Institute, Beijing 100192, China; 2. Shenyang Electric Power Bureau Cable Factory, Shenyang 110026, China; 3. Beijing Guowang Fuda Science & Technology Development Co., Ltd., Beijing 100070, China)

Abstract: A compound curing agent was prepared with methyl tetrahydrophthalic anhydride curing agent and a kind of flexible curing agent by a certain percentage for carbon fiber composite core epoxy matrix toughening. The structure of curing agent was studied by means of FTIR. The effects of the compound curing agent on impact strength, winding performance, apparent shear strength and temperature resistance of the carbon fiber composite core were investigated. The results showed that the flexible curing agent contained long-chain flexible segments, which could improve the impact strength, winding performance and apparent shear strength and had less effect on the temperature resistance for the carbon fiber composite core.

Keyword: carbon fiber composite core; epoxy; curing agent; toughening

碳纤维增强树脂复合芯导线充分发挥了树脂基复合材料的特长, 与钢芯导线相比, 具有质量轻、强度大、热膨胀系数小等特点, 是一种理想的用于架空输电线路的增容导线^[1]。环氧树脂与甲基四氢苯酐的固化产物具有优良的力学性能和耐热性, 价格也相对便宜, 因此被用于碳纤维复合芯拉挤成型。但由于其是刚性分子, 不容易发生分子内运动, 使得固化物存在脆性大、韧性低、耐冲击性差等缺点; 同时制备过程中容易产生白粉, 影响拉挤速度和产品表面质量。改善环氧树脂韧性的方法主要有基体树脂增韧和柔性固化剂增韧两种^[2]。柔性固化剂增韧是将各种柔性链段和刚性链段通过固化剂引入到固化物体系, 是环氧树脂增韧改性的一条行之有效的办法^[3]。

笔者采用聚醚酯酸酐柔性固化剂和甲基四氢苯酐复配与环氧树脂混合通过拉挤工艺制备了碳纤维复合芯, 研究了柔性固化剂对碳纤维复合芯拉挤制备工艺、增韧效果及耐温性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

环氧树脂: XB9721, 亨斯迈先进材料有限公司;
碳纤维: T700, 日本东丽株式会社;
玻璃纤维: 1200TEX, 巨石集团有限公司;
甲基四氢苯酐: 濮阳惠成化工有限公司;
聚醚酯酸酐: 自制。

1.2 主要仪器及设备

拉挤试验机: 南京诺尔泰复合材料有限公司;
傅里叶红外光谱(FTIR)仪: FTIR 7600型, 上海精密仪器仪表有限公司;
简支梁冲击试验机: XBL-50J型, 深圳市欧朗试验设备有限公司;
动态热机械分析(DMA)仪: Q800型, 美国TA公司;

^{*} 国家电网公司科技项目(5442DX100010)

联系人: 何州文, 工程师, 研究方向为输变电工程用复合材料
收稿日期: 2011-11-07

万能试验机: WDW-50C 型, 上海华龙测试仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-4800 型, 日本日立公司;

卷绕机: 自制。

1.3 试样制备

(1) 浸渍料的制备

将环氧树脂与固化剂等按一定比例混合, 在真空搅拌机中抽真空搅拌 30 min, 使所有原料混合均匀。

(2) 复合芯的制备

以上述浸渍料为基体, 碳纤维为增强体, 玻璃纤维为辅助材料, 通过拉挤成型工艺制备碳纤维复合芯, 再将制备好的复合芯试样制备成满足试验要求的标准试样。

1.4 性能测试

FTIR 表征: 采用液体池法制样, 扫描波数 400 ~ 4 000 cm^{-1} 。

卷绕性能试验: 最小卷绕直径是指碳纤维复合芯在其直径(D)一定倍数的筒体侧壁上以 3 r/min 的卷绕速度卷绕 2 圈, 碳纤维复合芯不开裂或断裂的最小直径。

碳纤维复合芯冲击强度按 GB/T 1043-1993 进行测试, 试样带 V 型缺口。

玻璃化转变温度(T_g)采用 DMA 法进行测试。

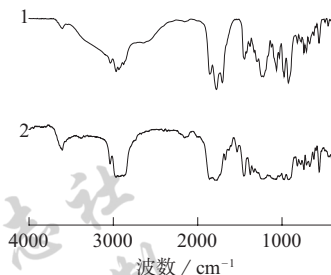
表观水平剪切强度按 GB/T 13096-2008 测试, 试样直径 8.64 mm, 跨距 50 mm, 加载速度 1.3 mm/min。并采用 SEM 分析试样断裂面的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 固化剂结构

