



А.В. Андрианов, инженер ОАО «ВНИИКП»;
В.К. Андрианов, канд. техн. наук, зав. отделом ОАО «ВНИИКП»;
Е.В. Быков, канд. физ.-мат. наук, технический директор ЗАО «Электроннефтемаш»;
А.А. Крючков, канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник ОАО «ВНИИКП»

Взгляд на эмалевую изоляцию с позиции физической и химической кинетики

Обмоточные провода с эмалевой изоляцией представляют собой до некоторой степени уникальный тип кабельной продукции, которая успешно сочетает в себе предельно малую толщину изоляции (от нескольких микрон) с высокими диэлектрическими и механическими свойствами, сохраняющимися до весьма высоких температур (более 200 °С) [1]. Такому сочетанию свойств эмальпровода обязаны высоким значениям температуры стеклования T_g эмалевой изоляции, которая представляет собой сшитую полимерную структуру.

Однако в те далекие времена (начало 20-го столетия), когда появились первые эмалированные провода, мало что было известно о свойствах полимеров и о существовании такой характеристики материала, как температура стеклования, переход через которую сильно изменяет свойства материала. Однако уже тогда на эмпирическом уровне были понятны некоторые особенности температурной зависимости свойств эмалевой изоляции и предложены тесты для контроля этих свойств. Наиболее характерным примером является метод испытания «на термопластичность» – по сути это грубый «инженерный» аналог современного более тонкого термомеханического анализа.

Если с пониманием физических свойств полимеров были некоторые трудности, то о химии органических материалов и старении полимеров, которые в те времена в большинстве случаев имели органическое происхождение, дела обстояли намного лучше. Во всяком случае, зависимость ресурса материала от температуры была известна и понятна, что и определило методические подходы к нормированию предельных рабочих температур на основе уравнения Аррениуса [1].

Во второй половине прошлого века, когда разобрались с природой поведения полимеров, стало понятно, что методы экстраполяции, основанные на уравнении Аррениуса, требуют корректировки, которая учитывала бы изменение кинетического состояния полимерной матрицы в зависимости от температуры.

В данной работе сделана попытка разобратся в этом вопросе. В частности, посмотреть на эмалированные провода с позиции физики полимеров, которая трактует переход стеклования как кинетический эффект, связанный с изменением подвижности полимерной матрицы.

Известно [2–5, 7], что температура стеклования T_g отделяет стеклообразное состояние полимера от высокоэластического. Снижение температуры ниже T_g приводит к «вымораживанию» сегментальной подвижности полимерных цепочек и, как следствие, к резкому изменению физических и кинетических свойств полимера. Например, на рис. 1 приведены кривые, которые иллюстрируют

влияние перехода стеклования в области температур $T \sim 200\text{--}250$ °С на пробивное напряжение ($U_{пр}$), тангенс угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) и механический модуль (G) эмалевой изоляции провода марки ПНЭТ-имид (данные ОАО «ВНИИКП»). Из рис. 1 видно резкое изменение всех перечисленных свойств в области T_g . В результате при температурах ниже T_g эмаль достигает высоких удельных показателей, которые позволяют ей при малых толщинах обеспечивать требуемые эксплуатационные свойства проводов. При этом малая толщина эмалевой изоляции обеспечивает достаточно высокую эластичность проводов.

Нагрев полимера выше температуры стеклования приводит к «размораживанию» сегментального движения полимерных цепочек. Следствием этого является не только потеря эмалью перечисленных выше свойств, но и резкий рост скоростей химических процессов в полимере [5]. Последнее обстоятельство объясняет, почему резко падает стойкость полимеров к внешним воздействиям при превышении эксплуатационной температурой значения T_g . Поэтому температуру стеклования в некоторых случаях логично рассматривать в качестве меры максимально допустимой рабочей температуры, при которой обеспечивается достаточно высокая надежность провода.

