

Демина В.А.

Электронное издание

# **Химия диэлектриков**

Москва, 2006

# СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
1. Строение и физико-механические свойства полимерных диэлектриков .....	5
1.1. Строение полимерных молекул .....	6
Вопросы и ответы для самопроверки знаний .....	12
1.2. Структура полимеров .....	14
1.2.1. Особенности структуры полимерных соединений .....	14
1.2.2. Аморфное и кристаллическое состояния полимеров .....	15
1.2.3. Свойства аморфных полимеров .....	17
1.2.4. Свойства кристаллических полимеров .....	19
1.2.5. Физическое состояние полимеров в зависимости от строения полимерной молекулы .....	22
Вопросы и ответы для самопроверки знаний .....	24
1.3. Основные типы электроизоляционных материалов на основе полимерных соединений .....	26
Вопросы и ответы для самопроверки знаний .....	31
2. ОБЩИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ .....	32
2.1. Типы реакций получения высокомолекулярных соединений .....	32
2.1.1. Полимеризация .....	32
2.1.1.1. Кинетические закономерности процесса полимеризации .....	32
2.1.1.2. Цепная полимеризация .....	33
2.1.1.2.1. Радикальная полимеризация .....	35
2.1.1.2.1.1. Кинетика радикальной полимеризации .....	36
2.1.1.2.2. Ионная полимеризация .....	38
2.1.1.2.2.1. Катионная полимеризация .....	39
2.1.1.2.2.2. Катионная сополимеризация .....	39
2.1.1.2.2.3. Анионная полимеризация .....	40
2.1.1.2.2.4. Анионная сополимеризация .....	41
2.1.1.2.2.5. Кинетика катионной и анионной полимеризации .....	41
2.1.1.3. Основные технологические факторы и способы проведения полимеризации .....	42
2.1.2. Поликонденсация .....	49
2.1.2.1. Механизмы поликонденсации .....	49
2.1.2.2. Промышленные способы поликонденсации .....	50
2.1.3. Ступенчатая полимеризация .....	51
Вопросы и ответы для самопроверки знаний .....	52
3. Электроизоляционные материалы на основе высокомолекулярных соединений, получаемых реакцией полимеризации .....	56
3.1. Насыщенные полимерные углеводороды .....	56
3.1.1. Полиэтилен .....	57
3.1.1.1. Исходное сырье .....	57
3.1.1.2. Получение полиэтилена при высоком давлении (полиэтилен низкой плотности) .....	58
3.1.1.3. Получение полиэтилена при низком давлении (полиэтилен высокой плотности) .....	59
3.1.1.4. Свойства полиэтилена .....	59
3.1.1.5. Пористый полиэтилен .....	61

3.1.1.6. Сшитый полиэтилен .....	62
3.1.1.7. Применение полиэтилена.....	63
3.1.2. Полипропилен, сополимеры этилена с пропиленом .....	64
3.1.3. Полистирол.....	66
3.1.3.1. Методы получения полистирола.....	66
3.1.3.1.1. Технология производства блочного полистирола.....	67
3.1.3.1.2. Технология производства эмульсионного полистирола.....	69
3.1.3.2. Свойства и применение полистирола.....	69
Вопросы и ответы для самопроверки знаний .....	71
3.2. Полимеры галогенпроизводных этилена.....	76
3.2.1. Поливинилхлорид (ПВХ).....	76
3.2.1.1. Получение и полимеризация поливинилхлорида.....	76
3.2.1.2. Влияние пластификаторов, стабилизаторов на свойства поливинилхлорида ...	78
3.2.1.3. Изготовление поливинилхлоридного пластика, его свойства и применение	81
3.2.1.3.1. Экструзионный метод .....	83
3.2.1.3.2. Вальцевый метод .....	84
3.2.2. Политетрафторэтилен (Фторопласт-4) .....	86
3.2.2.1. Получение политетрафторэтилена.....	86
3.2.2.2. Свойства политетрафторэтилена (ПТФЭ).....	86
3.2.2.3. Технология производства политетрафторэтилена .....	88
3.2.3. Политрифторхлорэтилен (фторопласт-3).....	92
Вопросы и ответы для самопроверки знаний .....	96
3.3. Полимеры непредельных эфиров. Поливиниловый спирт и полиацетали .....	102
3.3.1. Поливинилацетат .....	104
3.3.1.1. Получение поливинилацетата .....	104
3.3.1.2. Свойства и применение поливинилацетата.....	106
3.3.2. Поливиниловый спирт.....	108
3.3.3. Полиацетали .....	109
3.3.3.1. Получение и общие свойства полиацеталей .....	109
3.3.3.2. Поливинилацеталевые смолы для лаков — винифлекс и металвин. ....	112
3.3.3.3. Поливинилацеталевые эмальлаки .....	114
3.3.3.4. Поливинилбутираль.....	117
Вопросы и ответы для самопроверки знаний .....	118
3.4. НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ .....	121
3.4.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ИСХОДНЫЕ ПРОДУКТЫ.....	121
3.4.2. ДИВИНИЛОВЫЕ КАУЧУКИ.....	124
3.4.2.1. Получение натрий-дивинилового каучука.....	125
3.4.2.2. Строение и свойства натрий-дивинилового каучука .....	125
3.4.2.3. Получение и свойства 1,4-дивинилового каучука.....	127
3.4.3. ИЗОПРЕНОВЫЙ КАУЧУК.....	128
3.4.4. Дивинил-стирольные каучуки .....	129
3.4.4.1. Получение дивинил-стирольных каучуков .....	129
3.4.4.2. Строение и свойства дивинил-стирольных каучуков .....	130
3.4.5. Применение электроизоляционных каучуков общего назначения.....	132
3.4.6. Бутилкаучук.....	135
3.4.6.1. Получение бутилкаучука .....	135
3.4.6.2. Строение и свойства бутилкаучука.....	135
3.4.6.3. Применение бутилкаучука.....	137
3.4.7. Дивинил-нитрильные каучуки .....	139

3.4.8. Хлорпреновый каучук .....	140
Вопросы и ответы для самопроверки знаний .....	141
4. Электроизоляционные материалы на основе высокомолекулярных соединений, получаемых реакцией поликонденсации и ступенчатой полимеризации .....	145
4.1. Фенолформальдегидные смолы .....	145
4.1.1. Исходные продукты .....	145
4.1.2. Реакции фенола с формальдегидом .....	148
4.1.3. Получение фенолформальдегидных смол .....	150
4.1.4. Свойства фенолформальдегидных смол .....	151
4.1.5. Электроизоляционные материалы на основе фенолформальдегидных смол .....	154
4.1.6. Модифицированные фенолформальдегидные смолы .....	156
Вопросы и ответы для самопроверки знаний .....	157
4.2. Мочевино-формальдегидные и меламино-формальдегидные смолы .....	158
4.2.1. Немодифицированные смолы .....	158
4.2.2. Модифицированные смолы .....	161
Вопросы и ответы для самопроверки знаний .....	162
4.3. Полиэфирные смолы .....	163
4.3.1. Общая характеристика смол и исходных веществ .....	163
4.3.2. Термопластичные полиэфирные смолы .....	165
4.3.3. Термореактивные смолы на основе фталевой кислоты .....	166
4.3.4. Термореактивные полиэфирные терефталевой кислоты и эмальлаки на их основе .....	170
4.3.5. Ненасыщенные полиэфирные .....	176
Вопросы и ответы для самопроверки знаний .....	178
4.4. Полиамиды .....	179
4.4.1. Строение полиамидов .....	179
4.4.2. Свойства полиамидов и области их применения .....	181
Вопросы и ответы для самопроверки знаний .....	186
4.5. Полиимиды .....	187
4.5.1. Строение и получение полиимидов .....	187
4.5.2. Свойства и применение полиимидов .....	192
Вопросы и ответы для самопроверки знаний .....	199
4.6. Полиэфиримиды и полиамидимиды .....	201
Вопросы и ответы для самопроверки знаний .....	204
4.7. Полибензимидазолы и лестничные полимеры .....	204
Вопросы и ответы для самопроверки знаний .....	205
4.8. Полиуретаны .....	206
Вопросы и ответы для самопроверки знаний .....	210
4.9. Эпоксидные смолы и составы на их основе .....	211
Вопросы и ответы для самопроверки знаний .....	218
4.10. Кремнийорганические полимерные соединения .....	219
4.10.1. Общая характеристика и строение кремнийорганических полимеров .....	219
4.10.2. Получение кремнийорганических полимеров .....	222
4.10.3. Свойства и применение кремнийорганических полимеров и диэлектриков на их основе .....	227
Вопросы и ответы для самопроверки знаний .....	232
5. Экология производства, применения и утилизации диэлектриков .....	234
Словарь .....	237
Список используемой литературы .....	242



## **ВВЕДЕНИЕ**

Диэлектриком называют "вещество, основным электрическим свойством которого является способность поляризоваться в электрическом поле" и в котором возможно существование электростатического поля, так как электрические заряды его атомов, молекул или ионов связаны. Используемые же на практике диэлектрики содержат и свободные заряды, которые, перемещаясь в электрическом поле, обуславливают электропроводность на постоянном токе.

Однако, количество таких свободных зарядов в диэлектрике невелико, а поэтому ток весьма мал, то есть для диэлектрика характерным является большое сопротивление прохождению постоянного тока

По ГОСТ 21515-76 диэлектрическими материалами называют класс электротехнических материалов, предназначенных для использования их диэлектрических свойств, а именно большого сопротивления прохождению электрического тока и способности поляризоваться.

Электроизоляционными материалами называют "диэлектрические материалы, предназначенные для электрической изоляции", являющейся неотъемлемой частью электрической цепи и необходимой для того, чтобы не пропускать ток по непредусмотренным электрической схемой путям.

По агрегатному состоянию диэлектрические материалы разделяются на газообразные, жидкие и твердые. По происхождению различают диэлектрические материалы природные, которые могут быть использованы без химической переработки, искусственные, изготавливаемые химической переработкой природного сырья, и синтетические, получаемые в ходе химического синтеза.

По химическому составу диэлектрики разделяют на органические, элементоорганические и неорганические. Органические диэлектрики представляют собой соединения углерода с водородом, азотом, кислородом и другими элементами. Элементоорганические — диэлектрики, в молекулы которых входят атомы кремния, магния, алюминия, титана, железа, и других элементов. Неорганические — не содержащие в своем составе углерода.

Современное развитие электротехники характеризуется применением разнообразных по свойствам диэлектриков, называемых в технике электроизоляционными материалами. По молекулярной массе диэлектрики делятся на низкомолекулярные (до 500), олигомеры (500-5000) и полимеры (>5000). Среди органических диэлектриков большое место занимают материалы на основе полимерных соединений.

## **1. Строение и физико-механические свойства полимерных диэлектриков**

Вещества, называемые полимерами, известны давно. Например, хлопок, пенька, шелк, шерсть — волокна растительного и животного происхождения. Из них производятся ткани, древесина, используемая с незапамятных времен как топливо и строительный материал, кожа, белковые пищевые вещества и многие другие продукты,

играющие важную роль в жизни человека, состоят из природных полимерных материалов.

При зарождении электротехники и в начальный период ее развития для электрической изоляции применялись только природные полимерные материалы: хлопчатобумажная и шелковая пряжа, пенька, бумага, картон, невулканизированный каучук. Тогда эти материалы соответствовали своему назначению. Однако по мере развития энергетики и средств связи, применения все более высоких напряжений и частот, использования электропривода в разнообразных условиях непрерывно повышались требования к электроизоляционным материалам в отношении электрической прочности, допускаемых рабочих температур, влагостойкости, диэлектрических показателей при высоких частотах. Это требовало внедрения качественно новых материалов, разработка которых уже не могла базироваться на естественных полимерных соединениях. Благодаря развитию химии высокомолекулярных соединений, необходимые материалы стало возможным получать с заранее заданными свойствами синтетическим путем из низкомолекулярных соединений.

Синтетические полимеры по разнообразию и свойствам превосходят во многих случаях природные полимеры, благодаря чему они находят наиболее широкое применение в производстве современных электрических устройств.

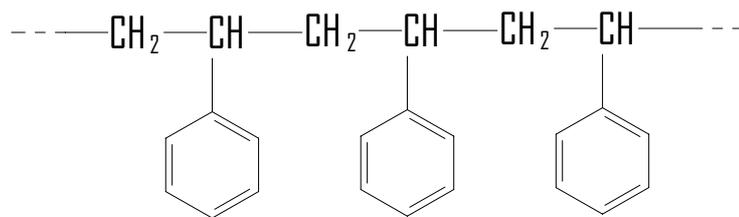
Синтетические полимеры часто называют синтетическими смолами. Такое название они исторически получили благодаря тому, что первоначально синтезированные полимеры по структуре и свойствам сходны были с природными смолами, такими как шеллак, канифоль и др. Вещества, которые объединены названием «смолы», имеют аморфную структуру и состоят из родственных молекул неодинакового размера и разной структуры (гомологов и изомеров). Смолы — хорошие диэлектрики. Для них типично отсутствие определенной температуры плавления (постепенный переход из твердого состояния в жидкое), нелетучесть, растворимость в органических растворителях, нерастворимость в воде, способность образовывать пленки при испарении растворителя.

Многие синтетические полимеры обладают не всей совокупностью указанных свойств, тем не менее термин «синтетические смолы» имеет широкое распространение.

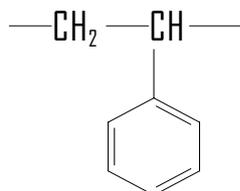
Отличие полимерных соединений от неполимерных существенно обнаруживается в механических свойствах, что наряду с очень малой электропроводностью и другими физическими свойствами обусловило их применение в качестве электроизоляционных материалов. Особые свойства полимеров обусловлены их строением.

## **1.1. Строение полимерных молекул**

Полимерными соединениями, или полимерами, называются вещества, молекулы которых образованы многократно повторяющимися группами (структурными звеньями), соединенными ковалентными связями. Например, полимером является полистирол:



Его молекулы состоят из структурных звеньев



Полимеры образуются путем соединения друг с другом малых молекул, имеющих низкий молекулярный вес и называемых мономерами.

Полимерные соединения — это вещества с очень широким диапазоном молекулярных весов. Молекулы некоторых полимеров достигают весьма больших размеров; они по сравнению с неполимерными соединениями представляются как молекулы-гиганты. Например, молекула целлюлозы (основное вещество хлопка, древесины и других растительных материалов) содержит более 15000—20000 структурных звеньев и более 200000 атомов, тогда как неполимерные соединения — только 2—50 атомов.

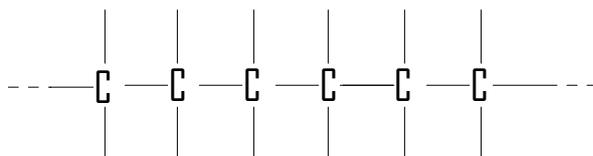
Из-за большого молекулярного веса полимеры называют также высокомолекулярными соединениями, а их молекулы — макромолекулами. Величину молекул характеризуют также числом повторяющихся групп, или степенью полимеризации.

Наряду с такими большими молекулами, как у целлюлозы, имеются полимеры с невысокой степенью полимеризации. К ним относятся фенолформальдегидные, полиэфирные, эпоксидные и другие смолы.

Известны вещества с молекулами из нескольких структурных звеньев. Такие соединения называются олигомерами. К ним относятся димеры, тримеры, полученные присоединением двух, трех молекул.

Полимерные соединения не являются индивидуальными веществами; они представляют собой смеси молекул с различной длиной цепи. Поэтому когда характеризуют полимерный материал молекулярным весом, то имеют в виду среднее его значение.

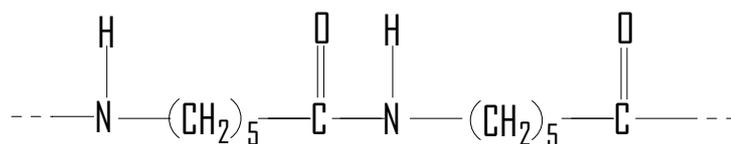
В структуре того или иного полимера выделяют основную цепь. В приведенной молекуле полистирола основная цепь имеет строение:



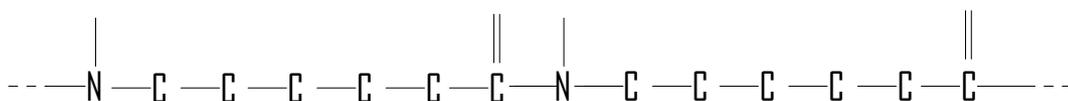
Как видно, основная цепь, или каркас макромолекулы, состоит только из атомов углерода. Таким строением основной цепи обладает большое число полимеров.

Многообразие полимеров обусловлено тем, что с основной цепью могут быть связаны разные атомы и разные группы атомов. Поэтому диэлектрики различают по химическому составу основной цепи.

Полимерные соединения, молекулярные цепи которых построены только из атомов углерода, называются карбоцепными. Полимерные соединения, молекулярные цепи которых содержат, кроме атомов углерода, другие атомы (чаще всего кислорода, азота, серы), называются гетероцепными. Например, основная цепь такого полимера — полиамида.

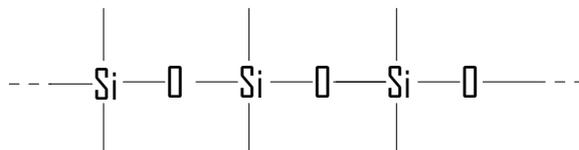


имеет вид:

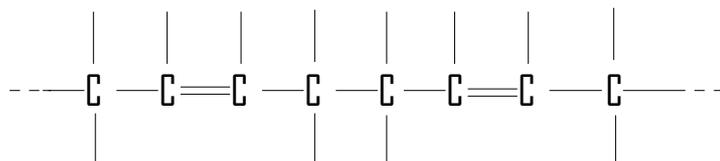


К гетероцепным полимерам относятся, например, полиэфиры, содержащие в основной цепи атомы кислорода, полиуретаны, содержащие кислород и азот.

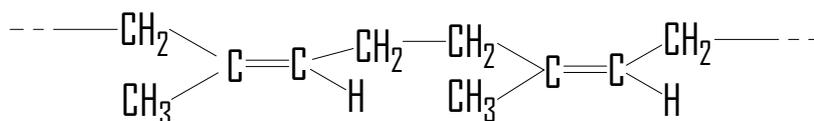
По химическому составу основной цепи выделяют еще одну группу — элементарноорганические полимерные соединения. Их основная цепь содержит атомы кремния, алюминия, титана. Наиболее типична силоксановая цепь кремнийорганических полимеров:



Показанная выше основная цепь карбоцепных молекул имеет обычные углерод-углеродные связи (C—C). Кроме того, есть полимеры с двойными связями в основной цепи, например полибутадиен и полиизопрен:



В цепях с двойными связями возможны две пространственные конфигурации, называемые цис- и транс-формой. Эти две формы различаются взаимным расположением атомов водорода и радикалов по отношению к плоскости двойной связи:

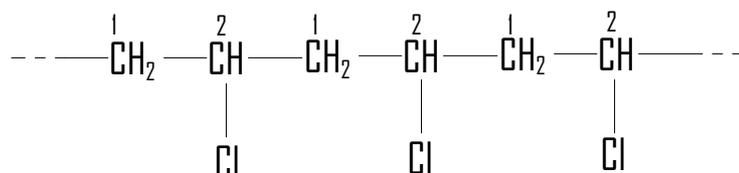


Пространственная фигурация: цис-форма

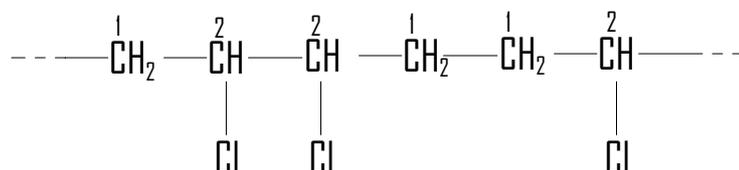




то регулярность макромолекулярных цепей, построенных из таких звеньев, может быть нарушена и возникнет различная степень упорядоченности. Это зависит от порядка взаимного присоединения звеньев (т.е. каким концом друг к другу) и от их относительного расположения в пространстве. В асимметричном звене один из атомов углерода условно примем за начало звена, а какой-либо другой атом углерода — за конец и обозначим их соответственно цифрами 1 и 2. Если начало последующего звена присоединено к концу предыдущего и это правило соблюдается на протяжении всей цепи, то такая структура цепи является регулярной. Подобный тип присоединения получил название «голова к хвосту», или «1 — 2»:

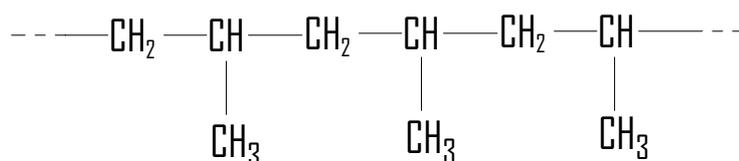


Если же начало последующего звена присоединено к началу предыдущего, то такой тип присоединения называется «голова к голове», или «1 — 1»:



Регулярность построения цепи нарушается, если оба типа присоединения сочетаются в одной макромолекуле.

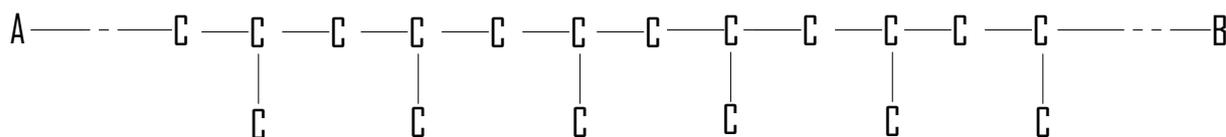
Линейные макромолекулы со звеньями, соединенными наиболее упорядоченно («голова к хвосту»), могут быть пространственно регулярными (стереорегулярными) и пространственно нерегулярными. Возьмем для примера линейный полимер полипропилен:



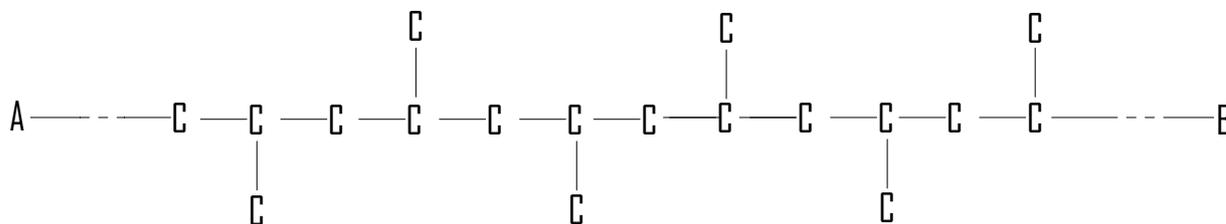
Обычно в формулах не отображается пространственное расположение боковых групп. Если две валентности углерода заняты в образовании основной цепи, лежащей в одной плоскости, то две другие валентности направлены в разные стороны по отношению к этой плоскости. Одна из них образует связь с водородом, а другая — с его заместителем (в данном случае с радикалом  $\text{CH}_3$ ). Возможны такие варианты, когда заместители будут по одну и по разные стороны от плоскости основной цепи.

Возможные схемы расположения радикалов  $\text{CH}_3$  относительно проекции АБ этой плоскости (атомы водорода для простоты не показаны):

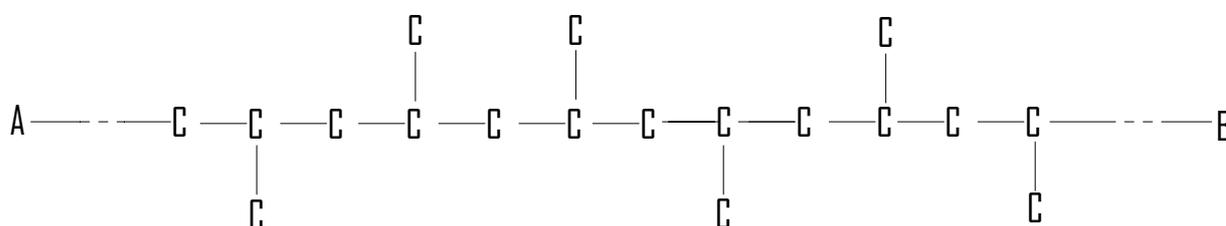
а) все по одну сторону



б) регулярно с чередованием внизу-вверху-внизу-вверху и т.д.



в) нерегулярно со случайным расположением

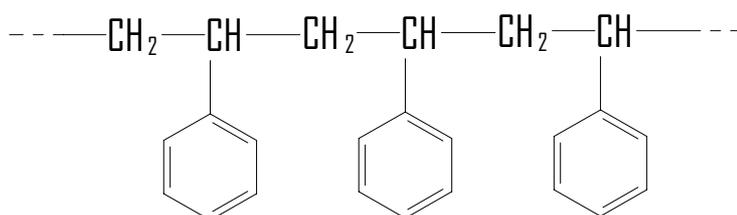


Полимеры типов «а» и «б» — стереорегулярные. Первый тип полимера называют изотактическим, а второй — синдиотактическим. Полимер типа «в» называют нерегулярным, или атактическим.

### Вопросы и ответы для самопроверки знаний

**Вопрос.** Какие соединения называют полимерами. Приведите примеры.

**Ответ.** Полимерными соединениями, или полимерами, называются вещества, молекулы которых образованы многократно повторяющимися группами (структурными звеньями), соединенными ковалентными связями. Например, полимером является полистирол:



**Вопрос.** Объясните различия между карбоцепными и гетероцепными соединениями.

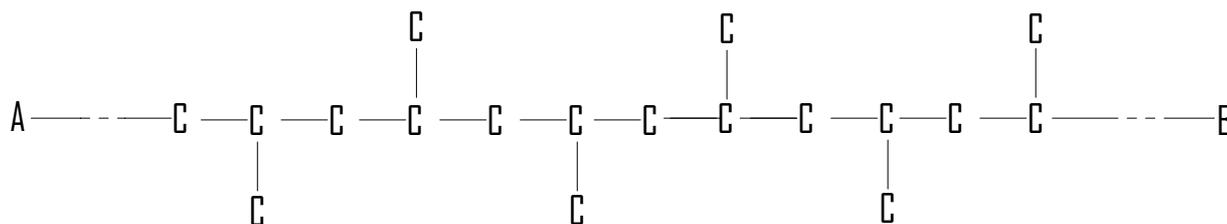
**Ответ.** Полимерные соединения, молекулярные цепи которых построены только из атомов углерода, называются карбоцепными. Полимерные соединения, молекулярные цепи которых содержат, кроме атомов углерода, другие атомы (чаще всего кислорода, азота, серы), называются гетероцепными.

**Вопрос.** Расскажите о типах присоединения звеньев.

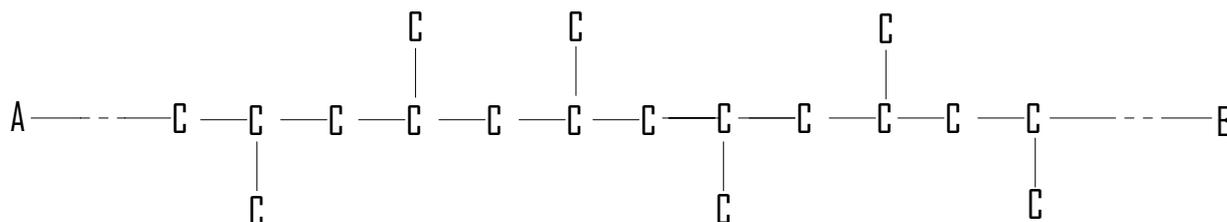
**Ответ.** В асимметричном звене один из атомов углерода условно примем за начало звена, а какой-либо другой атом углерода — за конец и обозначим их



б) регулярно с чередованием внизу-вверху-внизу-вверху и т.д.