甲基四氢苯酐及复配固化剂的 FTIR 谱图见图 1。由图 1 可见, 甲基四氢苯酐中 2967, 2878 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰, 1379, 1455 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 的弯曲振动峰; 2934 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰, 772 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动峰, 3035 cm^{-1} 处为 $\text{HC}=\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰, 975 cm^{-1} 处为 $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-$ 的面外振动峰; 1330 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动峰; 1778, 1856 cm^{-1} 处为酸酐中 $\text{C}=\text{O}$ 的特征峰, 1240, 925 cm^{-1} 处为酸酐中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的特征峰。复配固化剂中 2972, 2872 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰, 1374, 1453 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 的弯曲振动峰; 2931 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰, 769 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动峰, 1109,

928 cm^{-1} 处为醚键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的特征峰, 1734 cm^{-1} 处为醚酯中 $\text{C}=\text{O}$ 的特征峰。结果表明, 柔性固化剂分子结构中具有醚键柔性基团。图 2 为自制柔性固化剂中的柔性链段结构式。柔性固化剂增韧环氧树脂, 其柔性链段能键合到致密的环氧树脂交联网络中, 并在固化过程中产生微观相分离, 形成了致密相和疏松相间的两相网络结构, 这有利于应力的分散, 能使材料内部产生塑性变形, 不仅提高固化物的韧性, 同时也改善环氧树脂的工艺性, 赋予环氧树脂新的特性^[4]。



1—甲基四氢苯酐; 2—复配固化剂

图 1 固化剂的 FTIR 谱图

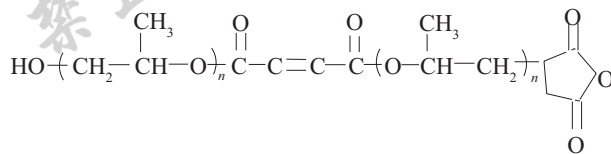
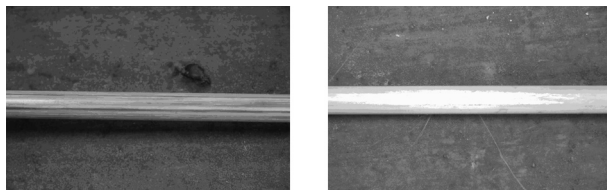


图 2 柔性固化剂中的柔性链段

2.2 表面形貌

复合材料拉挤时, 纤维含量不足、拉挤速度过快、内脱模剂使用不恰当、与模具剪应力过大都会造成产品表面出现白粉、不均一等问题^[5-6]。通过提高树脂体系韧性可有效解决模具剪应力过大造成的产品表面出现白粉、不均一等现象。图 3 为采用不同固化剂时碳纤维复合芯的表面形貌。由图 3 可以看出, 甲基四氢苯酐与环氧树脂直接固化制备的复合芯表面有白粉、颜色不均匀, 并且拉挤过程中粘模严重, 容易出白粉。加入柔性固化剂后, 复合芯表面均一、光亮, 拉挤过程中未发生粘模、出白粉等现象。



(a)

(b)

a—甲基四氢苯酐固化剂; b—复配固化剂

图 3 碳纤维复合芯表面形貌

2.3 卷绕性能及冲击强度

韧性对于碳纤维复合芯疲劳性能和施工过程十分重要,较好的柔韧性能够保证碳纤维复合芯导线在架线和运行过程中不易发生断线。笔者采用碳纤维复合芯的卷绕性和柔韧性,评价固化剂的增韧效果。图4为采用不同固化剂时碳纤维复合芯的冲击强度和最小卷绕直径。由图4可看出,柔性固化剂对提高碳纤维复合芯的冲击强度、降低最小卷绕直径具有明显的作用。

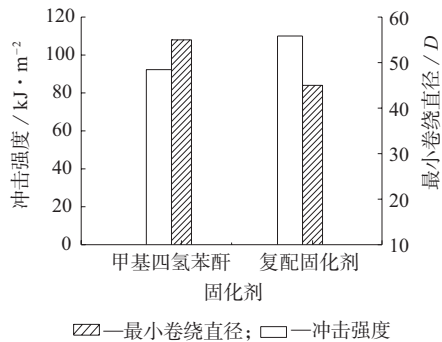


图4 碳纤维复合芯冲击强度与最小卷绕直径

2.4 表观水平剪切强度及破坏面 SEM 分析

采用剪切试验测得试样发生水平剪切破坏的最大载荷,并计算获得复合芯试样的表观水平剪切强度,结果如图5所示。碳纤维复合芯以环氧树脂为基体,在横向载荷作用下,容易产生分层,分层后复合材料结构的承载能力显著下降。试验过程中碳纤维复合芯发生水平层间剪切破坏。由图5可看出,柔性固化剂的加入提高了碳纤维复合芯的表观水平剪切强度。

