

纳米 Al_2O_3 复合环氧多胶粉云母带的试制与性能研究

闻全越¹ 饶保林^{1*} 夏 宇² 陆 春² 周尤爽¹

(1.桂林理工大学有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室,桂林 541004;

2.苏州巨峰电气绝缘系统股份有限公司,苏州 215214)

摘 要 用纳米氧化铝(Al_2O_3)对环氧多胶粉云母带进行了改性,制得双面玻璃布补强的纳米复合环氧多胶粉云母带,探讨了样品的性能,并与 5440-1 桐马酸酐环氧多胶粉云母带进行比较。研究结果表明,在云母带的粘合剂中引入 13.5%(wt,质量分数)的纳米 Al_2O_3 ,制得的纳米复合环氧多胶粉云母带在 155℃ 条件下,弯曲强度达到 108.00/MPa,电寿命有了较大幅度的提高,达到 89.0h,导热系数为 0.34W/m·℃,分别比 5440-1 桐马酸酐环氧多胶粉云母带提高了 170%、129%和 26%,具有较好的性能。

关键词 纳米复合,云母带,纳米 Al_2O_3 ,高压电机,主绝缘

Trial production and performance of epoxy- Al_2O_3 nanocomposite resin-rich mica tape

Wen Quanyue¹ Rao Baolin¹ Xia Yu² Lu Chun² Zhou Youshuang¹

(1.Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals and Materials,

Ministry of Education,Guilin University of Technology,Guilin 541004;

2.Suzhou Jufeng Electrical Insulation System Co.,Ltd.,Suzhou 215214)

Abstract Resin-rich mica tape was modified with nano- Al_2O_3 and double-sided glass fabric backed epoxy nanocomposite resin-rich mica tape was trial-produced.The performance of trial product was investigated and compared with 5440-1 tung oil-maleic imide anhydride epoxy resin-rich mica tape.The results showed that by introducing 13.5wt% of nano- Al_2O_3 into the adhesive of mica tape,under the condition of 155℃,the bending strength reached 108.00/MPa,the electrical life increased to 89.0h,the thermal conductivity was 0.34W/m·℃,increased than that 5440-1 tung oil-maleic imide anhydride epoxy resin-rich mica tape 170%,129% and 26% respectively,which presented the good performance.

Key words nanocomposite, resin-rich mica tape, nano- Al_2O_3 , high-voltage electrical machine, main insulation

近年来关于聚合物纳米复合材料的研究取得了不少进展,并在一些工业领域得到应用^[1-4]。在高压电机主绝缘的粘合剂中引入适当的无机纳米粒子,可以有效改善主绝缘的击穿特性^[5]。

高压电机主绝缘是由云母、玻璃纤维和粘合剂构成的复合材料,工业上先把它制成带状复合材料(即云母带),然后将它绕包在导体的外面,再通过热压成型或真空压力浸渍成型得到高压电机主绝缘。对应不同的主绝缘成型工艺,采用的云母带有多胶云母带和少胶云母带之分,两者的主要区别在云母带的粘合剂含量有所不同^[6],用以适应不同的主绝缘成型工艺。这两种绝缘体系各有优缺点,如果工

艺处理得当,理论上都可以制造出性能优良的主绝缘^[7-8]。

关于主绝缘材料纳米改性的研究,国内报道尚不多见,国外近年来研究虽然比较活跃,但研究的对象主要是少胶云母带绝缘系统^[9-12]。由于多胶热压主绝缘仍大量应用,因此对多胶热压主绝缘进行纳米改性同样具有良好的应用前景。

本研究将纳米氧化铝(Al_2O_3)分散到多胶云母带的粘合剂中,在生产车间试制了纳米复合环氧多胶粉云母带,探讨了试制产品的性能,并在常规性能、电寿命、击穿强度和导热系数等性能方面与国内现有 5440-1 环氧桐马酸酐多胶云母带进行了对比。

基金项目:国家自然科学基金项目(51367007)

