

PUA 改性无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆膜绝缘性能及力学性能分析

倪艳荣^{1,2}, 李承斌^{1,2}, 李 萍^{1,2}, 王 雷^{1,2}, 张天姿¹, 林 博¹

(1. 河南工学院 电缆工程学院, 河南 新乡 453003; 2. 河南省线缆结构与材料重点实验室, 河南 新乡 453003)

摘要: 无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆具有优良的绝缘性能、流动渗透性、耐化学腐蚀性等一系列优点, 但其漆膜的粘结强度、冲击强度、拉伸强度相对较低。该文通过不同官能度的 PUA 预聚体与无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆混合后反应, 得到了改性无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆, 并探讨了不同官能度 PUA 预聚体的添加量对漆膜的绝缘性能以及力学性能的影响。试验结果表明: PUA₆ 改性无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆的绝缘性最好, PUA₆ 预聚体添加量为 10% 时, 漆膜的力学性能最优。

关键词: 聚氨酯丙烯酸酯; 绝缘浸渍漆; 有机硅; 改性

中图分类号: TM215. 4; TQ324. 2

文献标志码: A

文章编号: 2096-7772-(2024)04-0001-05

0 引言

有机硅绝缘浸渍漆的流动性好、渗透能力优异、固体含量高、干燥后性能稳定, 且有适度的柔韧性和粘结强度^[1,2], 常用于涂覆玻璃布和云母带, 也可直接作为耐高温漆膜使用^[3,4]。有机硅绝缘浸渍漆分为有溶剂型和无溶剂型两种。有溶剂型含有可挥发有机溶剂, 这类浸渍漆具有制备方法简单、性能稳定、成本低等优点^[5]。由于有溶剂型有机硅绝缘浸渍漆在固化过程中大量挥发出有机小分子, 使漆膜的整体性和绝缘性受到一定的程度影响, 因此有溶剂型有机硅绝缘浸渍漆多用于电压等级较低、工艺要求相对不高的低端电机。无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆不含挥发性有机溶剂, 可在加热或紫外光照下直接聚合固化, 更为高效环保; 同时, 它的填充效率高、绝缘层无气隙、可实现一次成型^[6-8], 因此多用于高端电机, 如高速列车牵引电机、航空电机等。

随着科技的进步, 各种电机电气设备向着小型化、大容量、高效率、耐高压的方向发展, 对无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆的性能提出了新的挑战^[9-11], 因此, 通过复合改性不断提高无溶剂型有机硅浸渍漆的

介电性能、体积电阻率、抗拉伸强度和冲击强度成为发展趋势^[12-14]。

聚氨酯丙烯酸酯 (PUA) 因其出色的化学稳定性和机械性能, 可用于改性无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆^[15]。本文采用不同官能度的 PUA 对无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆进行化学改性, 利用 PUA 的不饱和键与有机硅氧烷中的活性官能团进行反应, 在有机硅分子链上接入 PUA, 测试不同官能度 PUA 及添加量对无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆膜的绝缘性能和力学性能的影响。

1 试验部分

1.1 PUA 改性无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆的制备

试验原料如表 1 所示。在烧杯中加入不同官能度 PUA 预聚体, 将温度控制在 50℃, 将其熔融; 取适量的无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆, 按表 2 中的配比制成试样, 分别加入不同的烧杯中, 表中 PUA₂、PUA₄、PUA₆ 分别表示二、四、六官能度的 PUA 预聚体。搅拌 30 min 后, 取出产物, 静置去泡抽真空。采用未改性的无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆作为对比参考。

收稿日期: 2024-06-01

基金项目: 河南省科技攻关项目 (242102230175, 242102230167); 河南省自然科学基金项目 (242300421615); 河南省高等学校重点科研项目 (24B430006)

第一作者简介: 倪艳荣 (1981—), 女, 汉族, 河南濮阳人, 副教授, 硕士, 主要从事电气绝缘及电缆结构设计研究。

表 1 试验原料

试验原料	级别	生产厂家
二官能度聚氨酯丙烯酸酯预聚体 (PUA ₂)	工业级	上海麦克林生化科技有限公司
四官能度聚氨酯丙烯酸酯预聚体 (PUA ₄)	工业级	长兴化学材料(珠海)有限公司
六官能度聚氨酯丙烯酸酯预聚体 (PUA ₆)	工业级	长兴化学材料(珠海)有限公司
无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆	工业级	江苏沃佳新材料科技有限公司

