

适用于非晶电机定子铁心的环氧树脂及其固化剂

黄书林¹ 李山红¹ 余 军² 张广强¹ 王立军^{1*}

(1. 国家非晶微晶工程技术研究中心, 安泰科技股份有限公司, 钢铁研究总院, 北京 100081; 2. 中国人民解放军军事交通学院, 天津 300161)

摘要 系统介绍了可适合于非晶电机定子铁心粘结工艺的环氧树脂(EP)及其固化剂的研究进展,并总结了目前几种对EP体系的表征和测试方法,介绍了非晶电机定子铁心的性能。

关键词 非晶电机 环氧树脂 固化剂 表征 测试

非晶材料具有很高的磁导率和电阻率^[1],在电磁材料的应用中有着广阔的前景。人们利用它的这些特性已经做出很多效率高的器件和电子产品,如变压器和互感器等。如果使用非晶定子铁心,可以提高电机的效率和功率密度、转矩密度,实现电机的高效节能化。但是由于其加工特性,使其在电机上的应用受到制约。采用环氧树脂(EP)及其固化剂进行粘结后线切割可以有效解决非晶材料薄而脆硬,难以加工的缺点。但是粘结后材料的软磁性能大幅降低,且大部分EP体系耐热性较差,因此需要选取合适的EP及固化剂。笔者在参考大量文献的基础上,对近几年来具有满足非晶电机所需各项性能的EP及其固化剂的研究及制备加以介绍,且总结了几种EP体系的评测方法。

1 非晶电机定子铁心对EP及其固化剂的要求

EP是一类综合性能优异的热固性树脂,广泛应用于电子灌封料、胶粘剂及先进复合材料基体等各个领域^[2]。EP通常使用胺类和酸酐类固化剂加热而得到固化交联结构的产物,该类产物介电性能、耐表面漏电、耐电弧和绝缘性能优异,适合非晶电机定子铁心的粘结。

采用粘结工艺,不论是用玻璃态的无机粘结剂,还是用树脂类的有机粘结剂,通常都会对材料磁性能产生影响^[3]。这一点,对非晶态磁性材料,特别是铁基非晶态磁性材料,显得特别重要。因为铁基非晶态磁性材料的磁致伸缩系数大,对应力的敏感性又特别高,只要粘结剂层使非晶薄带受到外应力或者因为对材料磁致伸缩产生限制而使材料产生内应力,哪怕产生的应力很小,都会使材料的磁性能大大降低^[4]。因此采用粘结工艺制造非晶薄带迭层片,首先需要解决的是粘结与应力的矛盾。既要粘结牢固,又要使材料受到的应力尽可能小。但是传统的粘结工艺,不论是无机还是有机粘结剂,粘结剂层在工作状态下通常是一种刚性体,几乎没有伸缩性。用这种刚性的粘结剂制造的迭层片在铁心运行时,非晶薄带产生本征的磁致伸缩,而粘结剂层却使之固定,不能伸缩,结果在薄带内部产生很大的应力,铁心磁性能大大降低。

尤其是高频电机工作时,会产生很大的损耗,造成电机温度上升。因此所选用的EP体系应当具有较高的稳定性,保证在高温工作时的机电性能。对于外冷却式的电子电气设备,热量须先通过绝缘层才能向外散发,如果能提高粘

结材料的导热系数,电气设备的散热问题将得到很大的改善,同时还可以降低制造成本^[5]。可见,提高粘结材料的热传导性能对于提高电子电气设备的制造水平具有重要意义,也是粘结材料的重要发展方向之一。

因此选取的EP及其固化剂应重点考虑其体系的力学性能及热性能。既不引入过高的应力,又保证体系的粘结强度;具有优良的热稳定性和导热系数,并且其线胀系数接近非晶带材,从而满足非晶定子铁心的性能要求,实现非晶电机的广阔应用。

2 EP固化技术及其固化剂研究进展

体积收缩率是评价EP性能的重要指标^[6]。高收缩率会造成残余应力,内应力的存在不论对外力起削弱作用还是叠加作用,都将影响所制得的材料的真实力学性能,尤其是铁基非晶材料对应力的敏感性高,所以降低EP基体的内应力是一个很重要的问题。要减小内应力可从两方面着手:一是尽量减少内应力的产生;二是使已产生的内应力尽量释放。这些可以通过材料和工艺设计来实现。