作者简介:闻全越(1990-),男,硕士,研究方向为纳米复合材料。

联系人:饶保林(1953-),男,硕士,教授,从事绝缘材料及绝缘技术研究。

1 实验部分

1.1 原材料

环氧树脂(CYD128),岳阳巴陵石油化工有限公司;粉云母纸(MPM1型,定量 $80\sim 90\text{g}/\text{m}^2$),杭州富阳南方云母绝缘材料有限公司;电工无碱玻璃布(定量 $18\sim 20\text{g}/\text{m}^2$),上海电机玻璃纤维厂;纳米 Al_2O_3 (C805),德国 Degussa 公司;5440-1 环氧桐马酸酐多胶粉云母带,苏州巨峰电气绝缘系统股份有限公司;甲苯、丙酮,均为化学纯,广东西陇科学股份有限公司;固化剂、固化促进剂,实验室自制。

1.2 纳米复合粘合剂的制备

在不锈钢桶中投入甲苯、环氧树脂,开动高剪切均质机(FA30型,美国 Fluko 公司)后缓缓加入纳米 Al_2O_3 ,高速分散均匀后转移到反应釜, $80\sim 100^\circ\text{C}$ 下加入固化剂,降至 50°C 以下加入丙酮搅拌均匀,加入固化促进剂调整胶化时间符合要求后过滤装桶备用。参考前期本课题组制得的小样的研究结果^[13],此次产品试制选择纳米 Al_2O_3 在粘合剂中(不包括溶剂)的用量为 13.5% (wt,质量分数,下同)。

1.3 纳米复合多胶粉云母带的制备

用二层电工无碱玻璃布夹以一层粉云母纸,用卧式云母带上胶机(HC-DT1100型、常州市日宝机械设备有限公司)上胶、烘干、收卷,经分切后即得到纳米复合多胶粉云母带,带宽 $(30.0\pm 0.5)\text{mm}$,厚 $(0.14\pm 0.02)\text{mm}$,卷长 200m 。

1.4 试样的制备

按试样厚度要求及预计压缩量为 $20\%\sim 25\%$,在不锈钢板上平叠至试样要求的叠片厚度,放入真空干燥箱(DZF-6090型,上海一恒科学仪器有限公司)中加热并减压,于 $100\sim 110^\circ\text{C}$ 0.2kPa 下保持 0.5h ,用以脱除云母带中残余的挥发物质。然后转移到预热在 130°C 的平板压机(YX-25D型,上海西玛伟力橡塑机械有限公司)内,给接触压力并保温 1h 后给半压(1MPa),待流胶接近凝胶时给全压(3MPa),然后升至 170°C 保温保压 5h ,降至 60°C 以下卸压出模,即制得纳米复合环氧多胶粉云母带试样。

1.5 样品测试与表征

1.5.1 纳米粒子的分散状态

采用切片法用透射电镜(TEM, JEM-2100F型,日本电子株式会社)观察纳米粒子在粘合剂中的分散状态,切片厚度为 100nm 。

1.5.2 云母带的常规性能

按照 GB/T 5019.8—2009《以云母为基的绝缘

材料第8部分玻璃布补强B阶环氧树脂粘合云母带》和 GB/T 5019.2—2009《以云母为基的绝缘材料第2部分试验方法》规定对样品进行测试。

1.5.3 导热系数

按照 GB/T 29313—2012《电气绝缘材料热传导性能试验方法》规定,采用保护热流计(2022型,美国 Anter 公司)测定云母带固化后的导热系数。

1.5.4 击穿强度

采用连续升压法在矿物油中试验,试样厚度为 $(1.0\pm 0.1)\text{mm}$,电极为 $\phi 25\text{mm}\sim \phi 75\text{mm}$ 不锈钢圆柱电极(电极圆角 $R=3\text{mm}$),每种试样的试验次数不少于10次,其余试验条件按照 GB/T 1408.1—2006《绝缘材料电气强度试验方法第1部分工频下试验》规定。