表 2 试样成分表

试样	组成	试样	组成
A	有机硅	B3	有机硅 +8%PUA ₄
A1	有机硅 +2%PUA ₂	B4	有机硅 +10%PUA ₄
A2	有机硅 +5%PUA ₂	C1	有机硅 +2%PUA ₆
A3	有机硅 +8%PUA ₂	C2	有机硅 +5%PUA ₆
A4	有机硅 +10%PUA ₂	C3	有机硅 +8%PUA ₆
B1	有机硅 +2%PUA ₄	C4	有机硅 +10%PUA ₆
B2	有机硅 +5%PUA ₄	C5	有机硅 +12%PUA ₆

1.2 测定表征

1.2.1 体积电阻率测试

制备圆形试样，要求试样直径比电极直径大 10 mm，最大厚度不得超过 3 mm，确保测量时电极可以完全接触到试样的表面。测定方式及步骤：将试样夹在两个测量电极之间，打开电源，并将仪器调整到体积电阻的测量位置，加电压保持 1 min，然后从仪器上读取记录试样的测试结果。

1.2.2 介质损耗因数 (tanδ) 和相对介电常数 (ε_r) 测试

根据 GB/T1409—2006 的要求，分别在室温和 200℃ 下、52% 相对湿度 (RH)、电压 10 kV、压强 6 N·cm⁻² 条件下进行试验。使用 JYU-182821 型介质损耗测试仪记录试验数据，并计算 tanδ 和 ε_r。

1.2.3 拉伸性能和粘结强度测试

依据 ISO527-1:1993 使用拉力试验机测试试样拉伸性能，在 75 s 以内使试样断裂，试样不能扭曲变形，并记录试验数据。采用 GB/T11028—1999 规定的方法对试样的粘结强度进行测试。

1.2.4 冲击强度测试

采用 ISO179-1:2000 测试冲击强度，试样要求无扭曲，表面及边缘无划痕、麻点、飞边和凹痕。试样尺寸长度为 80±2 mm、宽度为 10±0.2 mm、厚度 4±0.2 mm。

1.2.5 水接触角测试

用表面接触角测定仪对试样表面疏水性能进行测试，在室温下(25℃)进行测试。每个漆膜测试 3 次，取平均值。

1.2.6 铅笔硬度测试

使用 BY 型铅笔硬度计测试固化漆膜试样的铅笔硬度。

1.2.7 附着力测试

采用 GB1720—79 规定的方法测定试样附着力，在马口铁板上制样，待漆膜实干后，在恒温恒湿条件下测试并记录结果。

2 结果与讨论

2.1 PUA 改性无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆膜的绝缘性能分析

图 1 反映的是不同质量分数的 PUA₂、PUA₄、PUA₆ 对无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆膜体积电阻率的影响。从测试结果可以看出，漆膜的电阻率均高于 4×10¹¹ Ω·cm。可见改性无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆膜的电绝缘性能十分优异。当 PUA 的含量和官能度发生改变时，漆膜的体积电阻率有所改变，随着 PUA₂、PUA₄ 添加量的增加，漆膜的体积电阻率呈下降趋势。而添加 PUA₆ 的无溶剂型有机硅浸渍漆膜的体积电阻率则先减小后增加，当 PUA₆ 的添加量为 10% 时体积电阻率最高，绝缘性最好。

图 2 反映的是在室温和 200℃ 时改性无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆膜的介质损耗因数。从图中可以看出无论是室温下，还是 200℃ 时，都是 PUA₆ 改性的试样介质损耗因数最低；并且随着 PUA₆ 添加量的增加介质损耗因数基本保持不变。这说明 PUA₆ 改性的试样在不同温度下都有着稳定良好的绝缘性能。图 3 反映的是室温和 200℃ 时不同无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆膜的介电常数，从图中可以看出添加 PUA₆ 的无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆膜的介电常数比 PUA₂ 和 PUA₄ 低，当加入 10% 的 PUA₆ 时，介电常数最低，绝缘性能最好。这可能是因为 PUA 官能度越高，对应的试样固化后结构越紧致，绝缘性能越好。接下来只对 PUA₆ 改性的无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆膜的力学性能进行分析。

