

Метод оценки степени запечки изоляции провода ПЭФД2-200 по температурной зависимости $\text{tg}\delta$

А.В. Петров, доцент кафедры «Электроизоляционная и кабельная техника»
Томского политехнического университета

Из литературных данных известно, что с увеличением степени полимеризации или поликонденсации полярных реактопластов увеличивается энергия активации дипольно-сегментальной поляризации, возрастает время диэлектрической релаксации. Это приводит к смещению максимума $\text{tg}\delta$ дипольно-релаксационных потерь в сторону более высоких температур [1]. При максимальной степени завершенности химической реакции температура максимума $\text{tg}\delta$ достигает установившегося значения $T_{\text{уст}}$ и при дальнейшей термообработке максимум $\text{tg}\delta$ перестает смещаться [1,2].

Аналогичная закономерность наблюдается и при термообработке лака МТ-533 в процессе производства эмалированных проводов [2].

По величине текущей температуры (T_x) максимума $\text{tg}\delta$ изоляции провода и $T_{\text{уст}}$ можно судить о том, насколько полно прошел процесс поликонденсации лака с образованием пространственной сетки. Однако это будет всего лишь качественная оценка степени запечки, по которой можно только контролировать отклонение от заданного режима эмалирования. С этой точки зрения значительный интерес представляют методы, позволяющие дать количественную оценку степени завершенности процессов структурирования. В этом случае можно управлять технологическим процессом таким образом, чтобы получить изоляцию провода с заранее заданной степенью запечки.

Целью данной работы является разработка инженерного метода расчета степени запечки изоляции проводов эмалированных полиэфиримидными лаками.

При постоянной температуре химической реакции степень завершенности процесса определяется его длительностью и величиной энергии активации. Поскольку энергия активации химической реакции примерно в 2-3 раза превышает энергию активации диэлектрической релаксации, то постоянная времени химической реакции, например, при температуре 260°C, превышает время диэлектрической релаксации в 10^3 — 10^4 раз.

То есть процесс диэлектрической релаксации проявляется при температурах более низких, чем химическая реакция структурирования, а время диэлектрической релаксации увеличивается по мере повышения степени структурирования. Следовательно, метод диэлектрической релаксации может служить критерием степени завершенности химической реакции, так как диэлектрическая релаксация, обладая малым временем установления, успевает отслеживать, например, процесс образования поперечных химических связей.

Метод расчета степени запечки эмалилака

При поликонденсации полиэфиримидных лаков происходит образование пространственной сетки за счет реакции по гидроксильным группам многофункциональных спиртов. Каждой степени сшивки соответствует определенная подвижность цепей макромолекул и соответственно свое время диэлектрической релаксации τ .

При уменьшении скорости эмалирования температура максимума $\text{tg}\delta$, энергия активации и время диэлектрической релаксации увеличиваются вследствие повышения «густоты» пространственной сетки, что обусловлено увеличением плотности полимера, возрастанием сил межмолекулярного взаимодействия и степенью кооперативности теплового движения.

Время диэлектрической релаксации полярных молекул связано с энергией активации следующим выражением [3]:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{W}{k \cdot T}}, \quad (1)$$

где $\tau_0 = 10^{-13}$ — 10^{-14} с — период собственных колебаний полярной молекулы около положения равновесия; $k = 8,31$ Дж/К·моль молярная газовая постоянная; W — энергия активации диэлектрической релаксации.

Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ в заводских условиях определяется, как правило, на частоте

$f = 1000$ Гц. Так как по мере структурирования время диэлектрической релаксации τ возрастает, а температура максимума $tg\delta$ смещается в сторону более высоких температур, следовательно, для двух времен релаксации τ_1 и τ_2 (или для двух температур максимума $tg\delta$) можно записать:

$$\tau_1 = \tau_0 \cdot e^{\frac{W_1}{k \cdot T_1}} \quad \text{и} \quad \tau_2 = \tau_0 \cdot e^{\frac{W_2}{k \cdot T_2}}. \quad (2)$$

Так как при неизменной частоте f электрического поля $\tau_1 = \tau_2$, то из выражения (2) следует, что $\frac{W_1}{T_1} = \frac{W_2}{T_2}$, то есть энергия активации диэлектрической релаксации (W) пропорциональна температуре (T) максимума $tg\delta$.