1.5.5 电寿命

通过耐表面放电试验来考察环氧粉云母主绝缘材料的电寿命,电极系统见图1。试样厚度为 $(0.20\pm 0.02)\text{mm}$,施加 $60\text{kV}/\text{mm}$ 的工频交流电场,在 $(23\pm 2)^\circ\text{C}$ 相对湿度 $(50\pm 5)\%$ 环境下试验,每种样品的试验次数不少于10次,其余试验条件按照 IEC 60343:1991《绝缘材料耐表面放电击穿推荐试验方法》规定执行。

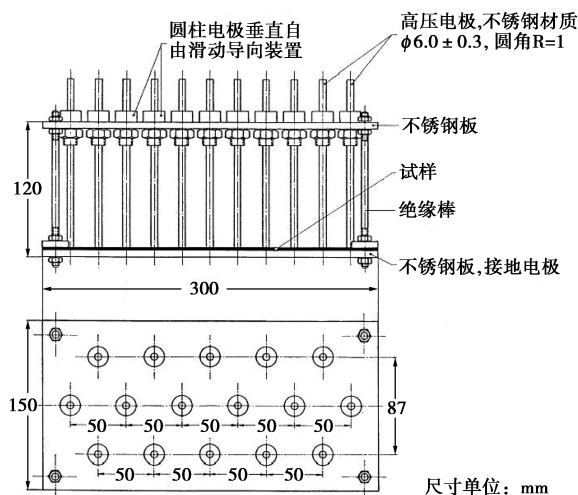


图1 电寿命试验的电极系统

1.5.6 击穿强度和电寿命试验的数据处理

击穿强度和电寿命是影响高压电机主绝缘可靠性的重要因素。采用两参数威布尔分布函数对击穿强度和电寿命试验数据进行数理统计处理。两参数威布尔分布函数的表达式^[14]见式(1)。

$$F = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^\beta\right\} \quad (1)$$

式中,为可测试的变量(为击穿强度或电寿命), kV/mm 或 h ; F 为失效概率,即材料发生破坏的概

率,%; α 为威布尔分布函数的尺度参数,kV/mm 或 h,对应失效概率为 63.2%时的击穿强度或电寿命,可用来比较试样击穿强度或电寿命的大小; β 为威布尔分布函数的形状参数,反映试验数据的分散程度, β 值越大说明试验数据的分散性越小。对应每个具体的测量值,采用 Ross 公式^[15]求得失效概率 F ,见式(2)。

$$F(i,n)=\frac{i-0.44}{n+0.25}\times 100\%$$

(2)

式中, i 为将一组试验数据按大小升序排列后对应某个试验数据的序号, $i=1,2,\cdots,n$; n 为试验的样本大小(即重复试验的次数),次。

由式(1)可得到威布尔分布函数的对数形式,见式(3)。

$$\lg[-\lg(1-F)]=\beta\lg t-\beta\lg\alpha-\lg\ln 10$$

(3)

由式(3)可知,如果一组试验数据服从威布尔分布, $\lg[-\lg(1-F)]$ 对 $\lg t$ 作图应为一直线,由直线的截距和斜率便可得到 α 值和 β 值。

2 结果与讨论

2.1 纳米 Al₂O₃ 的 TEM 分析

由于云母材料比较脆,无法得到云母带成型固化物(云母板)的超薄切片,故本研究采用粘合剂固化物的切片来观察纳米粒子在粘合剂中的分散状态。粘合剂固化物切片的 TEM 图见图 2。从图可以看出,纳米 Al₂O₃ 粒子基本呈准椭球形,纳米粒子虽然经过高剪切均质机分散处理,但在粘合剂中仍然存在团聚现象,还有待进一步完善纳米分散技术。

