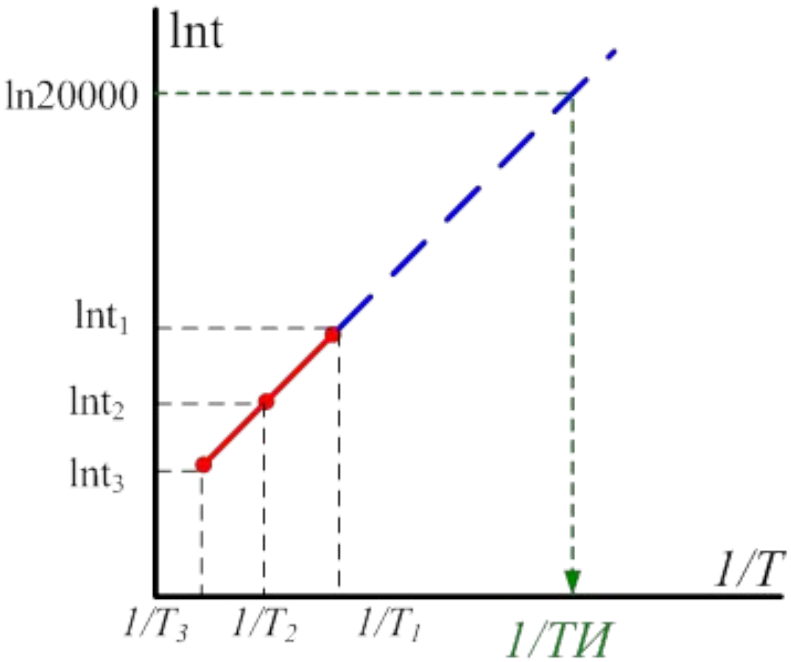
Основные полимеры, используемые для производства электроизоляционных материалов и пропиточных составов

Основные параметры, характеризующие стойкость изоляции к воздействию температуры

1. Нагревостойкость

$$\ln t = G + \frac{W}{kT}$$

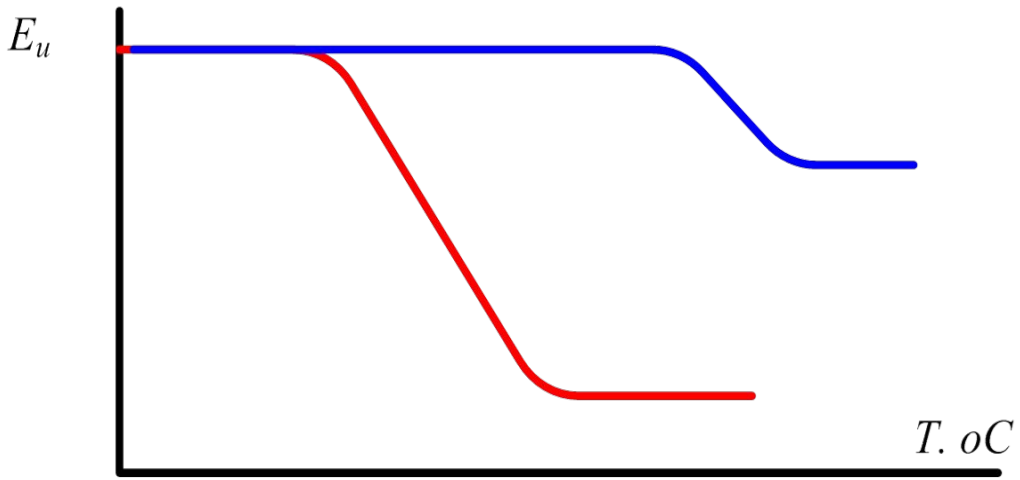
$$\ln\left(-\frac{1}{B}\cdot\ln\frac{A_t}{A_0}\right) = G$$



-Температурный индекс (ТИ)

- Класс нагревостойкости

2. **Теплостойкость** – способность полимерных материалов не размягчаться (сохранять жесткость) при повышении температуры



Теплостойкость

- по Мартенсу

- по Вика

3. Термостойкость – стойкость полимеров к химическому разложению, происходящему под действием энергии теплового движения (способность материалов сохранять неизменным химическое строение)

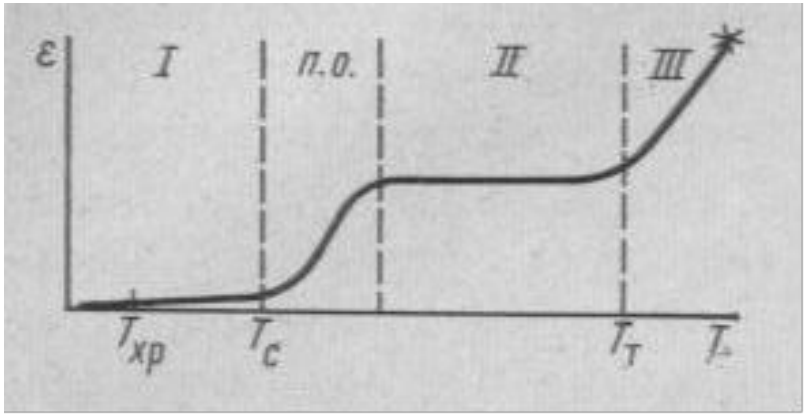
Теплостойкость < Нагревостойкость <Термостойкость

Стойкость к кратковременному нагреву

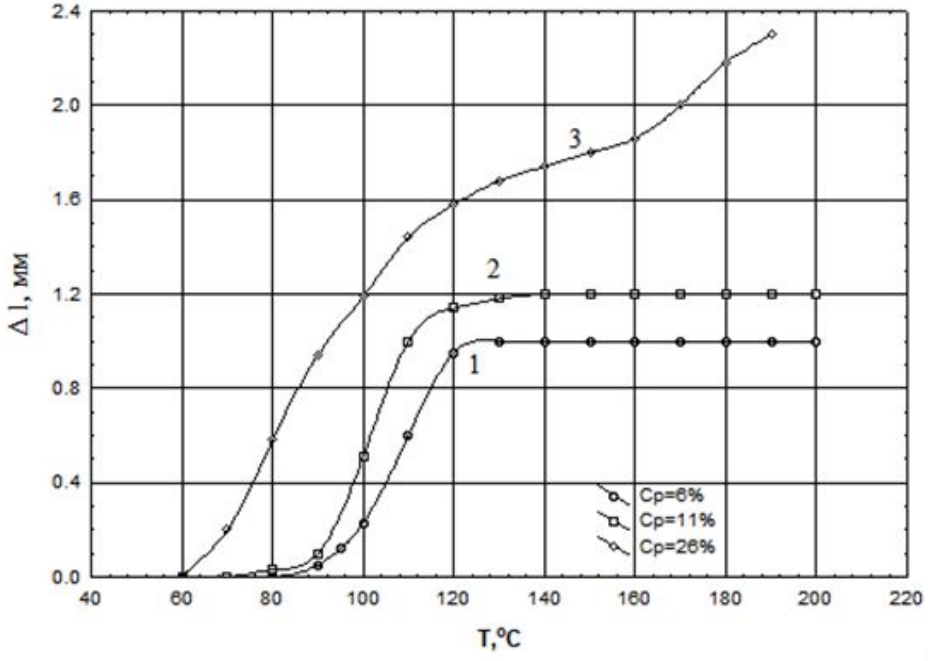
1. **Температура хрупкости (Тхр)** - температура, ниже которой полимер теряет способность сопротивляться ударным нагрузкам (разрушается при малых деформациях)

2. **Температура стеклования (Тс)** – температура, при которой полимер приобретает высокоэластические свойства (способен к большим обратимым деформациям при небольших нагрузках)