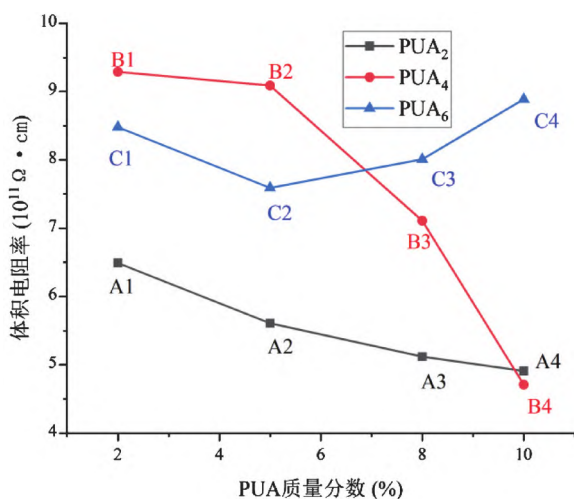


图 1 改性无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆膜的体积电阻率

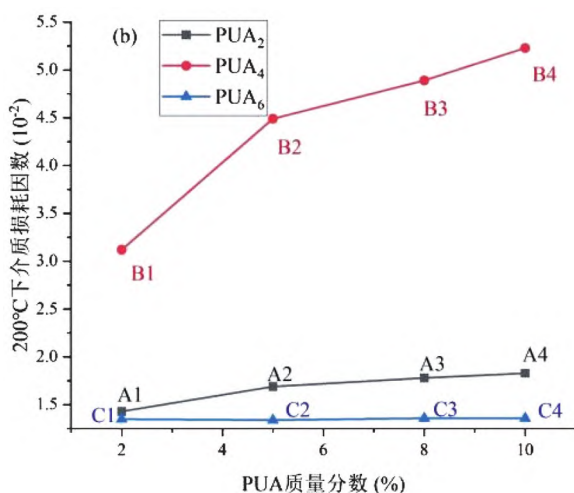
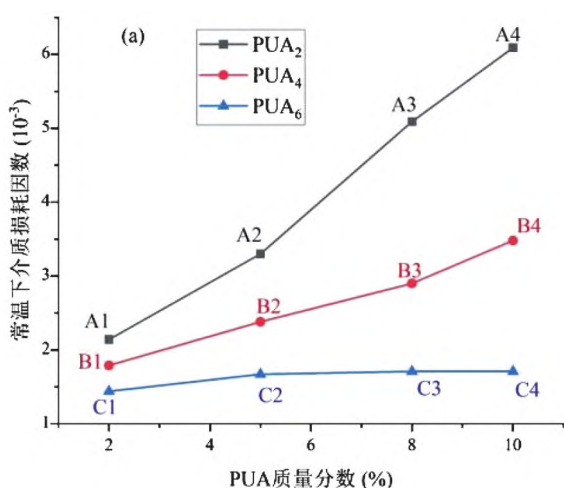


图 2 改性无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆膜的介电损耗因数

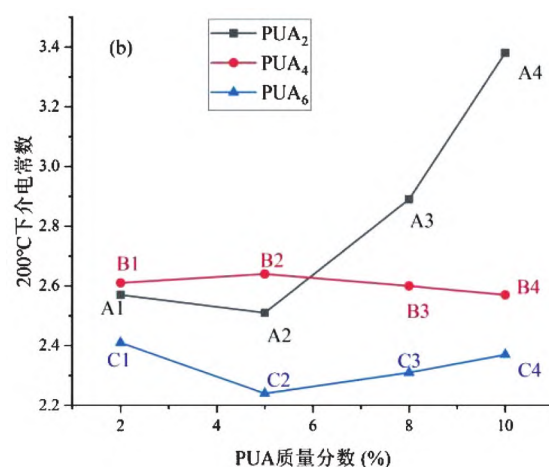
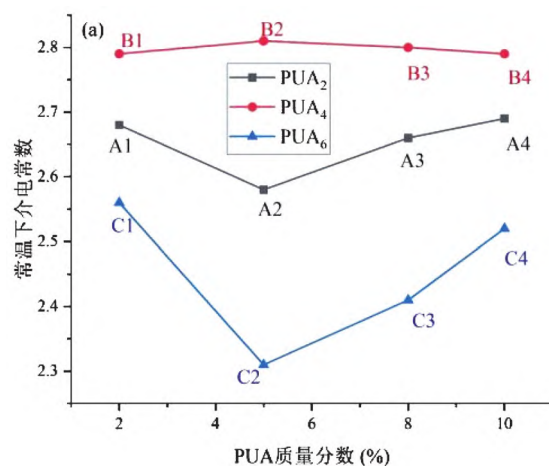