в) нерегулярно со случайным расположением



Полимеры типов «а» и «б» — стереорегулярные. Первый тип полимера называют изотактическим, а второй — синдиотактическим. Полимер типа «в» называют нерегулярным, или атактическим.

## 1.2. Структура полимеров

### 1.2.1. Особенности структуры полимерных соединений

Свойства полимеров зависят не только от химического состава и строения макромолекул, но и от их взаимного расположения, т. е. от того, как вещество построено, как образована его структура. Макромолекулы в результате межмолекулярного взаимодействия могут образовать простейшие структурные формы, более сложные структурные образования и наивысшие формы упорядоченности. Различные структурные формы расположения макромолекул получили название надмолекулярных структур. Характерные особенности структуры полимерных тел, разнообразие структурных форм обусловлены, прежде всего, особенностями строения самих молекул: большой длиной, способностью изгибаться и принимать различное положение. Сказывается также величина межмолекулярных и внутримолекулярных сил.

Связи между макромолекулами, независимо от природы межмолекулярных сил, намного слабее, чем химические (валентные) связи, действующие вдоль макромолекулярных цепей. Этим объясняется возможность перемещения молекулярных цепей друг относительно друга, ориентации и дезориентации в зависимости от изменения температуры и действия внешних сил.

Гибкость линейных цепных молекул (или линейных участков молекул других структур) и способность их принимать различную форму объясняется возможностью вращения атомов или атомных групп относительно углерод-углеродных С—С-связей. В результате такого вращения изменяется расположение атомов и групп друг относительно друга, и основная цепь может принимать различные формы, или, как принято называть, различные конформации. При свободе вращения число различных конформаций может быть бесконечно большим. В действительности же свободному

вращению атомов вокруг связей мешают силы, которые проявляются при взаимодействии между группами атомов принадлежащих той же цепной молекуле или соседним молекулам. Поэтому степень изогнутости макромолекул, а, следовательно, гибкость или жесткость, колеблется в широких пределах. Это одна из причин многообразия структурных форм и их состояний с изменением условий (температуры, внешних сил).

Если силы внутримолекулярного взаимодействия больше межмолекулярных сил, то макромолекулы могут свернуться в шарообразные клубки, называемые глобулами. Это не относится к пространственным структурам молекул, имеющим жесткий трехмерный каркас связей. Эти полимеры нерастворимы и существенно не изменяются при нагревании. Хотя при сильном нагревании можно изменить состояние полимера, но это связано с необратимым разрушением его структуры в результате разрыва валентных связей. Вследствие этого из-за неопределенности в расположении связей исследование таких структур весьма затруднено.

Рассмотрим структуру линейных и разветвленных полимеров и их надмолекулярные формы. Исследование надмолекулярных структур имеет важное практическое значение. Изменяя структуру полимеров в процессе переработки в желаемом направлении, можно достичь наиболее высоких механических показателей изделий.

## **1.2.2. Аморфное и кристаллическое состояния полимеров**

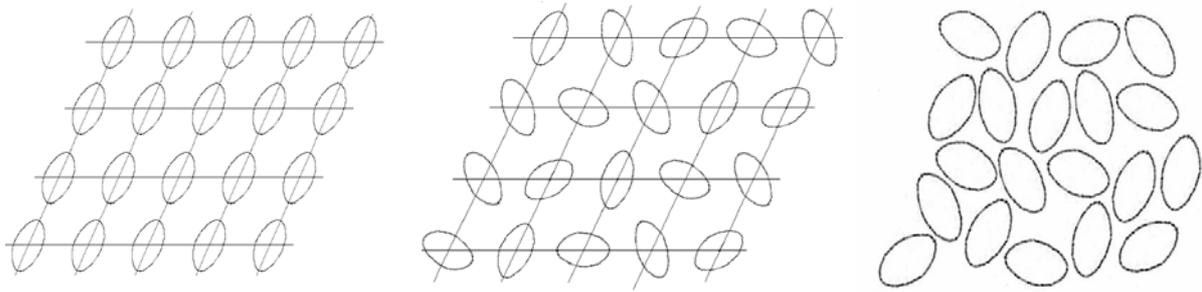
В зависимости от степени упорядоченности в расположении макромолекул различают аморфное и кристаллическое состояния полимеров.

Аморфное состояние веществ обычно характеризуется хаотическим расположением молекул. Вследствие этого физические свойства веществ по всем направлениям, в отличие от кристаллических веществ, одинаковы. Одинаковость свойств по всем направлениям называют изотропией.

Простейшим структурным образованием является пучок из сложенных более или менее параллельных молекул, который назван пачкой. Длина пачки из десятка или сотни молекул больше длины молекул, что может быть в том случае, когда концы и начала одних и других молекул находятся внутри пачки в разных местах. Пачки в определенных условиях могут сливаться в более сложные надмолекулярные структуры.

Первичным структурным образованием являются также шарообразные частицы — глобулы, которые могут содержать от одной до тысячи свернутых молекул. Аморфное глобулярное состояние характеризуется неодинаковой по плотности рыхлой упаковкой вследствие того, что размер шарообразных частиц неодинаков. По этой причине затруднена их агрегация.

В кристаллическом фазовом состоянии полимерных веществ соблюдается высокий порядок расположения макромолекул и промежуточных структур. Существенное отличие кристаллического состояния от аморфного проявляется, прежде всего, в структуре самой пачки. Пачка закристаллизованного полимера отличается полным порядком упаковки цепей, что выражается в сохранении равного расстояния между осями макромолекул и их отдельными частями (группами) на всем протяжении. Это условие может быть соблюдено при полной параллельности цепей и в том случае, когда они одинаково повернуты друг к другу (рис. 1.1, а).



а) полный порядок  
расположения цепей в  
кристаллической фазе

б) состояние  
упорядоченности цепи  
аморфной фазы.

в) состояние  
упорядоченности цепи  
аморфной фазы.

Рис. 1.1. Схема расположения макромолекул в пачке (разрез)

В этом случае звенья макромолекул образуют правильную пространственную кристаллическую решетку. На рис. 1.1. представлено поперечное сечение пачек (макромолекула в разрезе условно представлена в виде эллипса) с разной степенью упорядоченности молекул. Закристаллизованная пачка обладает избыточной поверхностной энергией, благодаря которой пачки приобретают способность складываться в ленты (рис. 1.2), ленты — в пластины (рис. 1.3), а уже пластины наслаиваются друг на друга, образуя кристаллы. Пластины в ленты могут укладываться со сдвигами; ленты имеют большое число поворотов, в связи с чем, кристалл полимерного соединения не является абсолютно правильным, имеет много дефектов, чем отличается от кристаллов низкомолекулярных соединений. Наряду с пластинчатой формой образования кристаллов кристаллизация может протекать по так называемому фибриллярному типу, когда пачки располагаются продольно друг к другу (вдоль фибрилл). Одна из промежуточных форм в процессе кристаллизации — сферолиты, т. е. структурные, шарообразные образования размером от десятых долей микрона до нескольких миллиметров, в которых структурные элементы в виде игольчатых кристаллов веерообразно расходятся из одной точки. Сферолиты соединяются в частицы макроскопической величины. Кристаллизация глобулярных полимеров возможна, когда размер шарообразных частиц одинаков. Этот резкий случай наблюдается только у некоторых природных полимеров.

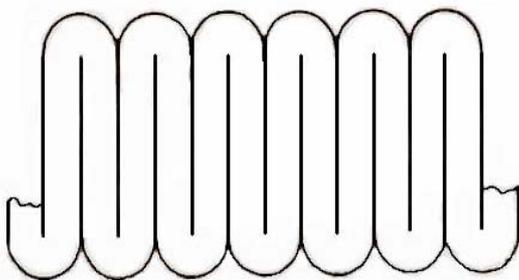


Рис. 1.2. Схема пачки, сложенной в ленту

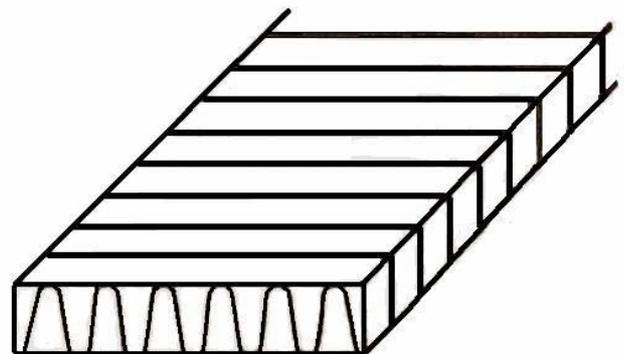


Рис. 1.3. Пластина, составленная из лент

### 1.2.3. Свойства аморфных полимеров

Аморфные полимеры — это такие, которые при всех условиях находятся в аморфном состоянии и не содержат кристаллической фазы.

Физико-механические свойства аморфных полимеров зависят от температуры, оказывающей влияние на взаимосвязь между молекулярными цепями и на их подвижность. Определенному температурному интервалу соответствует характерное физическое состояние полимера. У аморфных полимеров различают три таких состояния: стеклообразное, высокоэластическое и состояние текучести, или пластического течения.

Полимеры в стеклообразном состоянии обладают прочностью твердых тел: если приложить значительную силу (при растяжении, изгибе), они деформируются незначительно. Это объясняется тем, что в стеклообразном состоянии молекулы связаны наиболее прочно и наименее гибки. В сравнении с низкомолекулярными стеклами полимерные стекла могут несколько изменять свою форму под действием деформирующих усилий. Объясняется это тем, что часть звеньев сохраняет подвижность при наличии прочной связи на многих других участках макромолекулы. Низкомолекулярные стекла разрушаются без деформации или претерпевают едва заметную деформацию. В этом легко убедиться, если сравнить свойства органического стекла (полиметилметакрилата) с обыкновенным (силикатным) стеклом. Чем ниже температура в области стеклообразного состояния, тем меньшее число звеньев обладает подвижностью, и при определенной температуре, называемой температурой хрупкости, полимерные стекла разрушаются без деформации, подобно низкомолекулярным стеклам. Более хрупки в равных температурных условиях стеклообразные полимеры, построенные из глобулярных частиц. Глобулярные молекулы теряют подвижность в целом, подобно молекулам низкомолекулярных соединений, и полимеры глобулярного строения раскалываются по линии раздела глобулярных частиц. Весьма важно, поэтому, в процессе переработки полимеров преобразовать глобулярную структуру в фибриллярную, что удастся, например, при переработке поливинилхлорида.

В определенном, интервале температур полимеры из стеклообразного состояния переходят в высокоэластическое. В той же области температур полимеры, охлаждаясь, переходят обратно в стеклообразное состояние. Температура, лежащая в этой области, называется температурой стеклования и обозначается  $T_c$ .

В высокоэластическом состоянии полимеры под действием небольших усилий подвергаются значительным обратимым деформациям. Известно, что достаточно приложить небольшое усилие, чтобы растянуть каучук в 10 и более раз, тогда как упругая деформация стали составляет 0,1% при напряжении 25 кгс/см<sup>2</sup>. Упругие деформации, характерные для такого состояния, в отличие от деформации твердых тел называются высокоэластическими.

Высокоэластическое состояние объясняется тем, что длинные цепные молекулы находятся в изогнутом состоянии и способны быстро изменять свою форму. В равновесном состоянии макромолекулы принимают всевозможные изогнутые формы, или конформации, вызванные вращением звеньев вокруг углерод-углеродной связи (рис. 1.4). Возникновение множества конформаций и преобладание той или иной формы подчиняется законам вероятности. Наименее вероятно выпрямленное состояние, так как это единственное состояние среди множества изогнутых. Если полимер растянут внешними силами, то после снятия усилий макромолекулы в результате теплового движения примут наиболее вероятные формы, вследствие чего первоначальные размеры

материала восстановятся. Чем больше тепловое движение, т. е. чем выше температура, тем выше противодействие деформации и тем быстрее восстановятся размеры вытянутого полимерного материала.

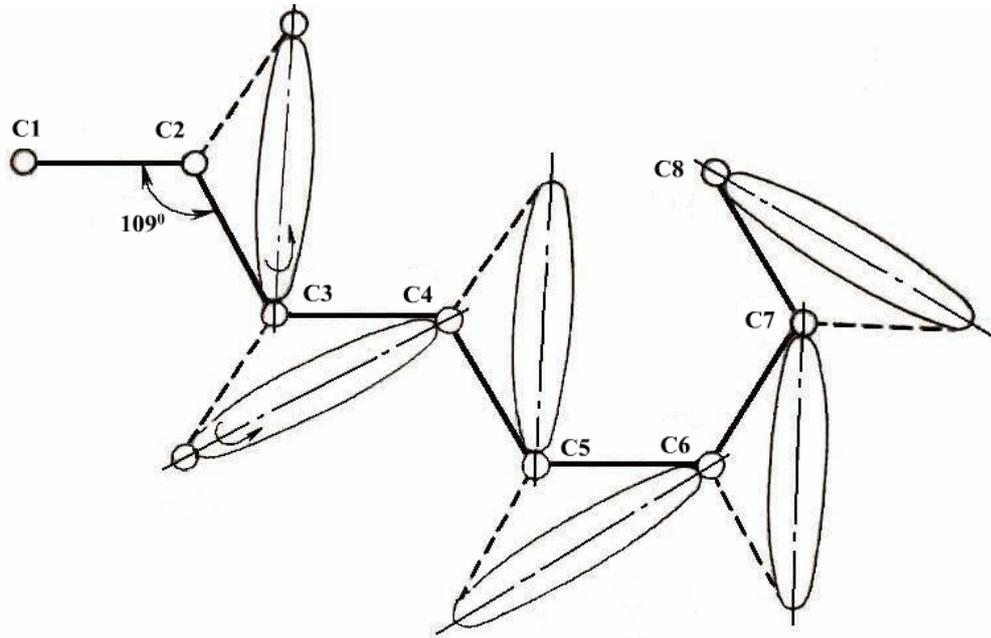


Рис. 1.4. Схема вращения атомов углерода вокруг валентных связей

Высокоэластическое состояние у разных полимеров проявляется по-разному и обнаруживается в различном температурном интервале. Это связано с тем, что в действительности макромолекулы не изолированы друг от друга, свободному вращению противодействуют межмолекулярные силы и барьеры в виде объемных боковых групп. Свободному вращению противодействует также агрегация макромолекул, что выражается у разных полимеров различно. Это влияет на время восстановления размеров образца (время релаксации) и на возникновение остаточных необратимых деформаций. Высокоэластическая деформация иногда может устраняться очень длительно. В таких случаях деформацию ошибочно принимают за необратимую (кажущееся течение).

Высокоэластическая деформация сопровождается изменением положения звеньев и участков цепей, но при этом обязательным условием является отсутствие поступательного перемещения макромолекул в целом друг относительно друга. В противном случае материал обладал бы текучестью. Состояние высокоэластичности поэтому промежуточное между твердым и жидким, так как перемещение участков цепей под влиянием теплового движения приближает это состояние к жидкому, а связь между макромолекулами, препятствующая перемещению целых молекул, характерна для твердых тел. Если нагревать полимер, находящийся в высокоэластическом состоянии, до определенной температуры, то силы сцепления, фиксирующие отдельные участки макромолекул, исчезают, и молекулы приобретают возможность перемещаться друг относительно друга. Это соответствует вязкотекучему состоянию, или состоянию пластического течения. Температура (точнее, интервал температур), при которой осуществляется этот переход, соответствует температуре текучести и обозначается  $T_T$ . Материал в этом состоянии обладает пластическими, т. е. необходимыми, деформациями. Необходимо отметить, что указанные признаки нечетко разграничивают

одно состояние от другого, взаимные переходы осуществляются постепенно и не сопровождаются скачкообразным изменением физико-механических свойств.

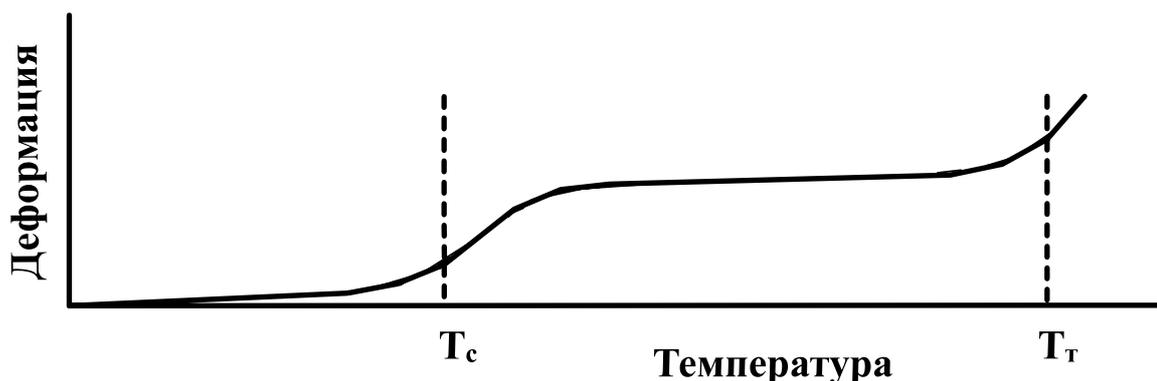


Рис. 1.5. Зависимость деформации от температуры аморфного полимера

На рис. 1.5. представлена зависимость деформации аморфных полимеров от температуры, характеризующая постепенность перехода из одного физического состояния в другое. Кривая отмечает все три состояния. В зависимости от химического состава, строения звеньев и молекулярного веса температура стеклования и текучести может различаться очень сильно. Поэтому встречаются полимеры, в которых не обнаруживаются все три аморфных состояния. Полимеры с относительно низким молекулярным весом из стеклообразного состояния в состояние текучести переходят, минуя область высокоэластичности. Этот переход осуществляется в определенном интервале температур (интервал размягчения), в котором по мере повышения температуры все большее число молекул приобретает способность свободно перемещаться. Если  $T_c$  и  $T_t$  очень высоки — выше температуры разложения материала, то он не может быть переведен в состояние высокоэластичности или соответственно в состояние текучести.

#### 1.2.4. Свойства кристаллических полимеров

Кристаллические полимеры — полимеры, которые в определенных условиях обладают кристаллической фазой. Они двухфазны, так как одновременно содержат как кристаллическую, так и аморфную фазу. Свойства полимеров зависят от соотношения кристаллической и аморфной фаз, а также от степени упорядоченности самой кристаллической фазы. Суммарно это характеризуется степенью кристалличности полимера. Кристаллическим полимерам присущи четыре физических состояния: кристаллическое и три состояния, свойственные аморфной фазе. Из кристаллического состояния полимеры в большинстве случаев переходят непосредственно в состояние текучести, причем этот переход совершается в небольшом интервале температур. Переход такого типа для кристаллического полистирола показан на кривой 2 (рис. 1.6).

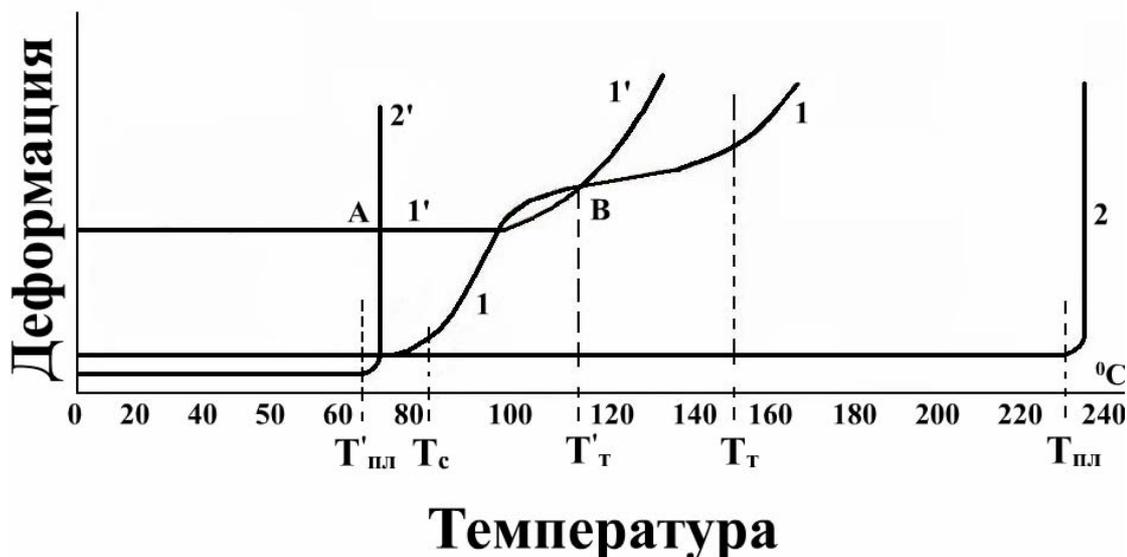


Рис. 1.6. Переход в состояние текучести аморфной и кристаллической фазы полимеров:

1 — аморфный полистирол; 1' — аморфная фаза эластомера; 2 — кристаллический полистирол; 2' — кристаллическая фаза эластомера

Температура разрушения кристаллической фазы, или температура плавления,  $T_{пл}$ , находится в пределах 225-230<sup>0</sup> С, т. е. выше  $T_g$  (145-160<sup>0</sup> С), когда аморфный полимер того же состава переходит в состояние текучести (кривая 1). В этом случае высокоэластическое состояние не проявляется, так как в температурной области этого состояния полимер закристаллизован. Если кристаллы разрушаются до перехода аморфной фазы в состояние текучести, то выше  $T_{пл}$  и ниже  $T_g$  полимер находится в высокоэластическом состоянии, что условно показано кривыми 1' и 2' (участок кривой АВ). Переход такого типа из кристаллического состояния в аморфное высокоэластическое характерен для кристаллизующихся каучуков.

Стеклообразное физическое состояние кристаллических полимеров обусловлено застеклованием аморфной фазы, вследствие чего  $T_c$  кристаллического полимера соответствует  $T_c$  полимера того же состава. При этой температуре полимер приобретает хрупкость.

Благодаря содержанию аморфной фазы в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии кристаллические полимеры эластичны. С повышением температуры уменьшается доля кристаллической фазы за счет перехода ее в аморфную (снижается степень кристалличности). Поэтому чем выше температура, тем более мягким и эластичным становится полимер.

В сравнении с низкомолекулярными кристаллами, для которых характерно скачкообразное изменение структуры, кристаллические полимеры переходят и другое фазовое состояние в некотором температурном интервале. Скорость кристаллизации полимеров разного химического состава находится в весьма широких пределах. Одни кристаллизуются быстро, другие медленно, что зависит от степени упорядоченности пачек в аморфном состоянии и от сложности построения надмолекулярных структур. Если пачка в аморфном состоянии состоит из более или менее параллельно сложенных макромолекулярных цепей, то процесс кристаллизации заключается в повороте цепей.

На это требуется относительно малое время. Более длителен переход одной надмолекулярной структуры в другую. Если полимер кристаллизуется быстро, то при охлаждении расплава температура кристаллизации соответствует температуре плавления кристаллов. Если охлаждать расплав полимера, кристаллизующегося медленно, то он может закристаллизоваться при температуре ниже  $T_{пл}$  или вовсе не закристаллизоваться. Таким образом, ускоряя или замедляя процесс охлаждения расплавленного полимера, можно изменить его структуру и свойства. Этим пользуются при переработке полимеров.

Для характеристики механических свойств кристаллических полимеров существенно их поведение под растягивающими усилиями. Сначала, как это видно на рис. 1.7, удлинение образца (относительно небольшое) вызывается увеличением механического напряжения, затем при постоянном напряжении (точнее, при постоянном усилии) образец удлиняется сильно и заметно утончается (образуется «шейка»), после чего снова возрастает напряжение, вызывающее дополнительное удлинение, до разрыва. Напряжение здесь принято условное — как усилие, отнесенное к исходному сечению образца. В действительности напряжение в процессе удлинения образца при постоянном усилии из-за уменьшения сечения возрастает.



Рис. 1.7. Удлинение кристаллического полимера в зависимости от напряжения

Возрастание механического напряжения, приложенного к образцу, вызывает разрушение исходной надмолекулярной структуры и переход в другую форму; затем преобразованная структура перестраивается и располагается продольно в направлении вытяжки образца. Это доказывается микроскопическими исследованиями и механическими испытаниями образца вдоль ориентации и в перпендикулярном направлении. Полимер с ориентированным расположением макромолекул сильнее сопротивляется разрыву в направлении ориентации. Это объясняется тем, что в ориентированных полимерах приложенному усилию противодействует большее число макромолекулярных цепей, которые вследствие параллельного расположения должны разорваться одновременно. Ориентацией с целью упрочнения полимеров пользуются в производстве синтетических волокнистых материалов, для которых существенно упрочнение в одном направлении (вдоль волокна) и не имеет значения падение прочности в поперечном направлении. Иногда процесс ориентации осуществляют при повышенной температуре. Это делается в том случае, когда материал способен

разрываться при напряжениях, соответствующих малым деформациям, т. е. прежде, чем начнет перестраиваться кристаллическая структура образца.

В кристаллическом состоянии могут существовать многие полимеры. Это зависит от химического строения и структуры макромолекулярной цепи.

### 1.2.5. Физическое состояние полимеров в зависимости от строения полимерной молекулы

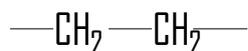
Способность полимеров кристаллизоваться, а также находиться в высокоэластическом или стеклообразном состоянии в широкой температурной области зависит от состава и строения полимерной молекулы.

Основным условием, способствующим кристаллизации полимеров, является максимальное взаимное сближение участков макромолекул, так как с уменьшением расстояния между макромолекулами и отдельными группами возрастают силы межмолекулярного притяжения. В свою очередь сближение макромолекулярных цепей зависит от размера боковых групп и степени упорядоченности их расположения. Дополнительное условие, способствующее кристаллизации, это особо прочные связи, обусловленные постоянными электрическими диполями.

Рассмотрим кристаллизацию насыщенных полимерных углеводородов, содержащих атомы углерода и водорода и не имеющих полярных групп. Взаимодействие между цепями таких полимеров вызывается дисперсионными силами, возникающими как результат непрерывного изменения взаимного расположения зарядов в каждом атоме вследствие орбитального движения электронов. В каждый момент возникает асимметрия в распределении зарядов, обуславливающая притяжение атомов. Дисперсионные силы резко возрастают с уменьшением расстояния между макромолекулами.

Рассмотрим три структуры полиуглеводородов: а) боковые группы отсутствуют; б) боковые группы расположены неупорядоченно; в) боковые группы расположены упорядоченно.