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$$



3. **Температура текучести - размягчения (Тт)**



$$C_{сш1} < C_{сш2} < C_{сш3}$$

Влияние строения полимера на нагревостойкость

Энергия связи, размер атома

Внутри молекулы

0,75- 3 A°

100 – 200 ккал/моль

Между молекулами

3 – 10 A°

0,5 – 10 ккал/моль

Сопротивление связи зависит

- Взаимного влияния атомов и групп
- Экранирующего действия атомов

Электроотрицательность

F - 4,0

C - 2,5

H - 2,1

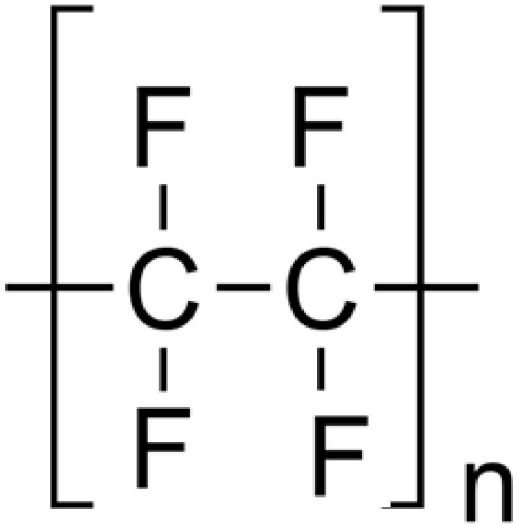
0 - 3,5

Cl - 3,0

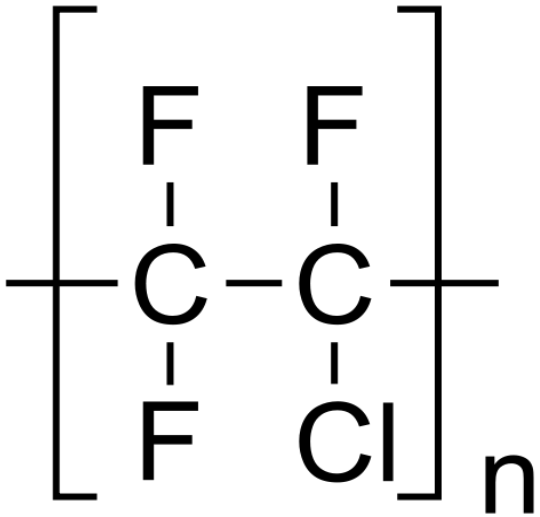
Si - 1,8

N - 3,1

Политетрафторэтилен



Политетрафторхлорэтилен



C—F - 107ккал/моль

C—H - 97 ккал/моль

C—C - 90 ккал/моль - Ф-4

C—C - 79,3 ккал/моль - ПЭ

$R_F = 0.64 A^o$

Тпл = 260°C

C—Cl - 91ккал/моль

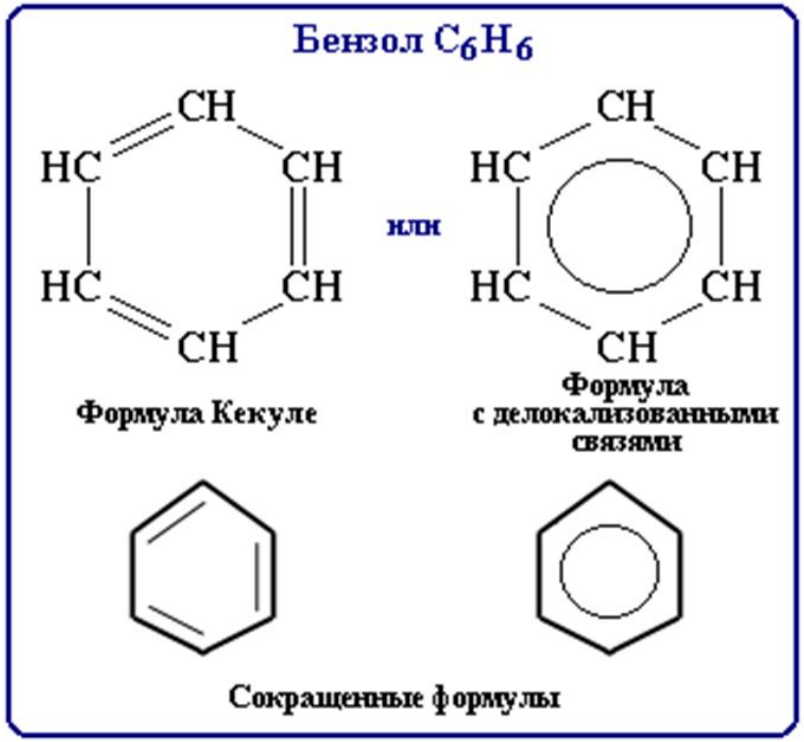
$R_{Cl} = 1.33 A^o$ ($R_H = 0.53 A^o$)

Тпл = 150°C

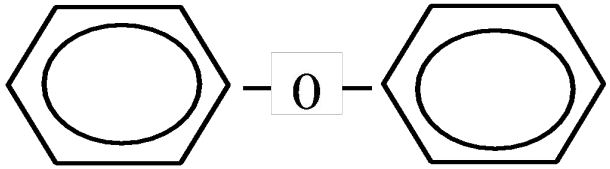
Влияние кристалличности

1. Стеклообразное или кристаллическое состояние
2. Наличие объемных групп в цепи
3. Полярные группы
4. Водородная связь

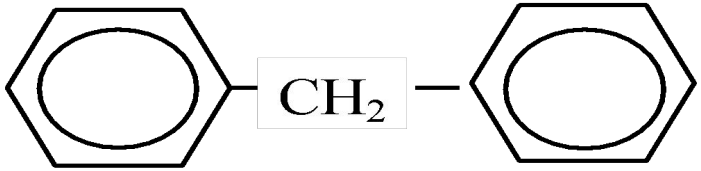
Содержание ароматических колец и гетероциклов



Т разл = 620°С



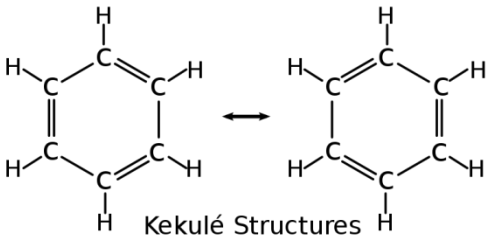
Т разл = 510°С



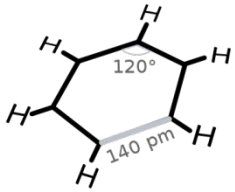
Т разл = 450°С

C_6H_6

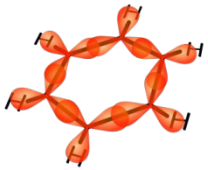
Benzene
Molecular formula



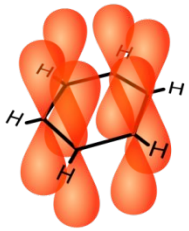
Kekulé Structures
(Isomers)



