

环氧树脂/酸酐浇注料的开裂及解决办法

(绝缘材料通讯 1998 年 第 6 期)

赵世琦 清华大学高分子研究所(100084)

摘要：海岛结构型增韧剂用于环氧树脂/酸酐体系，可大幅度提高断裂韧性，而热变形温度不降低或降低很少。实践表明，这种增韧剂用于浇注绝缘材料方面比其他增韧方法更有效。
关键词：环氧树脂 酸酐 电气绝缘 开裂 海岛 韧性

电绝缘浇注料中酸酐固化的双酚 A 环氧树脂地位重要，在干式变压器、互感器、电抗器等输变电设备制造中广泛采用。脆性大、易开裂是该体系的致命弱点，是导致产品性能不能达到标准要求，甚至引发事故的主要原因。如何在保持环氧树脂浇注料优越性能的同时，克服它的脆性，也就是通常所说的环氧树脂的增韧问题，一直是电工绝缘行业关注的热点。环氧树脂增韧关键是提高固化物的断裂韧性 G_{IC} ， G_{IC} 亦称临界裂纹扩展力，单位为 N/m 或 J/m²，表示材料抵抗裂纹扩展的能力， G_{IC} 值愈大愈好。另一个需要关注的性能是热变形温度 HDT(或者是玻璃化温度 T_g)，对树脂有效的增韧改性应表现为断裂韧性的提高，热变形温度 HDT(或 T_g)不降低或降低很少。

多年来国内外绝缘行业为解决开裂问题，对树脂改性作了大量的工作，主要方法有以下几种：第一种办法是添加增塑剂。增塑剂分活性和非活性两类，例如通常添加的邻苯二甲酸二丁酯或二辛酯就属于非活性增塑剂，它与浇注树脂没有任何化学键相连接，游离于树脂交联网络之中，减小分子链段之间的作用力，起着某种“润滑”作用，因而使树脂固化物柔化。材料的 HD T 则由于增塑剂的加入大幅度下降，而材料的韧性 G_{IC} 升高很少，此外溶解在固化物中的增塑剂还存在迁移渗出的问题，此种技术已相对落后。另一种是添加活性增塑剂，例如瑞士汽巴公司进口环氧树脂绝缘浇注料的改性剂使用带有端经基的低分子量聚乙二醇醚，国产的类似产品 CMP-410，再如一些脂肪族聚酐象聚癸二酸酐、聚壬二酸酐等，它们与非活性增塑剂不同之处在于可以通过化学键连接到环氧树脂固化物交联网络中去，因而不存在添加剂迁移渗出问题。但仍然起的是柔化交联网络的作用，韧性虽有一定程度的提高，但是耐热性则有大幅度的降低。这些添加剂名为“增韧剂”，实际是起增柔(或增塑)作用，应称为增塑剂(或增柔剂)才合适。

第二种办法是减少固化剂酸酐的用量。例如目前在互感器行业中，广泛应用的浇注树脂配方是

双酚 A 型环氧树脂 100 pbw(重量份数)
苯酐 35~40 pbw
填料 若干

如环氧树脂使用的是 E-39-D 100pbw 时，固化剂苯酐的理论用量是 58 pbw，若使用环氧树脂 E-44 100 pbw，苯酐的理论用量是 65pbw。可见实际应用中摸索出的这个配方，酸酐的用量只有理论用量的 60%~70%。固化剂酸酐用量的减少必然降低环氧树脂固化物的交联密度，而使固化物的断裂韧性提高。表 1 给出了降低固化剂酸酐用量时，固化物断裂韧性 G_{IC} 、玻璃化转变温度 T_g ，以及固化物交联网络平均链长的变化情况。

表 1 酸酐用量对固化物性能的影响

环氧树脂 E-51	pbw	100	100	100
苯酐(70#酸酐)	Pbw	77	58	39
促进剂 BDMA	Pbw	1	1	1
断裂韧性 G_{IC}	J/m ²	93	111	193
玻璃化温度 T_g	℃	132	119	93
交联网络平均长度	Mc	379	383	610

固化条件:100℃/2h+ 140℃/6h

从中可以看出断裂韧性 G_{IC} 有些升高,但大大牺牲了材料的耐热性,而且固化物中还存有過量的未反应的环氧基。

第三种办法是提高环氧树脂的分子量。双酚 A 型环氧树脂分子的端基为环氧基团,环氧值愈低的环氧树脂分子量愈大。国产环氧树脂代号后的数字表示其环氧值的大小,若按分子量大小排列,则 E-12>E-20>E-39>E-44>E-51。在绝缘浇注料中,使用环氧值低(即分子量大)的环氧树脂的实质是降低环氧树脂固化物的交联密度。表 2 给出了用三乙醇胺作固化剂时不同分子量环氧树脂固化物的性能。