В качестве примера полимерного углеводорода, не содержащего боковых групп, возьмем линейный полиэтилен, построенный в идеальном случае из симметричных звеньев

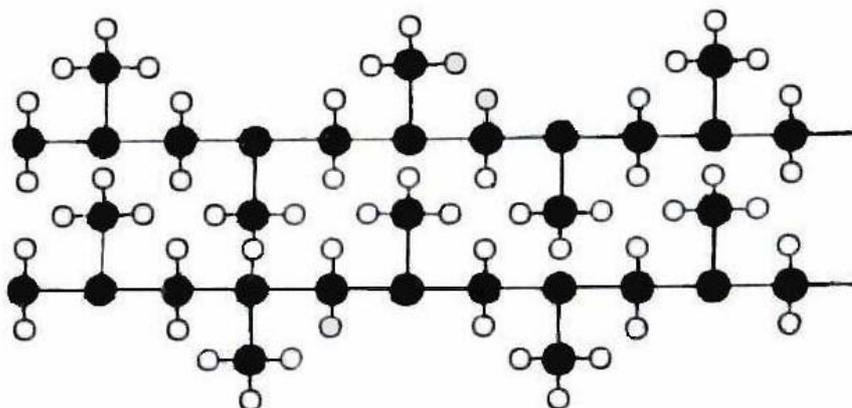


Практически к такой структуре приближается полиэтилен низкого давления со степенью кристалличности 75—80%. Отсутствие боковых групп, способствующее максимальному сближению цепей, создает благоприятные условия для кристаллизации полимера. Полиэтилен, полученный другим способом (под высоким давлением), имеет ответвления от основной цепи, препятствующие сближению цепей. Такой полиэтилен кристаллизуется хуже.

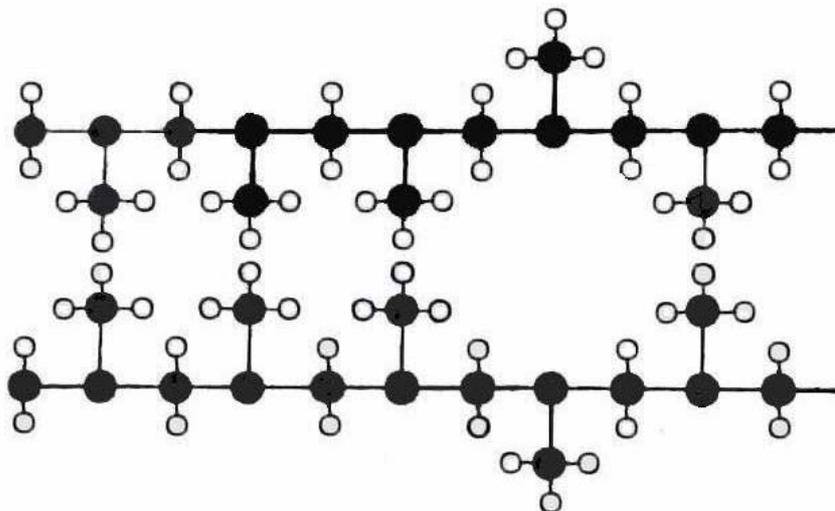
Другие полиуглеводороды, например, полипропилен, полибутилены, полистирол, имеющие беспорядочно расположенные боковые группы ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), не кристаллизуются, они аморфны. Кристалличность пропадает, если в цепь полиэтилена внедрить боковые группы путем сополимеризации этилена с другими олефинами, например с пропиленом. Из-за наличия беспорядочно расположенных метальных групп в полимере или сополимере цепи раздвигаются, межмолекулярное притяжение

ослабляется, и звенья цепей приобретают способность перемещаться, принимать различные формы, что характерно для высокоэластического состояния. Такие полимеры, как полипропилен, полиизобутилен, сополимер этилена; и пропилена и полиизопрен, находятся в высокоэластическом состоянии при очень низких и довольно высоких температурах. По-другому себя ведет полистирол, макромолекулы которого, благодаря наличию ароматических колец, значительно притягиваются друг к другу. Из-за этого и из-за большого объема боковых групп, препятствующих вращению звеньев, молекулы полистирола находятся в фиксированном положении, а это характерно для стеклообразного состояния ( $T_c$  полистирола  $80\text{—}85^\circ\text{C}$ ).

Когда боковые группы расположены в пространстве регулярно, то, несмотря на относительно большой объем, макромолекулы склонны к кристаллизации и образуют кристаллические материалы с очень высокой точкой плавления (стереорегулярные полимеры). Это объясняется тем, что если боковые группы расположены стереорегулярно, то выступы одной макромолекулы могут входить во впадины соседней, как это схематично показано на рис. 1.8. В этом случае достигается максимальное взаимное сближение всех атомов, как главной цепи, так и боковых групп и прочная связь между отдельными атомами. Благодаря этому в сумме создается большая сила межмолекулярного притяжения, что обуславливает очень высокую температуру плавления, а также повышенную жесткость стереорегулярных полимеров в сравнении с аморфными полимерами того же химического строения.



а) стереорегулярный полимер



б) нерегулярный полимер

Рис. 1.8. Схема взаимного расположения цепей стереорегулярных и нерегулярных полимеров

Так, стереорегулярный полистирол плавится при  $220\text{—}225^{\circ}\text{C}$ , тогда как обычный аморфный полистирол начинает размягчаться, (перестает быть твердым, стеклообразным) при  $80\text{—}85^{\circ}\text{C}$ .

Особо прочные полярные связи между макромолекулами в значительной степени способствуют кристаллизации. Однако и в этом случае необходима симметричность строения макромолекулы и пространственная регулярность боковых групп. Полярные связи образованы притяжением электрических диполей, возникающих в результате неравномерного распределения зарядов в валентных связях между атомами с различной электроотрицательностью. Частным случаем является водородная связь (связь между атомом водорода одной полярной группы и атомом кислорода, азота, фтора другой полярной группы). Благодаря этой связи, в кристаллическом состоянии в широком диапазоне температур находятся полиамиды и полиэфиры могут быть только в том случае, когда размеры их невелики, и они не препятствуют сближению участков макромолекулярных цепей. К числу таких полимеров относятся поливинилфторид и поливиниловый спирт, содержащие в качестве заместителей небольшие по объему атомы фтора и гидроксильные группы соответственно.

Наиболее высокая степень кристалличности наблюдается в политетрафторэтилене, у которого благоприятно сочетается малый объем заместителя (атом фтора), полная симметрия и сильное притяжение между молекулярными цепями. Нарушение симметрии звена, например замена атома фтора на атом хлора, водорода или сополимеризация тетрафторэтилена с другими фторорганическими соединениями, приводит к нарушению кристалличности.

### Вопросы и ответы для самопроверки знаний

**Вопрос.** Дайте определение конформации.

**Ответ.** Геометрические формы, которые могут принимать молекулы органических соединений при вращении атомов или групп атомов (заместителей) вокруг

простых связей при сохранении неизменными порядка химической связи атомов (химического строения), длины связей и валентных углов.

**Вопрос.** Перечислите основные свойства аморфных полимеров.

**Ответ.** В зависимости от степени упорядоченности в расположении макромолекул различают аморфное и кристаллическое состояния полимеров.

Аморфное состояние веществ обычно характеризуется хаотическим расположением молекул. Вследствие этого физические свойства веществ по всем направлениям, в отличие от кристаллических веществ, одинаковы. Одинаковость свойств по всем направлениям называют изотропией.

В кристаллическом фазовом состоянии полимерных веществ соблюдается высокий порядок расположения макромолекул и промежуточных структур. Существенное отличие кристаллического состояния от аморфного проявляется, прежде всего, в структуре самой пачки. Пачка закристаллизованного полимера отличается полным порядком упаковки цепей, что выражается в сохранении равного расстояния между осями макромолекул и их отдельными частями (группами) на всем протяжении.

Аморфные полимеры — это такие, которые при всех условиях находятся в аморфном состоянии и не содержат кристаллической фазы.

Определенному температурному интервалу соответствует характерное физическое состояние полимера. У аморфных полимеров различают три таких состояния: стеклообразное, высокоэластическое и состояние текучести, или пластического течения.

Полимеры в стеклообразном состоянии обладают прочностью твердых тел: если приложить значительную силу (при растяжении, изгибе), они деформируются незначительно. Это объясняется тем, что в стеклообразном состоянии молекулы связаны наиболее прочно и наименее гибки.

В высокоэластическом состоянии полимеры под действием небольших усилий подвергаются значительным обратимым деформациям.

Упругие деформации, характерные для такого состояния, в отличие от деформации твердых тел называются высокоэластическими.

Высокоэластическое состояние объясняется тем, что длинные цепные молекулы находятся в изогнутом состоянии и способны быстро изменять свою форму.

Полимеры с относительно низким молекулярным весом из стеклообразного состояния в состояние текучести переходят, минуя область высокоэластичности. Этот переход осуществляется в определенном интервале температур (интервал размягчения), в котором по мере повышения температуры все большее число молекул приобретает способность свободно перемещаться. Если  $T_c$  и  $T_t$  очень высоки — выше температуры разложения материала, то он не может быть переведен в состояние высокоэластичности или соответственно в состояние текучести.

**Вопрос.** Перечислите основные свойства кристаллических полимеров.

**Ответ.** Кристаллические полимеры — полимеры, которые в определенных условиях обладают кристаллической фазой. Они двухфазны, так как одновременно содержат как кристаллическую, так и аморфную фазу. Свойства полимеров зависят от соотношения кристаллической и аморфной фаз, а также от степени

упорядоченности самой кристаллической фазы. Суммарно это характеризуется степенью кристалличности полимера. Кристаллическим полимерам присущи четыре физических состояния: кристаллическое и три состояния, свойственные аморфной фазе. Из кристаллического состояния полимеры в большинстве случаев переходят непосредственно в состояние текучести, причем этот переход совершается в небольшом интервале температур.

Стеклообразное физическое состояние кристаллических полимеров обусловлено застеклованием аморфной фазы, вследствие чего  $T_c$  кристаллического полимера соответствует  $T_c$  полимера того же состава. При этой температуре полимер приобретает хрупкость.

Благодаря содержанию аморфной фазы в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии кристаллические полимеры эластичны. С повышением температуры уменьшается доля кристаллической фазы за счет перехода ее в аморфную (снижается степень кристалличности). Поэтому чем выше температура, тем более мягким и эластичным становится полимер.

Если полимер кристаллизуется быстро, то при охлаждении расплава температура кристаллизации соответствует температуре плавления кристаллов. Если охлаждать расплав полимера, кристаллизующегося медленно, то он может закристаллизоваться при температуре ниже  $T_{пл}$  или вовсе не закристаллизоваться.

### **1.3. Основные типы электроизоляционных материалов на основе полимерных соединений**

Синтетические полимеры используются для электрической изоляции в чистом виде, в смеси с другими вспомогательными материалами или в качестве основы для приготовления лаков, из которых полимерные соединения выделяются в форме тонких пленок. Важнейшими вспомогательными материалами, входящими в состав электроизоляционных материалов являются пластификаторы, наполнители, сшивающие или вулканизирующие агенты, стабилизаторы, ускорители полимеризации, парообразующие агенты, растворители, сиккативы.

В зависимости от свойств, назначения изделий, характера применяемых составных частей, композиционные электроизоляционные материалы на основе полимерных соединений делятся на следующие типы: а) пластифицированные смолы; б) прессматериалы и пластмассы на их основе; в) слоистые пластики; г) пропитанные или лакированные материалы; д) резиновые смеси и резины на их основе; е) вулканизирующиеся полимеры; ж) парообразующие полимеры; з) лаки; и) компаунды.

Полимерные соединения, применяемые в чистом виде в качестве основного или связующего материала в смеси с другими, бывают разных классов.

В основу классификации полимерных соединений положено различие в химическом составе основной цепи и в строении макромолекулы, методах синтеза и различном поведении их в процессе нагревания и переработки.

В зависимости от состава основной цепи полимерные соединения делятся на карбоцепные, гетероцепные и элементарорганические. По форме макромолекул и порядку расположения валентных связей различают полимеры линейные, разветвленные и пространственные. По методам синтеза принято делить полимерные соединения на две

группы: полимеры, получаемые реакцией полимеризации; полимеры, получаемые реакцией поликонденсации и ступенчатой полимеризации. По тому, как полимерные соединения ведут себя при нагревании, их делят на термопластичные и термореактивные.

К термопластичным относятся такие полимеры, которые от нагревания размягчаются, переходят в вязкотекучее состояние или состояние пластического течения, а при охлаждении вновь отвердевают, приобретая первоначальные свойства. Многократный нагрев и охлаждение не вызывают потерь плавкости и растворимости полимера.

Термореактивные полимеры — это такие, которые при нагревании становятся пластичными, но затем переходят необратимо в твердое состояние, характеризующееся потерей плавкости и растворимости. Дальнейший более сильный нагрев полимера, превращенного в неплавкое состояние (в структуру пространственного полимера), разрушает макромолекулы, необратимо разрывает химические связи.

Как отдельную группу полимерных соединений выделяют эластомеры, или каучуки. Эластомерами, или каучуками, называют материалы, находящиеся в высокоэластическом состоянии при нормальной температуре и сохраняющие это состояние в широком интервале температур. Например, высокоэластическое состояние присуще натуральному каучуку в диапазоне температур от  $-73$  до  $180$ — $210^{\circ}\text{C}$ , температурная область высокоэластичности  $253$ — $283^{\circ}\text{C}$ . У кремнийорганического каучука высокоэластическое состояние наблюдается при температуре от  $-109$  до  $250^{\circ}\text{C}$ .

В отличие от каучуков, большое число полимеров, относящихся к группе пластических масс (пластомеры), при нормальной температуре находятся в твердом стеклообразном состоянии. Таковыми являются: полиметилметакрилат (органическое стекло), полистирол (аморфный), поливинилхлорид (непластифицированный). Стеклообразное состояние у полиметилметакрилата распространяется до  $110$ — $120^{\circ}\text{C}$ , у полистирола — до  $80$ — $85^{\circ}\text{C}$ , у поливинилхлорида — до  $80$ — $85^{\circ}\text{C}$ . Температурная область высокоэластического состояния у полимеров этой группы невелика. Первые два представителя становятся вязкотекучими при  $150$ — $160^{\circ}\text{C}$ , а поливинилхлорид — при  $155$ — $180^{\circ}\text{C}$ .

Полимеры в чистом виде применяют в тех случаях, когда их свойства удовлетворяют необходимым требованиям без введения вспомогательных веществ. В основном это термопластичные материалы аморфной или кристаллической структуры. Полистирол находит применение в виде прессованных изделий, нитей и пленок (стирофлекс), а полиметилметакрилат — в виде блоков и листов. Из чистого полиэтилентерефталата состоит пленка лавсан, которая применяется в качестве пазовой изоляции и изоляции обмоточных проводов. К материалам этой группы относятся полиэтилен (не имеющий стабилизирующих добавок), большое число синтетических волокнистых материалов.

Чтобы превратить материал в лист, блок, пленку, волокно, изоляцию провода, используют способность аморфных и кристаллических полимеров переходить в вязкотекучее состояние. Находящемуся в таком состоянии полимерному материалу прессованием или выдавливанием придают нужную форму, которую фиксируют, доводя изделие до нормальной температуры. На использовании этого свойства основана технология прессования деталей из полистирола, акрилатов и полиамидных смол, получение синтетических волокон и пленок из расплавов, наложение изоляции из полиэтилена и других термопластов на провод методом непрерывного выдавливания (экструдирования).

Пластифицированные смолы получают, вводя в полимерные соединения пластификаторы, увеличивающие их гибкость и снижающие температуру стеклования. Пластификаторы — это низкомолекулярные нелетучие соединения с низкой температурой застывания. Эффект пластификации достигается в результате растворения низкомолекулярного вещества и полимера друг в друге, т. е. в результате проникновения и распределения пластификатора между макромолекулами полимера. Иными словами, пластифицированные материалы — очень концентрированные растворы полимеров. Из-за того, что низкомолекулярное соединение расположено между макромолекулами, изменяется структура вещества: связь между цепными макромолекулами ослабляется, они приобретают подвижность и способность изгибаться, а это придает гибкость и эластичность материалу. Чтобы полимер и низкомолекулярное вещество взаимно растворились, они должны быть либо оба полярными, либо оба неполярными. Пластификация такого типа называется молекулярной, или внутримолекулярной.

Известны пластификаторы другого типа: нерастворимые в полимере, но распределяющиеся по границам раздела элементов надмолекулярной структуры, смачивая их поверхности. Благодаря этому повышаются подвижность структурных элементов относительно друг друга и гибкость материала. Такая пластификация названа межпачечной, или межструктурной. В случае межструктурной пластификации небольшое количество пластификатора дает значительный эффект. Однако этот эффект ограничен определенными пределами, так как области раздела элементов структур ограничены. Пластификатор, введенный сверх того количества, какое необходимо для смачивания областей раздела, не вызывает дополнительных изменений свойств материала, и избыток пластификатора может выделиться на поверхности полимера («отпотевание»). Когда пользуются растворимыми пластификаторами, такого предела нет. По мере увеличения содержания растворимого пластификатора возрастает степень эластичности материалов, в конце концов, превращающихся в вязкотекучие продукты. Свойства пластифицированного полимера при любом его соотношении с растворимым пластификатором промежуточные между свойствами исходного полимера и пластификатора. Практически выбираются оптимальные соотношения, которые обеспечивают наиболее выгодные для конкретной области применения материала физико-химические, электроизоляционные и другие свойства.

Наибольшее распространение из пластифицированных материалов для электрической изоляции получил поливинилхлоридный пластикат, содержащий в среднем 40% пластификаторов. Этот материал в состоянии пластического течения легко накладывается на провода экструдированием. Изоляция достаточно эластична и прочна. Пластифицируют также эфиры целлюлозы, получая из них гибкие и эластичные пленки, лаковые покрытия.

Прессматериалы представляют собой смеси терморезистивных смол с наполнителями и другими добавками. Предназначаются они для переработки в изделия методом прессования. В процессе прессования смола под действием высокой температуры сначала размягчается и под давлением заполняет форму, затем переходит в нерастворимое, неплавкое состояние, в стадию пространственного полимера. Так как терморезистивные смолы в процессе переработки в изделия принимают желаемую форму в пластическом состоянии, то они так же, как и термопластичные смолы называются пластмассами.

Составные части прессматериалов находятся в тонко измельченном состоянии, поэтому такие смеси названы пресспорошками.

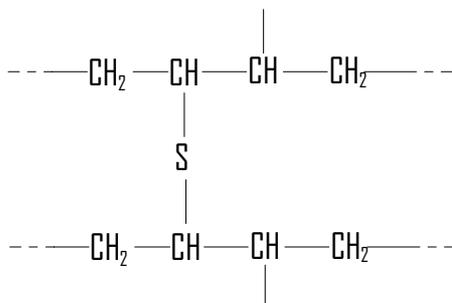
Большое влияние на свойства электроизоляционных изделий оказывают характер и количество введенных наполнителей. Волокнистые наполнители (древесная мука, хлопковые очесы и др.) увеличивают механическую прочность материалов и уменьшают их усадку. Полимеры с неорганическими наполнителями (асбестовые, стеклянные волокна, слюдяная, кварцевая мука) более нагревостойки и теплопроводны, отличаются большей твердостью, чем с органическими наполнителями. Наполнители вместе с тем повышают гигроскопичность пластмасс и ухудшают их электроизоляционные свойства. Обычно содержание наполнителей в пластмассе колеблется в пределах 40—65% от ее массы.

Некоторые вещества (например, уротропин), будучи введены в пресспорошок на основе новолачной фенолформальдегидной смолы, превращают термопластичную смолу в терморезистивную. Иногда в прессовочные композиции вводят пластификаторы и красители.

Слоистые пластики состоят из полимерного соединения, играющего роль связующего, и волокнистой основы (бумаги, ткани), расположенной в виде отдельных слоев. Их получают, прессуя пропитанную бумагу или ткань в гидравлических прессах под большим давлением при высокой температуре, при которой синтетические смолы необратимо отвердевают. Слоистые пластики стойки к ударным нагрузкам, раскалыванию и растяжению, имеют большую электрическую прочность. Волокнистая основа снижает влагостойкость и повышает гигроскопичность материала. Стойкость к термическому воздействию зависит от природы волокнистой основы и связующего материала. Наиболее нагревостойки слоистые пластики на основе неорганических волокон с кремнийорганическими связующими.

Пропитанные или лакированные материалы состоят из волокнистой основы (ткани, бумаги, шнура) и полимерного материала, покрывающего тонким слоем поверхность волокон, ткани или бумаги. К этой группе материалов относятся лакоткани, лакобумаги, лакированные трубки. Чтобы получить такие материалы, волокнистую основу пропитывают лаком и сушат. Ткань или бумага сообщают изделию высокую механическую прочность и гибкость, а пленка из полимерного материала — высокую электрическую прочность и другие диэлектрические свойства.

Резиновые смеси изготавливают на основе высокоэластичных полимеров, называемых эластомерами, или каучуками. Существенная составная часть резиновых смесей — вулканизирующие агенты. Благодаря им, макромолекулы соединяются поперечными связями, образуются полимерные соединения пространственной структуры. Вулканизирующим агентом для каучуков, имеющих двойные связи, служат сера или серосодержащие соединения. Сера, реагируя с ненасыщенными атомами углерода макромолекул, образует между ними связи (мостики):



Цепи сшиваются поперечными связями, в результате чего образуются сшитые полимеры. Мостики из серы расположены редко. Образующиеся в результате

вулканизации пространственные полимеры, называемые резинами, относятся к полимерам сетчатой структуры.

Общие свойства резин: способность выдерживать многократные перегибы; способность сильно удлиняться при растяжении (или сжиматься при сжатии) и восстанавливать размеры после снятия нагрузки. Эти свойства легко объясняются особенностью структуры резин. В их структуре есть нескрепленные линейные участки большой протяженности, т. к. сшивающие мостики расположены редко. Эти участки под действием энергии и растягивающих усилий ведут себя подобно гибким линейным макромолекулам в высокоэластическом состоянии. Изогнутые в разной степени макромолекулы на этих участках распрямляются от внешних сил и, после прекращения их действия, возвращаются в результате теплового движения к наиболее вероятным формам.

Вместе с тем сетчатые молекулы отличаются от линейных тем, что поперечные связи, хотя и расположенные редко, предотвращают возможность разъединения макромолекул. Благодаря этому такие полимеры неплавки (не переходят в вязкотекучее состояние) и нерастворимы. Однако по отношению к растворителям резины, или сетчатые полимеры, ведут себя иначе, чем полимеры с часто расположенными связями. В некоторых растворителях резины набухают вследствие проникновения растворителя в пространство между макромолекулярными цепями на участках, не связанных поперечными мостиками.

В состав резиновых смесей, кроме основного каучукового полимера, вулканизирующих агентов, входят и другие составляющие, или, как их часто называют, ингредиенты: наполнители, мягчители, противостарители и др. Ингредиенты сообщают резине те или иные полезные свойства. Все ингредиенты должны быть хорошо смешаны с каучуком. Так как каучуковые полимеры находятся в высокоэластическом состоянии, то, чтобы облегчить процесс смешения, стремятся снизить их высокоэластические свойства и повысить пластичность. Этого достигают, подвергая каучуки механической или тепловой обработке. Ее называют пластикацией.

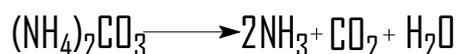
Известно большое число эластомеров, не имеющих двойных связей (например, кремнийорганический, фторорганический, этиленпропиленовый каучуки), которые также могут образовывать сетчатые полимеры с поперечными связями между макромолекулами. В этом случае образуется непосредственно углерод-углеродная связь, а не связь через серу, как при вулканизации непредельных каучуков.

Вулканизирующиеся полимеры содержат вулканизирующий агент перекисного типа, иногда наполнители. Выделение этих материалов в отдельную группу вызвано следующим. Их изготавливают не на основе эластомеров, а на основе кристаллизующихся полиолефинов (в частности полиэтилена), способных вулканизоваться с помощью перекисных соединений по указанному выше механизму.

Порообразующие полимеры содержат вещества — порофоры, способные при нагревании, разлагаясь, выделять газы. Чаще всего это органические соединения, выделяющие азот. Из-за выделения газа полимер вспенивается, и в нем образуются закрытые поры, равномерно распределенные по всей массе материала. Газы уменьшают диэлектрическую проницаемость материала, что имеет существенное значение в области высоких частот.

По сравнению со сплошными материалами того же состава, пористые материалы имеют более низкие механические показатели.

Простейшим давно известным порофором является, например, карбонат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . От нагревания он распадается, выделяя аммиак, углекислый газ и воду:



Пористые материалы, изготовленные с применением углекислых солей, в процессе эксплуатации подвергаются усадке вследствие того, что в замкнутом пространстве реакция может идти в обратном направлении (образуется твердая соль). Поэтому в настоящее время применяются органические порофоры.

При температуре текучести или при температуре плавления синтетических смол, к которым они примешаны, органические порофоры необратимо распадаются.

Вспенивание может быть также вызвано без порофоров — частичным разложением одного из соединений, участвующих в синтезе полимера. Так готовят полиуретановые пенопласты, разлагая частично толуиленидиизоцианат водой (выделяется  $\text{CO}_2$ ).

Лаки представляют собой растворы пленкообразующих веществ (основа лака) в органических растворителях (летучая часть лака). Основа лака может состоять из одного или нескольких веществ, образующих после удаления растворителей лаковую пленку из полимерного соединения линейной или пространственной структуры. Процесс образования пленки линейной структуры (на основе эфиров целлюлозы, полистирола и др.) заключается в удалении растворителя. Он не сопровождается химическим изменением пленкообразующих веществ и требует относительно низких температур. Основа лаков этого типа, кроме полимерных соединений, часто содержит пластификаторы. Процесс образования пленки пространственной структуры сопровождается реакциями окисления, полимеризации и поликонденсации, что требует более высоких температур. В состав основы таких лаков входят высыхающие масла, терморезистивные смолы в смеси с другими смолами. Иногда в лаки для ускорения процессов поликонденсации добавляют сиккативы и сшивающие агенты.

Компаунды, в отличие от лаков, не содержат растворителей. Ими заливают и пропитывают обмотки и детали электрических устройств, поэтому в момент осуществления этой операции они должны быть в жидком состоянии. Если применяют битумные компаунды, то в жидкотекучее состояние их превращают нагреванием до высокой температуры. Применение компаундов из синтетических смол основано на том, что катализаторы полимеризации (например, перекись дикумила), отвердители в основную композицию (смесь полимеров или олигомеров) вводят незадолго до пропитки или заливки. В этом случае в момент заливки или пропитки компаунды еще жидкие и хорошо пропитывают изделие. Затем в самом изделии через некоторое время при комнатной или при повышенной температуре компаунд в результате действия катализаторов, отвердителей, сшивающих агентов превращается в монолитный твердый полимер.

## Вопросы и ответы для самопроверки знаний

**Вопрос.** Какие полимеры относятся к термопластичным.

**Ответ.** Термопластичный полимер — такой полимер, который от нагревания размягчается, переходит в вязкотекучее состояние или состояние пластического течения, а при охлаждении вновь отвердевает, приобретая первоначальные свойства. К термопластичным относятся такие полимеры, которые от нагревания

размягчаются, переходят в вязкотекучее состояние или состояние пластического течения, а при охлаждении вновь отвердевают, приобретая первоначальные свойства. Многократный нагрев и охлаждение не вызывают потерь плавкости и растворимости полимера.