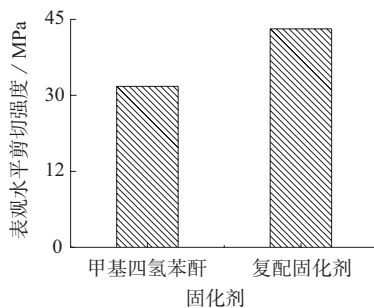
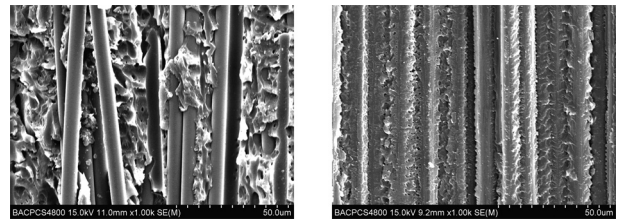


图5 碳纤维复合芯表观水平剪切强度

对剪切破坏面进行分析,其微观形貌 SEM 照片如图6所示。由图6可以看出,加入单一甲基四氢苯酐固化剂的碳纤维复合芯基体破坏面呈较平齐的带有棱角的齐口,近似脆性断裂,而加入柔性固化剂的碳纤维复合芯基体破坏面呈均匀排列,近似韧性断裂。

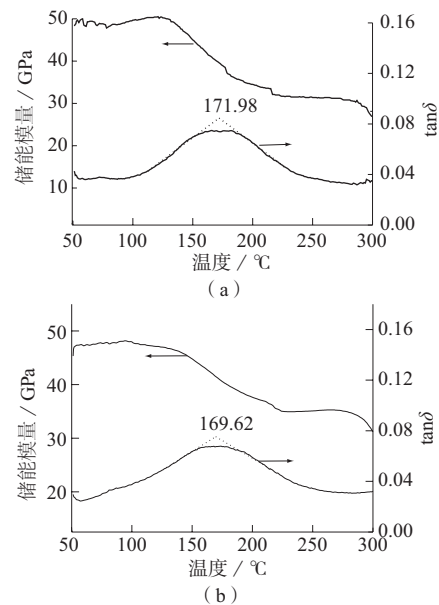


(a) (b)
a—甲基四氢苯酐固化剂; b—复配固化剂

图6 剪切试验破坏面微观形貌 SEM 照片

2.5 耐温性能

加入柔性固化剂,一方面使环氧树脂分子链的内旋转更为容易,分子构象多;另一方面降低了环氧树脂的交联密度。环氧树脂的固化特性和固化后性能均可以由柔性固化剂进行调节。这使改性具有一定的可控性^[4]。为了考察固化剂对环氧树脂交联网络的影响,测试了碳纤维复合芯的动态力学性能,以介质损耗因子($\tan\delta$)峰顶温度作为 T_g ,结果如图7所示。由图7可看出,加入柔性链段后 T_g 大小差异不明显,说明柔性链段的加入对 T_g 没有明显的影响,即对复合芯的耐温性影响较小。



a—甲基四氢苯酐; b—复配固化剂

图7 碳纤维复合芯的 DMA 曲线

3 结论

(1) 带有柔性链段的自制柔性固化剂与甲基四氢苯酐复配,有利于应力分散,提高环氧树脂基体的塑性变形,从而提高碳纤维复合芯的柔韧性和冲击强度。

(2) 柔性固化剂的加入,改善了碳纤维复合芯

的拉挤工艺性能,使得拉挤过程中不发生粘模、出白粉等现象,所获得的复合芯制品表面光滑均一。

(3) 动态力学性能试验结果表明,固化剂的复配对复合芯耐温性影响较小。

参考文献

- [1] 尤传永. 架空输电线路合成导线的开发研究[J]. 电力建设, 2004, 25(11): 1-6.
- [2] 任圆. 环氧树脂增韧改性研究进展[J]. 热固性树脂, 2011, 26(3): 45-49.
- [3] 周佳麟, 范和平. 环氧树脂柔性固化剂研究综述[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006, 4(3): 13-16.
- [4] Dipl.-Ing. Gietl T., Dr.-Ing. Lengsfeld H., Dr.-Ing. Altstadt V. The efficiency of various toughening agents in novel phenolictypethermosetres in system [J]. Journal of Materials Science, 2006, 41: 8226-8243.
- [5] 张建伟, 孔义. 环氧复合材料拉挤工艺研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 1998, (3): 40-41, 47.
- [6] 何州文, 陈新, 药宁娜. 环境温度对架空导线用碳纤维复合芯成型工艺及性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2011, 39(9): 46-49.