支配固化物内应力的主要因素为^[7]:玻璃态的收缩率和线胀系数;玻璃化转变温度(T_g)或 T_g 与室温的温度差;玻璃态的弹性模量。这些都取决于原材料(树脂、固化剂、改性剂等)的结构和所形成固化物的结构。因此在材料设计时应选用模量低、收缩率小、线胀系数小的树脂体系;选用韧性树脂体系、低温固化体系,使其形成韧性界面层等,还应综合考虑对材料的耐热性、强度等要求。

改善EP固化物的力学性能和热性能可以从以下几方面着手^[8]:提高固化物的交联密度、使用固化温度较高的固化剂或引入耐热性骨架。对于EP来说,环氧基越多,其固化物的交联密度越大,则具有更好的力学性能和热性能。双酚A型EP每个分子具有2个环氧基,而酚醛EP每个分子具有3.6个环氧基,因此酚醛EP在力学性能和热性能方面均优于双酚A型EP。

2.1 改进EP体系的力学性能

多年来国内外绝缘行业为解决问题,对树脂改性作了大量的工作,主要有以下几种方法:(1)添加增塑剂,增塑剂分

* 通讯作者

收稿日期:2010-10-22

活性和非活性两类;(2)减少固化剂酸酐的用量;(3)提高EP的分子量。最有效的是对EP进行增韧。

一般EP固化后脆性较大,交联度高的网状刚性结构的EP在低温下其脆性更为突出^[9]。非活性增韧剂随着时间延长及光、热作用,将慢慢挥发而使树脂老化变脆;活性增韧剂一般分子较大,与树脂基体反应会改变其部分性能,因此合成韧性固化剂对于改善体系的力学性能具有很重要的意义。

李清秀等^[10]采用酸酐与一系列不同相对分子质量的柔性链齐聚物反应,成功合成了韧性固化剂。测试表明,该固化剂与EP有较好的相容性,固化反应后能以化学键连接在EP网络之中;在相同的固化剂用量比率下,当固化剂中柔性分子相对质量达一定值时,EP的力学性能将产生协同效应,耐冲击强度、拉伸强度与弯曲强度同时呈现峰值。

王嵘等^[11]研究了一种刚性和柔性胺混合型固化剂[芳香胺(DETD)和聚醚(D2400)]固化EP浇铸体的力学性能、材料断裂表面的微观形貌和 T_g 等性能。结果表明,当D2400加入量占固化剂总量的40%时,其室温拉伸强度呈现最大值,为82 152 MPa,拉伸弹性模量为2 130 GPa,与未加D2400的体系相比分别提高61.3%和14.14%,其低温冲击强度提高了14%。对冲击断面形貌进行扫描电子显微镜(SEM)分析表明,D2400的加入致使断面形貌变得粗糙,抗开裂能力得到提高。热分析实验结果显示,体系的 T_g 随着D2400含量的增加而降低。体系刚性和柔性基团的合理控制可有效改善EP的低温力学性能。

上海物竞化工科技有限公司^[12]最近开发出两种创新型EP固化剂——端叔胺支化聚酯改性固化剂和QNPI型低温潜伏型EP固化剂。端叔胺支化聚酯改性固化剂具有粘度低、色泽浅、刺激味小、配比量小、初始凝胶时间长等特点,而且反应温和,流平效果好,硬化时间短,固化物色泽亮度好、附着力强、耐温变性能好,适用于面涂和高档胶粘剂领域。QNPI型低温潜伏型EP固化剂可提高EP的韧性,具有低温潜伏性,也可作为改性剂使用。该产品已申报专利。

沈阳市东南化工研究所^[13]自主研发成功一种T-99超柔性EP固化剂,具有气味小、粘度低($<100\text{ mPa}\cdot\text{s}$)、透明、难挥发和无毒环保等优点。与E-51、128等EP混合后可室温固化,固化物的断裂伸长率超过100%,并具有弹性、韧性及柔软性等特征。另外,T-99可作为EP增韧剂使用,也可与胺类固化剂按不同比例混配,从而可以调节固化物的断裂伸长率、硬度和热变形温度。

2.2 改进EP体系的热性能

影响EP耐热性的因素有聚合物的化学结构及其固化物的交联密度,提高交联密度和高分子链的刚性都能提高耐热性^[14]。材料的耐热性主要由 T_g 、热分解温度和热老化性能来表征。EP的耐热性问题主要与EP的种类、配合量及固化剂的种类有关。随着高新技术的发展,耐高温EP越来越受到人们的重视,用特种酚醛树脂、有机硅树脂及双马来酰亚胺(BMI)改性EP,使其长期使用温度提高至250℃以上的