**Вопрос.** Какие полимеры относятся к терморезактивным.

**Ответ.** Терморезактивные полимеры — это такие, которые при нагревании становятся пластичными, но затем переходят необратимо в твердое состояние, характеризующееся потерей плавкости и растворимости. Дальнейший более сильный нагрев полимера, превращенного в неплавкое состояние (в структуру пространственного полимера), разрушает макромолекулы, необратимо разрывает химические связи.

## 2. ОБЩИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### 2.1. Типы реакций получения высокомолекулярных соединений

Различают следующие типы реакций получения высокомолекулярных соединений: полимеризация, поликонденсация, ступенчатая полимеризация.

#### 2.1.1. Полимеризация

##### 2.1.1.1. Кинетические закономерности процесса полимеризации

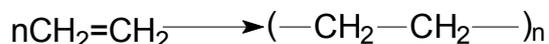
Полимеризация — реакция соединения нескольких молекул, протекающая без выделения побочных продуктов и без изменения элементарного состава реагирующих веществ.

При полимеризации большое число молекул мономера соединяется в одну цепь, макромолекула образуется в результате большого числа элементарных реакций, число которых зависит от условий синтеза и определяет степень полимеризации. С изменением условий синтеза меняется молекулярная масса полимера и его свойства, связанные с величиной молекулярной массы. В результате полимеризации всегда получается смесь полимер-гомологов, так как скорость образования и величина отдельных молекул неодинаковы. Это объясняется тем, что никогда не удастся создать систему молекул с одинаковой энергией. Любая энергетическая характеристика полимерных молекул является величиной среднестатистической, а уровень энергии большинства молекул отклоняется от средней величины. Поэтому условия синтеза отдельных макромолекул и число элементарных реакций для каждой макромолекулы будут всегда различны.

В зависимости от метода и условий синтеза полимера изменяются его средняя молекулярная масса и полидисперсность, которые влияют на физико-механические и

электрофизические свойства полимера. Ввиду этого изучение кинетики реакций синтеза высокомолекулярных соединений приобретает важное значение для целенаправленного получения материалов с заранее заданными свойствами.

Особенности реакции полимеризации могут быть рассмотрены на примере простейшего непредельного соединения — этилена, образующего полиэтилен:



Из уравнения следует: полимеризация не сопровождается отщеплением каких-либо низкомолекулярных побочных продуктов. Вследствие этого полимер и мономер имеют одинаковый элементарный состав, а в структурном звене и в мономере соблюдается одинаковый порядок взаимного чередования атомов.

Полимеризоваться способны непредельные соединения, имеющие одну двойную связь — винильные соединения. Их можно как этилен, в котором атомы водорода замещены другими атомами или группами (Cl, F, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, COOH и др.). Полимеризуются также соединения с двумя двойными связями, редко — с тремя двойными связями и с тройной связью. Полимеризация протекает по цепному механизму. Поэтому получила название цепной полимеризации.

Существует три основных метода синтеза полимеров:

- 1) цепная полимеризация
- 2) ступенчатая полимеризация
- 3) поликонденсация

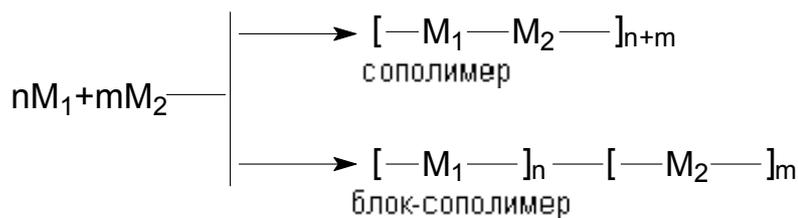
### **2.1.1.2. Цепная полимеризация**

Цепные реакции — это быстро развивающиеся реакции, начинающиеся в результате образования активных частиц (активных центров), способных вовлечь в реакцию сотни и тысячи неактивных молекул, образуя длинную цепь. Т. е. образование каких-либо активных частиц приводит к тому, что каждая из них вызывает цепь последовательных реакций. Это происходит потому, что при соединении активной частицы с любой неактивной молекулой энергия реакции не переходит в окружающую среду, а передается вновь образовавшейся частице. Такая частица тоже становится активной, способной присоединять новую молекулу мономера. Рост цепи с передачей энергии вновь присоединенному звену протекает очень быстро и останавливается, когда по каким-либо причинам произойдет стабилизация растущей молекулы.

Различают гомо- и сополимеризацию. Гомополимеризация — это реакция соединения нескольких (n) молекул одного мономера:

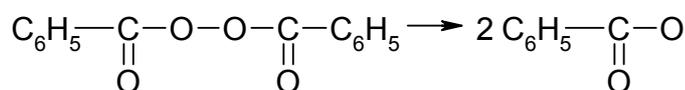


В сополимеризации участвуют молекулы двух (или более) мономеров и образуется статический или блок-сополимер:

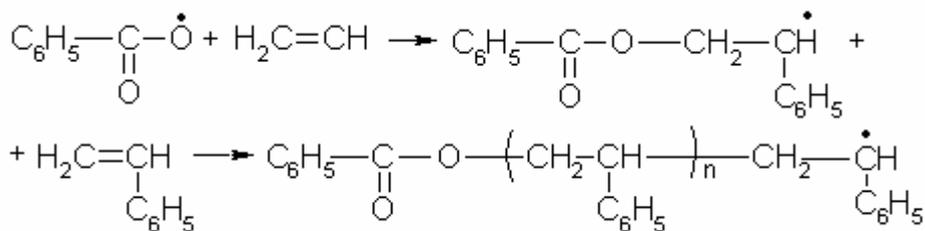


Таким образом, процесс цепной полимеризации можно разделить на следующие этапы: образование активных частиц (активных центров), рост цепи, обрыв цепи.

Образование активных центров протекает при взаимодействии инициатора (вещество, способное само распадаться на свободные радикалы) или катализатора с мономером. Эта стадия характеризуется низкой скоростью, требует затраты большого количества энергии, поэтому эта стадия определяет скорость всего процесса полимеризации.



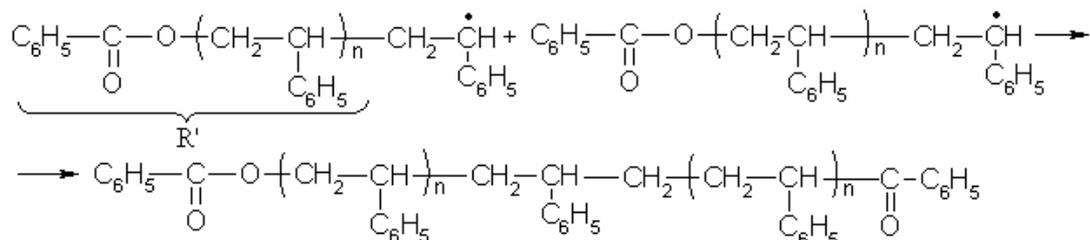
Рост цепи происходит путем присоединения молекул мономера к активным центрам с передачей активного центра на присоединившуюся молекулу. Эта стадия обычно идет быстро и сопровождается выделением энергии, т.е. небольшой энергией активации.



Для виниловых мономеров тепловой эффект этой стадии всегда положителен, так как в результате роста цепи  $\pi$ -связь превращается в  $\sigma$ -связь с меньшей энергией связи.

Различают цепь материальную — число составных звеньев (или степень полимеризации) и кинетическую — число элементарных актов присоединения молекул мономера, приходящихся на один свободный радикал, образовавшийся при иницировании.

Реакция обрыва цепи также имеет небольшую энергию активации и относительно высокую скорость. Молекулярная масса полимера зависят от соотношения скоростей элементарных реакций полимеризации. Чем выше скорость роста цепи по сравнению со скоростью ее обрыва, тем больше молекулярная масса полимера.



Обрыв цепи (материальной, но не кинетической) происходит вследствие дезактивации активных центров, в результате которой рост данной макромолекулы прекращается. Обрыв цепи осуществляется двумя путями: путем уничтожения активного центра, его перехода в неактивное состояние и передачи цепи с одного активного центра на другую молекулу мономера с превращением ее в новый растущий активный центр.

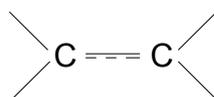
Молекулярная масса полимера зависит от соотношения скоростей элементарных реакций полимеризации. Чем выше скорость роста цепи по сравнению со скоростью ее обрыва, тем больше молекулярный вес полимера.

Активными центрами цепной полимеризации могут быть свободные радикалы (электронейтральные частицы, имеющие один или два неспаренных электрона), ионы (положительно или отрицательно заряженные частицы), ион-радикалы. По характеру активных центров существует 3 вида цепной полимеризации: радикальная (активным центром является радикал), катионная (в случае большой активности катиона) и анионная полимеризация.

В соответствии с характером активных центров цепная полимеризация подразделяется на радикальную и ионную полимеризацию (катионную и анионную).

### 2.1.1.2.1. Радикальная полимеризация

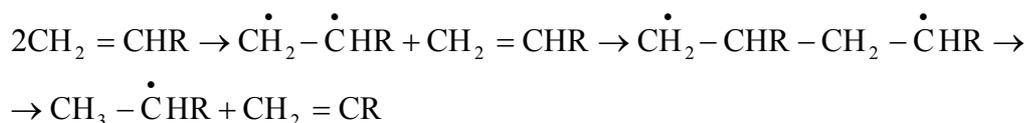
Радикалы — это осколки молекул, содержащие неспаренный электрон, который жадно стремится соединиться с таким же неспаренным электроном. Благодаря этому они химически очень активны, и жизнь их крайне непродолжительна. Наиболее склонны к образованию свободных радикалов соединения, содержащие двойные связи, чем и обусловлено их применение в качестве исходных веществ для получения полимерных соединений. Это объясняется тем, что двойная связь осуществляется двумя неравноценными связями, которые схематически изображаются следующим образом:



Связь, изображенная пунктиром ( $\pi$ -связь), менее прочна, чем простая связь ( $\sigma$ -связь). Вследствие этого она легче разрывается, образуя неустойчивые группы (радикалы) со свободными валентностями в виде неспаренных электронов. Первоначальные радикалы могут образоваться под действием тепла, света, ионизирующих излучений.

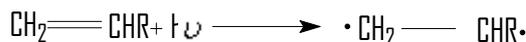
В зависимости от способа образования радикалов существуют следующие виды радикальных полимеризаций: термическая, фотохимическая, радиационная, инициированная.

Термическая радикальная полимеризация — полимеризация, в которой активные центры образуются под действием тепла:



Скорость термической полимеризации невелика и резко зависит от температуры, многие полимеры в отсутствие примесей почти не полимеризуются.

Фотохимическая радикальная полимеризация — полимеризация, спровоцированная квантами света. Молекула мономера поглощает квант световой энергии, а затем возбужденная молекула образует бирадикал:

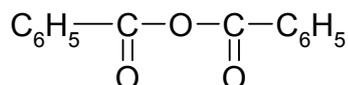


Квантовый выход (число прореагировавших молекул на один поглощенный квант энергии) при цепных реакциях всегда больше единицы и часто достигает  $10^3$ . Для нецепных фотохимических реакций квантовый выход обычно меньше единицы. Так как образование активных центров протекает в результате прямого поглощения квантов энергии, фотополимеризация может проводиться при низких температурах, при этом она протекает некоторое время после прекращения светового облучения («темновой» период) за счет активных центров, возникших при облучении.

Радиационная радикальная полимеризация — полимеризация под воздействием ионизирующих излучений.

При радиационной полимеризации под действием  $\gamma$ -лучей, рентгеновских лучей, быстрых электронов происходит образование свободных радикалов, инициирующих полимеризацию. При малых степенях превращения радиационная полимеризация подчиняется закономерностям фотохимической полимеризации. На более глубоких стадиях превращения химизм радиационной полимеризации значительно усложняется.

Иницированная радикальная полимеризация — полимеризация при участии инициаторов. Простейший инициатор — перекись бензоина:



Инициаторами являются вещества, способные сами распадаться на свободные радикалы. Распад инициатора на свободные радикалы протекает с небольшой затратой энергии, поэтому резко повышается скорость первой стадии процесса полимеризации, соответственно, суммарная скорость.

#### 2.1.1.2.1.1. Кинетика радикальной полимеризации

По экспериментальным данным в начале полимеризации средняя степень полимеризации остается постоянной, время жизни радикалов мало и поэтому реакцией передачи цепи можно пренебречь, так как она протекает при относительно больших размерах макрорадикалов. В этом случае при рассмотрении кинетических закономерностей можно воспользоваться принципом стационарного состояния Боденштейна. Через некоторый промежуток времени после начала образования активных центров устанавливается равенство скоростей реакции образования активных центров и обрыва цепи (постоянная концентрация радикалов):

$$V_a = V_{обр} \quad (2.1)$$

где  $V_a$  — скорость генерирования активных центров;

$V_{обр}$  — скорость реакции обрыва цепи.

Основным способом обрыва цепи является реакция рекомбинации растущих макрорадикалов, поэтому скорость выражается уравнением:

$$V_{обр} = k_1 \cdot [n]^2 \quad (2.2)$$

где  $[n]$  — стационарная концентрация активных центров;

$k_1$  — константа скорости обрыва цепи.

Согласно уравнению (2.1):

$$V_a = V_{обр} = k_1 \cdot [n]^2 \quad (2.3)$$

реакция роста цепи протекает за счет взаимодействия активного центра с мономером, поэтому скорость этой реакции прямо пропорциональна концентрации активных центров и концентрации мономера:

$$V_p = k_2 \cdot [n] \cdot [m] \quad (2.4)$$

где  $V_p$  — скорость реакции роста цепи;

$[m]$  — концентрация мономера;

$k_2$  — константа скорости роста цепи.

Суммарная скорость полимеризации при стационарном процессе равна скорости роста цепи:

$$V = V_p = k_2 \cdot [n] \cdot [m] \quad (2.5)$$

Подставив в уравнение (2.5) значение для  $[n]$  из уравнения (2.3), получим:

$$V = \frac{k_2}{k_1} \cdot [m] \cdot \sqrt{V_a} \quad (2.6)$$

Средняя степень полимеризации  $\bar{P}$  образующегося полимера определяется отношением скоростей реакций роста и обрыва цепи:

$$\bar{P} = \frac{V_p}{V_{обр}} \quad (2.7)$$

Подставив в уравнение (2.7) значения из уравнения (2.4) и из уравнения (2.2) получим:

$$\bar{P} = \frac{k_2 \cdot [n] \cdot [m]}{k_1 \cdot [n]^2} = \frac{k_2 \cdot [m]}{k_1 \cdot [n]} \quad (2.8)$$

Подставив в уравнение (2.8) значение  $[n]$  из уравнения (2.3), получим:

$$\bar{P} = \frac{k_2 \cdot [m]}{\sqrt{k_1} \cdot \sqrt{V_a}} \quad (2.9)$$

В случае иницированной полимеризации  $V$  пропорциональна концентрации инициатора  $[i]$ :

$$V_a = k_3 \cdot [i] \quad (2.10)$$

где  $k_3$  — константа скорости реакции образования активных центров. При этом суммарная скорость полимеризации (в уравнение (2.6) подставим значение  $V_a$  из (2.10)) приобретает вид:

$$V = \frac{k_2 \sqrt{k_3}}{k_1} \cdot [m] \cdot [i] \quad (2.11)$$

Заменяя все постоянные величины, в том числе и  $[m]$ , константой  $k$ :

$$k = \frac{k_2 \sqrt{k_3}}{\sqrt{k_1}} \cdot [m] \quad (2.12)$$

получим:

$$V = k \cdot [i] \quad (2.13)$$

Суммарная скорость полимеризации возрастает пропорционально корню квадратному из концентрации инициатора.

Подставив значение  $V_a$  из уравнения (2.10) в уравнение (2.9), получим:

$$\bar{P} = \frac{k_2 \cdot [m]}{\sqrt{k_1} \cdot \sqrt{k_3} \cdot \sqrt{i}} \quad (2.14)$$

Считая величину  $[m]$  постоянной и заменяя все постоянные величины константой  $k'$ , получим:

$$k' = \frac{k_2 \cdot [m]}{\sqrt{k_1} \cdot \sqrt{k_3}} \quad (2.15)$$

$$\bar{P} = \frac{k'}{\sqrt{i}} \quad (2.16)$$

Средняя степень инициированной полимеризации изменяется обратно пропорционально корню квадратному из концентрации инициатора.

### 2.1.1.2.2. Ионная полимеризация

Ионная полимеризация осуществляется с помощью катализаторов, в качестве которых применяют кислоты, основания, щелочные металлы, трехфтористый бор, хлористый алюминий, четыреххлористый титан и др. Катализаторы активизируют отдельную молекулу полимеризующегося соединения, превращая ее в ион благодаря образованию нестойкого соединения между катализатором и молекулой мономера. После стабилизации растущей цепи катализатор от полимера отщепляется.

Несимметричные непредельные соединения являются диполями благодаря тому, что заместитель водорода односторонне притягивает или отталкивает электронные

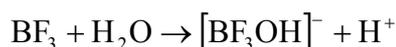
пары, образующие двойные связи. От характера заместителя, отталкивающего или притягивающего электроны, зависит полярность молекулы. Углерод, у которого атомы водорода не замещены, может быть отрицательным концом диполя или положительным.

#### 2.1.1.2.2.1. Катионная полимеризация

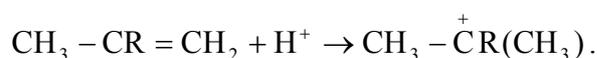
Если ионы первичной активной частицы и растущей цепи положительны, полимеризацию такого типа называют катионной

Катионная полимеризация осуществляется в присутствии катализаторов:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ .

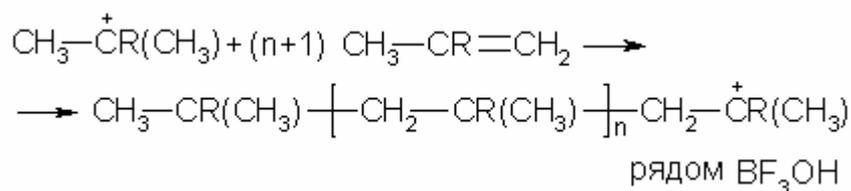
На первой стадии образуется протон:



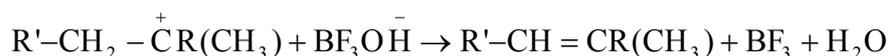
Активный центр получается следующим образом:



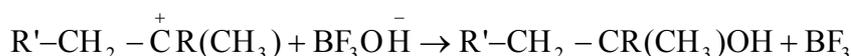
Рост цепи происходит через образование соответствующих микрокатионов последовательного соединения молекула мономера к макрокатиону:



Обрыв цепи происходит в результате столкновения растущей цепи макрокатиона с противоположным ионом, при этом происходит отщепление протона и регенерация катализатора:



Обрыв цепи может протекать по другому направлению:



#### 2.1.1.2.2.2. Катионная сополимеризация

Наиболее склонны к катионной сополимеризации мономеры с электронодонорными заместителями. Важной особенностью катионной сополимеризации является зависимость констант сополимеризации и строения полимера от природы катализатора, сокатализатора, полярности среды, причем зависимости эти более сложные, чем при гомополимеризации.

Существенный вклад в конечный состав и распределение звеньев в сополимере вносит сольватация активных центров одним из мономеров. Замечено, что более полярные мономеры проявляют повышенную активность, что связано с большим их содержанием в сольватной оболочке активных центров. Важную роль играет также сокатализатор, формирующий структуру противоиона. Противоионы различной

химической природы неодинаково «пропускают» сомомеры к растущему катиону вследствие стерических и электростатических препятствий и тем самым оказывают влияние на структуру основной цепи.

### 2.1.1.2.2.3. Анионная полимеризация

В отличие от катионной полимеризации, в данном случае первичная активная частица и активная цепь — анионы. В этом случае с мономером соединяется анион катализатора, а первичная активная частица соединяется с положительным концом дипольной молекулы мономера.

Полимеризация протекает по анионному механизму в присутствии щелочных металлов, алкоголятов, амидов металлов, металлоорганических катализаторов и других основных соединений. На стадии активации металлоорганический катализатор диссоциирует на ионы:



Анион при взаимодействии молекулы мономера образует карбанион:

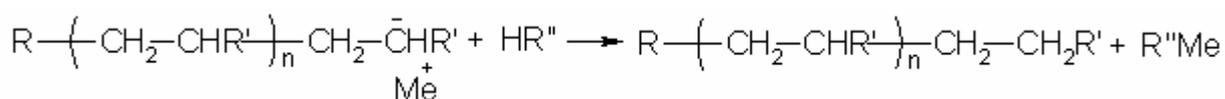


Положительный ион металла находится рядом с карбанионом, создавая сбалансированную ионную пару.

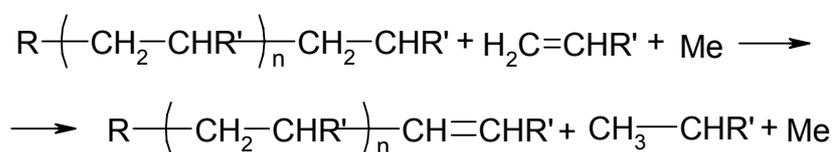
Рост цепи кончается образованием макрокатиона:



Обрыв цепи наиболее часто происходит за счет переноса положительной частицы (например, протона) от растворителя (передача цепи на растворитель):



Другим вариантом обрыва цепи может быть реакция передачи цепи на мономер:



Процессы обрыва цепи при каталитической полимеризации сопровождаются регенерацией активных центров. Каталитическая полимеризация, по сравнению с радикальной, протекает с большей скоростью и при более низкой температуре. Например, полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) каталитическим способом получается при 50 – 60<sup>0</sup> С, а полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) по радикальному механизму — при 200<sup>0</sup> С и выше. Кроме того, полимеры, получаемые по анионной

полимеризации, обладают регулярным строением (стереорегулярные полимеры), повышенной плотностью и механической прочностью.

Скорость анионной полимеризации увеличивается с повышением концентрации мономера и катализатора, а молекулярная масса полимера прямо пропорциональная концентрации мономера.

#### 2.1.1.2.2.4. Анионная сополимеризация

Анионная сополимеризация характерна для мономеров с электроноакцепторными заместителями. Активность мономеров зависит от полярности среды. На параметры процесса оказывают влияние характер реакционной среды, тип катализатора, свойства противоиона, температура.

В ряде случаев в процессе анионной полимеризации в качестве активного центра образуется анион-радикал. При сополимеризации, например стирола с метилметакрилатом в присутствии Li, анион-радикал не рекомбинируется в бианион, а полимеризация идет с обоих концов. На радикальном конце образуется синтетический сополимер, а на анионном — гомополимер метилметакрилата. Поскольку на процесс сополимеризации влияет природа не только сополимера, но и растворителя, константы сополимеризации не могут быть использованы в качестве величин, характеризующих реакционную способность мономера.

#### 2.1.1.2.2.5. Кинетика катионной и анионной полимеризации

При катионной полимеризации экспериментально установлено, что скорость полимеризации прямо пропорциональна концентрации катализатора и мономера, а средняя степень полимеризации не зависит от концентрации катализатора и прямо пропорциональна концентрации мономера.

В случае мономолекулярного механизма обрыва цепи, скорости соответствующих элементарных реакций катионной полимеризации выражаются следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} V_a &= k_3 \cdot [m] \cdot [b] \\ V_p &= k_2 \cdot [n] \cdot [m] \\ V_{обр} &= k_1 \cdot [n] \end{aligned} \quad (2.17)$$

где  $b$  — концентрация катализатора.

Применив принцип стационарного состояния и подставив в уравнение (2.7) значения  $V_p$  и  $V_{обр}$  из уравнения (2.17), получим:

$$\bar{P} = \frac{k_2 \cdot [n] \cdot [m]}{k_1 \cdot [n]} \quad (2.18)$$

Приняв

$$k' = \frac{k_2}{k_1} \quad (2.19)$$

получаем:

$$\bar{P} = k' \cdot [m] \quad (2.20)$$

Суммарная скорость полимеризации, равная скорости роста цепи, определяется из уравнений (2.7), (2.17) и (2.20):

$$V = V_p = V_a \cdot \bar{P} = k_3 \cdot [m] \cdot [b] \cdot k' \cdot [m] \quad (2.21)$$

При условии, что  $[m]$  — величина постоянная, уравнение (2.21) принимает вид:

$$V = k \cdot [b] \quad (2.22)$$

$$k = k_3 \cdot k_1 \cdot [m]^2 \quad (2.23)$$

Суммарная скорость катионной полимеризации прямо пропорциональна концентрации катализатора. Катионная полимеризация чувствительна к изменению условий реакции, характеру среды и влиянию примесей. Например, с возрастанием полярности среды скорость полимеризации и молекулярная масса полимера возрастают. В этом случае реакция протекает сложнее приведенных схем.

Механизм и кинетика анионной полимеризации и, в частности, анионно-координационной полимеризации мало изучены.

При полимеризации пропилена на комплексном катализаторе  $[\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$  молекулярная масса полипропилена практически не зависит от температуры и при постоянной концентрации  $\text{TiCl}_3$  является функцией концентрации  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Эта зависимость выглядит следующим образом:

$$\frac{1}{\bar{P}} = A + \frac{k_1 \cdot \sqrt{C_{Al}}}{k_2 \cdot [m]} \quad (2.24)$$

где  $\bar{P}$  — степень полимеризации;

$A$  — постоянная реакции обрыва цепи, не зависит от концентрации  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ;

$k_1$  — константа скорости обрыва цепи, зависящая от концентрации  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ;

$k_2$  — константа скорости роста цепи;

$C_{Al}$  — концентрация  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ;

$[m]$  — концентрация мономера.

С повышением концентрации  $\text{TiCl}_3$  при прочих равных условиях молекулярная масса полимера уменьшается.

### **2.1.1.3. Основные технологические факторы и способы проведения полимеризации**

С увеличением температуры повышается скорость всех трех элементарных реакций радикальной полимеризации: образования активных центров, роста цепи и обрыва цепи. Так как образование активных центров относится к реакциям с высокой энергией активации, то с возрастанием температуры полимеризации относительное повышение скорости этой реакции значительно превышает соответствующее изменение

скоростей реакции роста и обрыва цепи. Величины энергии активации для последних соизмеримы друг с другом и значительно меньше, чем для реакций образования активных центров.

С другой стороны, с возрастанием концентраций активных центров увеличивается скорость роста цепи согласно уравнению (2.4) и скорость обрыва цепи согласно уравнению (2.3). Однако скорость обрыва цепи возрастает больше, так как в уравнении (2.3) величина  $[n]$  стоит в квадрате. Из уравнения (2.7) следует, что с увеличением  $V_{обр}$  уменьшается средняя степень полимеризации  $\bar{P}$ .