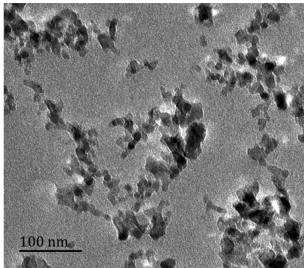


图 2 粘合剂固化物切片的 TEM 图

2.2 纳米复合环氧多胶粉云母带固化前的性能分析

云母带固化前性能主要影响云母带的应用工艺,同时也反映了生产过程的工艺控制情况。纳米复合环氧多胶粉云母带的常规性能见表 1。从表 1 可知,在云母带的粘合剂中引入纳米 Al₂O₃ 后,云母带固化前的性能完全可以满足现行国家标准规定的技术要求,其中拉伸强度、电气强度等性能与现行国家标准相比仍有较大的裕度。柔软性达到

135mm,仍处于较好的水平(应用单位要求的指标通常为 100~140mm),可以满足普通高压电机线棒的绕包工艺要求。

表 1 纳米复合环氧多胶粉云母带的常规性能

项目	GB/T 5019.8—2009	纳米复合环氧多胶粉云母带
厚度/mm	0.14±0.02	0.15
云母含量/(g·m ⁻²)	82±8	85.00
玻璃布含量/(g·m ⁻²)	36±4	40.00
胶粘剂单位面积含量/(g·m ⁻²)	74±9	74.00
胶粘剂百分含量/%	38.5±5	35.00
干燥后总质量/(g·m ⁻²)	192±19	211.00
挥发物含量/%	≤2	1.30
拉伸强度/(N·10mm ⁻¹)	≥100	158.00
树脂流动性/%	≥45	51.00
170℃胶化时间/min	供需双方商定	5.00~8.00
柔软性/mm	供需双方商定	135.00
电气强度/(kV·mm ⁻¹)	≥40	51.00

2.3 纳米复合云母带固化后的性能分析

2.3.1 常规性能

纳米复合环氧多胶粉云母带成型固化后常规性能的测试结果见表 2。由表 2 可知,制得的样品除了弯曲模量略低外,其余性能均可以满足现行国家标准的技术要求。其中高温弯曲强度提高比较显著,155℃下的弯曲强度达到国家现行标准指标值的 2.7 倍,达到 108.00/MPa,与 5440-1 环氧桐马酸酐多胶粉云母带相比,提高了 170%。在粘合剂中引入纳米粒子可以明显提高固化物的热态力学性能,表明纳米粒子与粘合树脂大分子之间存在较强的亲和力,客观上提高了固化物的物理交联点。

表 2 纳米复合多胶粉云母带固化后的常规性能测试结果

项目	GB/T 5019.8—2009 5440—1 指标	纳米复合环氧多胶粉云母带
弯曲强度(纵向)/MPa		
23℃	≥200	270.00
155℃	≥40	108.00
弯曲模量(纵向)/GPa	≥40	35.00
密度/(g·cm ⁻³)	≥1.8	1.95
电气强度/(MV·m ⁻¹)	≥50	70.00
工频下 tanδ 的温度特性/%		
30℃	≤2	0.50
130℃	≤4	1.50
155℃	≤5	2.10

2.3.2 电寿命

按式(3),以 $\lg[-\lg(1-F)]$ 对 $\lg t$ 作图,并将纵坐标的刻度标度为失效概率(F ,即发生击穿的概率),将横坐标的刻度标度为电寿命(t),结果见图 3。从图 3 可以看出, $\lg[-\lg(1-F)]$ 与 $\lg t$ 之间具有较好的线性关系,说明样品电寿命试验数据基本符合威布尔分布,采用威布尔分布来评价主绝缘材料的电寿命是合理的。

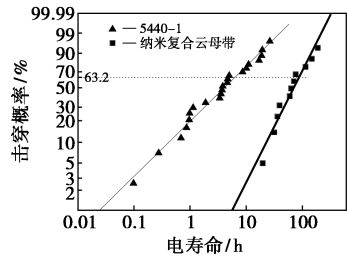


图 3 电寿命的威布尔分布统计图

从图 3 得到样品电寿命威布尔分布的尺度参数 α 和形状参数 β 见表 3。从表 3 可知,引入纳米 Al_2O_3 粒子后的纳米复合环氧多胶粉云母带的电寿命有了较大幅度的提高,达到 89.0h,与 5440-1 环氧桐马酸酐多胶粉云母带相比,提高了 129%。拟合直线的斜率明显增大,威布尔分布的形状参数 β 值由 0.83 增大到 1.70,表明试验数据的分散性有所减小,这对提高主绝缘的可靠性是有利的。