Обозначим индексом «х» текущее значение температуры максимума $tg\delta$ (T_x) и энергию активации (W_x), а индексом «уст» — установившееся значение температуры максимума $tg\delta$ ($T_{уст}$) и энергию активации ($W_{уст}$). Тогда получим, что $\frac{W_x}{T_x} = \frac{W_{уст}}{T_{уст}}$, следовательно

$$W_x = T_x \cdot \frac{W_{уст}}{T_{уст}}. \quad (3)$$

Таким образом, текущее значение энергии активации можно найти через ее установившееся значение при $T_{уст}$.

Из экспериментальных данных, по методике, приведенной в работе [2], можно найти установившееся значение температуры максимума $tg\delta$ ($T_{уст}$) и энергию активации ($W_{уст}$) и, пользуясь выражением (3), рассчитать энергию активации для любой другой температуры максимума $tg\delta$ и, соответственно, любой степени запечки.

На частоте 1000 Гц, длительность полупериода приложенного напряжения составляет $\tau = 1/2 \cdot f = 0,5 \cdot 10^{-3}$ с. Таким же будет время диэлектрической релаксации τ при температуре максимума $tg\delta$. Изоляция эмали провода с меньшей степенью запечки будет иметь более низкую температуру максимума $tg\delta$.

Время диэлектрической релаксации τ_{np} , приведенное к температуре $T_{уст}$ для изоляции провода с любой степенью запечки, учитывая уравнение (3), равно

$$\tau_{np} = \tau_0 \cdot e^{\frac{W_x}{k \cdot T_{уст}}} = \tau_0 \cdot e^{\frac{T_x \cdot W_{уст}}{k \cdot T_x \cdot T_{уст}}}. \quad (4)$$

Полученное значение $\tau_{np} \leq \tau = 0,5 \cdot 10^{-3}$ с. Чем больше разница между τ_x и τ_{np} , тем меньше степень завершенности химической реакции. При 100% степени запечки $\tau_x = \tau_{np}$.

Время диэлектрической релаксации τ_x целиком определяется глубиной химической реакции, и закономерность его изменения определяется параметрами уравнения кинетики химической реакции, исходя из которого степень завершенности процесса структурирования определяется как [3,4]

$$\beta = C_t / C_0 = 1 - e^{-t/\theta}, \quad (5)$$

где C_0 — количество исходного вещества; C_t — количество вещества, прореагировавшего к моменту времени t ; $\theta = \tau_0 \cdot e^{E/kT}$ — постоянная времени химической реакции, где E — энергия активации химической реакции.

За количество прореагировавшего вещества C_t можно принять пропорциональную ей величину τ_x , которая также стремится к своему пределу $\tau_{уст}$ при полной запечке. Поэтому можно полагать, что степень завершенности химической реакции

$$\beta = \frac{\tau_{np}}{\tau_{уст}}. \quad (6)$$

Приращение $\ln \tau_{np}$ в процессе запечки будет пропорционально приросту энергии активации диэлектрической релаксации ΔW_x (2).

$$\Delta \ln \tau_{np} = \frac{\Delta W_x}{k \cdot T_{уст}}.$$

Переходя к бесконечно малым приращениям Δ получим, что

$$d \ln \tau_{np} = \frac{dW_x}{k \cdot T_{уст}},$$

$$\int_2^1 d \ln \tau_{np} = \int_4^3 \frac{dW_x}{k \cdot T_{уст}},$$

где верхний предел интегрирования (1) равен времени диэлектрической релаксации максимально структурированного образца $\tau_{уст} = 1/2 \cdot f$ при $T = T_{уст}$, а нижний предел (2) — времени диэлектрической релаксации τ_x , приведенному к $T = T_{уст}$. Верхний предел значения энергии активации (3) соответствует $W_{уст}$, а нижний (4) — значению энергии активации диэлектрической релаксации W_x при температуре максимума $tg\delta$.

После интегрирования получим:

$$\ln \frac{\tau_{уст}}{\tau_{пр}} = \frac{W_{уст} - W_x}{k \cdot T_{уст}}$$

Учитывая уравнение (6) можно записать

$$\ln \frac{1}{\beta} = \frac{1}{k \cdot T_{уст}} \cdot (W_{уст} - W_x)$$

Принимая во внимание, что $W_x = T_x \cdot \frac{W_{уст}}{T_{уст}}$, получим:

$$\ln \beta = - \frac{W_{уст}}{k \cdot T_{уст}^2} (T_{уст} - T_x)$$

Тогда степень завершенности процесса запечки будет равна:

$$\beta = \frac{\tau_{пр}}{\tau_{уст}} = e^{- \frac{W_{уст}}{k \cdot T_{уст}^2} (T_{уст} - T_x)} \quad (7)$$

Таким образом, по экспериментальной зависимости $tg\delta = f(T)$ можно найти температуру максимума $tg\delta$ и рассчитать степень запечки изоляции β .