Однако следует иметь в виду, что понятие температуры стеклования является до некоторой степени условным. Дело в том, что переход от стеклоподобного состояния к высокоэластичному при повышении температуры не происходит «скачком» в точке T_g , а занимает достаточно широкий температурный интервал. Существование этого интервала связано как с наличием статистического распределения сшивок, так и с их градиентом по толщине изоляции. Последнее обусловлено многократным нанесением слоев эмали, при котором

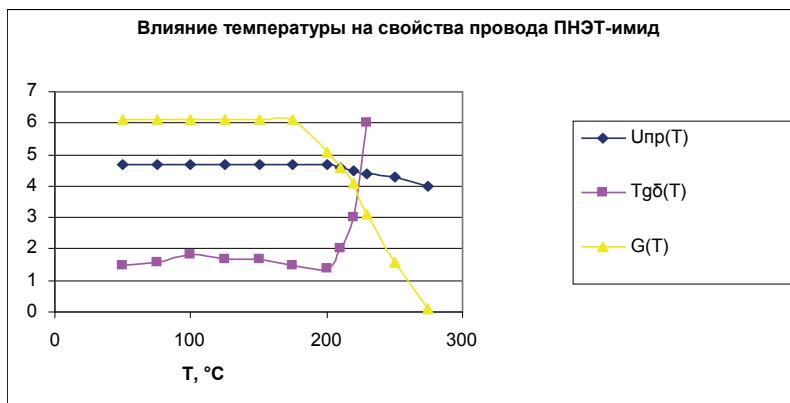


Рис. 1. Зависимость свойств провода марки ПНЭТ-имид от температуры (в относительных единицах)

внутренние слои проходят более длительную тепловую обработку по отношению к внешним.

Обычно T_g фиксируется по максимуму производной какого-то свойства $Q(T)$ по температуре в процессе ее сканирования (в принципе, можно в качестве T_g принять и другое «более жесткое» определение, например, пересечение касательной к кривой $Q(T)$ в точке максимума производной с осью температуры, если функция $Q(T)$ возрастающая, или с прямой $Q_{max} = const$, если кривая $Q(T)$ убывающая). На рис. 2 (данные ОАО «ВНИИКП») в качестве примера представлена кривая термомеханического анализа (ТМА) для провода ПЭТВ 0,112 (зависимость деформации изоляции под нагрузкой 50 мкг от температуры прискорости нагрева 10 град/мин). В данном случае переход занимает область примерно от 90 до 130 °С, а температура стеклования определена как $T_g \sim 116$ °С. Рост продавливания Δh (деформации изоляции) в этой области обусловлен уменьшением механического модуля $G(T)$:

$$\Delta h \sim h_0 \cdot \left(1 - \frac{P}{G(T)}\right). \quad (1)$$

где, P – нагрузка; h_0 – исходная толщина эмалевого покрытия.

Из рис. 2 видно, что определенное вышеуказанным способом значение температуры стеклования T_g располагается приблизительно в середине интервала перехода. Поэтому нагрев провода до температуры T_g реально приводит к частичной потере исходных свойств эмали. В этой ситуации вопрос о том, в какой степени температуру стеклования можно принимать в качестве верхнего предела рабочей температуры провода, должен решаться экспериментально в каждом конкретном случае, исходя из технических требований к проводу и способа определения T_g (см. выше). Это важно учитывать еще и потому, что значение T_g не есть константа для данной эмали. Оно зависит от степени сшивки s : грубо $T_g \sim (s - s_0)^{-m}$, где s_0 – минимальная степень сшивки, при которой образуется сетка бесконечного размера, m – безразмерный параметр. Поскольку степень сшивки зависит от длительности и интенсивности (температуры) теплового воздействия на эмаль, то и значения T_g будут определяться технологией и режимами эксплуатации.