研究已取得成效^[15]。

周健等^[16]合成了一种新型耐热BMI树脂(M型树脂),将其用作EP/桐油酸酐体系的催化型固化剂,可在180℃下固化6 h,固化体系具有良好的耐热性和韧性。

陈慧宗等^[17]用含乙氧基、羟基的聚硅醚改性自制的(双戊烯-苯酚-环氧氯丙烷)塑料(DPP),制得一种新型有机硅聚醚改性EP,其平均分子量为7 813, T_g 、马丁耐热温度(T_i)、热氧化分解温度分别提高了62.1%、73.5%、58.8%。

苏倩倩等^[18]用聚甲基三乙氧基硅烷(PTS)通过物理和化学改性两种方法,成功制备了系列有机硅改性EP。通过对化学改性产物的红外光谱、环氧值和相对分子质量及分布的测定,表明有机硅已成功引入EP。对两种改性方法所得固化物的 T_g 、拉伸强度、断裂伸长率、热稳定性、微观结构进行了分析测定,探讨了改性方法、有机硅含量对材料性能的影响。结果表明,化学改性EP产物具有更为优良的性能,双酚A型EP(E-44)通过PTS化学反应改性,当 $m(\text{EP}):m(\text{PTS})=100:10$ 时,其固化物拉伸强度达58.36 MPa,断裂伸长率达11.65%, T_g 达169.82℃,50%的质量热损失温度达到487℃,比未改性的纯EP分别提高了9.42 MPa、4.91%、17.29℃、39℃。

3 EP固化体系的评测

通过粘结之后,定子铁心性能会降低,如果能选择准确的测试、模拟和分析方法,得到EP体系的体积收缩率和残余应力大小,对于选取合适的EP及其固化剂,确定合适的固化工艺条件具有重要的指导意义。目前,国内外对EP固化的测试和研究取得了很大进展。

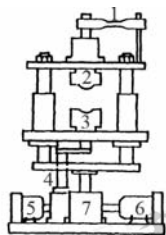
采用模型拟合法对EP固化特性进行模拟和预测时,因涉及机理假设和参数的选取,在处理复杂反应时具有一定的局限性。张亮等^[19]采用非模型拟合法中的非线性Vyazovkin(NLV)法对一种高韧性低收缩EP体系的固化动力学进行研究。通过拟合活化能与固化度的关系表明,等温条件下该体系经历了三个截然不同的阶段;非等温条件下,由于温度变化的影响,各阶段活化能的变化是多种因素共同作用的结果。使用NLV法对该体系的等温固化数据进行预测,预测数据与差示扫描量热(DSC)法实验数据基本吻合。NLV法在150~180℃的固化温度下能较好地描述该体系的等温固化反应过程。

用热分析法检测热固性树脂的固化过程,以确定最佳固化条件的方法非常有效,发展也很快。主要手段包括用热变形温度、DSC、动态热机械分析(DMA)及热重分析(TGA)等热分析手段研究树脂体系的耐热性能及不同对比对固化物耐热性的影响。其中DSC法由于样品用量小,测量精度较高,适用于各种固化体系,因而应用最为普遍。美国波音公司于1984年制订了“用于热分析测定增强塑料层压板、复合材料、树脂基体的反应热和玻璃化转变温度的试验方法”(BBS7307,1988年修订)。国际标准化组织(ISO)于1992年制订了“塑料——酚醛树脂用DSC法测定反应温度和反应

热试验方法”(ISO/DIS11409)。国际电工组织(IEC)于1991年制订了“用DSC法测定绝缘材料熔融、结晶时温度和热量的试验方法”(IEC1074)。

毛如增等^[20]介绍了DSC法测试EP固化反应温度和反应热的原理和试验条件,研究了升温速率和样品量对测定结果的影响,对试验方法的不确定度进行了分析和评定,并进行了应用试验。结果表明,该方法对EP及其预浸料实施有效的质量控制具有重要的意义。

何平笙等^[21]根据动力学强迫振动非共振法新设计制造了HLX-1型树脂固化仪,其原理图如图1所示。用作扭振子的下模3充以物料,启动电机6,上模2下移合模,上下模之间留有空隙,并可调节。同时开启电机5,通过减速箱7上的偏心轮4,下模开始作1°以下的小角度扭振。扭振的振幅通过传感器1变为电量,经放大后由记录仪记录。不同固化程度的树脂有不同的扭矩值,从而可得到反映整个固化过程的连续曲线。



