

环氧树脂在电工中的应用

陈德方 胡兆斌 金松生 編著

中国工业出版社

73

环氧树脂在电工中的应用

陈德方 胡兆斌 金松生 編著

中国工业出版社

环氧树脂在电工中的应用

陈德方 胡兆斌 金松生 編著

*

机械工业图书编辑部編輯 (北京苏州胡同141号)

中国工业出版社出版 (北京佟麟阁路10号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第110号

北京印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ ·印张4·字数: 83,000

1965年4月北京第一版·1965年4月北京第一次印刷

印数0,001—6,140·定价(科四) 0.44元

*

統一书号: 15165·3298 (一机688)



目 次

緒 論.....	1
第一章 环氧树脂.....	3
1-1 概述	3
1-2 环氧树脂的分子結構和特性	4
1-3 环氧树脂的硬固及同其他树脂的結合	5
1-4 环氧树脂及其改性剂的性能測定	12
第二章 环氧树脂絕緣制品的制造.....	21
2-1 概述	21
2-2 环氧树脂	22
2-3 环氧浸漬漆	28
2-4 环氧覆盖漆	34
2-5 环氧胶粘剂	39
2-6 环氧玻璃层压制品	43
2-7 环氧云母制品	56
第三章 环氧树脂絕緣材料在电机、电訊和輸、配 电系統中的应用.....	58
3-1 概述	58
3-2 在电机中的应用	59
3-3 在电器中的应用 (互感器除外)	71
3-4 在互感器中的应用	75
3-5 在电綫和电纜中的应用	91
3-6 在无綫电中的应用	95
3-7 在电瓷中的应用.....	106
3-8 用作电工金屬制品的防护.....	112
第四章 劳动保护	115
4-1 概述.....	115
4-2 劳动保护措施.....	116
4-3 防护药膏的配制.....	118
附件: 国产环氧树脂絕緣制品一覽表	120
参考文献	121

緒 論

現在，電工中所用的天然和人工合成樹脂，如松香、虫膠、醇酸、酚醛樹脂等，均具有通常的電和機械性能，能夠適用於一般電機、電器的製造。但遠遠不能滿足電工技術發展的需要。

大量新絕緣結構的電工產品，要求合成樹脂及其絕緣材料，除了具有通常的電性能（如電击穿強度和耐電弧性能高、介質損失小和電阻系數大等）外，還要求它的耐熱性和機械強度（特別是防振、抗劈）高，導熱和耐油性優良，吸潮和收縮率小；水的不滲透性，在化學藥品腐蝕作用下穩定，能長期在熱帶氣候下工作，機械加工和製造工藝簡單，使用方便和壽命長等等。

採用環氧樹脂及其絕緣制品，對上述一系列要求可得到適當的滿足。

故最近十年來，在國外電機和其他工業中，環氧樹脂的耗用量不斷增大。例如：美國1954年為11300噸，而1960年達37200噸；英國1955年為2000噸，而1960年達7000噸；蘇聯1958年達數百噸（電工專用）〔17, 82〕。

近四年來，我國環氧樹脂生產發展很快，採用環氧樹脂的電工產品正日益增多。如電工玻璃層壓制品，無線電絕緣零部件，澆鑄電流、電壓互感器、熱帶電機、電器，高壓滅弧裝置，農村用水泵和潛水電機，汽輪發電機轉子絕緣零部件等等。

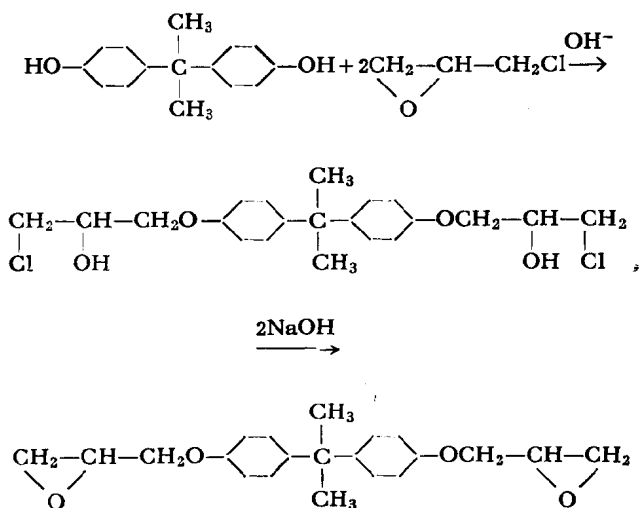
編写本小冊子的目的是，协助电机、电訊和輸电系統等工业部門中与环氧树脂有关的初、中級技術人員了解环氧树脂的有关性能、特点和用途，掌握其使用技术和基本原理。