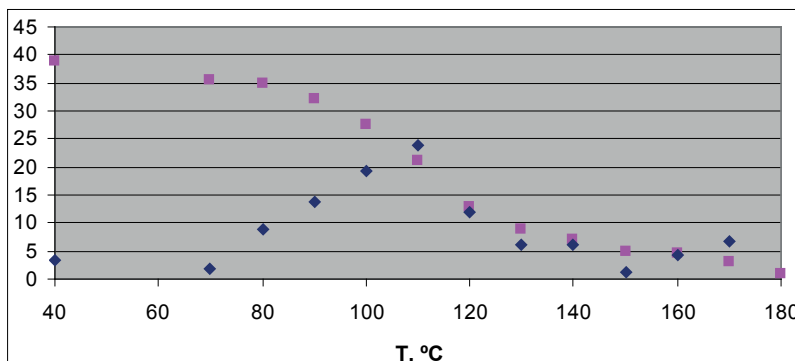


Рис. 2. Зависимость деформации эмали под действием нагрузки 50 мкг и ее производной (синие точки) для провода марки ПЭТВ диаметром 0,112 мм от температуры (в относительных единицах). Скорость сканирования температуры 10 град/мин

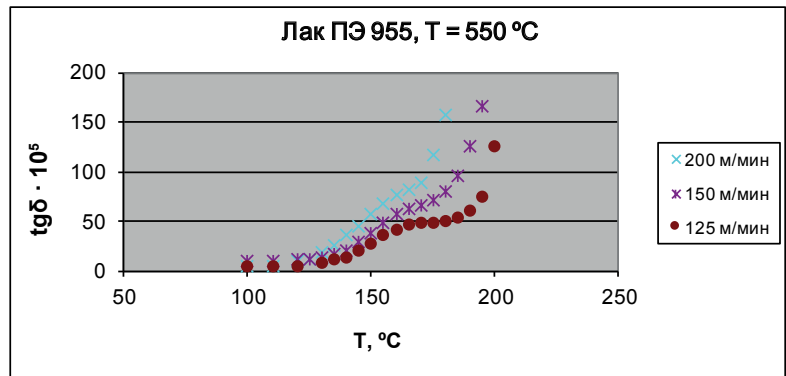


Рис. 3. Влияние линейной скорости эмалирования провода марки ПЭТр-155 на положение тангенса угла диэлектрических потерь (температура течи 550 °С)

Такая зависимость обусловлена тем, что переход стеклования связан с сегментальной подвижностью цепей, которая является термоактивационным процессом [2, 7–9], то есть характеризуется наличием потенциального барьера W . Величина потенциального барьера определяет положение перехода стеклования на температурной шкале: $T_g \sim W$. Поскольку увеличение степени сшивки s приводит к затруднению сегментальной подвижности, то есть к росту высоты потенциального барьера W , то с ростом s наблюдается сдвиг перехода стеклования в область более высоких температур. Эту связь при соответствующей методической доработке можно в принципе использовать для оценки соответствия технологии установленному регламенту изготовления эмальпроводов.

На рис. 3 приведены данные ОАО «ВНИИКП», иллюстрирующие сказанное. Из рис. 3 видно, что увеличение времени

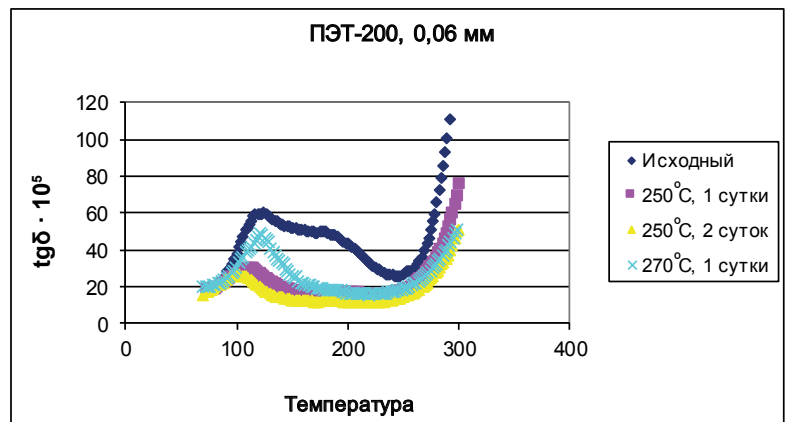


Рис. 4. Влияние теплового старения на тангенс угла диэлектрических потерь провода марки ПЭТ-200 диаметром 0,06 мм