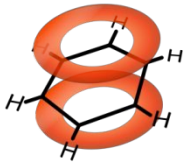
Planar Hexagon
Bond Length 140 pm



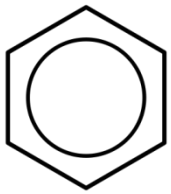
Sigma Bonds
sp^2 Hybridized orbitals



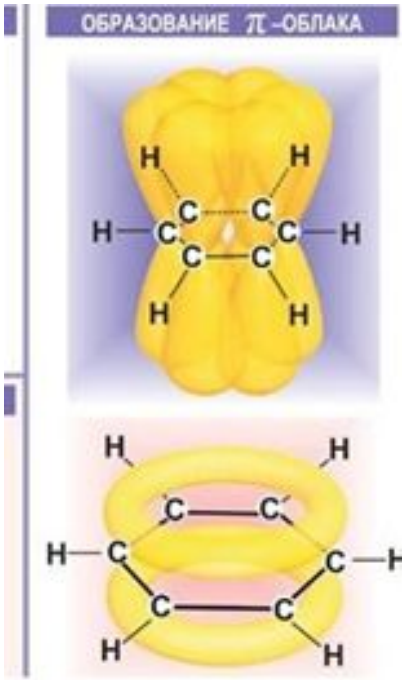
6 p_z orbitals

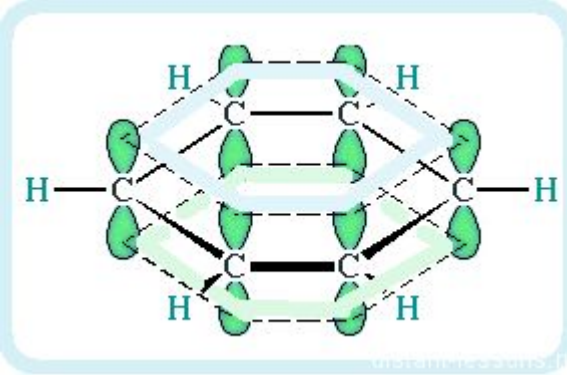


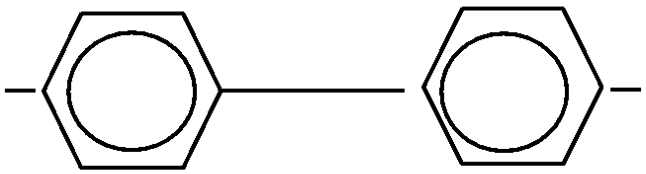
delocalized pi
system



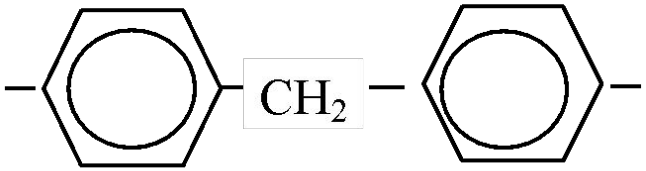
Benzene ring
Simplified depiction



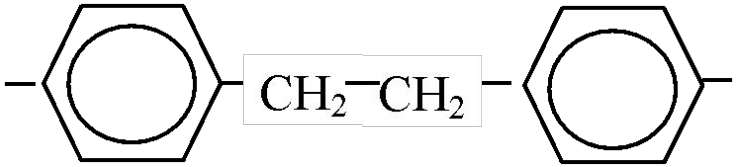




T разл = 530°C

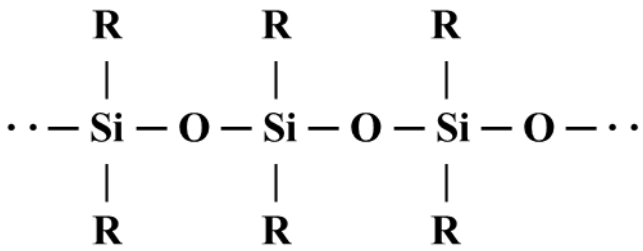


T разл = 400°C



$$T = A \cdot x + B$$

Наличие силоксановой (Si-O) связи



где R – органические радикалы: CH_3, C_2H_5, C_6H_5 и др

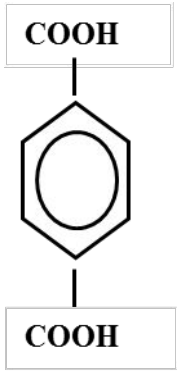
Si - 1,8

0 - 3,5

C - 2,5

Виды полимеров

Полиэфирные смолы



Терефталевая кислота

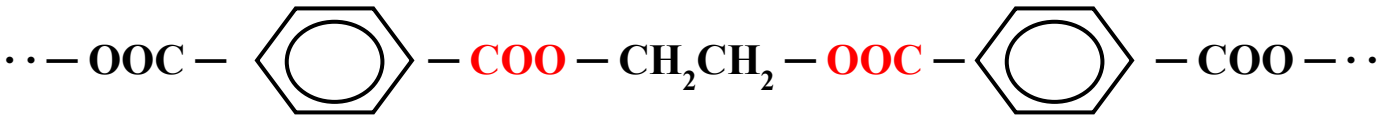
$HOCH_2 - CH_2OH$

Этиленгликоль

$$HOCH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_2OH$$

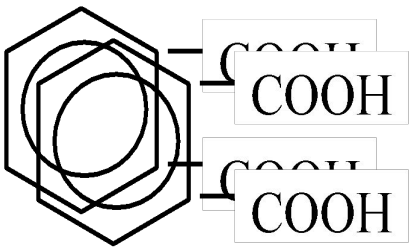
Глицерин

Термопластичные полиэфирные смолы



Термореактивные полиэфиры терефталевой кислоты

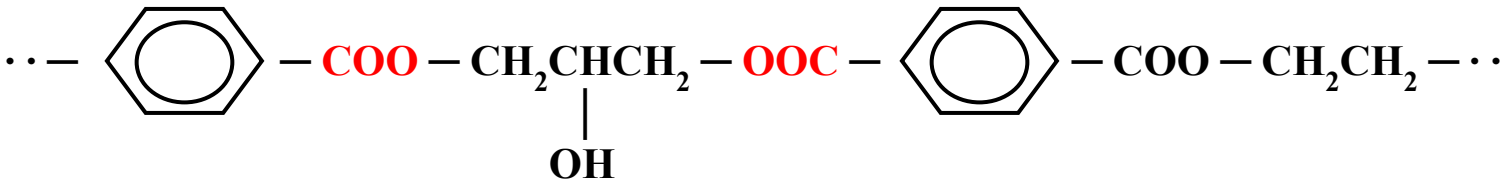
1.



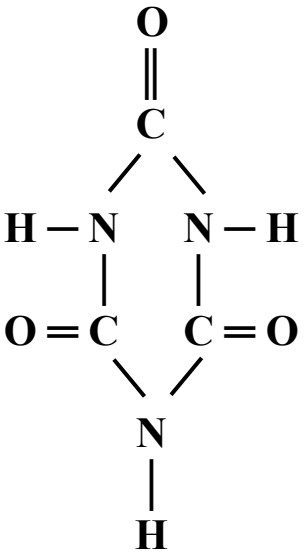
Фталевая кислота

+ **Глицерин** → Глифталевые смолы

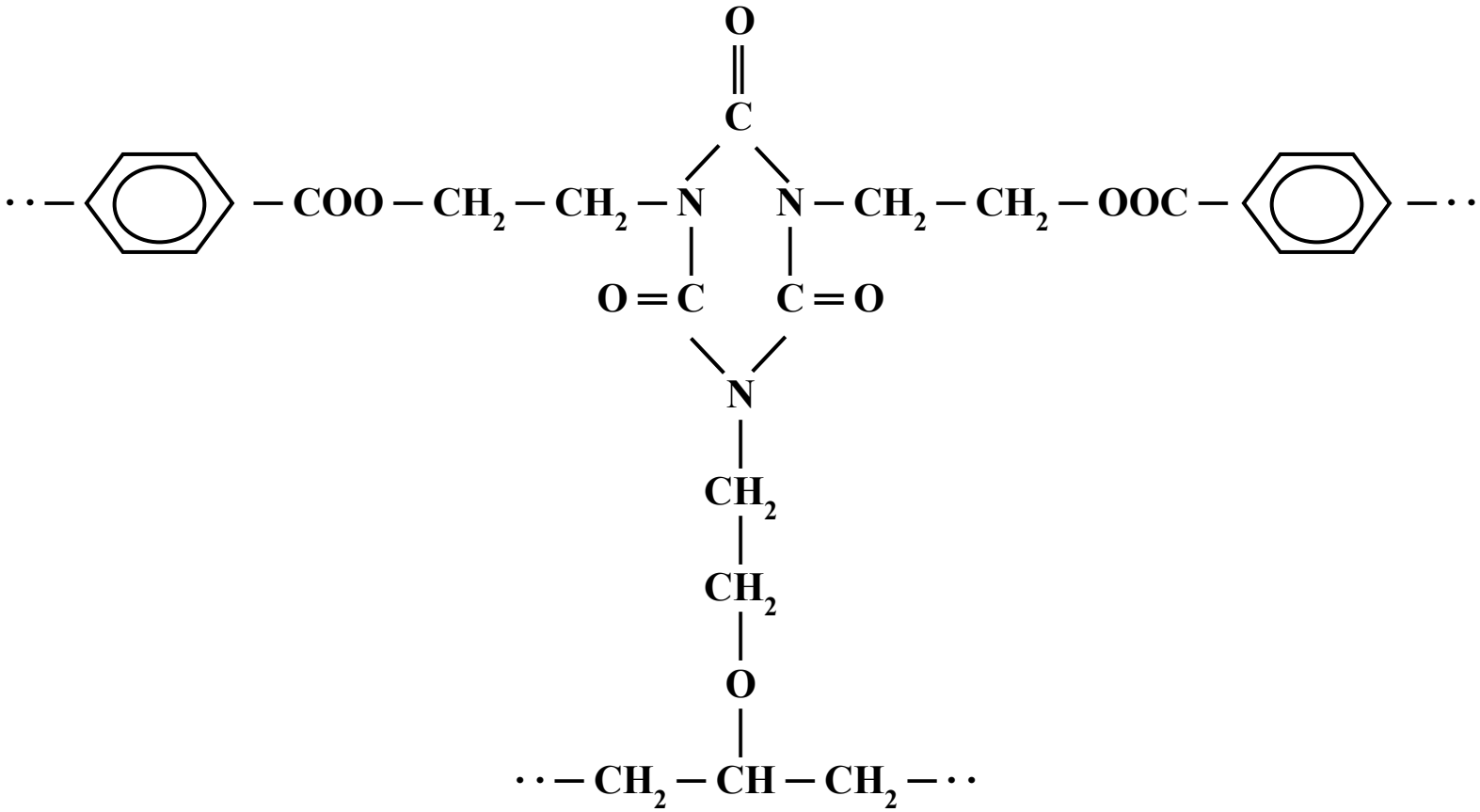
```
- Г – Ф – Г – Ф – Г – Ф – Г -
         |       |       |
         Ф       OH      Ф
         |               |
Ф – Г – Ф – Г – Ф – Г – Ф -
```



