

МОРОЗОСТОЙКОСТЬ И НАГРЕВОСТОЙКОСТЬ ИЗОЛЯЦИОННЫХ СОСТАВОВ

Н. И. ВОРОБЬЕВ

Классификация изоляционных составов

(Представлено проф. доктором физ.-мат. наук А. А. Воробьевым)

Применение изоляционных составов (изоляционных масс или компаундов) для целей заливки и пропитки изоляции электрических машин и аппаратов широко практикуется в современной электроизоляционной технике. Особенно в настоящее время необходимы изоляционные составы с повышенной нагревостойкостью или высокой морозостойкостью или одновременно с той и с другой, т. е. с повышенным интервалом рабочих температур. Несмотря на большое количество существующих рецептов изоляционных составов, частично или полностью удовлетворяющих указанному требованию, теоретически вопросы морозостойкости и нагревостойкости изоляционных составов исследованы слабо. В данной работе на основе известных закономерностей, установленных для морозостойкости и нагревостойкости высокомолекулярных соединений вообще, сделана попытка разработать вопросы морозостойкости и нагревостойкости изоляционных составов.

В зависимости от назначения изоляционные составы можно подразделить на 3 вида: пропиточные, заливочные и покровные.

Рассматриваемые в данной работе закономерности в основном относятся к заливочным и покровным составам, но они справедливы частично и для пропиточных составов и лаков.

В зависимости от состава изоляционные массы можно подразделить на несколько групп:

1) массы на основе низкомолекулярных соединений: воскообразные и битумные;

2) массы на основе высокомолекулярных соединений: на основе смол полимеризационного типа и на основе смол конденсационного типа. Встречаются также массы смешанного типа.

Указанные изоляционные массы характеризуются следующими особенностями:

1. Воскоподобные массы имеют пониженную адгезию, малую вязкость в расплавленном виде, невысокую температуру заливки или пропитки, некоторую хрупкость при комнатной температуре.

2. Битумные массы обладают высокой адгезией, повышенной температурой заливки или пропитки вследствие повышенной вязкости, невысокой стоимостью.

3. Для масс конденсационного или полимеризационного типа характерно повышенное значение интервала рабочих температур. В исходном виде это жидкости, отверждение которых производится путём нагревания.

В зависимости от поведения изоляционных составов, т. е. отношения их к действию температуры, растворителей и т. д., составы можно под-

разделить, подобно классификации высокомолекулярных соединений, на термопластичные и термореактивные. Основные свойства термопластичных и термореактивных составов приведены в таблице 1.

Таблица 1

№ пп	Свойства	Термопластичные	Термореактивные
1	Определение	Главным образом на основе низкомолекулярных соединений	Высокомолекулярные, молекула имеет более двух реактивных точек
2	Форма молекулы	Линейная	Трехмерная
3	Отношение к нагреву	Плавкие	Неплавкие
4	Отношение к растворителям	Растворимые	Нерастворимые
5	Отношение к трансформаторному маслу	Немаслостойкие	Малостойкие
6	Интервал рабочих температур	Пониженный	Повышенный
7	Примеры составов	Битумные [1], воскоподобные [2; 3], состав холодной заливки [4]	Полимеризационного типа [5], конденсационного типа (РГЛ) [6]

Морозостойкость изоляционных составов

Представим себе какую-либо изоляционную деталь, помещенную в корпус, чаще всего металлический, и залитую составом. При охлаждении такой конструкции происходит тепловая деформация всех ее частей, причем вследствие разности в значениях коэффициентов линейного расширения металла и состава корпус сокращается медленнее, чем заливочный состав. Это приводит к появлению внутренних напряжений в массе состава, что при достаточно сильном охлаждении вызывает растрескивание состава. Температура появления трещин характеризует морозостойкость данного состава.

Для простых аморфных тел (например, для канифоли, битума и др.) морозостойкость определяется температурой стеклования, т. е. температурой, при которой вязкость вещества достигает величины 10^{13} пуаз. При меньших вязкостях возникающие внутренние напряжения успевают рассасываться вследствие вязкого течения материала. При повышении вязкости до 10^{13} пуаз рассасывания напряжений не происходит, и аморфное тело растрескивается при приложении малейшей нагрузки [7].