пребывания в печи (при снижении скорости эмалирования) приводит к сдвигу перехода стеклования вправо (за счет увеличения степени сшивки), что отражается на соответствующем перемещении кривой зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от температуры.

Попутно заметим, что термостарение эмали при высоких температурах также сопровождается в начальный период увеличением степени сшивки и сдвигом вправо по шкале температур кривой тангенса угла диэлектрических потерь. На рис. 4 приведены соответствующие данные

ОАО «ВНИИКП» теплового старения провода марки ПЭТ-200 диаметром 0,06 мм (режимы старения указаны на рисунке).

Поскольку степень сшивки влияет не только на положение перехода стеклования на температурной шкале, но и на другие свойства эмали (например, на ее эластичность), то определить оптимальное значение s можно только по результатам комплексных испытаний провода на соответствие требованиям заказчика.

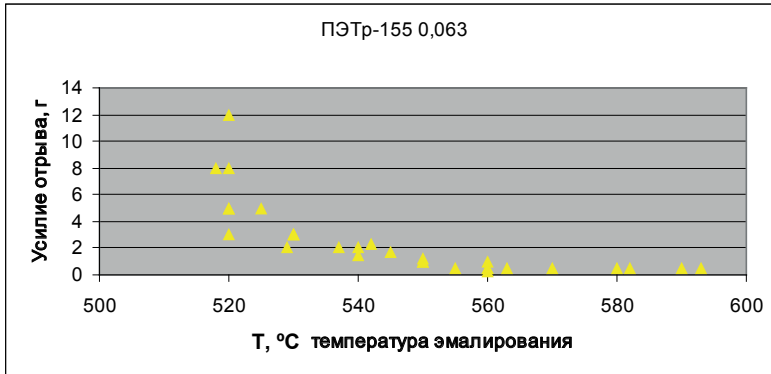


Рис. 5. Влияние температуры печей эмалиагрегата на слипаемость провода марки ПЭТр-155 диаметром 0,063 мм

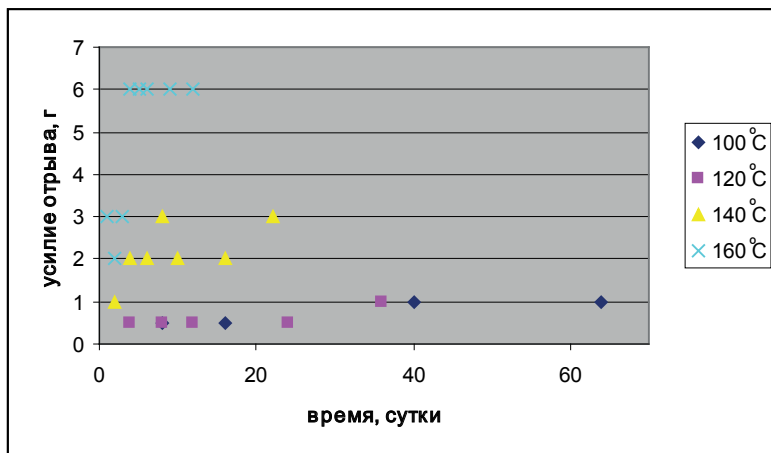


Рис. 6. Влияние времени выдержки провода марки ПЭТВ диаметром 0,112 мм при различных температурах на слипаемость