Полиэфиры модифицируют производными изоциануровой кислоты:



При этом образуется при запекании полимер (полиэфирцианурат) пространственной структуры:



Полиамиды

CONH

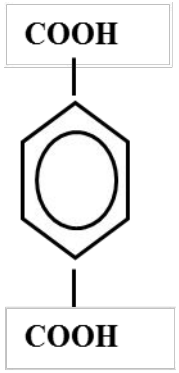
полиамиды, получаемые конденсацией диаминов с дикарбоновыми кислотами

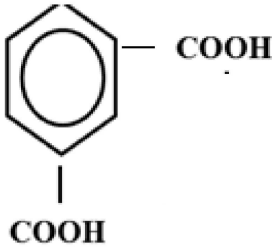
полиамиды, получаемые конденсацией аминокислот

Найлон

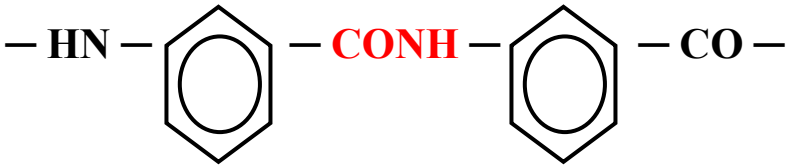
капрон.

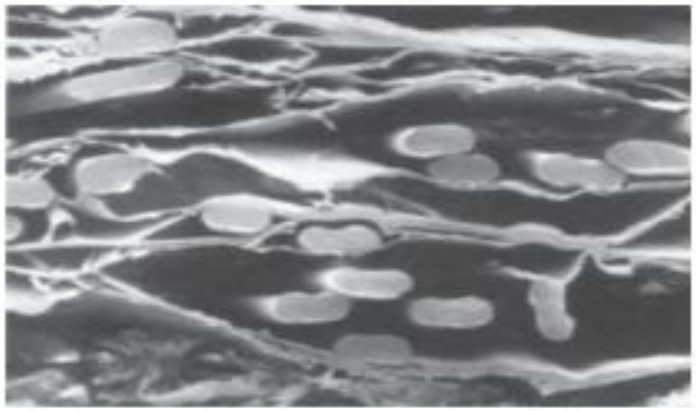
Поликонденсацией ароматических дикарбоновых кислот (изофталевой или терефталевой) и ароматических диаминов получают высоко нагревостойкие полиамиды с температурой плавления около 350^0C:



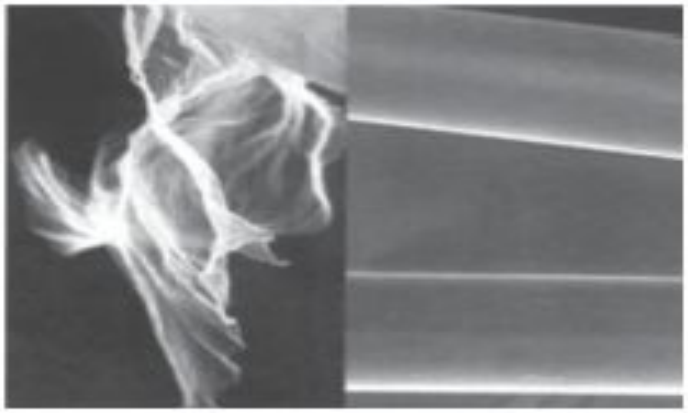


$H_2N-R-NH_2$





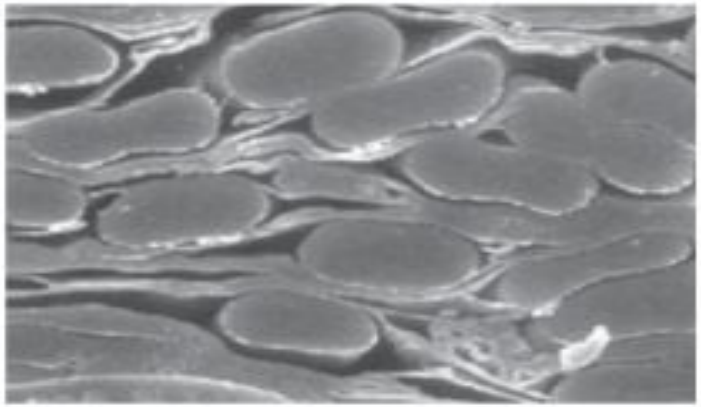
Флок



Фибриды

По химическому составу бумага «Номекс» представляет собой ароматический полиамид и в целом известна под названием «арамид»:

Оба компонента – флок и фибриды – смешиваются в пульпу на водной основе, из которой на специальной бумагоделательной машине производится непрерывный листовой материал.
Последующее уплотнение и упрочнение внутренних связей осуществляется с помощью высокотемпературного каландрования. Получаемая в результате бумага обладает механической прочностью, гибкостью и хорошими электрическими свойствами, которые сохраняются при высоких температурах (обугливаются при температурах свыше 400 °С и способны выдержать короткое воздействие температур до 700 °С).



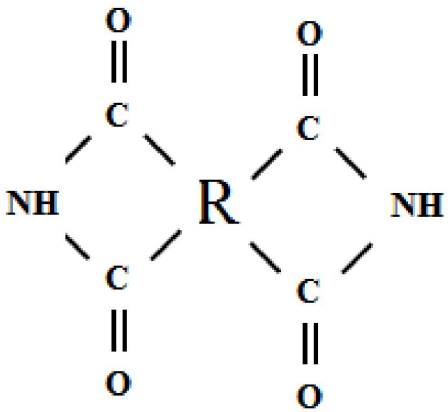
Поперечный разрез арамидной бумаги «Номекс»

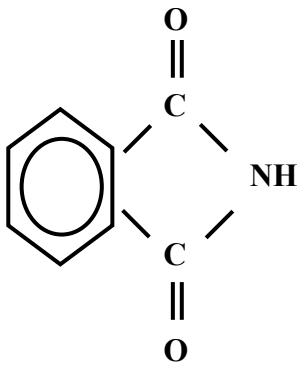
1. Механическая прочность
2. Рабочая температура 220ºС
3. Длительная работа при 98% влажности