霍尼韦尔推出高防潮药品包装薄膜

霍尼韦尔公司日前推出一种全新的药品包装薄膜——Aclar UltRx 6000 薄膜。该薄膜在同类产品中防潮特性能特佳, 在高热高湿的气候条件下可为敏感药品提供保护。

据悉, 该产品系霍尼韦尔 Aclar 薄膜系列的新成员, 与另一种替代材料相比, 可使药品包装尺寸缩小 55%。制药公司只需对热塑包装所用的现有设备稍做调整, 就可以使用 Aclar UltRx 6000。 (中化报)

赢创工业集团计划扩大 PA12 产量

赢创工业集团计划扩大其特种聚酰胺 12(PA12) 产量。首先扩大其位于马尔的工厂, 其次执行董事会已批准在亚洲新建一个 PA12 工厂的初期计划。马尔的 5000 t 的扩产工程预计于 2012 年正式启动。亚洲的新工厂将达到 20000 t 产能, 计划在三年内完成。该计划还待集团内部相关各组织的批准。

负责特种材料业务板块的赢创执行董事会成员俞大海博士表示, 从长远来看, 显著提高产能的计划将巩固赢创在 PA12 市场的地位。赢创工业集团不仅注重现有市场的发展, 也关注亚洲等新兴地区。

PA12 被广泛应用于汽车、电子电气、家用电器、运动装备等创新型高品质产品和工业领域中。此外, 赢创也与客户合作, 开发了适用于油气生产及气体运输的新产品。功能聚合物业务部负责人 Gregor Hetzke 先生表示, 在一个多步骤工艺中, 赢创从丁二烯开始, 通过各种中间步骤, 将其转化成单体月桂内酰胺, 继而聚合成 PA12。

PA12 随后可以被进一步加工成混合物, 并通过在原料聚合物中加入添加剂, 生产成各种特种化学品。赢创生产的 PA12 产品主要包括 VESTAMID®, 结构材料和 VESTOSINT®, 粉末涂料等。 (PUWORLD)

普立万在华实现 Stan-Tone 本地生产

普立万公司日前宣布其明星产品 Stan-Tone™ 特种着色剂在其深圳工厂成功投产。Stan-Tone 在华实现本地化生产, 主要是为了满足全球对热固性高分子建筑材料用着色剂日渐增长的需求。

Stan-Tone 色浆长久以来一直以其特种化的颜色选择帮助客户获得竞争优势, 从而使其产品在竞争中脱颖而出。

Stan-Tone 色浆产品除了具有广泛的标准颜色外, 还可根据客户需求定制专一色; 产品配方专为满足建筑建材行业的关键应用要求而开发, 包括室内外紫外线稳定性、颜色稳定性、化学稳定性和热稳定性等。其它主要优势还包括: 易分散、生产经济效益好、无重金属配方、毒性低、对建筑材料本身的性能无影响、颜色绚丽多彩。

普立万颜色和添加剂业务部亚洲区总经理李铨荣介绍说: “Stan-Tone 自 1946 年以来, 就开始在美国生产并向全球供应。为了满足中国对建筑材料用高性能着色剂日渐增长的需求, 普立万将 Stan-Tone 的生产能力引入到深圳工厂, 标志着普立万深圳工厂现可生产全系列的着色剂, 包括色母粒、色油和色浆。”

目前, 深圳普立万生产的 Stan-Tone 将主要满足建筑建材市场的需求, 未来的应用市场将可扩展到线缆、电子、玩具、食品和化妆品包装等行业。针对医疗应用的符合 FDA 标准的产品等级也有望在未来投放市场。

普立万颜色和添加剂业务部亚洲区市场总监庄磊补充说: “实现 Stan-Tone 在华本地化生产, 有利于我们为客户提供更快的配色服务、更短的供货时间和更好的现场技术支持, 从而及时响应客户的需求。Stan-Tone 品牌一直以其高品质、高性能和易操作性享誉业内。结合普立万团队的专业经验, Stan-Tone 将可帮助客户优化产品并提高生产效率, 从而实现业务增长。” (普立万)

三菱汽车使用生物 PE 开发汽车踏垫

日前, 三菱汽车与永大化工、MRC Pylon 及丰田通商合作, 使用植物原料——生物 PE 开发出了汽车踏垫。

生物 PE 是以甘蔗糖蜜(制糖过程中产生的食品废料)为原料的植物性树脂。三菱汽车在汽车踏垫的绒毛部分采用了生物 PE 纤维。这种纤维采用芯鞘构造, 满足了耐磨损性及耐热性等汽车踏垫所需要的性能。此外, 整个生命周期节约了石油资源, CO₂ 排量比使用石油原料 PP 纤维的原产品削减了约 15%。

据预计, 该产品将于 2012 年夏季投产。目前, 公司已开始生产液化木材苯酚树脂、PET/ 绵纤维的内装表皮材料等源于植物的生物材料, 继这些材料之后, 即将投产生物 PE。

(塑橡网)