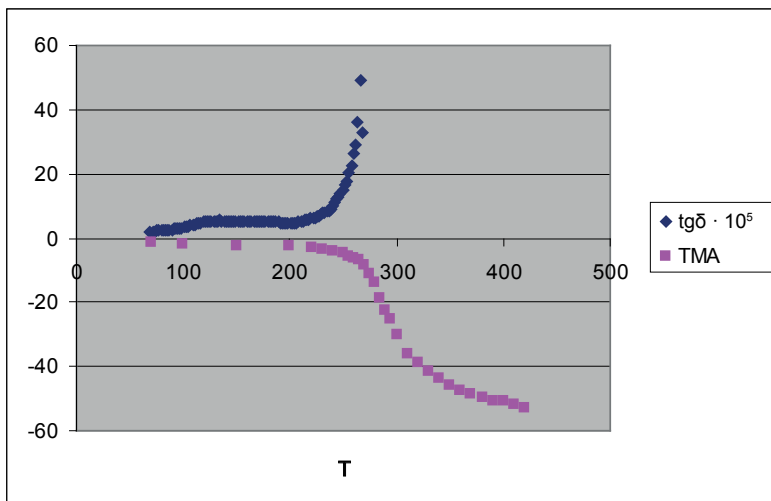


Рис. 7. Кривые (в относительных единицах) термомеханического анализа (TMA) и тангенса угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) в зависимости от температуры провода марки ПЭТ-200 диаметром 0,20 мм

При этом возникает дилемма. С одной стороны, желательно иметь высокие значения T_g , позволяющие поднять нижнюю границу температуры эксплуатации. С другой, чрезмерное увеличение степени сшивки приводит к так называемому «охрупчиванию» изоляции из-за роста механического модуля G , снижения эластичности и накопления внутренних напряжений. Последнее обусловлено тем, что сшивка сопровождается уменьшением свободного объема эмали [7], то есть ее усадкой ε . Поскольку медная жила не позволяет реализоваться усадке, то эмаль оказывается как бы растянутой до значения ε . Это сопровождается ростом внутренних напряжений σ в эмали, которые дополнительно усиливаются ростом механического модуля ($\sigma = G \times \varepsilon$).

Приведем еще один пример влияния степени подвижности полимерной матрицы на свойства эмалированных проводов. Повышение температуры эксплуатации сопровождается снижением механического модуля эмали и ростом коэффициента диффузии. Эти два обстоятельства при не очень большой степени сшивки могут приводить к слипаемости провода и к деформации его изоляции вплоть до продавливания. Следствием этих факторов является снижение надежности эмалированных проводов в области температур, лежащих выше T_g , так как увеличивается вероятность витковых замыканий.

На рис. 5 (данные ОАО «ВНИИКП») приведена кривая, характеризующая влияние степени сшивки, зависящей от технологии, на слипаемость: рост температуры печи эмалиагрегата приводит к увеличению степени сшивки и, как следствие, к уменьшению слипаемости изоляции. Слипимость определялась по усилию отрыва друг от друга слипшихся проводов.

Зависимость усилия отрыва от времени тепловой обработки провода и от температуры (рис. 6, данные ОАО «ВНИИКП») указывает на то, что в основе явления слипаемости лежат диффузионные процессы, интенсивность которых снижается как с ростом степени сшивки, так и при снижении температуры ниже T_g . Из последнего рисунка видно, как почти скачкообразно меняется усилие отрыва при переходе от температуры 100 °C, лежащей ниже T_g , к температуре 160 °C, лежащей выше T_g .

При анализе перехода стеклования мы использовали два наиболее распространенных в кабельной промышленности метода: это метод термомеханического анализа, который дает косвенную информацию об изменении модуля сжатия в зависимости от температуры, и метод измерения тангенса угла диэлектрических потерь, непосредственно связанный с подвижностью полимерной матрицы [2, 3, 9]. Поскольку и уменьшение механического модуля и рост диэлектрических потерь эмали при сканировании температуры обусловлены одной и той же причиной – переходом стеклования, то оба эти явления наблюдаются в одной и той же температурной зоне. Это хорошо видно на рис. 7 (данные ОАО «ВНИИКП»). Выбор же метода контроля перехода стеклования – дело возможностей и вкуса.