1—传感器; 2—上模; 3—下模;
4—偏心轮; 5、6—电机; 7—减速箱
图1 HLX-1型树脂固化仪原理图

4 非晶电机定子铁心的性能

利用EP对非晶电机定子铁心粘结后的影响最直观表现在非晶电机定子的性能上,李山红等^[21]采用热处理后粘结、固化、切割的方法将非晶态合金带材制作成电机定子铁心,研究了尺寸相同的非晶合金定子铁心与硅钢定子铁心的磁性能。结果表明,在频率为1 kHz、磁通密度为1.0 T时非晶定子铁心的损耗为42 W/kg,在相同测试条件下,硅钢定子铁心的损耗为102 W/kg,非晶定子铁心在1 kHz、1.0 T时的损耗比相同尺寸的硅钢定子铁心的损耗降低了58.8%。由此可见采用EP体系粘接前景光明,若进行有关非晶高效电机产品的产业化开发,突破非晶电机在新能源汽车驱动电

机和家电节能等领域应用的一系列关键技术,则非晶电机会成为新兴的节能产业。

5 展望

EP及其固化剂种类繁多,性能各异,传统的热固化应用普遍,技术手段也较为完备,近年来的研究主要采取提高其韧性、耐热性及阻燃性等方法开发新型固化技术和新型固化剂达到实现固化产物高性能化的目标,目前关于其增韧性及耐热性的研究已取得很大进展。选取合适的EP及其固化剂,采用准确的分析测试方法,完善试剂配比和固化工艺,从而满足非晶电机定子铁心的性能要求,是实现非晶电机应用化的关键因素。

参考文献

- [1] Luborsky F E. Amorphous Metallic Alloys, 1983, 1(1): 1-2.
- [2] Atsushi S. Polymer, 1997, 38(23): 5857-5867.
- [3] 高国良. 上海钢研, 1989, 4(11): 56-57.
- [4] 德克里斯托法罗 N J, 等. 用于电动机的低铁损非晶态金属磁性部件, 中国: 1435003A[P]. 2003-08-06.
- [5] 赫斌, 等. 绝缘材料, 2009, 42(2): 46-48.
- [6] 陈平, 等. 环氧树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [7] 陈晓欢, 等. 中国胶粘剂, 2005(3): 14-15.
- [8] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [9] Xu Y J, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(4): 2253-2260.
- [10] 李清秀, 等. 复旦大学学报. 自然科学版, 1997, 36(4): 469-474.
- [11] 王嵘, 等. 复合材料学报, 2008, 8(25): 4-5.
- [12] 佚名. 化学与生物工程, 2008, 10(5): 57-58.
- [13] 李子东. 中国胶粘剂, 2009, 17(11): 34.
- [14] 赵景丽, 等. 工程塑料应用, 2005, 33(8): 68-69.
- [15] 段华军, 等. 热固性树脂, 2005(1): 31-32.
- [16] 周健, 等. 绝缘材料, 2002(3): 10-11.
- [17] 陈惠宗, 等. 化学世界, 1993(11): 545-548.
- [18] 苏倩倩, 等. 精细化工, 2008, 25(1): 31-33.
- [19] 张竞, 等. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(12): 11-12.
- [20] 毛如增, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(11): 36-38.
- [21] 何平笙, 等. 功能高分子学报, 1991, 12(4): 4-5.
- [22] 李山红, 等. 微特电机, 2009, 37(6): 12-14.

EPOXY RESIN AND CURING AGENT THAT APPLICABLE TO AMORPHOUS STATOR CORE

Huang Shulin¹, Li Shan hong¹, Yu Jun², Zhang Guangqiang¹, Wang Lijun¹

(1. National Amorphous & Nanocrystalline Alloy Engineering Reach Centre, Advanced Technology & Materials Co. Ltd., Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China; 2. The PLA Military Traffic Institute, Tianjin 300161, China)

ABSTRACT Development of epoxy resin and curing agent that applicable to amorphous stator core was systematically described. The current characterization and examination methods for cured epoxy resin were summarized. The properties of amorphous stator core were introduced.

KEYWORDS amorphous metal material motor, epoxy resin, curing agent, characterization, examination