Номекс 410 - каландрированный

Номекс 411 - некаландрированный

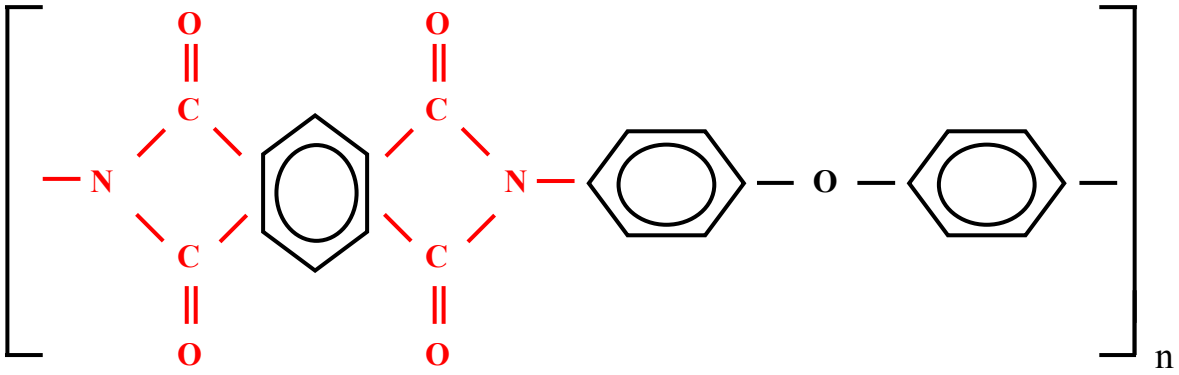
Полиимиды



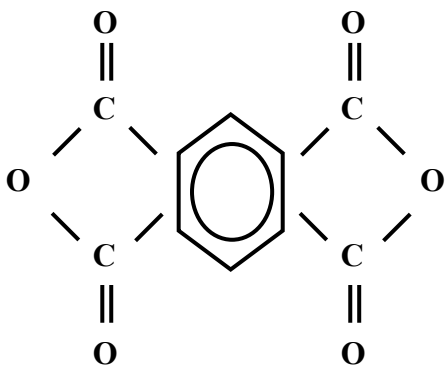


Имид фталевой кислоты (фталимид)

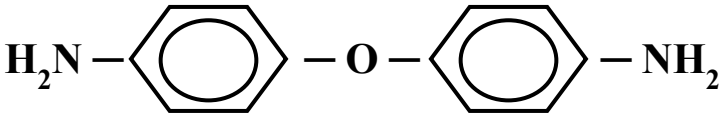
Цепь молекулы полиимидов, кроме имидных циклов, содержит ароматические ядра, связанные гетероатомом (O, S) или атомом углерода. Типичным представителем этой группы является полиимид следующего строения:



Получение полиимидов основано на реакции поликонденсации диангидридов тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов.
диангидрид пиромеллитовой кислоты:



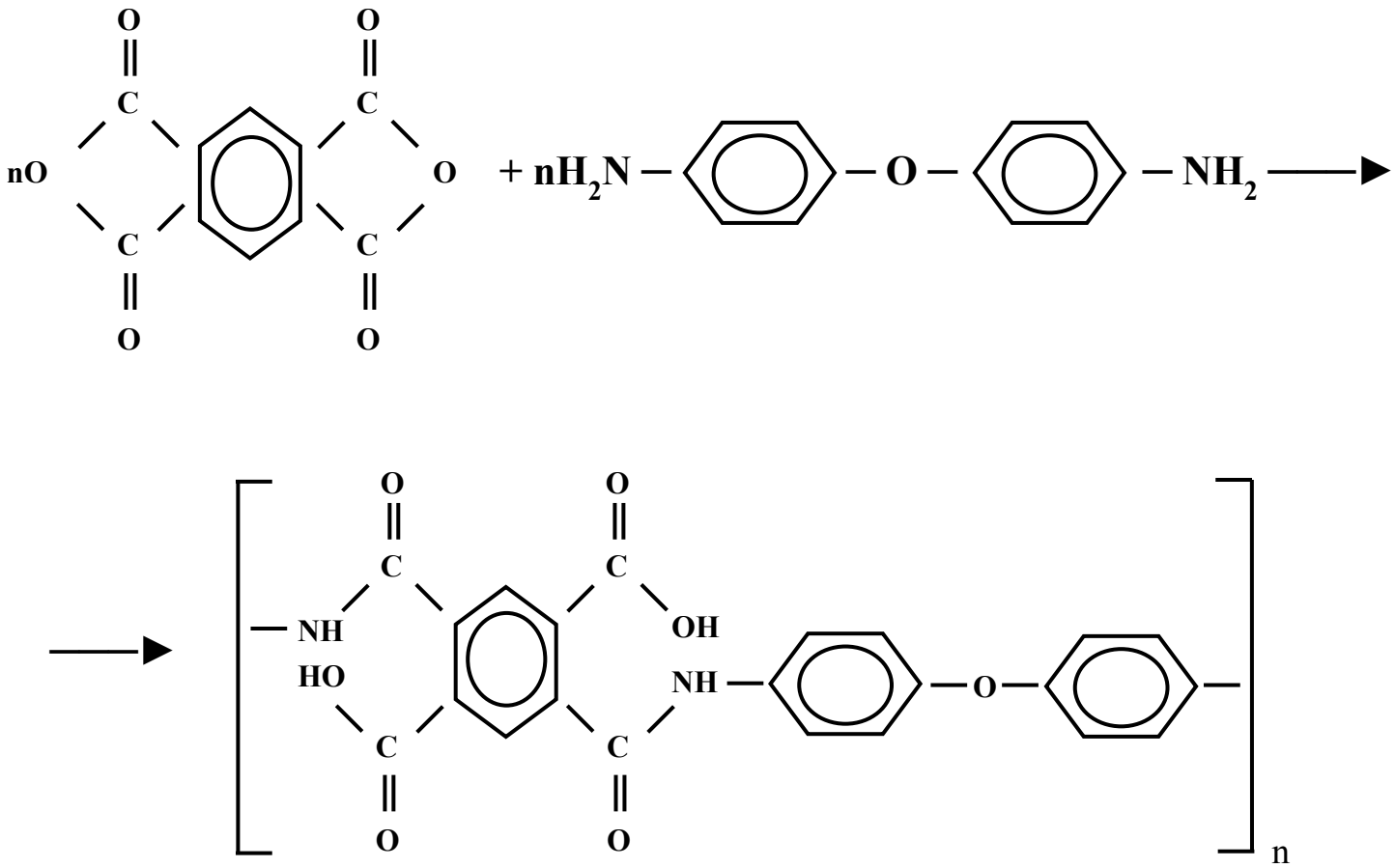
диаминодифенилоксид (диаминодифениловый эфир)



Полиимиды, в получении которых участвует диангидрид пиромеллитовой кислоты, называют полипиромеллитимидами.

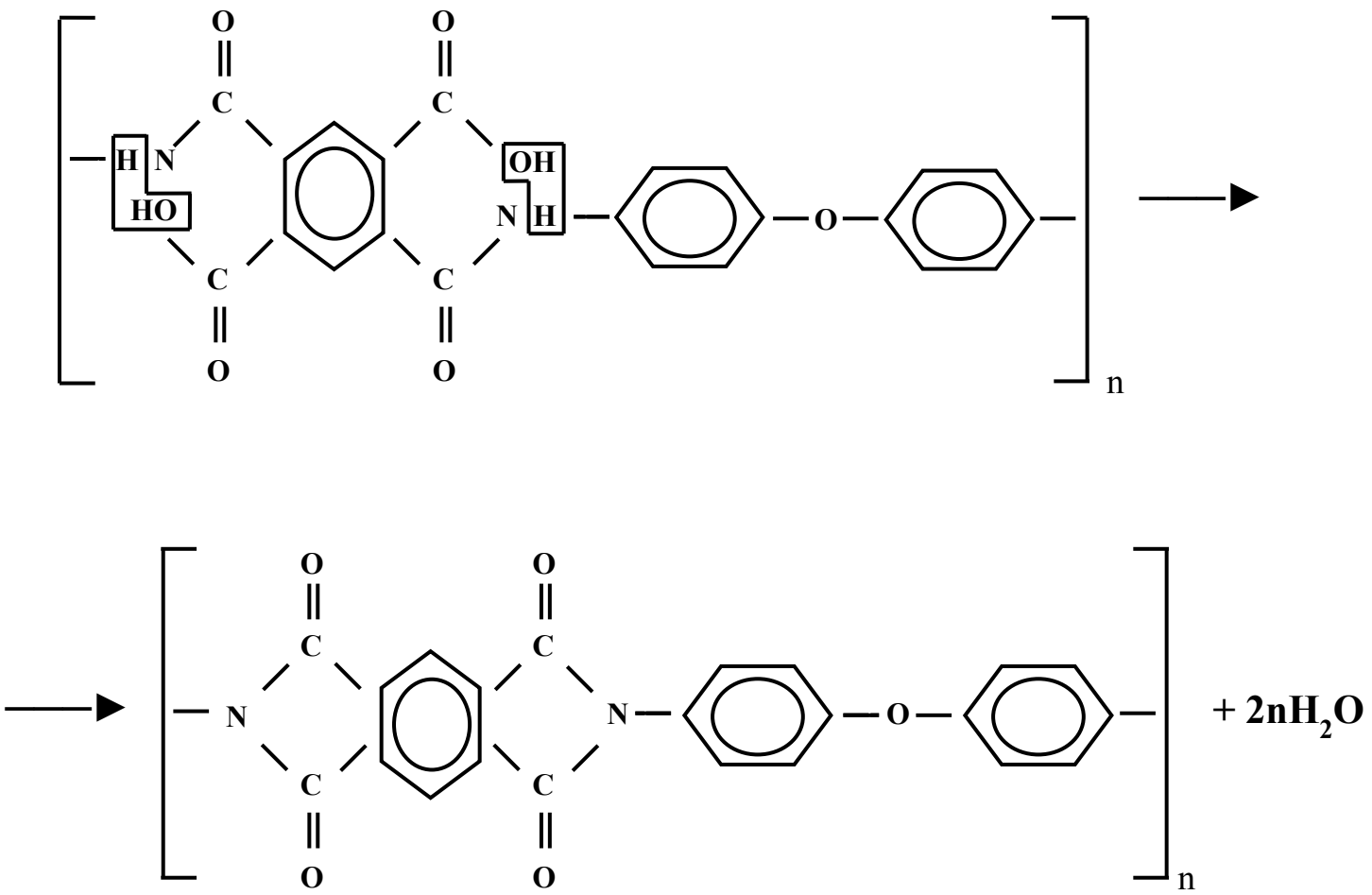
Полиимиды получают в две стадии. Сначала в среде растворителя (диметилформамида, диметилацетамида и др.) получают полиамидокислоту по реакции:

I стадия



Вторая стадия образования полиимида протекает в твердой фазе — в тонких слоях пленок после удаления растворителя при высокой температуре (300 – 500^{0}C). Реакция превращения полиамидокислоты в полиимид сопровождается выделением воды вследствие образования циклов по реакции:

II стадия



Фторопласт 4МБ

$$\left[(-CF_2-CF_2-)_n \; -\underset{\underset{CF_3}{|}}{CF}-CF_2- \right]_m$$

Сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом

Полиэфиримид

Лак	ЭД – 9152
Компаунды	Элпласт 155,
	180,
	200

Полиамидимид

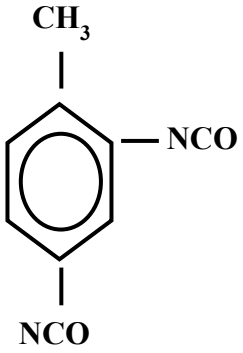
Провод	ПЭТ 200

Полиуретаны

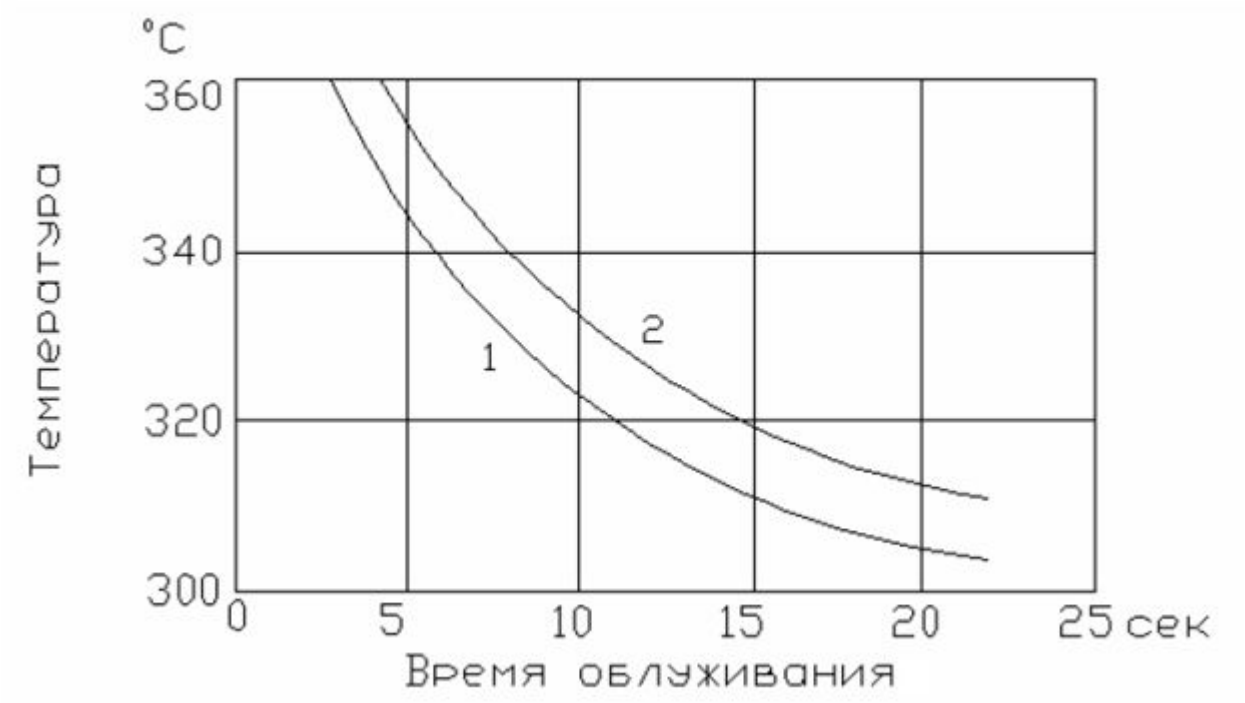
диизоцианат

$$nOC = N - R' - N = CO + (n+1)HO - R'' - OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HO - R'' - O - (- OC - NH - R' - NH - CO - O - R'' - O -)_n - H$$



Основное применение полиуретанов – получение лаков для эмалирования проводов.



Зависимость времени облуживания эмальпроводов от температуры

1 – полиуретановая пленка

2 – полиуретановая пленка в сочетании с поливинилацеталевой смолой

2. Нагревостойкость проводов ниже полиэфирной изоляции

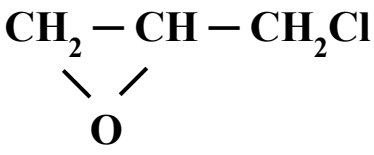
3. Низкая стойкость к нагреву в режиме К.З.

4.Заливочные компаунды – хорошая морозостойкость и эластичность, но малая механическая прочность и снижение диэлектрических характеристик при повышенной температуре