Поскольку переход стеклования – явление кинетическое, оно существенным образом влияет

на кинетику протекания химических реакций в полимере [5]. Ниже температуры стеклования все физические и химические процессы резко затормаживаются. Это обстоятельство необходимо иметь в виду при оценке показателей надежности эмалированных проводов, использующей экстраполяцию результатов испытаний из области температур выше T_g в область температур ниже таковой [1, 6]. В частности это относится к методу определения температурного индекса (ТИ) эмалированных проводов, в основе которого лежит зависимость Аррениуса, характеризуемая двумя физическими параметрами (частотой колебания молекул ω и энергией их связи W), которые, как предполагается, являются константами данного материала. Однако снижение подвижности полимерной матрицы при снижении температуры ниже температуры стеклования приводит к изменению обоих параметров ω и W , то есть они перестают быть константами и становятся функциями температуры [7, 9]. Этого обстоятельства каноническая зависимость Аррениуса не учитывает. Вопрос о нарушении закона Аррениуса в области перехода стеклования эмали и связанной с этим ошибкой экстраполяции относится к отдельной большой теме – проведению ускоренных испытаний эмалированных проводов. Эту тему мы наеемся обсудить в дальнейшем.

Подводя итог, можно сделать следующие выводы.

1. В некоторых случаях верхнюю границу рабочей температуры предпочтительнее определять, ориентируясь на положение перехода стеклования, при температуре выше которого следует резкое снижение всех свойств эмалевого изоляции провода.

2. В области температур ниже перехода стеклования кинетическая заторможенность полимерной матрицы приводит к резкому замедлению химических процессов теплового

старения. Поэтому возникает необходимость учитывать наряду с термостарением «конкурирующие» процессы, приводящие к деградации свойств эмали (например, влияние влажности, циклических механических воздействий и проч.). Иначе говоря, в области рабочих температур следует учитывать возможность смены основного механизма старения.

3. Влияние перехода стеклования на подвижность полимерной матрицы, которое обуславливает появление зависимости энергии активации от температуры, приводит к необходимости внесения коррективов в стандартные методики определения ресурса эмали в области рабочих температур, лежащих ниже перехода стеклования, основанные на использовании классического уравнения Аррениуса. Для этих целей необходимо разрабатывать новые методические подходы, основанные на нелинейной аппроксимации уравнений типа уравнения Аррениуса и использующие более чувствительные аналитические методы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабели и провода. Основы кабельной техники. / Под ред. И.Б. Пешкова. – М.: Энергоатомиздат, 2009.
2. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. – Л.: Химия, 1990. – 430 с.
3. Сажин Б.И. Электрические свойства полимеров. – Л.: Химия, 1991. – 192 с.
4. Сажин Б.И. Электропроводность полимеров. – М.-Л.: Химия, 1965.
5. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. – М.: Наука, 1982. – 359 с.
6. Надежность кабелей и проводов для радиоэлектронной аппаратуры. / Под ред. И.Б. Пешкова. – М.: Энергоатомиздат, 1982.
7. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. – М.: ИЛ, 1963.
8. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. – М.-Л.: АН СССР, 1959.

КОМИТЕКС
www.komitex.ru

**ЛИДЕР В ПРОИЗВОДСТВЕ
НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РОССИИ**

**Нетканые полимерные материалы и
ленты для:**

- производства кабельных изделий;
- фильтрации эмульсии;
- производства трансформаторов тока.

ОАО «Комитекс»
167981, г. Сыктывкар, ул. 2-я Промышленная, 10
тел. (8212) 286-546, 286-547, 286-575;
факс (8212) 286-560
market@komitex.ru, www.komitex.ru