由于編著者水平有限，錯誤和不正确之处恐難避免，尚請指正。

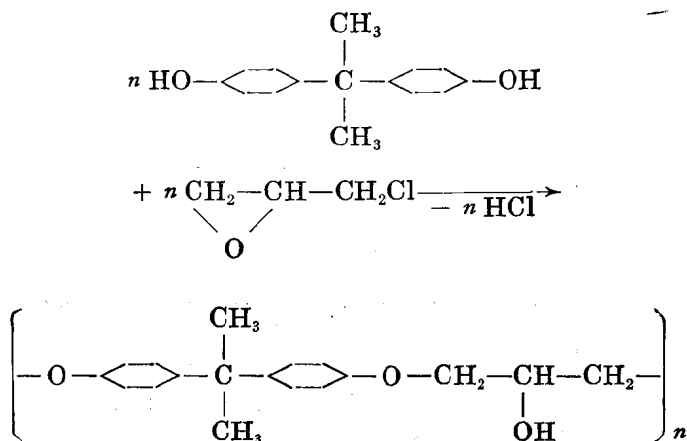
第一章 环氧树脂

1-1 概述

电工用环氧树脂主要是二酚基丙烷和环氧氯丙烷(原料)用苛性钠作接触剂加热反应而成的产物。当环氧氯丙烷与二酚基丙烷两者之比大于2:1时,生成低分子量的液状物,其化合反应按下式进行〔44〕:



当环氧氯丙烷与二酚基丙烷两者之比小于2:1时,生成高分子量的稠状或固体状物,其化合反应按下式进行:



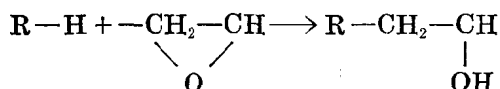
因此，对上述两种原料用量的配比（按克分子比计算）加以调剂时，可制得分子量为300~5000及5000以上的环氧树脂。其中，液状树脂的分子量（低分子量）为550~750，粘稠状树脂的分子量（中等分子量）为750~1000。它们用于各种电工绝缘制品的粘附和浇铸；分子量达1500以上（高分子量）的脆性固体环氧树脂，用于配制电工专用油漆、涂料等。

1-2 环氧树脂的分子结构和特性

在环氧树脂分子结构中（见1-1节），有羟基（—OH）和环氧基（—CH—CH₂）存在，故具有活泼的反应能力[52]。



该环氧基是“三员”组成的“环”，并处在很大的张力下，因此，当遇到带有活泼氢原子的胺、酸、苯酚、醇等时，环氧基就很易裂开而形成带有OH的长分子：



环氧树脂中的羟基，是强极性的官能基，对其他材料，特别是玻璃纤维、金属等极性材料有牢靠的结合力(粘着力)[56]；此外，由于其中羟基互相遥隔，又分布得均匀对称；又由于环氧基位于分子链的两端，分子链的交联间距大，故环氧树脂在玻璃布或其他材料上的漆膜，有较好的韧性和耐折弯性[92]。