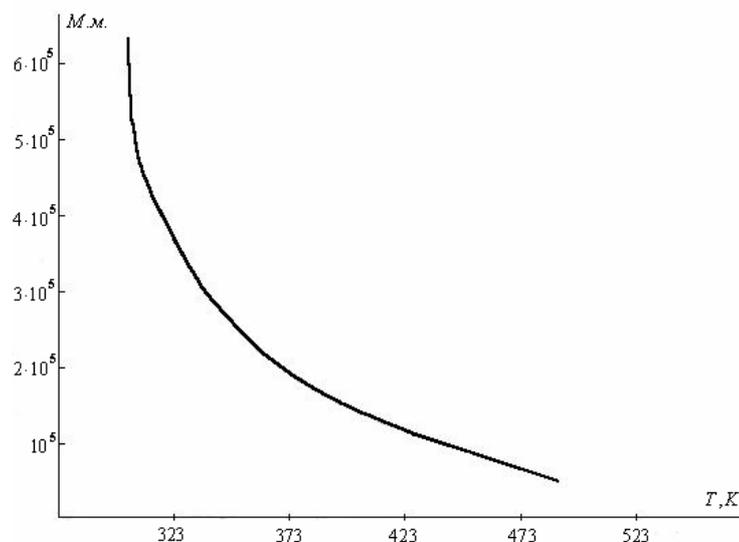


Рис. 2.1. Зависимость молекулярной массы от температуры радикальной полимеризации

В отличие от иницированной полимеризации скорость радикальной фотохимической и радиационной полимеризации мало зависит от температуры и прямо пропорциональна интенсивности облучения:

$$V = k \cdot \sqrt{J} \quad (2.25)$$

где  $V$  — суммарная скорость полимеризации;

$k$  — константа скорости фотохимической или радиационной полимеризации;

$J$  — интенсивность облучения.

С увеличением концентрации инициатора и мономера возрастает число активных центров, возрастает  $V_a$ ,  $V_p$  и  $V_{обр}$ , и, следовательно, возрастает суммарная скорость полимеризации, причем молекулярная масса при этом уменьшается.

При полимеризации в инертном растворителе суммарная скорость полимеризации и молекулярная масса образующегося полимера увеличивается с повышением концентрации мономера:

$$V = k \cdot m^x \quad (2.26)$$

где  $V$  — суммарная скорость полимеризации в инертном растворителе;

$k$  — константа скорости полимеризации;

$m$  — концентрация растворителя;

$x=1.5$

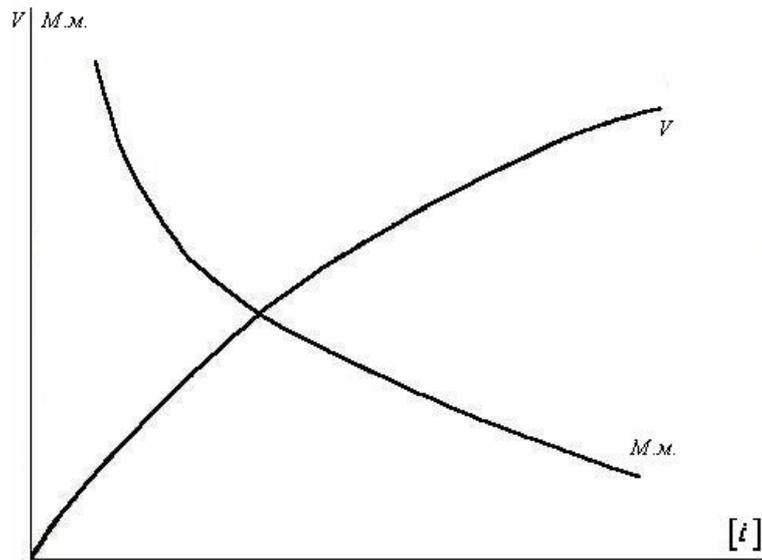


Рис. 2.2. Зависимость скорости полимеризации и молекулярной массы полимера от концентрации инициатора

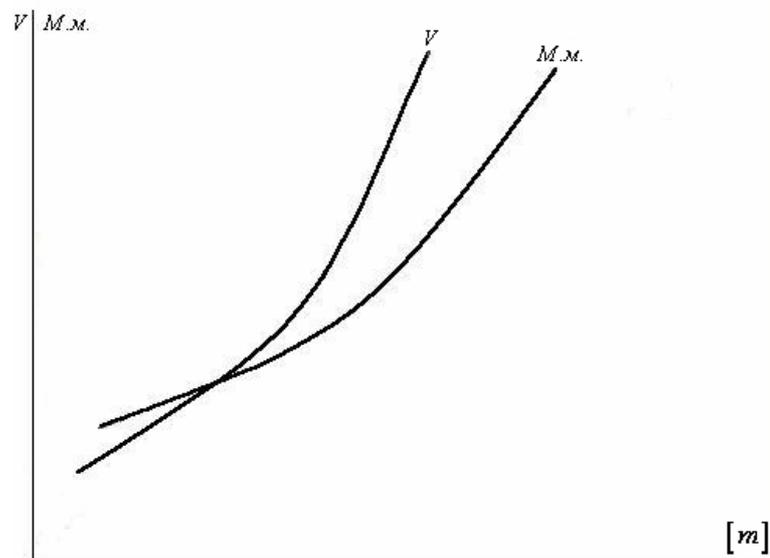


Рис. 2.3. Зависимость скорости полимеризации и молекулярной массы полимера от концентрации мономера

Давление выше  $3000 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$  ускоряет полимеризацию метилметакрилата, стирола, винилацетата и винилхлорида. При этом возрастание скорости реакции не влияет на молекулярную массу образовавшегося полимера. Давление порядка нескольких десятков атмосфер почти не сказывается на скорость полимеризаций большинства мономеров, применяющихся в электроизоляционной и кабельной технике.

Одним из технологических приемов, позволяющих регулировать молекулярную массу и скорость полимеризации, является введение в реакцию регуляторов и ингибиторов. Регуляторы позволяют получать полимеры с меньшей степенью полидисперсности и разветвленности. Количество регулятора изменяется в пределах 2-6% от массы мономера. В случае замедления или прекращения реакции полимеризации подобные вещества называются ингибиторами. Наибольшее замедление полимеризации вызывают ингибиторы, нейтрализующие активные центры. Обрыв растущих цепей ведет лишь к замедлению полимеризации и уменьшению молекулярной массы.

При введении ингибитора свободный радикал может прореагировать либо с молекулой мономера (скорость роста цепи:  $V_p$ ), либо с молекулой ингибитора (скорость ингибирования:  $V_u$ ). Если  $V_u \gg V_p$ , то полимер не будет образовываться до тех пор, пока не израсходуется весь ингибитор. Если  $V_u \ll V_p$ , то ингибитор в основном обрывает растущие цепи, поэтому снижается скорость полимеризации и уменьшается степень полимеризации. Ингибиторы часто применяются для предотвращения мономера от полимеризации, обычно вводятся в пределах 0,1-1% от веса мономера.

Для электроизоляционной и кабельной техники представляют практический интерес три производственных способа полимеризации: 1) блочный (в среде мономера), 2) в растворе, 3) эмульсионная и суспензионная полимеризация.

Блочная полимеризация проводится в среде конденсированного мономера без введения в реакцию воды и растворителей. В небольших количествах к мономеру могут добавляться лишь инициаторы или катализаторы. В результате полимеризации образуется монолитный полимер (блок), имеющий форму сосуда, в котором проводилась реакция. Процесс полимеризации контролируется по уменьшению количества двойных связей, а также по изменению вязкости реакционной смеси (на конечной стадии полимеризации вязкость резко возрастает). Необходимым условием проведения полимеризации в блоке является способность образующегося полимера растворяться в мономере.

По мере протекания полимеризации увеличивается вязкость реакционной среды и уменьшается количество непрореагировавшего мономера. К концу реакции синтезированный полимер обычно имеет форму реакционного сосуда (блока, стержня, трубки, пластины), поэтому этот способ называется блочным.

Блочная полимеризация применяется для получения изделий несложного профиля небольшой толщины, готовых для использования после механической обработки. Блочные полимеры имеют относительно большой молекулярный вес, являются наиболее химически чистыми по сравнению с полимерами, полученными другими методами, и поэтому обладают высокими электроизоляционными свойствами. Например, для применения в качестве высокочастотного диэлектрика используется блочный полистирол, имеющий небольшие диэлектрические потери и малую диэлектрическую проницаемость в широком диапазоне частот.

Основным недостатком блочного метода является трудность регулирования температуры в блоке из-за плохой теплопроводности вязкой реакционной массы. Различная тепловая напряженность в блоке приводит к местным перегревам и к высокой полидисперсности конечного полимера, а также к большому содержанию непрореагировавшего мономера. При этом полимеры с большим молекулярным весом образуются у поверхности блока с меньшим — в середине блока. Наличие в блочных полимерах остатков мономера может привести к растрескиванию и ускоренному

тепловому старению деталей из них. Для удаления мономера блочный полимер перед переработкой в изделие измельчается и сушится.

Полимеризация в растворе проводится по двум вариантам: 1) в растворителе, растворяющем мономер и полимер, 2) в растворителе, растворяющем мономер, но не растворяющем полимер. В первом случае конечный полимер получается в виде лака (лаковый способ), во втором случае полимер по мере образования осаждается из раствора в виде тонкодисперсного порошка и получается в сухом виде после фильтрации, промывки и сушки.

Полимеризация в растворе проводится в присутствии инициатора или катализатора, иногда регулятора степени полимеризации или пластификатора. При этом улучшаются условия теплоотвода из реакционной смеси, повышается точность регулирования температуры в реакторе и, как следствие этого, полимеры более однородны по составу (имеют небольшую степень полидисперсности), но имеют молекулярный вес меньше, чем у блочных или эмульсионных полимеров. Уменьшение молекулярного веса объясняется тем, что молекулы растворителя раздвигают растущие цепи макромолекул друг от друга и от мономера, тем самым, уменьшая возможность контакта между ними. Кроме того, молекулы растворителя при столкновении с растущей цепью полимера могут обрывать ее путем реакции передачи цепи через растворитель.

Применение растворителей усложняет и удорожает, технологию полимеризации из-за необходимости их регенерации, токсичности и легкой воспламеняемости большинства растворителей.

Описываемый способ применяется при производстве полиэтилена низкого давления, полипропилена, изопренового каучука поливинилацетата и др.

Эмульсионная полимеризация проводится в водной среде в присутствии эмульгаторов (мыло, натриевые соли ароматических сульфокислот и др.) и водорастворимых инициаторов (перекиси водорода, персульфата калия). Эмульгатор снижает поверхностное натяжение на границе капле мономера и воды, облегчая тонкое диспергирование мономера и образование устойчивой эмульсии. Концентрация мономера в воде обычно колеблется в пределах 30-60 %, температура полимеризации — 60-90<sup>0</sup> С.

При эмульсионном способе процесс полимеризации проходит в объеме капли мономера, в молекулярном растворе, на границах поверхности раздела фаз, на поверхности или внутри образующихся полимерных частиц. Полимеризация протекает с большой скоростью, образующиеся полимеры имеют большой средний молекулярный вес и относительно низкую степень полидисперсности. Для выделения конечного полимера эмульсию разрушают добавлением кислоты или кислых солей и выпавший в виде порошка полимер отфильтровывают, промывают водой для удаления примесей и сушат.

В отличие от блочного способа, при эмульсионной полимеризации тепло, выделяемое в процессе экзотермической реакции, распределяется в маловязкой реакционной среде более равномерно и, таким образом, создаются благоприятные условия для контроля за ходом полимеризации в производственных условиях.

К недостатку эмульсионного способа можно отнести трудность удаления из полимера ионогенных примесей, представляющих собой остатки инициатора, эмульгатора, солей, образовавшихся в результате нейтрализации эмульсии

кислотами. Наличие этих примесей снижает электроизоляционные свойства эмульсионных полимеров.

При суспензионном способе частицы мономера в воде распределены более грубо с помощью гидрофильных защитных коллоидов (поливинилового спирта, полиакриловой кислоты, желатина). Применяемые инициаторы (перекись бензоила и др.) растворимы в мономере, но не растворяются в воде, поэтому полимеризация проходит только в объеме капли мономера. Образовавшиеся крупные частицы полимера выпадают, в осадок без добавления электролитов и отделяются от воды фильтрованием или центрифугированием. Из-за отсутствия эмульгатора и операции разрушения эмульсии суспензионные полимеры содержат меньше ионогенных примесей, чем эмульсионные, и имеют лучшие электроизоляционные свойства.

Эмульсионная и суспензионная полимеризация являются наиболее распространенными производственными способами получения полимеров из-за простоты применяемого технологического оборудования, отсутствия токсичных и огнеопасных растворителей, легкости контроля реакции. По этим способам в промышленности получают поливинилхлорид, полистирол, фторопласт-4 и другие высокомолекулярные вещества.

При эмульсионной полимеризации роль эмульгатора не ограничивается стабилизацией эмульсии. С увеличением количества эмульгатора скорость полимеризации возрастает (рис.2.4.).

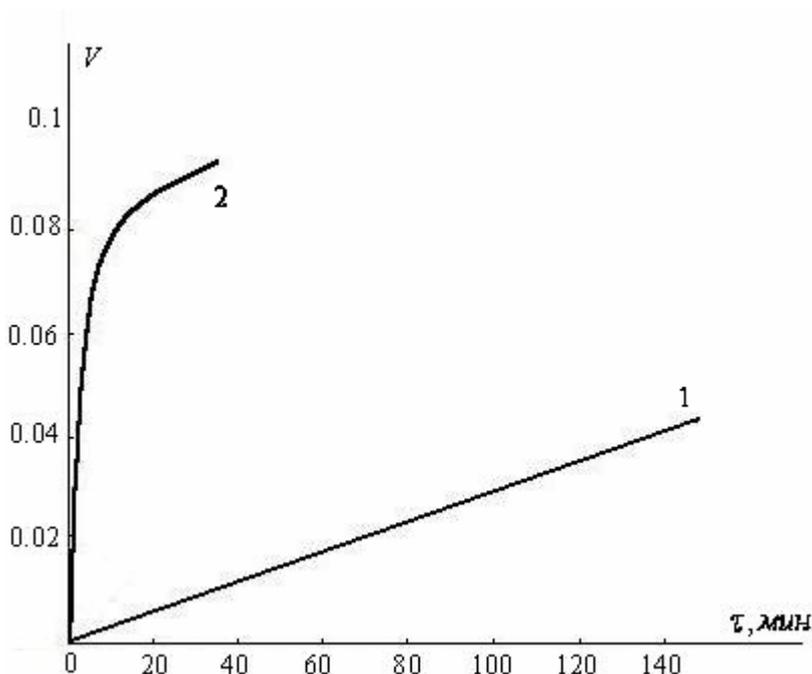


Рис. 2.4. Зависимость скорости эмульсионной полимеризации метилметакрилата от времени без эмульгатора (1) и с эмульгатором (2)

Эмульсионная полимеризация протекает с постоянной скоростью (участок БВ), которая устанавливается после начала полимеризации (АБ) и сохраняется примерно до превращения мономера на 50% (рис. 2.5).

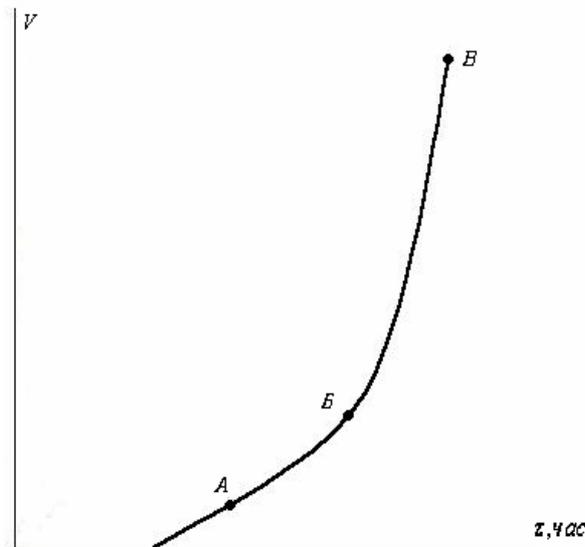


Рис. 2.5. Зависимость скорости эмульсионной полимеризации от времени

Скорость полимеризации увеличивается с повышением концентрации инициатора до определенного предела, который соответствует насыщению инициатором поверхностных слоев частиц.

Повышенная скорость эмульсионной полимеризации, более высокая средняя молекулярная масса и меньшая полидисперсность полимера объясняются уменьшением скорости реакции обрыва цепи в связи с тем, что растущие радикалы в адсорбционных слоях эмульгатора ориентированы по отношению к этому слою. Поэтому снижается их подвижность и вероятность обрыва цепи путем рекомбинации радикалов. Обрыв цепи протекает в основном при столкновении макрорадикалов с вновь возникшими радикалами. Эта особенность эмульсионной полимеризации используется для синтеза полимеров, однородных по молекулярному весу.

Степень полимеризации связана с диспергирующей способностью эмульгатора уравнением:

$$P = \frac{k \cdot [N] \cdot [m]}{V_p} \quad (2.27)$$

где  $P$  — степень полимеризации;

$k$  — константа полимеризации;

$[m]$  — концентрация мономера;

$V_p$  — скорость образования радикалов;

$[N]$  — количество взвешенных дисперсных частиц мономера, содержащихся в  $1 \text{ см}^3$  эмульсии.

Скорость полимеризации также зависит от диспергирующих свойств эмульгатора.

$$V = k \cdot [m] \cdot \left[ \frac{N}{2} \right] \quad (2.28)$$

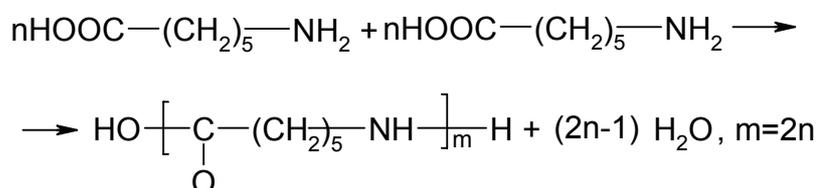
Следовательно, при эмульсионной полимеризации появляется дополнительная возможность регулирования молекулярного веса и полидисперсности полимера с концентрацией дисперсных частиц.

## 2.1.2. Поликонденсация

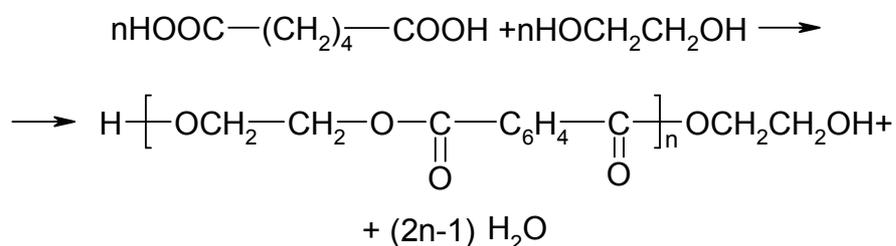
### 2.1.2.1. Механизмы поликонденсации

Поликонденсация — ступенчатый процесс получения полимеров, сопровождающаяся выделением побочных веществ (воды, спирта, аммиака и др.). Реакция поликонденсации протекает между мономерами, содержащими две или более функциональные группы. Поликонденсация, в которой участвуют однородные молекулы, называется гомополиконденсацией. разнородные — гетерополиконденсацией.

Примером гомополиконденсации бифункционального соединения является поликонденсация аминокaproновой кислоты, приводящая к образованию поликапролактана (капрона).



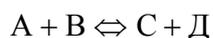
Поликонденсация терефталевой кислоты с этиленгликолем, в результате которой образуется полиэтиленгликольтерефталат (лавсан) относится к гетерополиконденсации:



Реакция поликонденсации является обратимой, т.е. если не удалять из реакционного объема выделяющийся побочный продукт, может наступить состояние равновесия, при котором скорость образования полимера на каждой ступени будет равна скорости его деструкции. На величину молекулярной массы поликонденсационных смол большое влияние оказывает молярное соотношение реагирующих мономеров. Полимеры с наибольшей молекулярной массой получают при эквимолекулярном соотношении мономеров с одинаковым количеством функциональных групп.

Поликонденсация бифункциональных соединений приводит к образованию только линейных полимеров, соединений с функциональностью больше двух - к образованию разветвленных или пространственных полимеров.

Молекулярная масса образующихся олигомеров обычно невысока, так как реакция поликонденсации является равновесной. Конечное состояние системы определяется величиной константы равновесия K:



$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]},$$

где К – константа равновесия поликонденсации;

[С] – концентрация олигомера;

[Д] – концентрация низкомолекулярного побочного продукта;

[А], [В] – концентрация исходных мономеров.

Константа равновесия К на всех стадиях поликонденсации постоянна, т.е. не зависит от молекулярного веса соединения, в состав которого входит реагирующая функциональная группа. Увеличение молекулярного веса можно достичь за счет смещения равновесия путем удаления из сферы реакции побочного вещества Д.

По величине константы равновесия различают два типа реакции поликонденсации: 1) при  $K = 4 \div 10$  реакция чувствительна к побочным продуктам, рост макромолекул прекращается на ранней стадии (образование полиэфиров, полиамидов); 2) при  $K = 1000 \div 10000$  реакция протекает в одном направлении с образованием макромолекул с большим молекулярным весом, реакция может протекать в среде выделяющегося побочного продукта (синтез фенолформальдегидных, мочевиноформальдегидных смол и др.). Для удаления побочных продуктов и сдвига реакции вправо необходимо повышать температуру реакции или снизить давление.

### **2.1.2.2. Промышленные способы поликонденсации**

В электротехнике термореактивные полимеры получают двумя последовательными стадиями. Вначале синтезируют линейный олигомер и используют его растворимость (плавкость) для приготовления лаков, пресспорошков, препрегов. На второй стадии олигомер при нагревании (иногда с добавлением отвердителей) переходит в термореактивное состояние, придавая конечному изделию оптимальный комплекс диэлектрических и физико-механических свойств.

Для промышленности представляют интерес три основных способа проведения поликонденсации: в расплаве, на поверхности раздела двух фаз и в растворе.

Поликонденсацию в расплаве проводят при высоких температурах (200-300<sup>0</sup> С) в атмосфере инертного газа для предотвращения побочных реакций деструкции, окисления. Для смещения равновесия в сторону образования поликонденсационной смолы (удаления побочного продукта), кроме нагревания, применяется пониженное давление. По окончании поликонденсации расплавленный полимер обычно выдавливается из реактора в виде ленты или жгута с последующей грануляцией. Преимуществом этого способа является отсутствие технологических операций, связанных с удалением и регенерацией растворителя. Поликонденсация в расплаве может проводиться периодически или непрерывно. По этому способу получают большинство полиэфирных и полиамидных смол.

Поликонденсация на поверхности раздела двух несмешивающихся жидких фаз является относительно новым способом. В качестве фаз можно использовать ароматический растворитель, в котором растворяется исходный мономер одного типа и воду, в которой растворяется другой мономер.

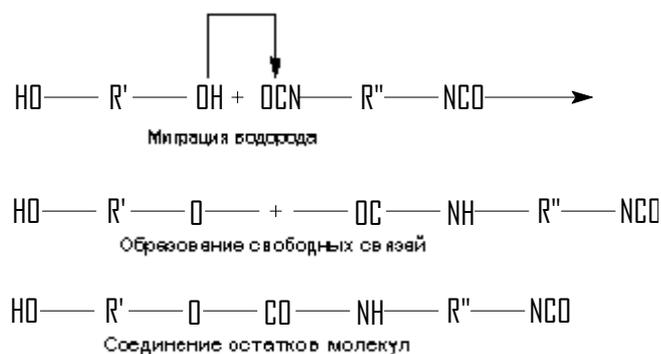
Поликонденсация протекает на поверхности двух несмешивающихся фаз с большой скоростью при низких температурах, причем образующийся полимер в виде пленки непрерывно извлекается из реакционной среды. Образующиеся полимеры имеют

наибольший молекулярный вес по сравнению с другими способами поликонденсации. Таким образом, можно синтезировать полиэферы, полиуретаны, полимочевины и другие высокомолекулярные соединения.

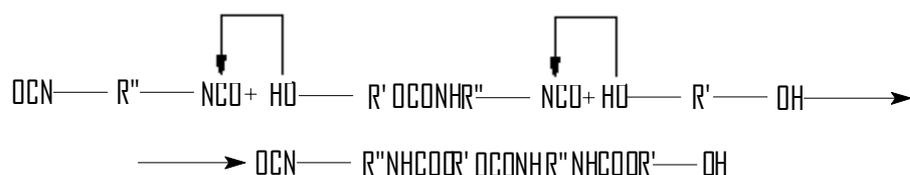
Поликонденсация в растворе проводится при относительно низкой температуре периодически или непрерывно, особенно когда исходные компоненты или полимер неустойчивы при высоких температурах. Примером может служить синтез полиуретана из гексаметилендиизоцианата и 1,4-бутандиола в смеси хлорбензола и дихлорбензола.

### 2.1.3. Ступенчатая полимеризация

Высокомолекулярные соединения могут быть образованы не только полимеризацией и поликонденсацией, но и по реакции, являющейся промежуточной между ними. Как и при поликонденсации, полимерные соединения в этом случае образуются благодаря наличию функциональных групп в исходных соединениях. Однако взаимодействие между ними имеет иной характер. Рассмотрим реакцию между гидроксилсодержащими соединениями и изоцианатами, в результате которой получают полиуретаны. Реакция протекает таким образом, что водород гидроксила не отщепляется, а переходит (мигрирует) к другой молекуле (изоцианатной группе), благодаря чему в обеих молекулах освобождаются связи:



На дальнейшей стадии к образовавшемуся соединению присоединяются молекулы мономера:



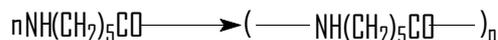
Образовавшаяся молекула может снова реагировать с исходными соединениями и т. д.

Рассмотренная реакция имеет название ступенчатой полимеризации. Иногда ее называют миграционной полимеризацией (вследствие миграции водорода) или полимеризацией полиуретанового типа. Особенность ее заключается в следующем: она, как и реакция полимеризации, не сопровождается отщеплением низкомолекулярных продуктов; повторяющееся структурное звено имеет то же число атомов, что и исходные мономеры. От реакции полимеризации она отличается тем, что порядок чередования атомов в структурном звене отличается от порядка чередования их в исходных мономерах. Процесс образования полимеров протекает не по цепному механизму, а ступенчато, аналогично реакции поликонденсации.

К ступенчатой полимеризации относят полимеризацию соединений циклического строения, сопровождаемые раскрытием циклов, например получение полиоксиметилена:



и полиамида из капролактама:



Соединения, получаемые ступенчатой полимеризацией, более удобно изучать вместе с близкими им по свойствам и методу получения конденсационными смолами. Поэтому их обычно включают в раздел поликонденсационных смол.

## Вопросы и ответы для самопроверки знаний

**Вопрос.** Дайте определение полимеризации.

**Ответ.** Полимеризация — реакция соединения нескольких молекул, протекающая без выделения побочных продуктов и без изменения элементарного состава реагирующих веществ.

**Вопрос.** Что определяет степень полимеризации.

**Ответ.** При полимеризации большое число молекул мономера соединяется в одну цепь, макромолекула образуется в результате большого числа элементарных реакций, число которых зависит от условий синтеза и определяет степень полимеризации.