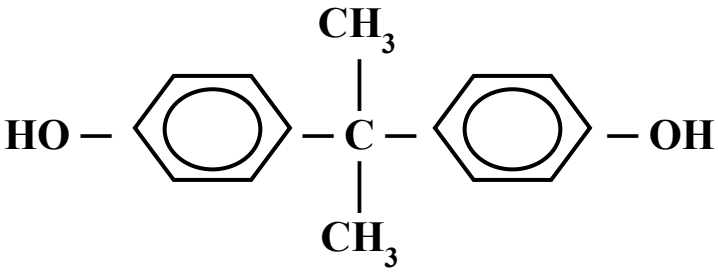
Полиуретановые каучуки

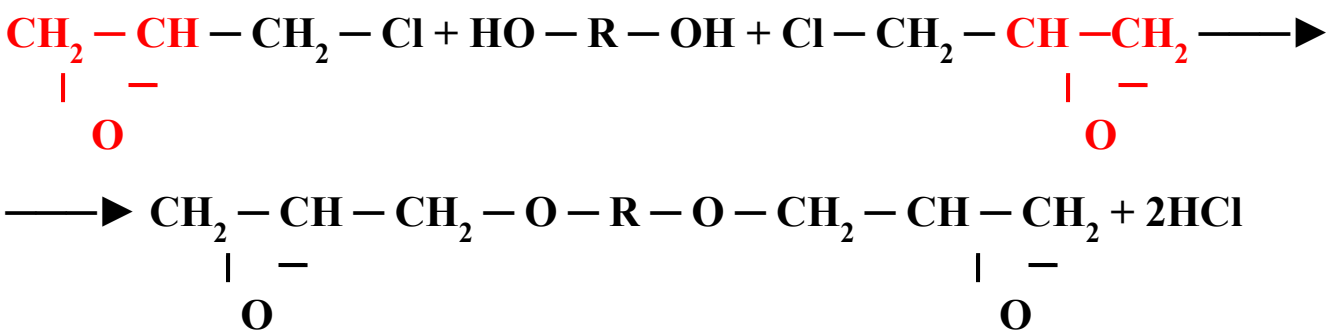
Эпоксидные смолы и составы на их основе

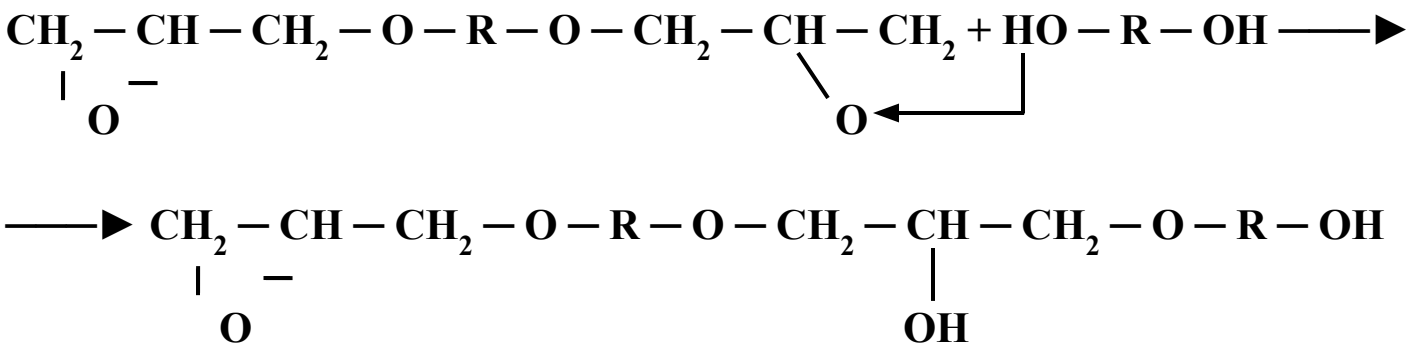
эпихлоргидрин

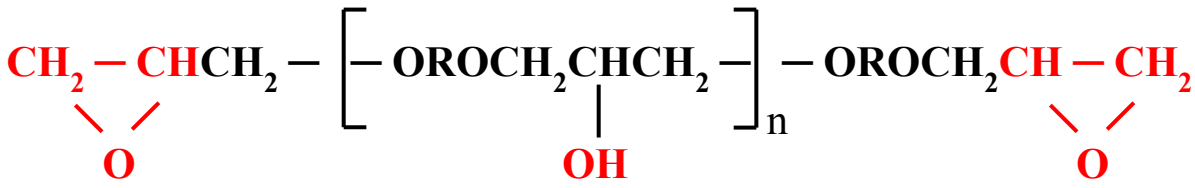


многоатомный фенол - дифенилолпропан (диоксидифенилпропан)

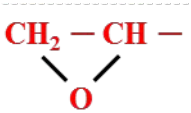








Диановые эпоксидные смолы - ЭД



- эпоксигруппа

Вещества, добавляемые для превращения жидких смол в твердые полимерные соединения, называются отвердителями.

Отвердители

1) полиамины

2) полиамиды

3) ангидриды кислот

4) отвердители каталитического типа

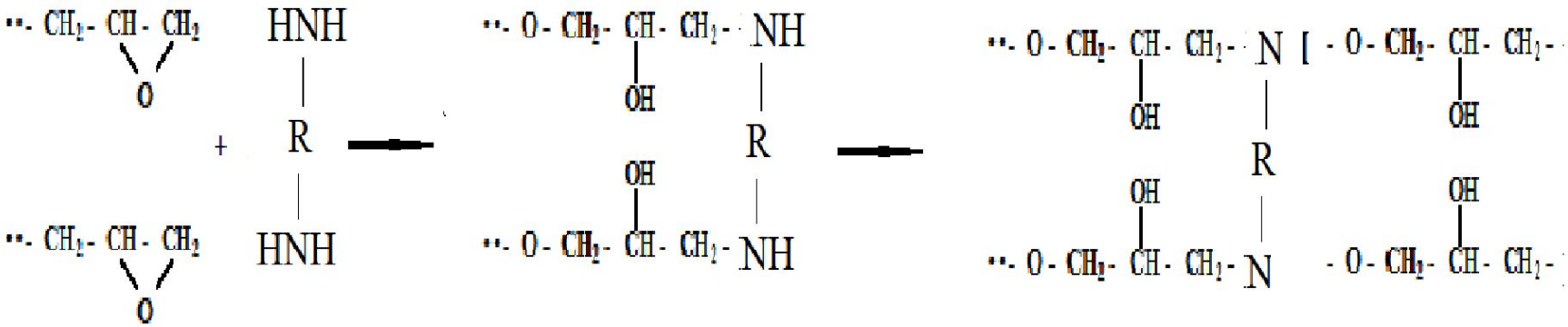
Отвердители

1. отверждающие на холоду (холодного отверждения) - амины

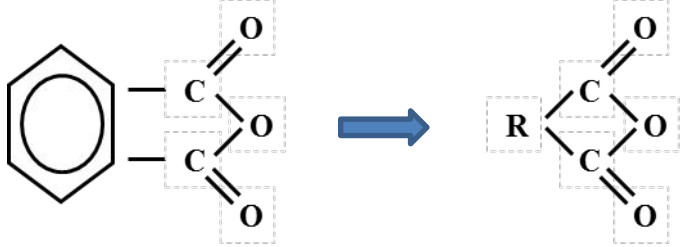
2. отверждающие при нагревании (горячего отверждения) – кислоты и ангидриды кислот

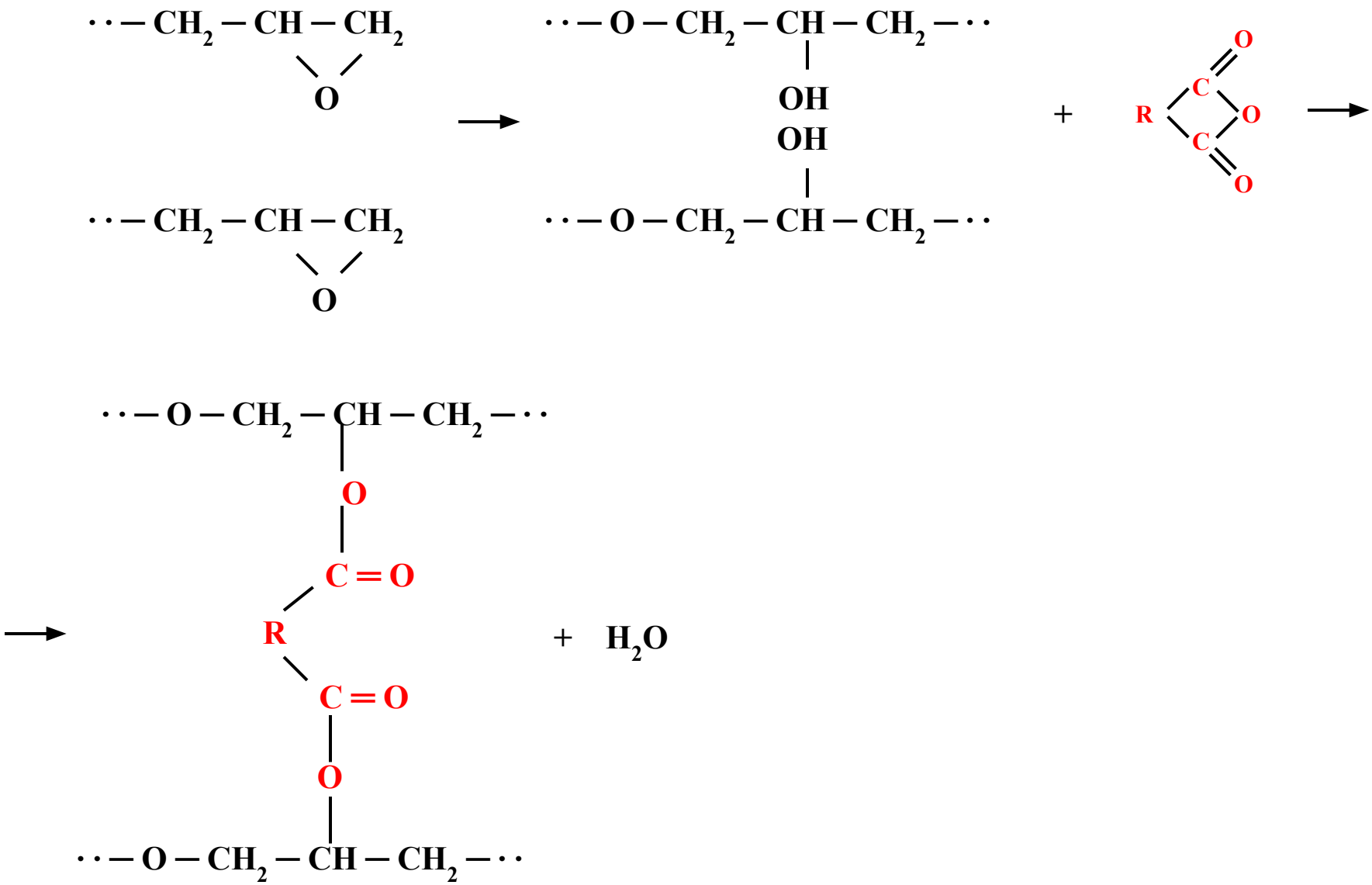
:

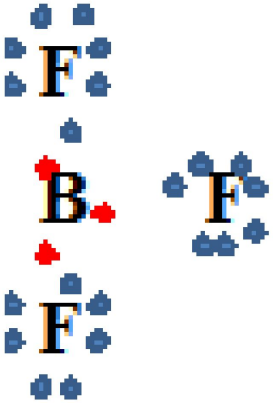
Амины


CH2- CH- CH2
O
HNH
R
HNH
O- CH2- CH- CH2- NH
OH
R
OH
NH
N
[- O- CH2- CH- CH2-
R
N
- O- CH2- CH- CH2-

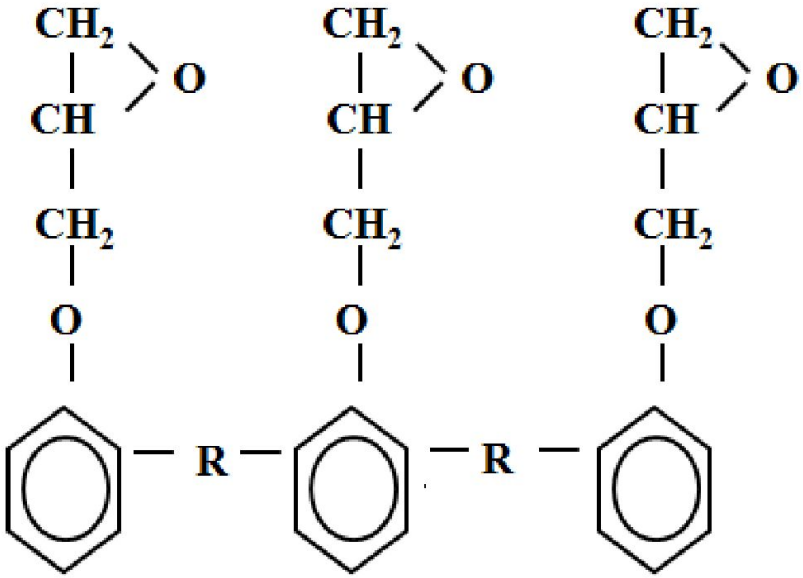
отвердитель ангидридного типа






F
B
F
F

эпоксиноволачные смолы



Эпоксидные смолы

Преимущества

1.В процессе отверждения не выделяется летучих веществ

2. Стабильность размеров , малая усадка (≤2%)

3. Химическая стойкость

4. Химическая инертность

5. Долговечность

6. Высокая адгезия

7. Универсальность в выборе отвердителя и условий отверждения

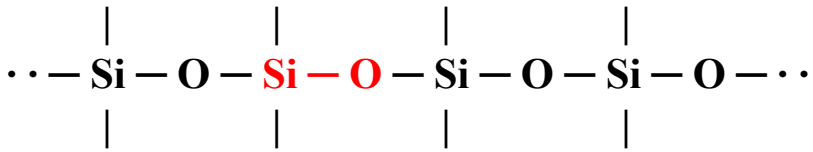
8. Низкая вязкость до отверждения

Недостатки

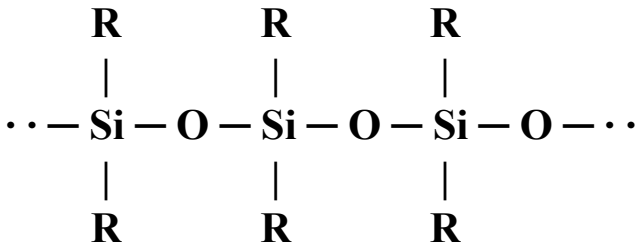
Высокий ТКЛР – $45 \div 65 \cdot 10^{-6}$ 1/град

Кремнийорганические полимеры

Кремнийорганические полимеры — это класс высокомолекулярных соединений, в построении главной цепи которых участвует атом **кремния**.

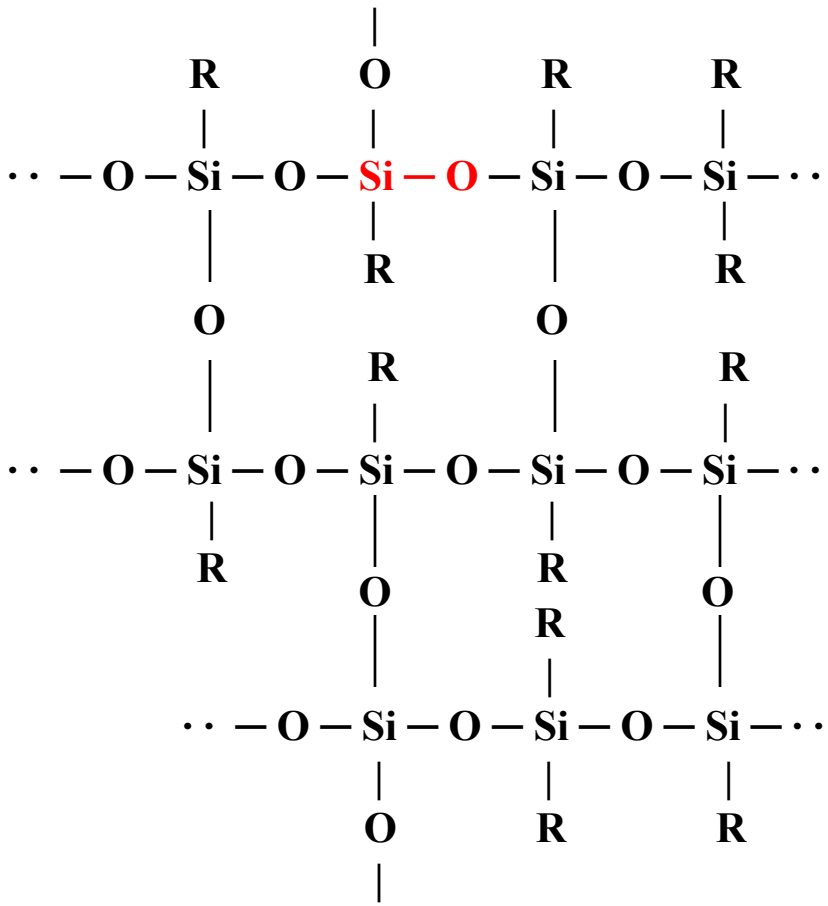


Структура линейного полиорганосилоксана:



где R – органические радикалы: CH_3, C_2H_5, C_6H_5 и др.

В пространственной структуре атомы кремния отдельных цепей соединены через кислород (силоксановая связь):



Достоинства

1. Высокая нагревостойкость
2. Высокая хладостойкость
3. Высокая водостойкость
4. Химическая инертность

Недостатки

1. Недостаточная механическая прочность
2. Абразивный эффект $Si\ O_2$
3. Длительное время сушки