此外，环氧树脂的分子没酯键，因而，对碱和化学药品的作用保持稳定，收缩率也小。

环氧树脂的最基本性能，除以分子量表示外(见1-1节)，还有软化点(以温度计算)、环氧当量和环氧基含量等指标(见1-4节)。

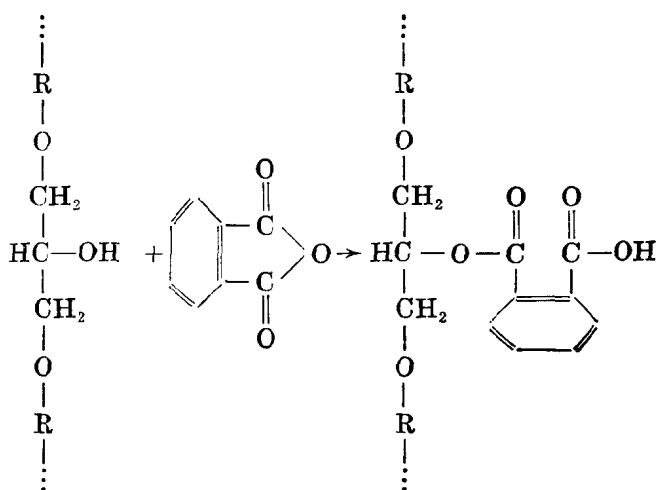
1-3 环氧树脂的硬固及同其他树脂的结合

在实际应用中，为了使环氧树脂硬固并有良好的电、机械性能(或为了降低其成本)，须加入硬化剂和改性剂。

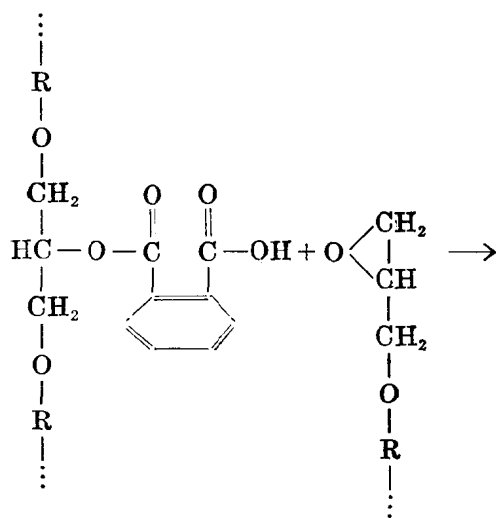
一、硬化剂 常用的硬化剂为顺丁烯二酸酐、苯二甲酸酐、己二胺、低粘度聚酰胺等。其中，以顺丁烯二酸酐和苯二甲酸酐所硬固的环氧绝缘制品，具有较高的电性能[44]。

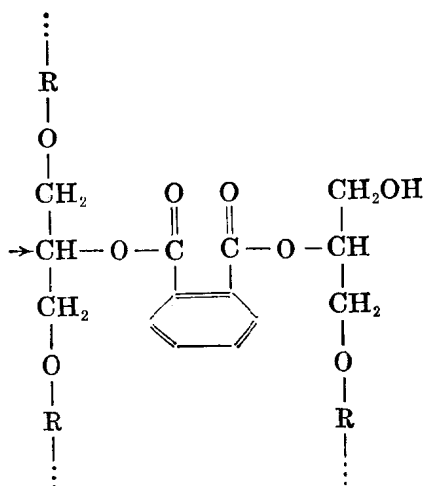
在加入硬化剂后，环氧树脂分子形成体型的结构物(分子中苯核的羟基形成稳定的醚键，没有副产物(水或低分子化合物)伴生。其化学反应过程如下：