Для высокомолекулярных веществ морозостойкость также зависит от температуры стеклования, но не совпадает с ней полностью. Для высокополимеров (термопластов) температура стеклования определяется как температура, при которой теряются высокоэластические свойства полимера. Ввиду большой важности высокоэластической деформации полимеров для их морозостойкости рассмотрим это явление более подробно.

Согласно современным воззрениям молекулы высокополимеров представляют собой длинные гибкие цепи. Гибкость молекулы определяет эластичность полимера и в свою очередь обуславливается тем, что отдельные звенья молекулы могут вращаться вокруг связи С—С, как вокруг оси

при сохранении постоянства валентных углов и межатомных расстояний. В нормальных условиях (без приложения внешнего усилия) молекула свернута в клубок. При приложении внешнего усилия происходит ее распрямление, что обуславливает большую эластичность полимера.

Степень гибкости молекулы зависит от силы взаимодействия звеньев друг с другом [8], большей у полярных радикалов (звеньев).

Чем больше эластичность полимера при комнатной температуре, тем дольше он сохраняет высокоэластические свойства при охлаждении, тем ниже лежит его температура стеклования [9]. Следовательно, с уменьшением полярности полимера его температура стеклования должна понижаться. Этот вывод хорошо подтверждается таблицей 2, где сгруппированы полимеры (термопласты) разной степени полярности. Данные для таблицы 2 взяты из разных литературных источников.

Таблица 2

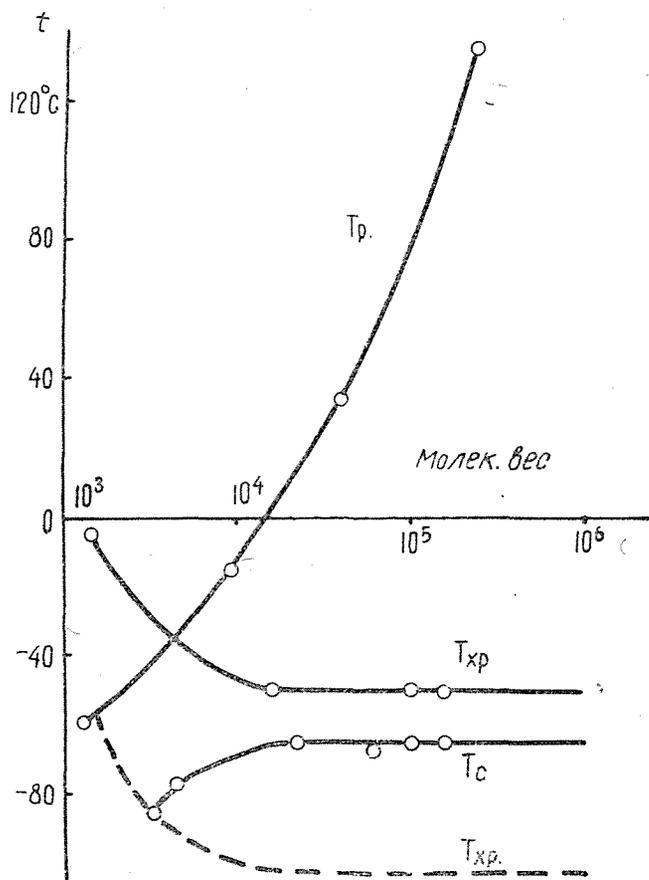
№ пп	Название	Полярность	Химическое строение	Температура стеклования (°C)	Температура размягчения (°C)
1	Полиизобутилен	Нейтральный	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	-70	80
2	Полиэтилен	„	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	-40	110
3	Поливинилхлорид	Полярный	$-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$	-15	130
4	Полиметилметакрилат	Сильно полярный	$\begin{array}{c} \text{H}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	+60	120
5	Полиамиды	„	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-$	+50	210

Указанная закономерность справедлива и для веществ низкомолекулярных (битумы, канифоль и др.). При этом добавляется новая зависимость: с уменьшением молекулярного веса вещества температура стеклования несколько смещается в сторону более низких температур. Например, на фиг. 1 дана зависимость температуры стеклования полиизобутилена в функции молекулярного веса (кривая T_g) [10].