Достоинством данного метода является возможность управления технологическим процессом эмалирования путем поддержания оптимальной величины β для данного лака.

Так, например, для различных партий лака одной и той же марки, степени запечки их, при одинаковых режимах эмалирования, как правило, отличаются друг от друга, поэтому для них необходимо экспериментальным путем определить постоянные параметры $W_{уст}$ и $T_{уст}$. Последняя определяется по результатам теплового старения, а $W_{уст}$ — из температурной зависимости $tg\delta$ полностью структурированной изоляции или расчетным путем из уравнения (1).

Расчет степени запечки изоляции провода ПЭФД2-200 диаметром 0,56 мм в исходном состоянии и после старения

По результатам исследований температурной зависимости $tg\delta$ изоляции провода ПЭФД2-200 был произведен расчет степени запечки для различных скоростей эмалирования одной из партий полиэфиримидного лака МТ-533 и его модифицированного аналога — лака Хербертс. (Диаметр провода $d = 0,56$ мм, рис. 1, 2).

По методике [2] для лака МТ-533 в результате теплового старения при температуре 250 °С в течение 6 и 8 часов были определены:

- установившееся значение температуры максимума $tg\delta T_{уст} = 269$ °С (зависимости 4, 5 рис. 1),
- энергия активации диэлектрической релаксации полностью запеченной изоляции $W_{уст} = 110,8$ кДж/моль.

По полученным данным был проведен расчет степени запечки изоляции провода в исходном состоянии для скоростей эмалирования 55, 65 и 85 м/мин (зависимость 1, рис. 1).

Дополнительная тепловая обработка провода при температуре 250 °С в течение 2 и 4 часов повышает степень запечки в среднем до 0,62 и 0,8 соответственно (зависимости 2 и 3, рис. 1). После 6 и 8 часов теплового старения β приближается к единице (зависимости 4 и 5, рис. 1).

Аналогично была рассчитана степень запечки изоляции провода ПЭФД2-200 диаметром 0,56 мм на основе лака «Хербертс» в исходном состоянии, полученного при скоростях эмалирования 55 и 85 м/мин (зависимость 1, рис. 2), и после его старения при $T_{ст} = 250$ °С в течение 2 и 4 часов (зависимости 2, 3, рис. 2).

Пример расчета степени запечки изоляции провода эмалированного при скорости 85 м/мин:

$$\beta = e^{- \frac{W_{уст}}{k \cdot T_{уст}^2} (T_{уст} - T_x)} = e^{- \frac{110800}{8,3 \cdot 542^2} (508 - 542)} = 0,214,$$

где $T_x = 508$ К — температура максимума $tg\delta$ изоляции провода.

Из рис. 1 видно, что при повышении скорости эмалирования от 55 до 85 м/мин степень запечки изоляции снижается с 0,422 до 0,214. Это объясняется тем, что при высоких скоростях эмалирования провод находится в печи меньше время, его температура ниже и меньше глубина реакции поликонденсации.

Дополнительная тепловая обработка провода при температуре 250 °С в течение 2 и 4 часов повышает степень запечки в среднем до 0,62 и 0,8 соответственно (зависимости 2 и 3, рис. 1). После 6 и 8 часов теплового старения β приближается к единице (зависимости 4 и 5, рис. 1).

Аналогично была рассчитана степень запечки изоляции провода ПЭФД2-200 диаметром 0,56 мм на основе лака «Хербертс» в исходном состоянии, полученного при скоростях эмалирования 55 и

85 м/мин (зависимость 1, рис. 2), и после его старения при $T_{ст} = 250\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 и 4 часов (зависимости 2, 3, рис. 2).

Исходные данные для лака «Хербертс»: установленное значение температуры максимума $tg\delta$ $T_{уст} = 275\text{ }^\circ\text{C}$ после 6 и 8 часов старения (зависимости 4, 5, рис. 2), энергия активации диэлектрической релаксации для полностью запеченной изоляции провода $W_{уст} = 112\text{ кДж/моль}$.

Степень запечки изоляции провода при скорости эмалирования 85 м/мин составляет

$$\beta = e^{\frac{W_{уст}}{k \cdot T_{уст}} \left(\frac{T_x}{T_{уст}} - 1 \right)} = e^{\frac{112000}{8,31 \cdot 548} \left(\frac{521}{548} - 1 \right)} = 0,298,$$

где $T_x = 521\text{ К}$ — температура максимума $tg\delta$.