表 2 环氧树脂分子量对固化性能的影响

环氧树脂	Pbw	E-51 100	E-42 100	E-20 100
三乙醇胺	Pbw	10	10	10
断裂韧性 G_{IC}	J/m ²	128	189	455
玻璃化温度 T_g	℃	82	82	80
交联网络平均长度	Mc	546	556	1600

固化条件:100℃/2h+ 140℃/6h

环氧树脂分子量增大,断裂韧性 G_{IC} 有明显的增加,玻璃化温度 T_g 变化较小。使用分子量大的环氧树脂的缺点是树脂粘度增高带来浇注工艺上的困难。例如,进口的用于制备高压 SF6 开关浇注制品的环氧树脂,环氧值为 0.26,软化点在 50℃左右。为了保证填料添加量,必须将树脂升温到 120℃,才能进行混料。当加入填料、酸酐固化剂后,即使不加任何促进剂混合料的可使用时间只有 70~110min。显然给浇注工艺带来很大不便。

以上三种办法虽然使脆性有所改善,但效果不理想,而且总带来新的问题。真正具有突破性的改进办法是采用环氧树脂合金技术对环氧树脂绝缘浇注料进行真正的增韧。

第四种办法是增韧。真正增韧的环氧树脂固化物需要形成“海岛结构”,即在环氧树脂固化物的连续相中出现一个不连续的以增韧剂为主要成分的通常为球形颗粒的分散相。形成“海岛结构”有两种办法:一种办法是将分散颗粒预先制好,固化前添加到环氧树脂中去,另一种办法是将可以形成分散相的增韧剂溶解到环氧树脂浇注料中,形成均相溶液,在树脂固化过程中,增韧剂从体系中离析出来,形成分散相,此种办法亦称“原位增韧”。原位增韧法可以不提高浇注料的粘度,更适合绝缘浇注体系。分散相的存在,除自身在材料断裂过程中消耗能量外,最重要的作用是调动环氧树脂交联网络自身发生取向、拉伸变形等多种耗能过程,从而使形成“海岛结构”的环氧树脂固化物的断裂韧性有几倍、十几倍的增加,而且机械性能,耐热性能损失很小。最早同时也最著名的环氧树脂增韧剂是端羟基液体丁腈橡胶(CTBN),用 CTBN 增韧环氧树脂制造的胶粘剂的粘接性能,韧性都有大幅度的提高。制备的玻纤增强的复合材料的耐疲劳性能亦能成倍增长。这些高性能材料已在航天、航空材料领域成功使用多年。专门针对电工绝缘行业所用双酚 A 型环氧树脂/酸酐体系研制的奇士增韧剂已有近 10 年的应用历史。表 3 和表 4 列出了能形成“海岛结构”的奇士增韧剂改进环氧树脂/酸酐体系的效果并与增塑剂(或增柔剂)进行了比较。从中可以看到增韧技术突出的优越性。

表 3 环氧树脂/苯酐体系增韧、增柔性能对比

E39D	Pbw	100	100	100	100	100
苯酐	Pbw	35	35	35	50	50
二丁酯	Pbw		15			
奇士增韧剂	Pbw			15	15	25
模量	10 ³ MPa	4.96	4.66	4.04	4.05	3.84
冲击强度	KJ/m ²	1.07	1.11	1.27	1.57	1.81
断 裂 韧 性	J/m ²	64.6	107.4	847	840.4	1382

GIC						
热变形温度 HDT	℃	99.5	65.6	89.7	98.6	97.7
微观形态		不分相	不分相	海岛结构	海岛结构	海岛结构

固化条件:120℃ /24h

表 4 环氧树脂/甲基四氢苯酐体系增韧、增柔性能对比

E39D	Pbw	100	100	100	100	100
甲基四氢苯酐	Pbw	60	60	60	70	70
DMP30	Pbw	1	1	1	0.5	0.5
CMP410	Pbw		15			
奇士增韧剂	Pbw			15	/	20
聚 癸 二 酸 酐 PSPA	pbw				20	
模量	10 ³ MPa	4.56	4.49	3.56	4.49	3.90
冲击强度	KJ/m2	1.21	1.35	1.64	0.95	1.80
断裂韧性 GIC	J/m2	118.4	184.8	1352	105	912
热 变 形 温 度 HDT	℃	100	71	90	69.9	96.1
微观形态		不分相	不分相	海岛结构	不分相	海岛结构
固化条件		80℃/2h+130℃/4h			110℃/2h+ 130℃/8h	

奇士增韧剂已经成功地应用到环氧树脂/酸酐电工绝缘浇注料中，“海岛结构”成为克服环氧树脂浇注制品开裂难题，提高输变电设备绝缘制品品质的特效手段。

参考文献（略）