Простые аморфные тела растрескиваются при температуре стеклования при приложении к ним малейшей механической нагрузки. В противоположность этому высокополимеры выдерживают механическую нагрузку и дают большое удлинение при температурах, значительно более низких, чем температура стеклования [11]. Большие деформации („вынужденная эластичность“ по Лазуркину и Фогельсону) полимеров ниже температуры стеклования объясняются возрастанием скорости перегруппировки отдельных звеньев молекул (т. е. возрастанием скорости релаксационных процессов) с ростом внутренних механических напряжений. Вследствие этого к полимеру возвращаются высокоэластические свойства.

При деформации полимера происходит вытягивание и ориентация макромолекул по направлению деформации. Это вызывает эффект упрочнения полимера [7].

Наличие больших деформаций и повышение механической прочности полимера приводит к тому, что температура хрупкости полимера, т. е. температура, при которой во время разрыва проявляется только упругая деформация, а вынужденная эластичность отсутствует, лежит значительно ниже температуры стеклования, т. е. морозостойкость полимера существенно повышается. На фиг. 1 показана зависимость температуры хрупкости полиизобутилена от молекулярного веса (кривая T_{xp} , сплошная линия) [12]. Температура хрупкости определялась при быстрой деформации.



Фиг. 1.

Нам кажется, что вышеуказанные закономерности, установленные для высокомолекулярных соединений, применимы и для изоляционных составов. В этом случае для кривой T_{xp} (фиг. 1) должна быть внесена поправка. При работе заливочных и покровных составов нагрузка прилагается чрезвычайно медленно (температурная деформация при охлаждении), поэтому температура хрупкости будет лежать значительно ниже—где-то в области пунктирной кривой.

Таким образом, вследствие наличия вынужденной эластичности морозостойкость терморезактивных (т. е. иными словами высокомолекулярных) изоляционных составов, сравнительно с морозостойкостью термопластичных составов, существенно повышается.

Морозостойкость изоляционного состава может быть повышена введением пластификатора, т. е. вещества с более низкой температурой стеклования. Роль пластификатора сводится к раздвижению молекул полимера,

к снижению их взаимодействия, что повышает эластичность вещества (в случае простых аморфных тел понижает вязкость), т. е. понижает температуру стеклования.

Роль пластификатора могут играть и воскоподобные (кристаллические) добавки. Введенные в небольших количествах воски переохлаждаются вместе с основной массой состава, причем температура стеклования переохлажденного воска будет лежать значительно ниже его температуры плавления [7;13], т. е. воск будет себя вести как пластификатор. При большом введении воскоподобного материала переохладения воска не произойдет, и изоляционная масса будет состоять из кристаллической и аморфной фазы.

Нагревостойкость изоляционных составов

Нагревостойкость изоляционных составов, характеризующая максимально допустимую рабочую температуру, для разных типов составов определяется по-разному. Нагревостойкость термопластичных изоляционных составов ограничивается их температурой размягчения. Для терморезистивных составов нагревостойкость определяется наибольшей температурой, при действии которой еще не наблюдается тепловое старение состава: недопустимое понижение эластичности, вспучивание и т. д.

Для установления температуры размягчения битумных и воскоподобных составов часто применяются методы кольца и шара и Уббелоде. Для полимеров-термопластов температура размягчения может быть определена как температура начала течения полимера.

Температура размягчения в сильной степени зависит от полярности и молекулярного веса полимера. С увеличением полярности вещества увеличивается взаимодействие полярных групп, что отражается на повышении температуры размягчения. Повышение температуры размягчения у полярных полимеров хорошо видно из таблицы 2, данные для которой, как уже указывалось, подобраны по разным литературным источникам. Полимеры имели примерно одинаковый молекулярный вес.