1. 加间苯二胺硬化时：



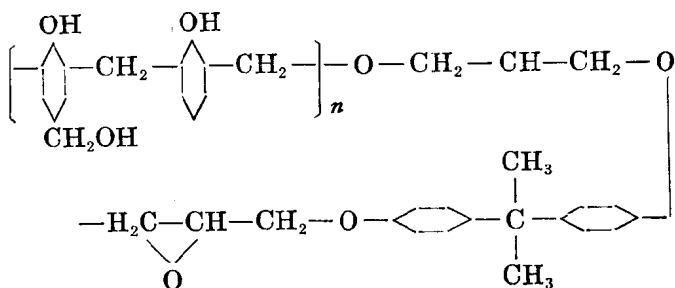
随后，所生成的酸与环氧基反应：

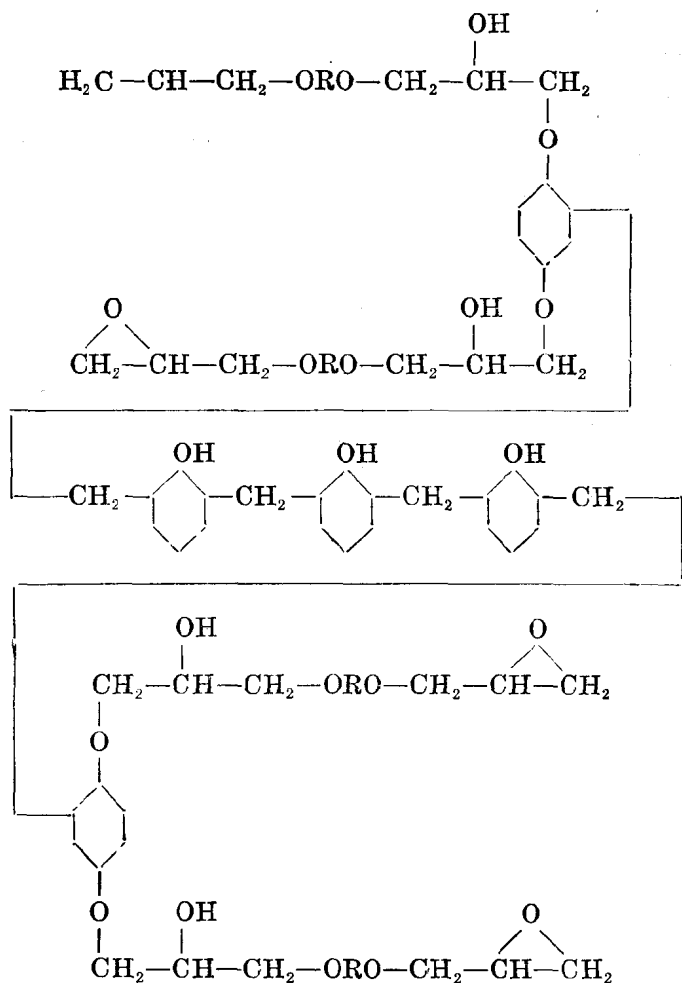




二、改性剂 常用的改性剂为酚醛树脂、硅有机树脂、聚酯树脂、醇酸树脂、三聚氰胺树脂等。它们与环氧树脂的化学反应机理和过程如下：

1. 酚醛树脂 当酚醛树脂加入环氧树脂后，两者发生共聚合。由环氧树脂的环氧基和羟基跟酚醛树脂的羟甲基（ OCH_2 ）和酚羟基（ $-\text{OH}$ ）发生反应，而生成复杂分子的结构物[44, 45]：

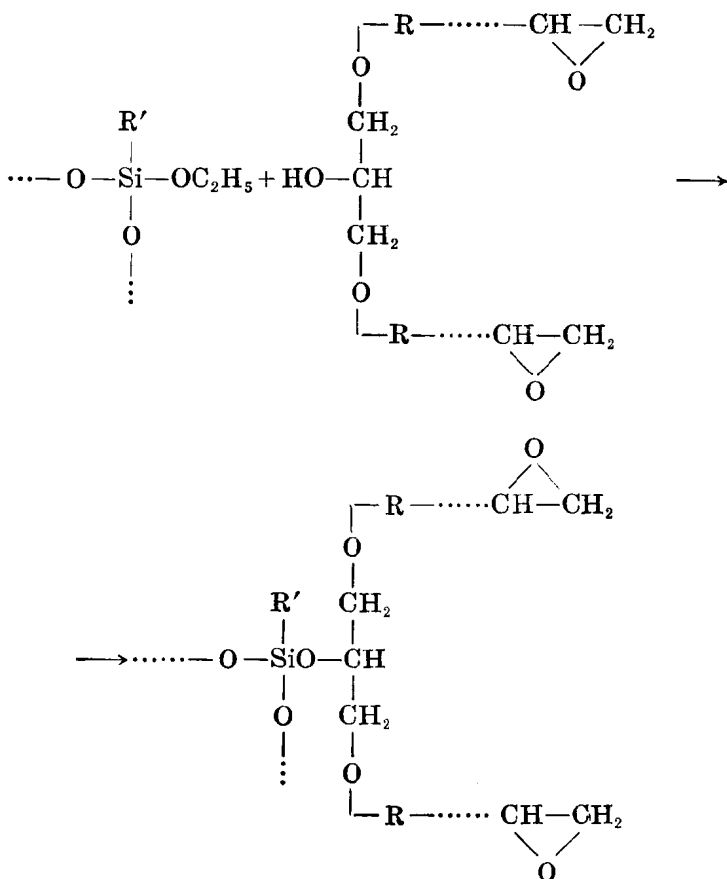




由上述反应所得环氧酚醛树脂的共聚体，用来制造玻璃层压卷制品等时（見2-6节），可使这些制品的抗劈强度增大，工作温度提高5~10℃（即由120℃升到130℃），并降低成本（因純环氧树脂价較昂）。