**Вопрос.** Дайте определение цепной реакции.

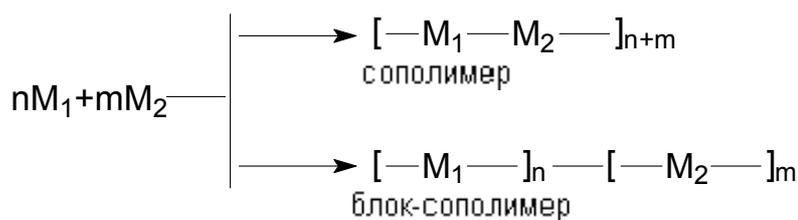
**Ответ.** Цепные реакции — это быстро развивающиеся реакции, начинающиеся в результате образования активных частиц (активных центров), способных вовлечь в реакцию сотни и тысячи неактивных молекул, образуя длинную цепь. Т. е. образование каких-либо активных частиц приводит к тому, что каждая из них вызывает цепь последовательных реакций. Это происходит потому, что при соединении активной частицы с любой неактивной молекулой энергия реакции не переходит в окружающую среду, а передается вновь образовавшейся частице. Такая частица тоже становится активной, способной присоединять новую молекулу мономера. Рост цепи с передачей энергии вновь присоединенному звену протекает очень быстро и останавливается, когда по каким-либо причинам произойдет стабилизация растущей молекулы.

**Вопрос.** Объясните различие между гомо- и сополимеризацией.

**Ответ.** Гомополимеризация — это реакция соединения нескольких (n) молекул одного мономера:



В сополимеризации участвуют молекулы двух (или более) мономеров и образуется статический или блок-сополимер:



**Вопрос.** Назовите этапы процесса цепной полимеризации.

**Ответ.** Таким образом, процесс цепной полимеризации можно разделить на следующие этапы: образование активных частиц (активных центров), рост цепи, обрыв цепи.

**Вопрос.** Кратко охарактеризуйте этапы процесса цепной полимеризации.

**Ответ.** Образование активных центров протекает при взаимодействии инициатора (вещество, способное само распасться на свободные радикалы) или катализатора с мономером. Эта стадия характеризуется низкой скоростью, требует затраты большого количества энергии, поэтому эта стадия определяет скорость всего процесса полимеризации.

Рост цепи происходит путем присоединения молекул мономера к активным центрам с передачей активного центра на присоединившуюся молекулу. Эта стадия обычно идет быстро и сопровождается выделением энергии, т.е. небольшой энергией активации.

Реакция обрыва цепи также имеет небольшую энергию активации и относительно высокую скорость. Молекулярная масса полимера зависят от соотношения скоростей элементарных реакций полимеризации. Чем выше скорость роста цепи по сравнению со скоростью ее обрыва, тем больше молекулярная масса полимера.

Различают цепь материальную — число составных звеньев (или степень полимеризации) и кинетическую — число элементарных актов присоединения молекул мономера, приходящихся на один свободный радикал, образовавшийся при иницировании.

Обрыв цепи (материальной, но не кинетической) происходит вследствие дезактивации активных центров, в результате которой рост данной макромолекулы прекращается. Обрыв цепи осуществляется двумя путями: путем уничтожения активного центра, его перехода в неактивное состояние и передачи цепи с одного активного центра на другую молекулу мономера с превращением ее в новый растущий активный центр.

Активными центрами цепной полимеризации могут быть свободные радикалы (электронейтральные частицы, имеющие один или два неспаренных электрона), ионы (положительно или отрицательно заряженные частицы), ион-радикалы. По характеру активных центров существует 3 вида цепной полимеризации: радикальная (активным центром является радикал), катионная (в случае большой активности катиона) и анионная полимеризация.

**Вопрос.** Перечислите производственные способы полимеризации.

**Ответ.** Для электроизоляционной и кабельной техники представляют практический интерес три производственных способа полимеризации: 1) блочный (в среде мономера), 2) в растворе, 3) эмульсионная и суспензионная полимеризация.

**Вопрос.** Достоинства и недостатки производственных способов полимеризации.

**Ответ.** Блочная полимеризация проводится в среде конденсированного мономера без введения в реакцию воды и растворителей. В небольших количествах к мономеру могут добавляться лишь инициаторы или катализаторы. В результате полимеризации образуется монолитный полимер (блок), имеющий форму сосуда, в котором проводилась реакция. Процесс полимеризации контролируется по уменьшению количества двойных связей, а также по изменению вязкости реакционной смеси (на конечной стадии полимеризации вязкость резко возрастает). Необходимым условием проведения полимеризации в блоке является способность образующегося полимера растворяться в мономере.

По мере протекания полимеризации увеличивается вязкость реакционной среды и уменьшается количество непрореагировавшего мономера. К концу реакции синтезированный полимер обычно имеет форму реакционного сосуда (блока, стержня, трубки, пластины), поэтому этот способ называется блочным.

Блочная полимеризация применяется для получения изделий несложного профиля небольшой толщины, готовых для использования после механической обработки. Блочные полимеры имеют относительно большой молекулярный вес, являются наиболее химически чистыми по сравнению с полимерами, полученными другими методами, и поэтому обладают высокими электроизоляционными свойствами. Например, для применения в качестве высокочастотного диэлектрика используется блочный полистирол, имеющий небольшие диэлектрические потери и малую диэлектрическую проницаемость в широком диапазоне частот.

Полимеризация в растворе проводится по двум вариантам: 1) в растворителе, растворяющем мономер и полимер, 2) в растворителе, растворяющем мономер, но не растворяющем полимер. В первом случае конечный полимер подучается в виде лака (лаковый способ), во втором случае полимер по мере образования осаждается из раствора в виде тонкодисперсного порошка и получается в сухом виде после фильтрации, промывки и сушки.

Полимеризация в растворе проводится в присутствии инициатора или катализатора, иногда регулятора степени полимеризации или пластификатора. При этом улучшаются условия теплоотвода из реакционной смеси, повышается точность регулирования температуры в реакторе и, как следствие этого, полимеры более однородны по составу (имеют небольшую степень полидисперсности), но имеют молекулярный вес меньше, чем у блочных или эмульсионных полимеров. Уменьшение молекулярного веса объясняется тем, что молекулы растворителя раздвигают растущие цепи макромолекул друг от друга и от мономера, тем самым, уменьшая возможность контакта между ними. Кроме того, молекулы растворителя при столкновении с растущей цепью полимера могут обрывать ее путем реакции передачи цепи через растворитель.

Эмульсионная полимеризация проводится в водной среде в присутствии эмульгаторов (мыло, натриевые соли ароматических сульфокислот и др.) и водорастворимых инициаторов (перекиси водорода, персульфата калия). Эмульгатор снижает поверхностное натяжение на границе капель мономера и воды, облегчая тонкое диспергирование мономера и образование устойчивой эмульсии. Концентрация мономера в воде обычно колеблется в пределах 30-60 %, температура полимеризации — 60-900 С.

При эмульсионном способе процесс полимеризации проходит в объеме капли мономера, в молекулярном растворе, на границах поверхности раздела фаз, на

поверхности или внутри образующихся полимерных частиц. Полимеризация протекает с большой скоростью, образующиеся полимеры имеют большой средний молекулярный вес и относительно низкую степень полидисперсности. Для выделения конечного полимера эмульсию разрушают добавлением кислоты или кислых солей и выпавший в виде порошка полимер отфильтровывают, промывают водой для удаления примесей и сушат.

В отличие от блочного способа, при эмульсионной полимеризации тепло, выделяемое в процессе экзотермической реакции, распределяется в маловязкой реакционной среде более равномерно и, таким образом, создаются благоприятные условия для контроля за ходом полимеризации в производственных условиях.

К недостатку эмульсионного способа можно отнести трудность удаления из полимера ионогенных примесей, представляющих собой остатки инициатора, эмульгатора, солей, образовавшихся в результате нейтрализации эмульсии кислотами. Наличие этих примесей снижает электроизоляционные свойства эмульсионных полимеров.

При суспензионном способе частицы мономера в воде распределены более грубо с помощью гидрофильных защитных коллоидов (поливинилового спирта, полиакриловой кислоты, желатина). Применяемые инициаторы (перекись бензоила и др.) растворимы в мономере, но не растворяются в воде, поэтому полимеризация проходит только в объеме капли мономера. Образовавшиеся крупные частицы полимера выпадают, в осадок без добавления электролитов и отделяются от воды фильтрованием или центрифугированием. Из-за отсутствия эмульгатора и операции разрушения эмульсии суспензионные полимеры содержат меньше ионогенных примесей, чем эмульсионные, и имеют лучшие электроизоляционные свойства.

Эмульсионная и суспензионная полимеризация являются наиболее распространенными производственными способами получения полимеров из-за простоты применяемого технологического оборудования, отсутствия токсичных и огнеопасных растворителей, легкости контроля реакции. По этим способам в промышленности получают поливинилхлорид, полистирол, фторопласт-4 и другие высокомолекулярные вещества.

**Вопрос.** Какой процесс называется поликонденсацией?

**Ответ.** Поликонденсация — ступенчатый процесс получения полимеров, сопровождающаяся выделением побочных веществ (воды, спирта, аммиака и др.). Реакция поликонденсации протекает между мономерами, содержащими две или более функциональные группы. Поликонденсация, в которой участвуют однородные молекулы, называется гомополиконденсацией. разнородные — гетерополиконденсацией.

**Вопрос.** Дайте краткую характеристику производственных способов поликонденсации.

**Ответ.** Для промышленности представляют интерес три основных способа проведения поликонденсации: в расплаве, на поверхности раздела двух фаз и в растворе.

Поликонденсацию в расплаве проводят при высоких температурах (200-3000 С) в атмосфере инертного газа для предотвращения побочных реакций деструкции, окисления. Для смещения равновесия в сторону образования поликонденсационной смолы (удаления побочного продукта), кроме нагревания,

применяется пониженное давление. По окончании поликонденсации расплавленный полимер обычно выдавливается из реактора в виде ленты или жгута с последующей грануляцией. Преимуществом этого способа является отсутствие технологических операций, связанных с удалением и регенерацией растворителя. Поликонденсация в расплаве может проводиться периодически или непрерывно. По этому способу получают большинство полиэфирных и полиамидных смол.

Поликонденсация на поверхности раздела двух несмешивающихся жидких фаз является относительно новым способом. В качестве фаз можно использовать ароматический растворитель, в котором растворяется исходный мономер одного типа и воду, в которой растворяется другой мономер.

Поликонденсация протекает на поверхности двух несмешивающихся фаз с большой скоростью при низких температурах, причем образующийся полимер в виде пленки непрерывно извлекается из реакционной среды. Образующиеся полимеры имеют наибольший молекулярный вес по сравнению с другими способами поликонденсации. Таким образом, можно синтезировать полиэфиры, полиуретаны, полимочевины и другие высокомолекулярные соединения.

Поликонденсация в растворе проводится при относительно низкой температуре периодически или непрерывно, особенно когда исходные компоненты или полимер неустойчивы при высоких температурах. Примером может служить синтез полиуретана из гексаметилендиизоцианата и 1,4-бутандиола в смеси хлорбензола и дихлорбензола.

## **3. Электроизоляционные материалы на основе высокомолекулярных соединений, получаемых реакцией полимеризации**

### **3.1. Насыщенные полимерные углеводороды**

Углеводороды давно известны как хорошие диэлектрики. Например, у парафина высокое удельное объемное сопротивление — порядка  $10^{16}$ - $10^{18}$  Ом·см и низкие диэлектрические потери. В качестве жидких диэлектриков широко применяют нефтяные масла (трансформаторное, конденсаторное др.), представляющие собой смеси углеводородов различного строения. Высокомолекулярные углеводороды, полученные синтетическим путем, должны также обладать хорошими электроизоляционными характеристиками ввиду отсутствия в структуре молекул полярных групп. Вместе с тем большие молекулярные веса синтетических полимеров и особенности их структуры обуславливают появление свойств, которыми природные углеводороды не обладают. Например, полиэтилен, а также полипропилен по сравнению с парафином имеют значительно более высокую температуру плавления, большую твердость и обнаруживают такие новые свойства, как гибкость, прочность на разрыв, способность подвергаться экструзии и др.

Исходными материалами для получения полимерных углеводородов, рассматриваемых в данной главе, служат непредельные углеводороды: этилен, пропилен, н-бутилены, изобутилен, стирол и др. Полимерные углеводороды,

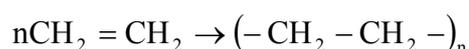
полученные полимеризацией указанных соединений, которые также называют полиолефинами, являются насыщенными соединениями, так как содержащиеся в цепях двойные связи приходится очень большое число атомов углерода (порядка нескольких тысяч). Этим определяются такие свойства полимерных углеводородов, как химическая инертность и влагостойкость. Полиолефины — наиболее распространенные термопластичные полимеры, применяемые в самых различных областях техники. Они составляют примерно пятую часть мирового производства синтетических полимеров и пластмасс.

Исходные олефины получают в промышленности пиролизом нефтяного сырья при высоких температурах. Получающаяся при пиролизе смесь углеводородов подвергается низкотемпературной ректификации с выделением индивидуальных мономеров. Таким образом, для получения полиолефинов существует практически неограниченная сырьевая база.

### 3.1.1. Полиэтилен

#### 3.1.1.1. Исходное сырье

Наиболее распространенным из полиолефинов является полиэтилен, представляющий собой полимер этилена. Этилен, необходимый для производства полиэтилена, может быть получен отнятием воды от этилового спирта:



Реакцию осуществляют, пропуская пары спирта над окисью алюминия при  $360^\circ\text{C}$ . Недостаток способа — относительно высокая стоимость исходного сырья. Иногда этилен производят гидрированием ацетилена (получаемого из карбида кальция).



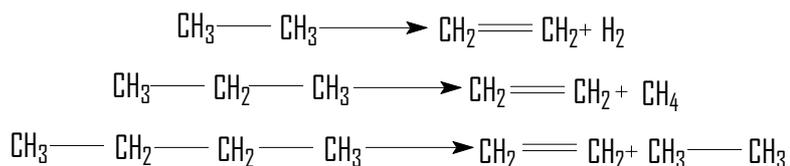
Наиболее рентабельно получение этилена из нефтяных газов. Новые производства полиэтилена проектируются исключительно на базе нефтяного сырья, ресурсы которого непрерывно повышаются с ростом добычи нефти и развитием нефтеперерабатывающей промышленности.

Современная технология нефтепереработки направлена в основном на максимальное получение бензинов. Поэтому после отгонки бензиновых фракций остаточные продукты подвергаются термической обработке (крекингу) с целью получения дополнительных ресурсов бензина. Наряду с получением целевого продукта — бензина — образуются более легкие продукты расщепления — газообразные углеводороды непредельного характера. К наиболее легким углеводородам принадлежит этилен. Суммарное количество газов и содержание в них этилена зависит от условий термической обработки. При обычном термическом крекинге ( $400\text{--}450^\circ\text{C}$ ) количество крекинг-газа от взятого нефтепродукта составляет 7%, а при каталитическом — около 20%. Количество этилена от массы всех газов ~2%. Термическая обработка нефти, протекающая при значительно более высокой температуре (пиролиз, порядка  $700^\circ\text{C}$ ), дает выход газов до 40%, этилена в них до 19–20%.

При пиролизе нефти, как и при крекинге, газы — побочные продукты, так как основное назначение процесса — получить специальные продукты, главным образом ароматические углеводороды. Чтобы увеличить ресурсы этилена, целесообразно

проводить высокотемпературный пиролиз тяжелых нефтепродуктов, попутных газов, крекинг-газов.

В связи с необходимостью увеличения ресурсов этилена для производства полиэтилена и синтетического спирта становится рентабельным высокотемпературный пиролиз специально для получения этилена. Для этой цели могут быть использованы как тяжелые нефтепродукты, так и попутные газы, выделяющиеся при добыче нефти, которые, в отличие от газов нефтепереработки, состоят только из предельных углеводородов: метана, этана, пропана и бутана. Реакции высокотемпературного пиролиза газов могут быть представлены следующим образом:



Этилен из газовой смеси должен быть выделен по возможности наиболее чистым. Для этого газы охлаждают до минус 100 — минус 118<sup>0</sup> С и в жидком состоянии подвергают фракционной перегонке, используя разницу в температуре кипения этилена и других углеводородов. Этиленовая фракция содержит 97—98% этилена, а пропиленовая — 80% пропилена. Этилен для полимеризации должен быть свободен от примесей диеновых углеводородов, пропилена, предельных углеводородов (СН<sub>4</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>6</sub>), кислорода и окислов.

### **3.1.1.2. Получение полиэтилена при высоком давлении (полиэтилен низкой плотности)**

Газообразный этилен (температура кипения — 103,8<sup>0</sup> С) с трудом вступает в реакцию полимеризации из-за симметричного строения молекулы и отсутствия поляризации двойной связи. Поэтому полимеризация этилена проводится в довольно жестких условиях (давление до 1500 (в некоторых случаях до 3000 ат) и температура порядка 200<sup>0</sup> С) в присутствии инициаторов или сложных катализаторов. На применении таких высоких давлений основан один из способов получения полиэтилена, который до 1954-1955 гг. был единственным.

Для получения полиэтилена по этому способу газообразный этилен сжимают последовательно с помощью нескольких мощных компрессоров до требуемого давления и подают в реакторавтоклав или трубчатый реактор. Туда же поступает в небольшом количестве кислород — инициатор полимеризации. Кислород, реагируя с молекулой этилена, образует свободный радикал, вызывающий начало роста цепи. Оптимальная температура реакции 180—200<sup>0</sup> С. В реакторе протекает процесс полимеризации, сопровождающийся выделением большого количества тепла (~900 ккал/кг). Это тепло выводится из зоны полимеризации нагретыми продуктами реакции - газом и полимером, а в трубчатых реакторах, имеющих относительно большую поверхность, и за счет охлаждения стенок циркулирующей водой. Реакторы охлаждают, чтобы температура не поднималась выше 200<sup>0</sup> С. Выход полиэтилена за один цикл 15—25%. Продукты реакции пропускаются через два отделителя, в которых происходит отделение непрореагировавшего газа от полимера. Непрореагировавший этилен после очистки и повторного сжатия вместе со свежим этиленом снова подают на полимеризацию. Полиэтилен, освобожденный от невступившего в реакцию этилена, выдавливают в виде жгутов, которые после охлаждения в водяной ванне гранулируют.

Для кабельной промышленности выпускают специальный полиэтилен, представляющий собой композицию полиэтилена с полиизобутиленом.

### **3.1.1.3. Получение полиэтилена при низком давлении (полиэтилен высокой плотности)**

Особенность метода получения полиэтилена при низком давлении — применение металлоорганических катализаторов и проведение реакции в среде инертного растворителя. В качестве такового берут парафиновые или ароматические углеводороды. Катализатор полимеризации этилена — комплексная система (катализаторы Циглера) из четыреххлористого титана и одного из следующих соединений: диэтилалюминийхлорид  $(C_2H_5)_2AlCl$ , этилалюминийдихлорид  $C_2H_5AlCl_2$ , триэтилалюминий  $Al(C_2H_5)_3$ , триизобутилалюминий  $Al(C_4H_9)_3$ .

Полиэтилен низкого давления получают двумя методами: периодическим и непрерывным. По второму методу, более производительному, этилен и катализатор, распределенный в низкокипящем бензине, подают в реактор непрерывно. Полимеризация протекает под давлением 3—4 ат при  $80^0 C$ . Непрореагировавший этилен и бензин поступают на очистку, а продукт полимеризации — на переработку. Она заключается в отделении бензина с помощью центрифуги и многократной промывке полимера в аппаратах при непрерывном перемешивании с помощью метилового или н-пропилового спирта. Полученный порошок полиэтилена сушат в вакуумных сушилках.

Полимеризацию можно регулировать, создавая нужное мольное соотношение алюминийалкила (или алкилалюминийхлорида —  $Al(C_2H_5)_3$ ) и четыреххлористого титана ( $TiCl_4$ ). Если увеличить содержание первого компонента, молекулярный вес возрастет и при соотношении 2:1 достигнет  $10^{15}$ . Оптимальное соотношение 1:1,2 — 1:1.

Наряду с технологическими преимуществами в сравнении с получением полиэтилена под высоким давлением этот метод имеет, недостатки: огнеопасен, катализатор не регенерируется, необходимо тщательно очищать полимер от следов катализатора и регенерировать растворитель.

### **3.1.1.4. Свойства полиэтилена**

Полиэтилену присущи хорошие электроизоляционные свойства, сохраняющиеся в широком диапазоне частот, влагостойкость, инертность по отношению к агрессивным химическим средам, хорошие механические показатели (значительная разрывная прочность и высокая эластичность, сохраняющаяся при весьма низких температурах) и хорошие технологические данные. Конкретные показатели зависят от способа получения полиэтилена и могут колебаться в ту и другую сторону в зависимости от молекулярного веса.

В таблице 3.1 приведены химический состав и основные физико-механические свойства ПЭВП и ПЭНП.

Таблица 3.1. Химический состав и основные физико-механические свойства ПЭВП и ПЭНП.

Показатели.	ПЭВП	ПЭНП
Количество разветвлений групп $CH_3$ на 1000 углеродных атомов основной цепи	3-6	15-25

Количество разветвлений групп C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> на 1000 углеродных атомов основной цепи	1	15
Количество связей C=C на 1000 углеродных атомов основной цепи	0,4-0,8	0,4-0,6
Степень кристалличности	до 90	До 60
Молекулярная масса	до 500000	до 300000
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	950...960	910...930
Температура плавления, С	124...132	103...110
Интервал рабочих температур, С	-70...75	-70...65
Водопоглощение за 30 суток при 20 <sup>0</sup> С, %	менее 0,1	0,020
Прочность при растяжении, МПа	18...45	10...17
Относительное удлинение при разрыве, %	до 800	до 1200
Диэлектрическая проницаемость при 1 МГц	2,2...2,4	2,2...2,3
Тангенс угла диэлектрических потерь при 1 МГц	(2...4) · 10 <sup>-4</sup>	(2...3) <sub>4</sub> · 10 <sup>-</sup>
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	10 <sup>15</sup>	10 <sup>15</sup>
Удельное поверхностное сопротивление, Ом	10 <sup>14</sup>	10 <sup>14</sup>
Электрическая прочность (толщина образца 1мм), МВ/м	45...55	45...55

Как видно из таблицы, по механической прочности и упругости ПЭВП превосходит ПЭНП. Диэлектрические свойства ПЭВП, приведенные в таблице, достигается при условии тщательной отмывки от катализатора.

Полиэтилен обладает высокой химической стойкостью к кислотам и щелочам. При комнатной температуре на ПЭ не действуют кислоты, кроме азотной, причем ПЭНП более подвержен действию азотной кислоты по сравнению с ПЭВП.

Степень кристалличности полиэтилена зависит от разветвленности полимера, которая определяется содержанием СН<sub>3</sub>-групп на 100 томов углерода. Полиэтилен, полученный при низком давлении, имеет большую степень кристалличности (75-90%), чем полиэтилен, полученный при высоком давлении (50-60%). Кристалличность в свою очередь влияет на плотность полиэтилена. Чем выше степень кристалличности, тем больше плотность полиэтилена.

Полиэтилен высокой плотности обладает более высокой нагревостойкостью, механической прочностью, стойкость к действию органических растворителей и кислот, а также меньшей газопроницаемостью, чем полиэтилен низкой плотности. Однако он труднее перерабатывается в изделие и менее эластичен. Температура его переработки примерно на 300<sup>0</sup> С выше, чем у полиэтилена низкой плотности. Диэлектрические свойства отличаются незначительно и мало изменяются при действии высоких частот и влаги. Полиэтилен — твёрдые материалы, белые в толстом слое, бесцветные и прозрачные в тонком. Низкая температура стеклования аморфной фазы в полиэтилене (около -80<sup>0</sup> С) обуславливает его значительную морозостойкость. Полиэтилен при обычной температуре стоек к действию воды, минеральных кислот, растворов щелочей и многих растворителей. При повышенной температуре он растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах. Недостатком полиолефинов является

их способность к окислению. Длительное нагревание на воздухе и действие солнечных лучей приводят к ухудшению их свойств за счёт термоокислительной деструкции. Для улучшения стабильности свойств полиолефинов в них вводят термо- и светостабилизаторы.

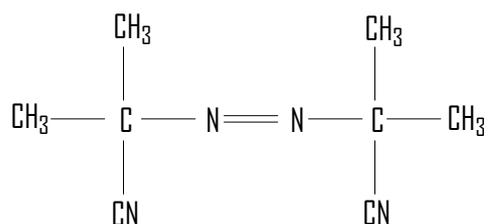
Защитным действием против светового старения обладает сажа (вводимая в полиэтилен в количестве до 2%). Она экранирует ультрафиолетовые лучи и адсорбирует первоначальные продукты окисления. Полиэтилен, стабилизированный сажой, имеет пониженные электроизоляционные характеристики и предназначен для наложения наружных кабельных оболочек.

### 3.1.1.5. Пористый полиэтилен

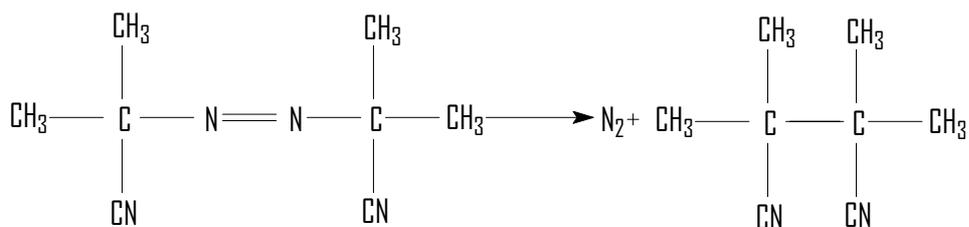
Вводя в полиэтилен специальные вещества — порофоры, обладающие способностью при нагревании разлагаться и выделять газы, получают материал с большим количеством газовых включений (пор), распределенных достаточно равномерно по всей массе материала. Образующиеся поры замкнуты, благодаря чему пористые (ячеистые) материалы не пропускают влаги и могут быть применены для электрической изоляции. Достоинства пористого полиэтилена используются в производстве высокочастотных кабелей, для которых большое значение имеет малая диэлектрическая проницаемость изоляции. Диэлектрическая проницаемость пористого полиэтилена занимает промежуточное значение между диэлектрической проницаемостью полиэтилена и заключенного в порах газа. Вследствие меньшего значения  $\varepsilon$ , высокочастотные кабели с пористой изоляцией, по сравнению с кабелями со сплошной полиэтиленовой изоляцией, при одинаковых характеристиках имеют более тонкий изоляционный слой.

Другим преимуществом пористого полиэтилена является малая объемная масса. Благодаря снижению толщины изоляции и одновременно ее объемной массы, при применении пористого материала достигается большая экономия полиэтилена в сравнении с монолитной изоляцией.

Чтобы получить пористый полиэтилен в качестве порофора, применяют азодинитрил изомасляной кислоты, имеющий строение:



Температура плавления его 103—104° С, температура разложения 120° С. Этот порофор представляет собой мелкий порошок, что обеспечивает возможность его равномерного смешения с полиэтиленом. Последний рекомендуется применять с этой же целью в виде мелких гранул. Желательно полиэтилен и порофор предварительно смешивать с инертным наполнителем (например, тальком) в соотношении 1:1. Перемешанный с порофором полиэтилен загружают, как обычно, в бункер шприц-пресса. Газообразование происходит в цилиндре и головке шприц-пресса одновременно с наложением изоляции. Реакция газообразования протекает по уравнению:



Из шприц-пресса выходит готовый провод, изолированный пористым полиэтиленом, который до намотки на барабаны ступенчато охлаждают.