Таким образом, с увеличением полярности материала повышается как температура размягчения T_p , так и температура стеклования T_c материала. Интервал размягчения, равный разности этих температур ($T_p - T_c$), у материалов разной степени полярности меняться не должен (при прочих равных условиях, например, при одинаковом молекулярном весе). Эта закономерность также видна из табл. 2.

Как уже указывалось, температура стеклования полимера может быть понижена введением пластификатора. Но вследствие того что механизм действия пластификатора один и тот же как при стекловании, так и при размягчении полимера, одновременно со снижением температуры стеклования происходит снижение температуры размягчения полимера [14].

Применяя указанное правило к изоляционным составам, следует заключить, что введение пластификатора не должно повысить интервала размягчения изоляционного состава ($T_p - T_c$), а следовательно, и интервала рабочих температур, а лишь смещает их в сторону низких температур. Этот вывод подтверждается работами Баева [15] для битумных составов.

Для изоляционных составов сравнительно невысокого молекулярного веса (битумных и воскоподобных) интервал размягчения невелик и не превышает 130—180°C. Совершенно другое явление наблюдается для высокомолекулярных изоляционных составов. Известно, что у полимеров (термопластов) выше температуры стеклования находится широкая область высокоэластичной деформации—состояние, идеальное для изоляционных составов,—и лишь после нее начинается течение полимера. С повышением молекулярного веса полимера ширина области высокоэластичной деформа-

ции расширяется, следовательно, повышается температура размягчения полимера, что видно из фиг. 1, где показана зависимость температуры размягчения (кривая T_p) полиизобутилена от молекулярного веса [16].

Поэтому полимеры имеют, сравнительно с низкомолекулярными веществами, повышенный интервал рабочих температур как за счет повышенного значения температуры размягчения T_p , так и за счет расширения интервала до температуры хрупкости T_{xp} . Даже небольшое введение высокомолекулярных добавок увеличивает интервал размягчения изоляционного состава [3].

В случае перехода от линейных полимеров к трехмерным при небольшом количестве сшивающих мостиков эластичность трехмерных полимеров снижается мало, а следовательно, мало изменяется температура хрупкости и морозостойкость. Нагревостойкость при этом не только не снижается, но может быть повышена за счет устранения возможности размягчения. Вследствие этого терморезистивные изоляционные составы по сравнению с битумными и высокоподобными имеют значительно больший интервал рабочих температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лимова И. Г. Технический отчет № НДР-21—191, ВЭИ, 1946.
2. Козлов В. К. Компаунды на основе галовакса. ВЭП, 4, 1944.
3. Михайлов М. М. Компаунды на основе твердых растворов высокомолекулярных веществ. ВЭП, 7, 1939.
4. Баранов М. В. Масса холодной заливки. Эл. станции, 11, 1951.
5. H. Goggin и K. Boyer *Ind. Eng. Chem.* 11, стр. 1090, 1946.
6. Яманов С. А. и Сачков Д. Д. Методы защиты радиодеталей от влаги, стр. 22, 1951.
7. Кобеко П. П. Аморфные вещества, 1952.
8. Журков С. Н. ДАН СССР, т. 49, стр. 201, 1945.
9. Седлис О. В. Пластификация и морозостойкость. Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям, 1945.
10. E. Jepske и K. Ueberreiter *Z. physik. Chem.* т. А. 182, стр. 361, 1938.
11. Лазуркин Ю. С. и Фогельсон Р. Л. О природе больших деформаций высокомолекулярных веществ в стеклообразном состоянии. ЖТФ, 3, 1951.
12. M. L. Selker, G. G. Winspear и A. R. Kemp *Ind. Eng. Chem.*, т. 34, 2, 1942.
13. Кобеко П. П. Физико-химические свойства диэлектриков, 1934.
14. Александров А. П. и Лазуркин Ю. С. ДАН СССР, т. 43, стр. 396, 1944.
15. Баев В. А. Заливочные массы. Труды ВЭИ, вып. 38, 1940.
16. Каргин В. А. и Соголова Т. И. ЖФХ, 5, стр. 530, 1949.