2. 硅有机树脂 将硅有机树脂 (聚有机硅氧烷) 加入环氧树脂后, 两者共聚合 (部分地), 其化学反应机理, 一般推定为[45]:

(一) 聚有机硅氧烷的烷氧基与环氧树脂的羟基反应, 生成接枝共聚物:



(二) 聚有机硅氧烷的羟基与环氧树脂的环氧基反应,

1-4 环氧树脂及其改性剂的性能测定

一、环氧树脂的定性 为鉴定环氧树脂的存在，可用不同的化学试剂进行化验。其程序如下：

1. 配制试液 将0.25克的试样溶解于浓硫酸25毫升中，在室温摇至均匀即成。

如果试样是环氧类油漆，则先加入混合溶剂（由乙醚10份、苯6份、丙酮1份、甲醇4份配成），然后在蒸汽浴上除去溶剂，取其残渣0.25克，溶解于浓硫酸25毫升中。

注：如直接以固体作试样，则不必配成试液。

2. 进行化验

化验一 取试液1毫升，加入浓度为63%的硝酸1毫升，摇匀，放置5分钟后，加入浓度为5%的氢氧化钠溶液100毫升，搅拌，如有环氧树脂存在，则呈现橙红色。

化验二 取试液1毫升，加入试剂25毫升（由浓硫酸10毫升、水50毫升、氧化汞25克共同加热溶合后，滤去不溶残渣），摇匀半小时，如有环氧树脂存在，则有沉淀物产生。

化验三 将浓度为40%的甲醛溶液1~2滴，加入上述化验一的橙红色溶液，并用水稀释，立即呈现紫蓝色。

化验四 将浓度为10%的硫酸铁溶液5毫升，加入上述化验一的橙红色溶液，即生成黑色沉淀。

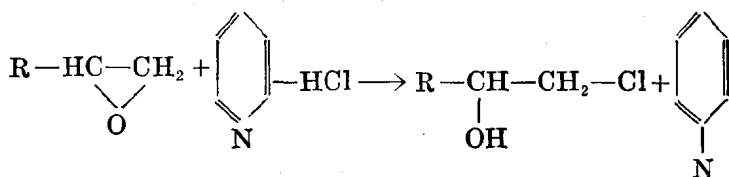
化验五 将固体的试样加热至发红，放于水中，加入2,6-二溴代醌和4-氯化亚胺，并用氢氧化钠中和，如有环氧树脂存在，溶液即转变成深蓝色。

化验六 将固体的试样同苯二胺水溶液共同加热至沸腾，如有环氧树脂存在，则出现粉红色。

二、环氧基含量的测定〔9〕

1. 盐酸吡啶法 (測定統1421及 ЭД-6 型环氧树脂用)

將0.5~1克树脂試样放于容积为150毫升的燒瓶內, 加注盐酸吡啶溶液25毫升 (化学純盐酸17毫升溶于化学純吡啶1000毫升內)。然后, 將树脂加热至40°C, 待其溶解后, 升温至115°C, 并保持迴流20分钟。此时, 环氧基与盐酸吡啶发生反应, 生成氯醇:



在迴流后, 让反应物冷却到室温, 滴入酚酞指示剂 0.2 毫升, 用 0.1 N 的苛性鈉溶液滴定到液体呈微紅色。

按上述方法作不含树脂的空白試驗。

按下式計算环氧基含量 $X_{\text{эп}}$:

$$X_{\text{эп}} = \frac{(25K - aK_1) \times 0.0043 \times 100}{C} \%$$

式中 a —— 对試液滴定所耗的 0.1 N 苛性鈉溶液 (毫升);

0.0043 —— 跟 0.1 N 苛性鈉溶液相当的 1 克树脂中的环氧基量;

K —— 盐酸吡啶溶液的校正系数;

K_1 —— 0.1 N 苛性鈉溶液的校正系数;

C —— 树脂的試料量 (克)。

2. 盐酸食盐溶液法 (測定华618及 ЭД-5 型环氧树脂用)

[47] [9] 將 0.2~0.3 克树脂放于錐形燒瓶內, 注入丙酮 25 毫升, 使树脂溶解, 然后用移液管加注 0.2 N 盐酸的食盐溶液 20 毫升。

將燒瓶口盖上 (封閉), 并使瓶中物受振蕩 2 小时。然后, 加