表 3 电寿命试验威布尔分布的特征参数

产品	5440-1 环氧桐马酸酐 多胶粉云母带	纳米复合环氧 多胶粉云母带
尺度参数 α/h	6.40	89.0
形状参数 β	0.83	1.7

2.3.3 击穿强度

按式(3),以 $\lg[-\lg(1-F)]$ 对 $\lg t$ 作图,并将纵坐标的刻度标度为失效概率(F ,即发生击穿的概率),将横坐标的刻度标度为击穿强度,结果见图 4。从图可以看出,纳米复合环氧多胶粉云母带的击穿强度达到 75.0h。

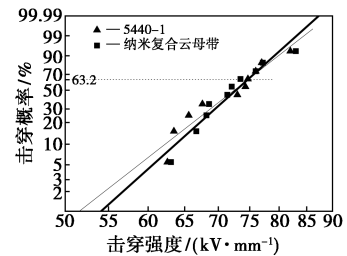


图 4 击穿强度的威布尔分布统计图

表 4 是由图 4 得到击穿强度威布尔分布的特征值 α 和形状参数 β 。从表 4 可知,纳米复合环氧多胶粉云母带的击穿强度与 5440-1 环氧桐马酸酐多胶粉云母带相比虽然没有明显的变化,但试验数据的分散性稍小一些(β 值稍大一些),这对提高主绝缘材料的可靠性是有利的。

表 4 击穿强度的威布尔分布特征参数

产品	5440-1 环氧桐马酸酐 多胶粉云母带	纳米复合环氧 多胶粉云母带
尺度参数 α/h	75.0	75.0
形状参数 β	12.4	14.2

2.3.4 导热系数

主绝缘材料导热系数与温度的关系见图 5。从图可以看出,5440-1 环氧桐马酸酐多胶粉云母带的导热系数随温度变化很小,基本上稳定在 $0.27 \sim 0.28 \text{ W/m}\cdot^\circ\text{C}$ 附近,与文献报道基本相符^[14],该现象可能与桐马粘合剂的极性较弱有关^[15];当温度不太高时,纳米复合环氧多胶粉云母带的导热系数随温度有所增大,可能源于粘合剂中极性基团松弛运动的贡献;温度高于 105°C 后,纳米复合环氧多胶粉云母带的导热系数趋于不变,表明纳米粒子对极性基团可能存在某种束缚作用,抑制了极性基团热激发电子或离子等热载体;在 155°C 条件下纳米复合环氧多胶粉云母带的导热系数为 $0.34 \text{ W/m}\cdot^\circ\text{C}$,相比 5440-1 环氧桐马酸酐多胶粉云母带提高了 26%。

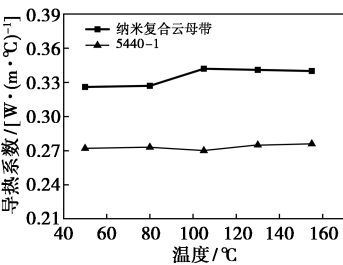


图 5 主绝缘材料导热系数与温度的关系

3 结论

在云母带的粘合剂中引入适量的纳米 Al_2O_3 可以显著提高云母带成型固化物的弯曲强度、电寿命和导热系数,云母带的常规性能除了弯曲模量略低外其余性能均可满足现行国家标准的技术要求。

参考文献

[1] 杨春宇,陈思浩,楼建中,等.静电纺纳米复合纤维在气体传感器中的应用研究进展[J].化工新型材料,2016,44(6):13-15,18.