Из рис. 2 видно, что при повышении скорости эмалирования от 55 до 85 м/мин степень запечки изоляции снижается с 0,51 до 0,298. Сравнивая степени запечки исследуемых лаков при одинаковых температурах и скоростях эмалирования можно сделать вывод, что степень запечки лака «Хербертс» выше, чем лака МТ-533 и, следовательно, скорость эмалирования у него может быть более высокой.

Данный метод применим для всех полярных лаков, в том числе и полиэфирных, полиэфиримидных и их модификаций, имеющих релаксационный максимум $tg\delta$ в области температур вблизи температурного индекса изоляции провода.

Заключение

Предлагаемый метод расчета степени запечки изоляции эмалированных проводов позволяет рассчитать относительную величину степени завершенности процессов структурирования β , которая показывает, какая часть химически активных групп (радикалов), ответственных за образование пространственной сетки, вступила в реакцию. В то же время она является средней по слоям эмалирования. При 7-8 проходах наружный слой будет «сырым» $\beta = 0,2 - 0,3$, в то время как внутренний слой будет иметь $\beta = 0,6 - 0,8$.

Для эмалирования проводов достаточной величиной степени запечки можно считать такую, при которой изоляция провода соответствует всем требованиям технических условий. Как показали контрольные испытания провода ПЭФД2-200, верхний предел β определяется эластичностью изоляции и стойкостью к тепловому удару, а нижний предел — ее термопластичностью.

Рис. 1. Зависимость степени запечки изоляции провода ПЭФД2-200 на основе лака МТ-533 от скорости эмалирования для различных времен старения при $T_{ст} = 250\text{ }^\circ\text{C}$

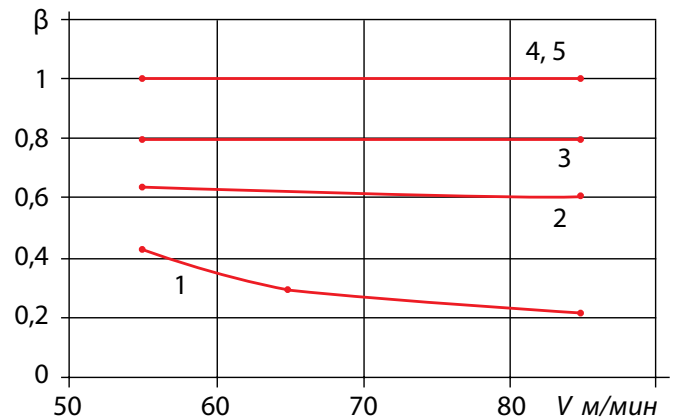
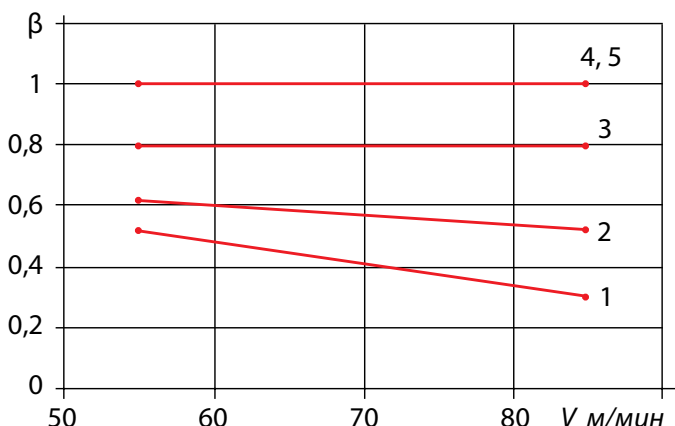


Рис. 2. Зависимость степени запечки изоляции провода ПЭФД2-200 на основе лака «Хербертс» от скорости эмалирования для различных времен старения при $T_{ст} = 250\text{ }^\circ\text{C}$.



Оптимальное значение степени запечки должно выбираться исходя из требований к качеству изоляции эмалированных проводов и затрат на их производство.

Литература

1. Электрические свойства полимеров / Сажин Б.И. и др. — Л.: Издательство «Химия», 1970, — С. 376, рис. 202, табл. 49.
2. Петров А.В., Кочетков И.А. Исследование температурной зависимости $tg\delta$ изоляции провода ПЭФВ2-200. — Электромеханика, 2006, №3. — С. 123—126.
3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. — М.: Химия, 1968. — С. 536.
4. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия полимеров. Учебное пособие для вузов. — М.: Химия, 1989. — С. 432.