图 3 改性无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆膜的介电常数

2.2 PUA₆ 改性无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆膜的力学性能分析

不同质量分数的 PUA₆ 改性无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆膜力学性能如图 4 和图 5 所示。从图 4 和图 5 可以看出, 当选用 PUA₆ 预聚体进行改性时, 漆膜的粘结强度、拉伸强度、冲击强度和断裂伸长率较未改性的试样有所提高。当加入 10% 的 PUA₆ 时, 漆膜的粘结强度、拉伸强度、冲击强度和断裂伸长率最佳, 相较于未添加 PUA₆ 的试样分别提高了 61%、41%、121%、193%。可以看出 PUA₆ 改性的无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆膜的力学性能得到了很大的改善。这是因为 PUA₆ 官能数目更多, 分子内部含有丰富的双键, 这种多官能度的树枝状 PUA₆ 与有机硅分子相结合, 形成了一种独特的互穿网络结构 (IPNS), 增加了彼此的相容性, 而且两种高分子彼此纠缠形成互相嵌合的网状结构, 使得改性后的无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆膜结构更加紧密, 力学性能明显提升。由于引入的 PUA₆ 中含有韧性较强的氨基甲酸酯结构, 使得发生

脆性断裂的可能性大幅度降低。但是 PUA₆ 的添加量要适度,从图 4 和图 5 中可以看出当 PUA₆ 含量大于 10% 时,由于交联密度的提高,漆膜的粘结强度、拉伸强度、冲击强度和断裂伸长率略有降低。

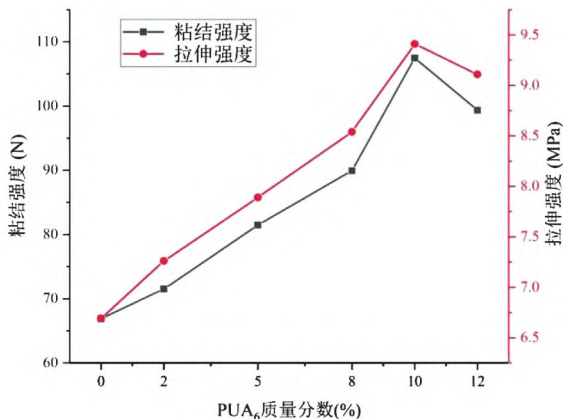


图 4 改性无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆膜粘结强度和拉伸强度

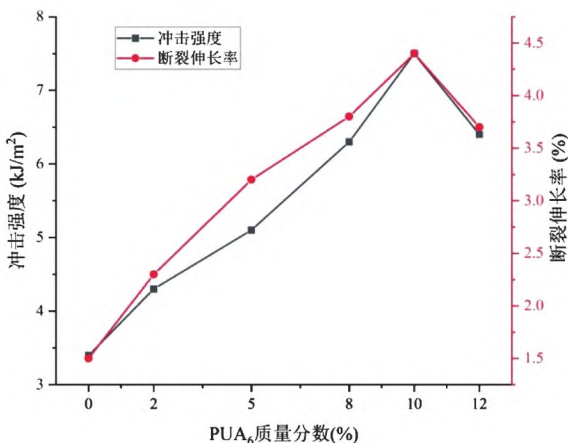


图 5 改性无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆膜断裂伸长率和冲击强度

不同质量分数的 PUA₆ 改性无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆膜疏水性如图 6 所示。从图 6 中可以看出,未改性漆膜的水接触角为 53.2°,加入 PUA₆ 后,水接触角增大,疏水性提高,当加入 10% 的 PUA₆ 时接触角最大,达 92.8°。

不同含量 PUA₆ 改性无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆膜的铅笔硬度和附着力等级如表 3 所示。从表中可以看出随着 PUA₆ 含量增加,铅笔硬度也随之增大。因为 PUA₆ 的加入增加了漆膜的交联程度,进而增加漆膜的硬度。在漆膜与基材的附着过程中,主要依赖的是化学键的强力结合,固化后的膜层与基材之间构建了大量氢键,这些氢键的形成,成为提升漆膜附着力的重要因素。在加入 5—12% 的 PUA₆ 后,漆膜的附

着力为 2 级,优于 PUA₆ 含量较低的 C1 试样。结果表明,在无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆中添加一定量的 PUA₆ 能切实提升漆膜的附着力。