Недостаток пористой изоляции в сравнении со сплошной — более высокая влагопроницаемость, примерно в 10 раз выше, чем у обычного полиэтилена, и более заметное возрастание диэлектрических потерь при увлажнении.

### 3.1.1.6. Сшитый полиэтилен

Для улучшения нагревостойкости, механических свойств, стойкости к растрескиванию и старению полиэтилен подвергают процессу вулканизации, превращая его из линейного термопластичного в пространственный термореактивный.

В отличие от обычного полиэтилена сшитый полиэтилен имеет пространственную структуру. Его получают путем сшивания линейных цепей полиэтилена. При этом между макромолекулами образуется пространственная связь. Сшитый полиэтилен более стоек к токовым нагрузкам и кратковременному нагреву до  $2000^{\circ}\text{C}$ , имеет высокую прочность на разрыв и стойкость к истиранию, химически стоек. В кабельной технике используется три способа сшивки полиэтилена:

1. Химическая реакция между макрорадикалами, образующимися вследствие взаимодействия молекул полимера с продуктами распада термически-неустойчивых органических примесей — пероксидное сшивание.

Вулканизация перекисью дикумила (температура разложения  $125^{\circ}\text{C}$ ):

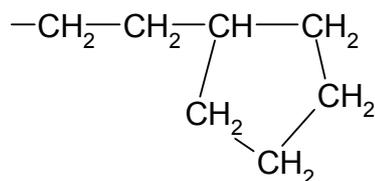


Затем происходит рекомбинация двух макрорадикалов. Вулканизированный полиэтилен может применяться с добавлением стабилизаторов и наполнителей (светостабилизатор — сажа).

2. Химическая реакция между привитыми к макромолекулам силаносодержащих групп — силанольное сшивание.

3. Рекомбинация макрорадикалов, возникающая в полимере в результате взаимодействия, ионизирующего излучения.

При облучении частицами высоких энергий также образуются промежуточные макрорадикалы, которые затем подвергаются рекомбинации. При облучении полиэтилена наряду с образованием поперечных связей может происходить циклизация



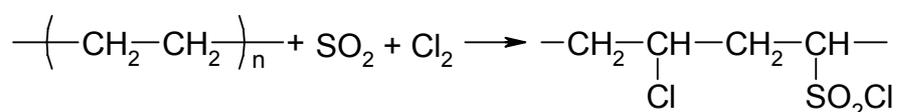
Облученный полиэтилен не плавится выше  $100^{\circ}\text{C}$ , сохраняет форму до  $200^{\circ}\text{C}$ . За счет химических поперечных связей он имеет хорошую химическую стойкость и повышенный срок службы до  $150^{\circ}\text{C}$ . Применяется для изоляции силовых кабелей, трансформаторов, конденсаторов.

Для придания ПЭ способности гасить пламя и негорючести в полиэтилен вводятся соединения хлора, фтора и добавки соединений сурьмы.

За счет появления полярных групп и добавок ухудшаются диэлектрические и физико-механические свойства по сравнению с чистым полиэтиленом.

К самозатухающим полиэтиленам относятся хлорсульфированный и хлорированный.

Получение хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) основано на реакции полиэтилена с хлором и сернистым ангидридом:



ХСПЭ – аморфный каучукоподобный полимер, способный к вулканизации за счет групп.

Резина на основе ХСПЭ обладает, атмосферостойкостью, негорючестью, озоностойкостью, маслостойкостью, удовлетворительными электроизоляционными свойствами, применяется на судовых, шахтных и авиационных кабелей и проводов, а так же изоляции, работающей в агрессивной среде.

### **3.1.1.7. Применение полиэтилена**

Полиэтилен — весьма ценный электроизоляционный материал для различных деталей радиотехнической аппаратуры. Детали из полиэтилена изготовляют литьем под давлением и различными методами механической обработки: штамповкой, резанием, фрезерованием и др.

Благодаря сочетанию отличных электроизоляционных и механических характеристик, полиэтилен нашел широкое применение для изоляции кабелей. Этому способствуют также его хорошие технологические свойства, позволяющие применить простой и вместе с тем высокопроизводительный непрерывный способ наложения изоляции: опрессование жил кабеля полиэтиленом с помощью червячных прессов. Полиэтиленовая изоляция применяется для различных видов кабелей: радиочастотных, дальней связи, городских телефонных, силовых и др.

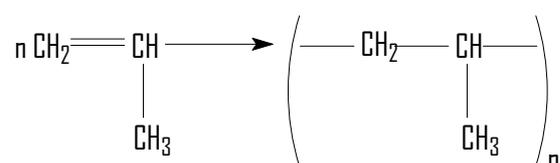
Радиочастотные кабели, служащие для соединения антенн с приемной и передающей аппаратурой и монтажа радиотехнических устройств, а также современные кабели дальней связи предназначены для передачи токов весьма высокой частоты. Поэтому в указанных кабелях выгодно используются малые значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь полиэтилена в области высоких частот. Благодаря этому потери электромагнитной энергии минимальны и затухание незначительное.

В других кабелях, например городских телефонных со сплошной полиэтиленовой изоляцией отдельных жил, выгодно используется малая чувствительность полиэтилена к влаге. Благодаря этому в таких кабелях не обязательно применять металлические

(свинцовую, алюминиевую) оболочки, а можно использовать более легкие и доступные оболочки из пластмасс. Для конструирования силовых кабелей ценны высокая электрическая прочность, влагостойкость и гибкость полиэтиленовой изоляции. Особенно выгодно применять силовые кабели с полиэтиленовой изоляцией на вертикальных и крутонаклонных трассах.

### 3.1.2. Полипропилен, сополимеры этилена с пропиленом

Применяя комплексные металлоорганические катализаторы, в 1955—1956 гг. удалось полимеризацией превратить пропилен в твердый высокомолекулярный продукт. Реакция протекает по схеме:



Полипропилен полимеризуют в среде углеводородного растворителя, например н-гептана и сжиженного пропана. Оптимальная температура полимеризации 50-70<sup>0</sup> С. После завершения полимеризации сначала удаляют непрореагировавший пропилен (выпариванием), затем центрифугированием отделяют растворитель. Полученный порошкообразный полимер очищают от катализатора многократной обработкой спиртом, затем сушат и гранулируют.

Молекулярная масса до 200000, степень кристалличности до 95%, плотность - 900-910 кг/м<sup>3</sup>.

Полипропилен имеет высокую температуру плавления — в пределах 160-170<sup>0</sup> С, что связано со стереорегулярной структурой. Предел прочности при растяжении высокий — 250-400 кгс/см<sup>2</sup>.

Наличие боковой группы СН<sub>3</sub> не уменьшает энергию когезии между цепями (регулярное расположение заместителей: «впадины» одной макроцепи входят в «выступы» другой), поэтому механическая прочность и твердость выше, чем у ПЭВП. С другой стороны боковые группы СН<sub>3</sub> как бы раздвигает макроцепи, увеличивая расстояние между ними и их подвижность (эластичность на уровне ПЭВП). По механической прочности полипропиленовое волокно самое прочное. Разрушающее напряжение может достигать 40 МПа при максимальном относительном удлинении 800 %.

При полимеризации пропилена наибольшее количество (85-95%) стереорегулярных цепей (изотактических) получается в присутствии системы катализаторов: TiCl<sub>3</sub>+Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Если применять четыреххлористый титан, получают полимеры с меньшим содержанием изотактической части.

В соответствии со строением полимера полипропилен имеет хорошие диэлектрические свойства. Они не хуже, чем у полиэтилена, и практически не зависят от частоты тока и от изменения влажности. Сочетание хороших диэлектрических свойств с высокими физико-механическими показателями открывает широкую область

применения полипропилена для радио и электротехнических деталей и в качестве кабельной изоляции. При этом важно принять во внимание дешевизну и доступность сырья — пропилена, находящегося в больших количествах в пропан-пропиленовой фракции крекинг-газа.

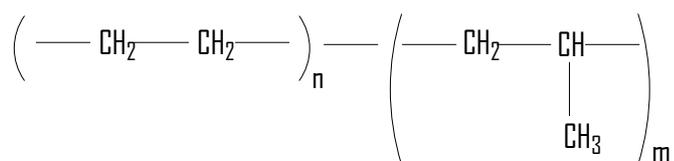
Диэлектрические свойства полипропилена (ПП):  $\rho = 10^{15}$  Ом·м;  $\varepsilon = 2,3 \dots 2,4$ ;  $\operatorname{tg} \delta = (2 \dots 4) \cdot 10^{-4}$ ;  $E_{\text{пр}} = 200 \dots 300$  МВ/м (для пленки). Полипропилен устойчив к действию кислот, щелочей, органических растворителей до  $80^\circ \text{C}$ , обладает хорошей водостойкостью.

Полипропилен менее устойчив к окислению, чем ПЭ. В первую очередь происходит окисление с отщеплением боковых групп  $\text{CH}_3$ , приводящее к снижению основных физико-механических свойств. Особенно быстро полипропилен разрушается под действием ультрафиолетовых лучей. Катализатором окисления полипропилена является медь, что затрудняет его использование в изоляции силовых кабелей.

Перспективно также изготовление полипропиленовых синтетических волокон и толстых одиночных нитей (кабельного корделя), которые вследствие хороших механических и электроизоляционных характеристик представляют большой интерес для электротехники.

Недостаток полипропилена — пока еще низкая морозостойкость (от  $-5$  до  $-15^\circ \text{C}$ ) и малая гибкость, чем он уступает полиэтилену, особенно в качестве кабельной изоляции. Однако при наложении тонких покрытий в тех случаях, когда морозостойкость не имеет существенного значения, такие свойства полипропилена, как высокая температура размягчения и большая твердость, могут быть весьма выгодно использованы. Полипропилен применяется в виде пленки для конденсаторов переменного тока с небольшой реактивной мощностью. Химическое легирование полиэтилена пропиленовыми звеньями позволяет создать сополимеры с нерегулярным строением, что приводит к уменьшению способности их к кристаллизации и образованию усадок в кабельных и электроизоляционных изделиях.

Сополимеры этилена с пропиленом получают с помощью металлоорганических катализаторов по технологии, аналогичной получению ПЭВП в жидкой фазе:



При небольшом числе пропиленовых звеньев ( $m$  до 20%) продукт сохраняет кристаллическую структуру, но по сравнению с полиэтиленом, полученным тем же методом, более эластичен, менее тверд и по этим свойствам приближается к полиэтилену высокого давления. Сополимеры этилена и пропилена имеют марку СЭП. При содержании пропилена до 15% образуются твердые сополимеры (СЭП) с кристаллической структурой, молекулярной массой до 200000. При числе звеньев пропилена более 20% продукт полностью аморфный, обладает свойствами, характерными для каучуков — каучукоподобные сополимеры (СКЭП). Наиболее ценные технические свойства достигаются, когда  $n/m$  равно 1,5-2.

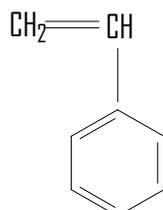
Диэлектрические свойства СЭП и СКЭП практически не отличаются от свойств неполярных полиэтилена и полипропилена.

### 3.1.3. Полистирол

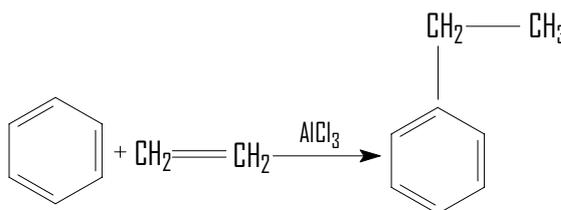
#### 3.1.3.1. Методы получения полистирола

Полистирол получается полимеризацией непредельного ароматического углеводорода — стирола.

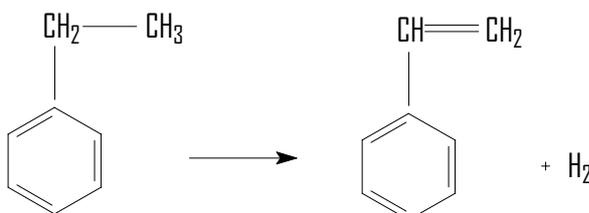
Мономер стирол (фенилэтилен, винилбензол), служащий для получения полистирола, можно рассматривать как этилен, в котором один водородный атом замещен фенильной группой:



Исходный продукт для получения стирола — бензол, который взаимодействием с этиленом в присутствии хлористого алюминия превращается в этилбензол:



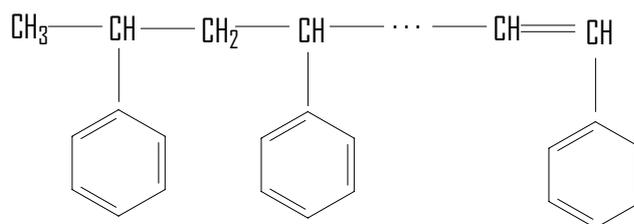
Этилбензол при 500–600<sup>0</sup> С в присутствии катализаторов дегидрируют:



Стирол — бесцветная жидкость, т. кип. 145,2<sup>0</sup> С. Легко полимеризуется даже при комнатной температуре. С целью предотвращения, нежелательной полимеризации во время хранения к стиролу специально добавляют ингибиторы: гидрохинон, пирагаллол и др. Активность стирола объясняется значительной уравниваемостью молекул, благодаря наличию фенильной группы у этиленовой связи.

Для получения полистирола могут быть использованы все известные технологические способы полимеризации. Но практическое применение получили метод блочной полимеризации и метод полимеризации в эмульсиях. В промышленном масштабе стирол полимеризуют в присутствии инициаторов — органических перекисных соединений (перекись бензоила, перекись водорода) и надсерноокислых солей.

На основании результатов исследования продуктов деполимеризации полистирола, ему приписывают следующее строение:



Для получения блочного полистирола мономер, смешанный с перекисью бензоила (0,1-0,5% от массы стирола), заливают в формы. В формах мономер под влиянием тепла (60-80<sup>0</sup>С) постепенно превращается в твердый полимер. После завершения процесса полимеризации полистирол приобретает форму сосуда, в котором осуществляется полимеризация. Таким образом могут быть получены готовые литые изделия в виде пластин, брусков, цилиндров и деталей различной формы. Технология блочной полимеризации наиболее приемлема для получения тонких пластин и листов и небольших деталей, так как в этом случае почти исключаются местные перегревы, вызывающие различную степень полимеризации внутри блока. При получении блоков больших размеров вследствие плохого отвода тепла из-за местных перегревов получается материал, неоднородный по свойствам.

Полистиролы, полученные путем блочной полимеризации, всегда содержат остатки мономера и низкомолекулярных продуктов.

### 3.1.3.1.1. Технология производства блочного полистирола

Полистирол получается радикальной или ионной полимеризацией стирола.

Полимеризация стирола может осуществляться любым промышленным способом: блочным, эмульсионным, суспензионным и полимеризацией в растворителе. Блочный полистирол получается в присутствии инициатора (инициированная полимеризация) и без него (термическая полимеризация).

Молекулярная масса полимера зависит от концентрации инициатора, температурного режима полимеризации, концентрации мономера. С повышением концентрации инициатора и температуры реакции возрастает скорость полимеризации и снижается средняя молекулярная масса полимера.

Непрерывная блочная полимеризация стирола проводится в башне (башенный способ), построенной по принципу «идеального вытеснения» (Рис. 3.1).

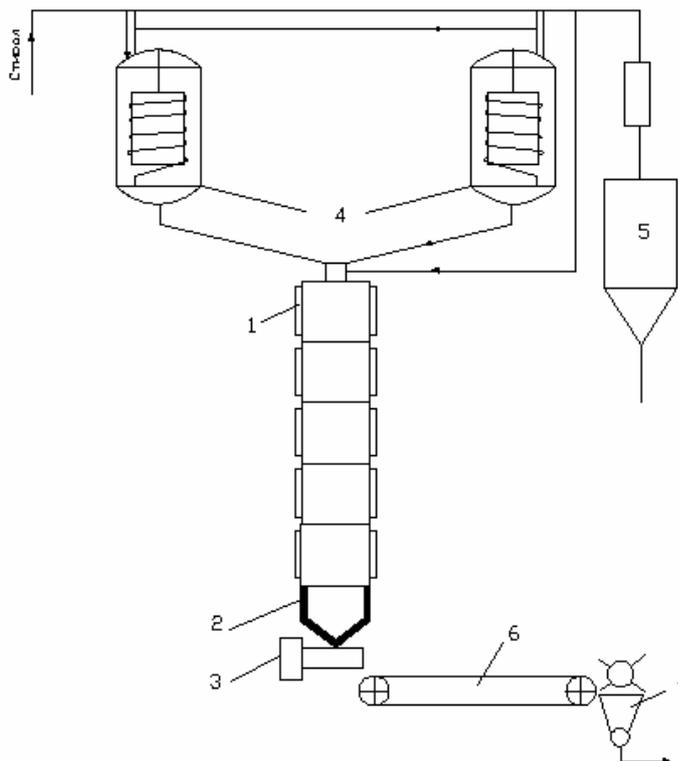


Рис. 3.1. Схема непрерывной полимеризации стирола

1 — обогревательная рубашка; 2 — электрический нагреватель; 3 — шнек-пресс; 4 — форполимеризаторы; 5 — холодильник; 6 — конвейер; 7 — мельница.

Исходный стирол, содержащий не менее 99,5% мономера и не более 0,03% дивинилбензола, поступает на стадию предварительной полимеризации в два алюминиевых реактора предварительной полимеризации (форполимеризаторы). Реакторы снабжены лопастными мешалками и змеевиками, в которых циркулирует вода с температурой около  $75^{\circ}\text{C}$ . С учетом выделяющегося экзотермического тепла полимеризации стирола ( $20\text{ ккал/моль}$ ) температура в реакторах поддерживается, около  $80^{\circ}\text{C}$ .

Полимеризация протекает без инициатора в атмосфере азота около 50 часов до содержания полимера 33-36%, определяемого по показателю преломления реакционной массы. Полученный форполимер поступает в башню для окончательной полимеризации. Башня высотой 7 м состоит из шести царг (секций) диаметром 0,65 м. Каждая секция имеет индивидуальный обогрев. Первые две секции обогреваются водяным паром через рубашки 1, третья, четвертая и пятая секции обогреваются органическим теплоносителем — эвтектической смесью дифенила и дифенилоксида, шестая секция оборудована электрическим обогревателем 2. Температура повышается от  $100^{\circ}\text{C}$  в первой секции до  $200^{\circ}\text{C}$  в шестой при постоянном уровне форполимера в башне. Образующийся полимер непрерывно вытесняется из башни реакционной смесью из реакторов 4. Время полимеризации в башне 25-30 часов.

Из нижней царги полистирол, содержащий менее 1% мономера, поступает в шнек 3, снабженный электрообогревателем. Из шнека полистирол непрерывно выдавливается через фильтры в виде прутков на охлаждаемый водой или воздухом

конвейер 6, с которого он подается на молотковую мельницу 7 для измельчения или на гранулятор.

Блочный полистирол имеет аморфную структуру, молекулярная масса может достигать 800 000. Молекулярная цепь полистирола имеет линейное строение с небольшим количеством разветвлений, образовавшихся в результате реакций передачи цепи.

Блочный полистирол, полученный без инициатора, обладает высокими диэлектрическими свойствами из-за отсутствия загрязнения продуктами распада инициатора и применяется для высокочастотных деталей и изоляции, а также пленок для высокочастотных конденсаторов.

К недостаткам блочного способа производства полистирола относятся плохая теплопроводность и повышенная вязкость блока, а также наличие непрореагировавшего мономера. Значительное содержание последнего снижает температуру размягчения и устойчивость к световому старению. Наличие внутренних напряжений в изделиях из полистирола снижает его физико-механические свойства. Напряжения распределены неравномерно по длине и сечению изделия. В оболочке изделия сосредоточены основные ориентационные напряжения, возникающие у стенок формы в результате деформации молекул полимера. Для снижения внутренних напряжений рекомендуется применять отжиг готовых изделий при 80-85<sup>0</sup> С в течение 1-3 часов с последующим ступенчатым охлаждением.

### **3.1.3.1.2. Технология производства эмульсионного полистирола**

При эмульсионной полимеризации стирола применяется следующая примерная рецептура исходной смеси (в массовых частях): вода — 300, эмульгатор — 1...3, едкий натр — 0.2, инициатор — 0.25...0.50, стирол — 100.

Вначале в полимеризатор емкостью до 15 м<sup>3</sup>, снабженный паровой рубашкой, мешалкой и обратным холодильником, загружают воду, эмульгатор и едкий натр. Затем последовательно подают стирол, инициатор и поддерживают температуру эмульсии около 90<sup>0</sup> С. Конец полимеризации определяется остаточным содержанием мономера (менее 0.5%).

Полученный латекс разрушается в аппарате в кислотной среде, из коагулянта отгоняется мономер с водяным паром при 80<sup>0</sup> С. После коагуляции тонкий порошок полистирола выпадает в осадок. В лаверах — цилиндрических аппаратах с рамной мешалкой полистирол промывается горячей водой и затем отделяется от избытка воды на центрифуге.

Для эмульсионного полистирола характерна небольшая полидисперсность при молекулярной массе 100000 - 200000.

Недостатком эмульсионного полистирола является загрязненность ионогенными веществами (следы эмульгаторов, регуляторов, деэмульгаторов и солей). Наличие этих примесей ухудшает диэлектрические свойства полимера, а их полное удаление усложняет технологию и удорожает конечный полистирол.

### **3.1.3.2. Свойства и применение полистирола**

Стирол относительно легко превращается в полимер под действием тепла, света, инициаторов, при облучении  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - лучами, нейтронами, под действием поля тока высокой частоты.

Полистирол относится к ненагревостойким материалам, верхний предел рабочей температуры –  $70\div 80^{\circ}\text{C}$ , при нагревании до  $250\div 300^{\circ}\text{C}$  полистирол деполимеризуется с выделением мономера. Температура стеклования полистирола относительно высока ( $+75\div +85^{\circ}\text{C}$ ), поэтому в обычных условиях полистирол имеет низкую эластичность и плохую ударную прочность.

Полистирол является практически неполярным диэлектриком и обладает высокими диэлектрическими свойствами:  $\rho=10^{13}\text{ Ом}\cdot\text{м}$ ;  $\varepsilon=2,5$ ;  $\text{tg}\delta=10^{-4}\div 10^{-5}$ ;  $E_{\text{пр}}=20\text{ МВ/м}$  ( $h=1\text{ мм}$ ). Полистирол применяется в качестве высокочастотного диэлектрика в радиотехнике и электронной технике. В кабельной промышленности полистирол используется в виде стирофлексных пленок и кордельных нитей для высокочастотной изоляции.

Эмульсионный полистирол может быть загрязнен электролитами из-за неполного удаления эмульгатора, кислот или солей, вводимых для коагуляции водной дисперсии. Вследствие этого он не пригоден для применения в качестве высокочастотного диэлектрика. Для улучшения диэлектрических свойств эмульсионного полистирола необходима очень тщательная очистка его от остатков электролитов.

Для электроизоляционных целей, когда необходимы малые диэлектрические потери, особенно при высоких частотах, применяется полистирол, полученный блочной полимеризацией. Чистый полистирол блочной полимеризации по значению  $\varepsilon$  и  $\text{tg}\delta$  близок к полиэтилену. Эти характеристики, так же как у полиэтилена, не изменяются в широком диапазоне частот.

После длительного пребывания образцов полистирола в воде не удается обнаружить привес за счет влаги. Полистирол стоек к действию концентрированных растворов щелочей и кислот (за исключением азотной). Он растворим в ароматических, и хлорированных углеводородах, эфирах (например, в бутилацетате), нерастворим в спиртах и бензине.

Недостаток полистирола — низкая нагревостойкость (порядка  $80^{\circ}\text{C}$ ), большая хрупкость, низкая ударная вязкость.

Стирофлексные пленки получают путем механической ориентации в продольном и поперечном направлениях полистирольной пленки. При ориентации увеличивается механическая прочность (предел механической прочности при растяжении до 70 МПа) и эластичность (относительное удлинение при разрыве до 5%).

Стирофлекс и кордель используются для изоляции высокочастотных кабелей междугородней связи. Стирофлексные пленки применяются в качестве конденсаторного диэлектрика. По сравнению с конденсаторной бумагой стирофлексные пленки менее гигроскопичны, имеют более высокую механическую и электрическую прочность. Высокая стабильность емкости, малый угол диэлектрических потерь и малый эффект абсорбции позволяет применять полистирольные диэлектрики при изготовлении эталонных конденсаторов для измерительной и вычислительной техники.

Полистирол является термопластичным линейным полимером и в термореактивное состояние может перейти только при наличии сшивающего агента, например, диметакрилового эфира триэтиленгликоля. Сшитый полистирол не плавится и теряет способность растворяться в ароматических углеводородах (бензоле, толуоле), бутилацетате и других растворителях.

## Вопросы и ответы для самопроверки знаний

**Вопрос.** Дайте определение крекинга.

**Ответ.** Крекинг — термическая обработка остаточных продуктов после отгонки бензиновых фракций с целью получения дополнительных ресурсов бензина.

**Вопрос.** Охарактеризуйте получение полиэтилена высокого давления (низкой плотности).

**Ответ.** Газообразный этилен (температура кипения — 103,80 С) с трудом вступает в реакцию полимеризации из-за симметричного строения молекулы и отсутствия поляризации двойной связи. Поэтому полимеризация этилена проводится в довольно жестких условиях (давление до 1500 (в некоторых случаях до 3000 ат) и температура порядка 2000 С) в присутствии инициаторов или сложных катализаторов.

Газообразный этилен сжимают последовательно с помощью нескольких мощных компрессоров до требуемого давления и подают в реакторавтоклав или трубчатый реактор. Туда же поступает в небольшом количестве кислород — инициатор полимеризации. Кислород, реагируя с молекулой этилена, образует свободный радикал, вызывающий начало роста цепи. Оптимальная температура реакции 180—2000 С. В реакторе протекает процесс полимеризации, сопровождающийся выделением большого количества тепла (~900 ккал/кг). Это тепло выводится из зоны полимеризации нагретыми продуктами реакции - газом и полимером, а в трубчатых реакторах, имеющих относительно большую поверхность, и за счет охлаждения стенок циркулирующей водой. Реакторы охлаждают, чтобы температура не поднималась выше 2000 С. Выход полиэтилена за один цикл 15—25%. Продукты реакции пропускаются через два отделителя, в которых происходит отделение непрореагировавшего газа от полимера. Непрореагировавший этилен после очистки и повторного сжатия вместе со свежим этиленом снова подают на полимеризацию. Полиэтилен, освобожденный от невступившего в реакцию этилена, выдавливают в виде жгутов, которые после охлаждения в водяной ванне гранулируют.

**Вопрос.** Охарактеризуйте получение полиэтилена низкого давления (высокой плотности).

**Ответ.** Полиэтилен низкого давления получают двумя методами: периодическим и непрерывным. По второму методу, более производительному, этилен и катализатор, распределенный в низкокипящем бензине, подают в реактор непрерывно. Полимеризация протекает под давлением 3—4 ат при 800 С. Непрореагировавший этилен и бензин поступают на очистку, а продукт полимеризации — на переработку. Она заключается в отделении бензина с помощью центрифуги и многократной промывке полимера в аппаратах при непрерывном перемешивании с помощью метилового или n-пропилового спирта. Полученный порошок полиэтилена сушат в вакуумных сушилках.