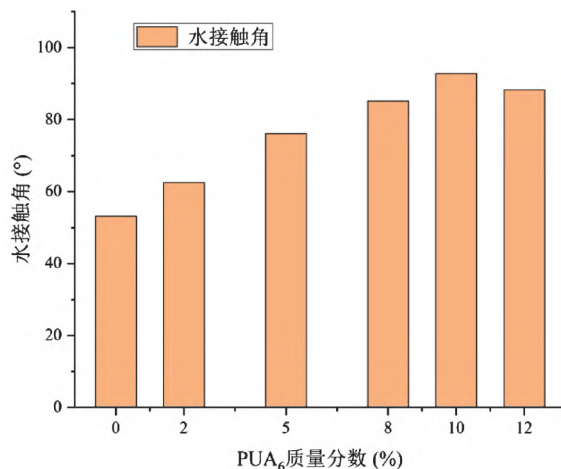


图 6 改性无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆膜的水接触角

表 3 改性无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆膜的铅笔硬度与附着力等级

试样名称	硬度	附着力等级
C1	H	3 级
C2	2H	2 级
C3	3H	2 级
C4	4H	2 级
C5	4H	2 级

3 结论

本文在无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆中加入 PUA 预聚体,经过反应得到改性的无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆。试验结果表明不同官能度的 PUA 和添加量对漆膜的力学性能和绝缘性能有较大影响。通过对比可知:使用 PUA₆ 改性的无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆膜的综合绝缘性能最佳,添加 10% PUA₆ 改性的无溶剂型有机硅绝缘浸渍漆膜的粘结强度、拉伸强度、冲击强度、断裂伸长率、疏水性、硬度、附着力较未添加时有了大幅度提高。

参考文献:

- [1] 邓青山,颜爱国.无溶剂绝缘浸渍漆的研究进展[J].湖南工业大学学报,2011,25(5):9-13.
- [2] 吴飞,张凯,朱宏.大功率变频电机绝缘浸渍漆的研究进展[J].船电技术,2012,32(9):12-15.
- [3] R. Janani, D. Majumder, A. Scrimshire, et al. From acrylates to silicones: A review of common optical fibre coatings used for normal to harsh environments[J]. Progress in Organic Coatings,

- 2023, 180(3):107557–107573.
- [4] ZHANG Y, ASIF A, SHI W. Highly branched polyurethane acrylates and their waterborne UV curing coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 71(3): 295–301.
- [5] 张华栋. 改性耐高温有机硅树脂的制备及其性能研究 [D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2021.
- [6] 梁茂芝, 张桂林. 电气绝缘材料的性能与发展方向 [J]. 电气制造, 2007, 8(1): 46–47.
- [7] 龚文晶, 熊文涛, 张鸿渐, 等. 聚二甲基硅氧烷基自修复防腐涂层研究进展 [J]. 电镀与涂饰, 2023, 42(2): 32–40.
- [8] 李贤温. 高压电机真空压力浸渍新工艺 [J]. 山东理工大学学报, 2019, 19(4): 70–72.
- [9] 张定仑. 紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸酯的制备及性能研究 [D]. 合肥: 安徽建筑大学, 2021.
- [10] WU Q, ZHANG J, WANG S, et al. Exceptionally flame-retardant flexible polyurethane foam composites: synergistic effect of the silicone resin/graphene oxide coating[J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2021, 15(4): 969–983.
- [11] 陈宗. 真空压力浸渍树脂现状及发展 [J]. 绝缘材料, 2003(3): 37–39.
- [12] 卢谨泉. 真空压力浸渍绝缘材料在俄罗斯的发展 [J]. 绝缘材料, 2004, 37(5): 42–45.
- [13] 段艳琴. 聚氨酯丙烯酸酯树脂的合成及涂膜性能的研究 [D]. 株洲: 湖南工业大学, 2010.
- [14] 刘珠, 洪鹏, 向洪平, 等. 双交联网络有机硅弹性体的制备及其自修复性能研究 [J]. 高分子学报, 2020, 51(6): 15–22.
- [15] 郑海庭, 王铃玉, 杨仕海, 等. 改性有机硅树脂研究进展 [J]. 广州化工, 2022, 50(21): 46–48.

Analysis of Insulating and Mechanical Properties of PUA Modified Solvent-Free Silicone Insulating Impregnating Varnish Film

NI Yanrong^{1,2}, LI Chengbin^{1,2}, LI Ping^{1,2}, WANG Lei^{1,2}, ZHANG Tianzi¹, LIN Bo¹

(1.College of Cable Engineering, Henan Institute of Technology, Xinxiang 453003, China; 2.Henan Key Laboratory of Wire and Cable Structures and Materials, Xinxiang 453003, China)

Abstract: Solvent-free silicone insulating impregnating varnish has a series of advantages such as excellent insulating properties, flow permeability, chemical corrosion resistance, etc. However, its adhesive strength, impact strength and tensile strength are relatively low. In this paper, the modified solvent-free silicone insulation impregnating varnish was obtained by mixing the multifunctional PUA prepolymer with solvent-free silicone insulation impregnating varnish. The influences of the amount of PUA prepolymer with different functional degree on the electrical and mechanical properties of the varnish films were discussed. The results show that the insulation properties of the solvent-free silicone insulating impregnating varnish film modified by PUA₆ are the best. When the addition of PUA₆ prepolymer is 10%, the mechanical properties of the varnish film are the best.

Key words: PUA; insulating impregnating varnish; silicone; modification

(责任编辑 王磊)