Полимеризацию можно регулировать, создавая нужное мольное соотношение алюминийалкила (или алкилалюминийхлорида —  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ) и четыреххлористого титана ( $\text{TiCl}_4$ ). Если увеличить содержание первого компонента, молекулярный вес возрастет и при соотношении 2:1 достигнет 1015. Оптимальное соотношение 1:1,2 — 1:1.

Наряду с технологическими преимуществами в сравнении с получением полиэтилена под высоким давлением этот метод имеет, недостатки: огнеопасен, катализатор не регенерируется, необходимо тщательно очищать полимер от следов катализатора и регенерировать растворитель.

**Вопрос.** Перечислите основные свойства полиэтилена.

**Ответ.** Полиэтилену присущи хорошие электроизоляционные свойства, сохраняющиеся в широком диапазоне частот, влагостойкость, инертность по отношению к агрессивным химическим средам, хорошие механические показатели (значительная разрывная прочность и высокая эластичность, сохраняющаяся при весьма низких температурах) и хорошие технологические данные.

Полиэтилен обладает высокой химической стойкостью к кислотам и щелочам. При комнатной температуре на ПЭ не действуют кислоты, кроме азотной, причем ПЭНП более подвержен действию азотной кислоты по сравнению с ПЭВП.

Полиэтилен высокой плотности обладает более высокой нагревостойкостью, механической прочностью, стойкостью к действию органических растворителей и кислот, а также меньшей газопроницаемостью, чем полиэтилен низкой плотности. Однако он труднее перерабатывается в изделие и менее эластичен. Температура его переработки примерно на 3000 С выше, чем у полиэтилена низкой плотности. Диэлектрические свойства отличаются незначительно и мало изменяются при действии высоких частот и влаги. Полиэтилен — твёрдые материалы, белые в толстом слое, бесцветные и прозрачные в тонком. Низкая температура стеклования аморфной фазы в полиэтилене (около -800 С) обуславливает его значительную морозостойкость. Полиэтилен при обычной температуре стоек к действию воды, минеральных кислот, растворов щелочей и многих растворителей. При повышенной температуре он растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах. Недостатком полиолефинов является их способность к окислению. Длительное нагревание на воздухе и действие солнечных лучей приводят к ухудшению их свойств за счёт термоокислительной деструкции. Для улучшения стабильности свойств полиолефинов в них вводят термо- и светостабилизаторы.

**Вопрос.** Что такое порофоры?

**Ответ.** Порофоры — техническое название группы азосоединений, разлагающихся при нагревании с выделением азота и применяемых в производстве пеноматериалов.

**Вопрос.** Перечислите преимущества и недостатки пористого полиэтилена.

**Ответ.** Достоинства пористого полиэтилена используются в производстве высокочастотных кабелей, для которых большое значение имеет малая диэлектрическая проницаемость изоляции. Диэлектрическая проницаемость пористого полиэтилена занимает промежуточное значение между диэлектрической проницаемостью полиэтилена и заключенного в порах газа. Вследствие меньшего значения  $\epsilon$ , высокочастотные кабели с пористой изоляцией, по сравнению с кабелями со сплошной полиэтиленовой изоляцией, при одинаковых характеристиках имеют более тонкий изоляционный слой.

Другим преимуществом пористого полиэтилена является малая объемная масса. Благодаря снижению толщины изоляции и одновременно ее объемной массы, при применении пористого материала достигается большая экономия полиэтилена в сравнении с монолитной изоляцией.

Недостаток пористой изоляции в сравнении со сплошной — более высокая влагопроницаемость, примерно в 10 раз выше, чем у обычного полиэтилена, и более заметное возрастание диэлектрических потерь при увлажнении.

**Вопрос.** Расскажите о применении полиэтилена.

**Ответ.** Полиэтилен — весьма ценный электроизоляционный материал для различных деталей радиотехнической аппаратуры. Детали из полиэтилена изготавливают литьем под давлением и различными методами механической обработки: штамповкой, резанием, фрезерованием и др.

Благодаря сочетанию отличных электроизоляционных и механических характеристик, полиэтилен нашел широкое применение для изоляции кабелей. Этому способствуют также его хорошие технологические свойства, позволяющие применить простой и вместе с тем высокопроизводительный непрерывный способ наложения изоляции: опрессование жил кабеля полиэтиленом с помощью червячных прессов. Полиэтиленовая изоляция применяется для различных видов кабелей: радиочастотных, дальней связи, городских телефонных, силовых и др.

Радиочастотные кабели, служащие для соединения антенн с приемной и передающей аппаратурой и монтажа радиотехнических устройств, а также современные кабели дальней связи предназначены для передачи токов весьма высокой частоты. Поэтому в указанных кабелях выгодно используются малые значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь полиэтилена в области высоких частот. Благодаря этому потери электромагнитной энергии минимальны и затухание незначительное.

В других кабелях, например городских телефонных со сплошной полиэтиленовой изоляцией отдельных жил, выгодно используется малая чувствительность полиэтилена к влаге. Благодаря этому в таких кабелях не обязательно применять металлические (свинцовую, алюминиевую) оболочки, а можно использовать более легкие и доступные оболочки из пластмасс. Для конструирования силовых кабелей ценны высокая электрическая прочность, влагостойкость и гибкость полиэтиленовой изоляции. Особенно выгодно применять силовые кабели с полиэтиленовой изоляцией на вертикальных и крутонаклонных трассах.

**Вопрос.** Перечислите достоинства и недостатки полипропилена.

**Ответ.** Полипропилен имеет высокую температуру плавления — в пределах 160-1700 С, что связано со стереорегулярной структурой. Предел прочности при растяжении высокий — 250-400 кгс/см<sup>2</sup>.

В соответствии со строением полимера полипропилен имеет хорошие диэлектрические свойства. Они не хуже, чем у полиэтилена, и практически не зависят от частоты тока и от изменения влажности. Сочетание хороших диэлектрических свойств с высокими физико-механическими показателями открывает широкую область применения полипропилена для радио и электротехнических деталей и в качестве кабельной изоляции. При этом важно принять во внимание дешевизну и доступность сырья — пропилена, находящегося в больших количествах в пропан-пропиленовой фракции крекинг-газа.

Недостаток полипропилена — пока еще низкая морозостойкость (от -5 до -150 С) и малая гибкость, чем он уступает полиэтилену, особенно в качестве кабельной изоляции. Однако при наложении тонких покрытий в тех случаях, когда

морозостойкость не имеет существенного значения, такие свойства полипропилена, как высокая температура размягчения и большая твердость, могут быть весьма выгодно использованы. Полипропилен применяется в виде пленки для конденсаторов переменного тока с небольшой реактивной мощностью.

Полипропилен менее устойчив к окислению, чем ПЭ. В первую очередь происходит окисление с отщеплением боковых групп СН<sub>3</sub>, приводящее к снижению основных физико-механических свойств. Особенно быстро полипропилен разрушается под действием ультрафиолетовых лучей. Катализатором окисления полипропилена является медь, что затрудняет его использование в изоляции силовых кабелей.

**Вопрос.** Расскажите о технологии производства блочного полистирола.

**Ответ.** Полистирол получается радикальной или ионной полимеризацией стирола.

Полимеризация стирола может осуществляться любым промышленным способом: блочным, эмульсионным, суспензионным и полимеризацией в растворителе. Блочный полистирол получается в присутствии инициатора (инициированная полимеризация) и без него (термическая полимеризация).

Полимеризация протекает без инициатора в атмосфере азота около 50 часов до содержания полимера 33-36%, определяемого по показателю преломления реакционной массы. Полученный фторполимер поступает в башню для окончательной полимеризации. Башня высотой 7 м состоит из шести царг (секций) диаметром 0,65 м. Каждая секция имеет индивидуальный обогрев. Первые две секции обогреваются водяным паром через рубашки 1, третья, четвертая и пятая секции обогреваются органическим теплоносителем — эвтектической смесью дифенила и дифенилоксида, шестая секция оборудована электрическим обогревателем 2. Температура повышается от 1000 С в первой секции до 2000 С в шестой при постоянном уровне фторполимера в башне. Образующийся полимер непрерывно вытесняется из башни реакционной смесью из реакторов 4. Время полимеризации в башне 25-30 часов.

Из нижней царги полистирол, содержащий менее 1% мономера, поступает в шнек 3, снабженный электрообогревателем. Из шнека полистирол непрерывно выдавливается через фильтры в виде прутков на охлаждаемый водой или воздухом конвейер 6, с которого он подается на молотковую мельницу 7 для измельчения или на гранулятор.

Блочный полистирол имеет аморфную структуру, молекулярная масса может достигать 800 000. Молекулярная цепь полистирола имеет линейное строение с небольшим количеством разветвлений, образовавшихся в результате реакций передачи цепи.

Блочный полистирол, полученный без инициатора, обладает высокими диэлектрическими свойствами из-за отсутствия загрязнения продуктами распада инициатора и применяется для высокочастотных деталей и изоляции, а также пленок для высокочастотных конденсаторов.

К недостаткам блочного способа производства полистирола относятся плохая теплопроводность и повышенная вязкость блока, а также наличие непрореагировавшего мономера.

**Вопрос.** Расскажите о технологии производства эмульсионного полистирола.

**Ответ.** При эмульсионной полимеризации стирола применяется следующая примерная рецептура исходной смеси (в массовых частях): вода — 300, эмульгатор — 1...3, едкий натр — 0.2, инициатор — 0.25...0.50, стирол — 100.

Вначале в полимеризатор емкостью до 15 м<sup>3</sup>, снабженный паровой рубашкой, мешалкой и обратным холодильником, загружают воду, эмульгатор и едкий натр. Затем последовательно подают стирол, инициатор и поддерживают температуру эмульсии около 900 С. Конец полимеризации определяется остаточным содержанием мономера (менее 0.5%).

Полученный латекс разрушается в аппарате в кислотной среде, из коагулянта отгоняется мономер с водяным паром при 800 С. После коагуляции тонкий порошок полистирола выпадает в осадок. В лаверах — цилиндрических аппаратах с рамной мешалкой полистирол промывается горячей водой и затем отделяется от избытка воды на центрифуге.

Для эмульсионного полистирола характерна небольшая полидисперсность при молекулярной массе 100000 - 200000.

Недостатком эмульсионного полистирола является загрязненность ионогенными веществами (следы эмульгаторов, регуляторов, деэмульгаторов и солей). Наличие этих примесей ухудшает диэлектрические свойства полимера, а их полное удаление усложняет технологию и удорожает конечный полистирол.

**Вопрос.** Перечислите достоинства и недостатки полистирола.

**Ответ.** Полистирол относится к ненагревостойким материалам, верхний предел рабочей температуры — 70÷800 С, при нагревании до 250÷3000 С полистирол деполимеризуется с выделением мономера. Температура стеклования полистирола относительно высока (+75÷+850 С), поэтому в обычных условиях полистирол имеет низкую эластичность и плохую ударную прочность.

Полистирол является практически неполярным диэлектриком и обладает высокими диэлектрическими свойствами:  $\rho = 10^{13}$  Ом·м;  $\epsilon = 2,5$ ;  $\text{tg } \epsilon = 10^{-4} \div 10^{-5}$ ;  $E_{\text{пр}} = 20$  МВ/м ( $h = 1$  мм). Полистирол применяется в качестве высокочастотного диэлектрика в радиотехнике и электронной технике. В кабельной промышленности полистирол используется в виде стирофлексных пленок и кордельных нитей для высокочастотной изоляции.

Эмульсионный полистирол может быть загрязнен электролитами из-за неполного удаления эмульгатора, кислот или солей, вводимых для коагуляции водной дисперсии. Вследствие этого он не пригоден для применения в качестве высокочастотного диэлектрика. Для улучшения диэлектрических свойств эмульсионного полистирола необходима очень тщательная очистка его от остатков электролитов.

Недостаток полистирола — низкая нагревостойкость (порядка 800 С), большая хрупкость, низкая ударная вязкость.

Полистирол стоек к действию концентрированных растворов щелочей и кислот (за исключением азотной). Он растворим в ароматических, и хлорированных углеводородах, эфирах (например, в бутилацетате), нерастворим в спиртах и бензине.

## 3.2. Полимеры галогенпроизводных этилена

### 3.2.1. Поливинилхлорид (ПВХ)

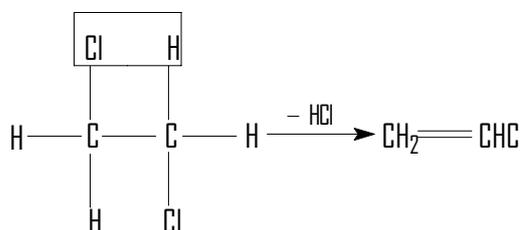
#### 3.2.1.1. Получение и полимеризация поливинилхлорида

Поливинилхлорид получают полимеризацией винилхлорида  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ . Это газ, сжижающийся при  $-13,9^{\circ}\text{C}$ . Его получают:

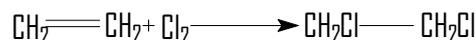
а) действием хлористого водорода на ацетилен (гидрохлорирование):



б) отщеплением хлористого водорода от дихлорэтана (дегидрохлорирование):

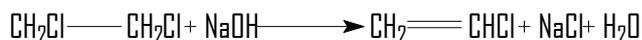


Дихлорэтан в свою очередь получают хлорированием этилена:



Гидрохлорировать ацетилен можно как в жидкой, так и в газообразной среде. В первом случае применяют концентрированную соляную кислоту, через которую при непрерывном перемешивании пропускают ацетилен в присутствии катализаторов: полухлористой меди и хлористой меди. Реакцию проводят в периодически действующих реакторах при  $20-25^{\circ}\text{C}$ . Образующийся хлористый винил отделяют от воды и ацетилена. Во втором случае применяют газовую смесь из хлористого водорода и ацетилена, которую пропускают при  $120-180^{\circ}\text{C}$  через слой активного угля, пропитанного раствором хлористой ртути или хлористого бария.

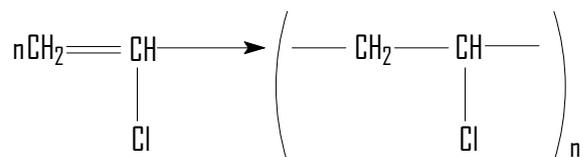
Дегидрохлорируют дихлорэтан спиртовой щелочью по реакции:



или в результате разложения (пиролиза) дихлорэтана при  $400-500^{\circ}\text{C}$ .

Наиболее экономически выгоден газофазный метод дегидрохлорирования ацетилена и гидролизный метод дегидрохлорирования дихлорэтана.

Под действием света, тепла, а также активирующих агентов (перекисных соединений) хлористый винил превращается в полимер:



Полимеризовать хлористый винил можно в блоке, в среде растворителя (спирте, ацетоне и др.) и в водной среде. Промышленное распространение получил метод полимеризации в водной среде, который разделяется на эмульсионный и суспензионный.

Для приготовления водной эмульсии к воде добавляют эмульгатор (мыло, некаль-натриевая соль изобутилнафталинсульфоукислоты), регулятор среды и инициатор полимеризации, растворимый в воде (перекись водорода, персульфат натрия). Иногда вводят стабилизатор эмульсии: желатин или поливиниловый спирт. В охлажденную воду, содержащую указанные вспомогательные материалы, под давлением вводят сжиженный хлористый винил, который хорошо в этой среде эмульгирует.

Основными технологическими операциями при непрерывной схеме производства ПВХ являются:

- 1) приготовление водной фазы,
- 2) полимеризация,
- 3) отделение винилхлорида от латекса,
- 4) выделение поливинилхлорида из латекса сушкой или коагуляцией,
- 5) фильтрация полимера на центрифуге,
- 6) сушка ПВХ.

Полимеризацию винилхлорида проводят в последовательно соединенных автоклавах, снабженных лопастными мешалками, вращающимися со скоростью до 120 об/мин. Охлаждение и нагревание реакционной смеси осуществляется с помощью теплообменной рубашки, в которой циркулирует холодная вода для охлаждения и вода с температурой 50-60<sup>0</sup> С для нагревания.

Водная фаза, включающая в себя эмульгатор, инициатор и другие вспомогательные вещества, перекачивается из смесителя в автоклав, затем в него вводится сжиженный мономер. Температура в первом автоклаве регулируется в пределах 38-50<sup>0</sup> С, давление (5...7)·10<sup>5</sup> Н/м<sup>2</sup>. Течение процесса полимеризации контролируется по плотности эмульсии, по достижении плотности 1,08 г/см<sup>3</sup> процесс переводят на непрерывный, т.е. начинают непрерывный ввод винилхлорида и водной фазы в определенных соотношениях.

Далее из первого автоклава эмульсия плотностью до 1,085 г/см непрерывно переводится во второй автоклав с температурой 38-50<sup>0</sup> С и более низким давлением. Из него эмульсия поступает в приемники, в которые могут вводиться стабилизаторы эмульсии (сода, динатрий-фосфат и др.). Остаточный мономер удаляется из эмульсии в приемниках при снижении давления.

Поливинилхлорид может выделяться из латекса коагуляцией в коагуляторе, либо сушкой латекса в сушилке-распылителе.

В случае коагуляции нестабилизированный латекс разрушается в коагуляторе введением растворов электролитов (раствор сульфата аммония) с последующей отмывкой водой, фильтрованием на центрифуге и сушкой в туннельной сушилке.

При выделении ПВХ сушкой латекса испарение воды проводят в сушилке-распылителе, представляющей собой цилиндрический аппарат с коническим дном. Латекс распыляется в потоке горячего воздуха, происходит быстрое испарение воды (за несколько минут). Температура горячего воздуха достигает до 170<sup>0</sup> С, но из-за

кратковременного пребывания в зоне сушки полимер нагревается при этом не выше  $70^{\circ}\text{C}$ . Далее сухой ПВХ выходит из сушильной камеры вместе с отработанным воздухом в циклон, полимер оседает в виде порошка и разделяется по величине частиц на центробежном сепараторе.

Метод коагуляции обеспечивает большую чистоту ПВХ сравнительно со способом сушки латекса, однако при коагуляции происходит потеря полимера из-за неполного осаждения.

Поливинилхлорид эмульсионной полимеризации загрязнен трудно отмываемыми эмульгаторами и солями, вводимыми для коагуляции. Они отрицательно влияют на диэлектрические свойства полимера, поэтому такой поливинилхлорид для электрической изоляции не рекомендуется.

Для электроизоляционных целей применяется поливинилхлорид, полученный суспензионной полимеризацией. Он гораздо чище эмульсионного поливинилхлорида. Суспензионная полимеризация отличается тем, что распределение жидкого хлористого винила в воде достигается с помощью так называемых защитных коллоидов: желатина или поливинилового спирта. При этом проводят интенсивное перемешивание без мыла и других эмульгаторов. Инициатором является перекись бензоила, не растворимая в воде, но растворимая в мономере.

Образующийся полимер распределяется в воде в виде суспензии и легко, без вспомогательных веществ, отделяется от воды механическим путем: отстаиванием, центрифугированием или фильтрованием. Полимеризацию проводят в периодически действующих автоклавах при температуре несколько более высокой, чем в эмульсионном методе ( $40\text{--}60^{\circ}\text{C}$ ). Давление в начале полимеризации порядка 6 ат, к концу реакции снижается до 1,2 ат. Продолжительность процесса около 60 ч.

Суспензию после полимеризации отжимают в центрифугах с одновременной промывкой. Иногда суспензию перед отжимом нейтрализуют посредством щелочи. Промытый и отжатый порошок сушат в сушилках непрерывного действия.

### **3.2.1.2. Влияние пластификаторов, стабилизаторов на свойства поливинилхлорида**

Из-за неуравновешенного строения макромолекула поливинилхлорида полярна. Это обуславливает, наличие сильных межмолекулярных связей, прочно скрепляющих между собой макромолекулярные цепи, благодаря чему поливинилхлорид — материал жесткий и негибкий. Для изготовления гибкого и, эластичного материала прибегают к пластифицированию ПВХ, в результате чего получают поливинилхлоридный пластикат, имеющий важное значение в электроизоляционной технике, особенно для изоляции проводов и кабелей.

Пластификаторы представляют собой жидкости, повышающие пластичность и гибкость материалов. Причем, при совмещении ПВХ с пластификаторами смола набухает, т. е. происходит коллоидное или молекулярное диспергирование. В качестве пластификаторов наиболее часто используются эфиры фталевой кислоты.

Количество пластификатора составляет от 40 до 70% по отношению к массе смолы.

Пластификаторы, применяемые для этого, должны обладать следующими основными свойствами:

1. Хорошо совмещаться с поливинилхлоридом, т. е. при смешении пластификаторов с поливинилхлоридной смолой (с помощью смесительного оборудования) должна получаться вполне однородная пластическая масса. Для этого применяемые для пластифицирования вещества должны обладать достаточной полярностью, так как процесс совмещения обуславливается образованием сольватирующей оболочки из полярных молекул пластификатора вокруг полярных групп полимера.
2. Отличаться низкой летучестью, так как чем летучесть их меньше, тем стабильнее поливинилхлоридный пластикат в условиях хранения и эксплуатации.
3. Вязкость с понижением температуры должна изменяться в малой степени. Чем более пологая кривая зависимости вязкости от температуры, тем выше морозостойкость поливинилхлоридного пластиката. При низких температурах пластификаторы должны сохранять вязкотекучее состояние.
4. Быть стойкими к вымыванию водой и воздействию влаги. Совокупность этих основных свойств обладают высококипящие органические полярные жидкости, относящиеся в большинстве случаев к сложным эфирам. Эфиры, применяемые в качестве пластификаторов, имеют сравнительно большое число атомов углерода в кислотном и спиртовом остатках.

Для улучшения термостабильности ПВХ к нему добавляются стабилизаторы в количестве 2-3%. Механизм действия стабилизаторов основан на химическом связывании выделяющегося при деструкции хлористого водорода и ингибировании автокаталитического процесса дегидрохлорирования. В качестве стабилизаторов используются соли свинца и натрия, стеараты свинца и калия, содержащие реакционно-способные эпоксидные группы.

Стабилизаторы повышают стойкость пластиката к действию тепла и света. Действие стабилизаторов основано на их способности связываться с хлористым водородом.

Стабилизаторы вводятся или при полимеризации винилхлорида (предварительная стабилизация) или в готовый ПВХ перед его переработкой в материалы или изделия. Многокомпонентный стабилизатор может включать в себя стеараты кальция и свинца для поглощения хлористого водорода, бензофенолы против действия ультрафиолетовых лучей и фосфиты для разложения перекисей при окислительных процессах.

ПВХ в смеси с 2-3% стабилизатора, называемый винипластом, обладает высокой химической стойкостью и может перерабатываться в изделия экструзией, горячим прессованием, вальцеванием при 140-180<sup>0</sup> С.

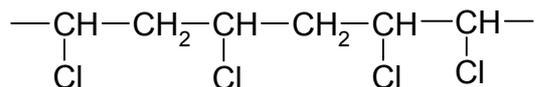
Для чистого ПВХ характерны невысокие эластичность (относительное удлинение при разрыве — 10-50%) и морозостойкость. Для улучшения этих свойств к ПВХ добавляются пластификаторы в количестве 40-70% к массе ПВХ. Из наиболее часто используемых пластификаторов можно отметить дибутилфталат, трикрезилфосфат, низкомолекулярные эфиры.

Винипласт — конструкционный материал с высокой химической стойкостью, широко применяется в аккумуляторной технике, при изготовлении грозовых

разрядников. Винипласт выпускается в виде листового материала, пленок, стержней и трубок.

Поливинилхлоридные пластика используются в качестве изоляции силовых кабелей до 10 кВ (34 кВ), низковольтных кабелей связи, монтажных проводов, Из-за повышенных диэлектрических потерь ПВХ в высокочастотной технике не применяется.

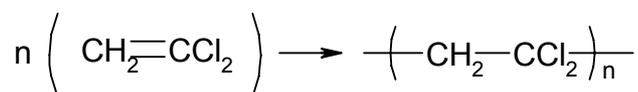
К производным ПВХ, представляющим интерес для электротехники, относится перхлорвинил, синтезируемый по реакции полимераналогичного хлорирования ПВХ. В процессе хлорирования происходит замещение водорода примерно в каждой третьей метиленовой группе.



Увеличение содержания хлора в полимере с 56% до 64% приводит к изменению некоторых важных физико-механических и технологических свойств. Перхлорвинил более эластичен и имеет лучшую адгезию к металлам по сравнению с ПВХ.

Перхлорвинил хорошо растворяется в хлорированных углеводородах и ацетоне, поэтому применяется в производстве электроизоляционных и антикоррозионных лаков, а также для получения электроизоляционных волокон и пленок, которые используются для изготовления негорючей тропикостойкой изоляции проводов и кабелей. К недостаткам перхлорвинила относятся его невысокая термостабильность, так как атомы хлора отщепляются в более мягких условиях по сравнению с ПВХ. Верхний предел рабочей температуры для изделий из перхлорвинила не превышает 60-70<sup>0</sup> С.

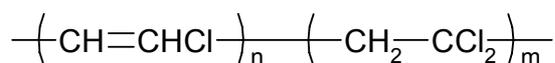
Близким по химическому составу материалом к ПВХ является поливинилденхлорид (ПВНХ), получаемый полимеризацией соответствующего мономера — винилиденхлорида.



ПВНХ имеет незначительную разветвленность макромолекул и высокую степень кристалличности. В зависимости от молекулярной массы температура размягчения может достигать 200<sup>0</sup> С, а начало процесса деструкции около 150<sup>0</sup> С.

ПВНХ отличается высокой химической стойкостью и плохой растворимостью в большинстве органических растворителей. Трудность переработки ПВНХ в изделия, близостью температур размягчения и разложения, ограничивает его применение в технике. Указанные недостатки устраняются в сополимерах, винилиденхлорида с другими мономерами (винилхлоридом, винилацетатом), акрилонитрилом.

Наиболее распространенным являются сополимер винилиденхлорида и винилхлорида (саран).



Содержание винилиденхлорида колеблется в пределах 20-75%. В зависимости от состава полимера изменяются температура размягчения и растворимость. С увеличением звеньев увеличивается механическая прочность и несколько повышается нагревостойкость. Сополимеры более технологичны по сравнению с ПВНХ и легко

перерабатываются в изделия экструзией, литьем под давлением и другими методами, характерными для термопластов. Сополимеры типа сарана применяются в производстве химически стойких, водостойких и малогорючих материалов в виде волокон, пленок, латексов, эмалей.

### 3.2.1.3. Изготовление поливинилхлоридного пластика, его свойства и применение

Кабельный поливинилхлоридный пластикат представляет собой композицию на основе поливинилхлорида, пластификаторов (полярных высококипящих и малолетучих жидкостей), стабилизаторов (различных свинцовых соединений) и других добавок.

В качестве пластификаторов используют сложные эфиры фталевой, себаценовой и фосфорной кислот (диалкилфталат, дибутилфталат, диоктилсебаценоат, трикрезилфосфат и пр.), а также различные полиэфирные пластификаторы. Введение пластификаторов в поливинилхлорид увеличивает его гибкость, эластичность и холодостойкость, но заметно ухудшает его диэлектрические характеристики (рис. 3.2.).

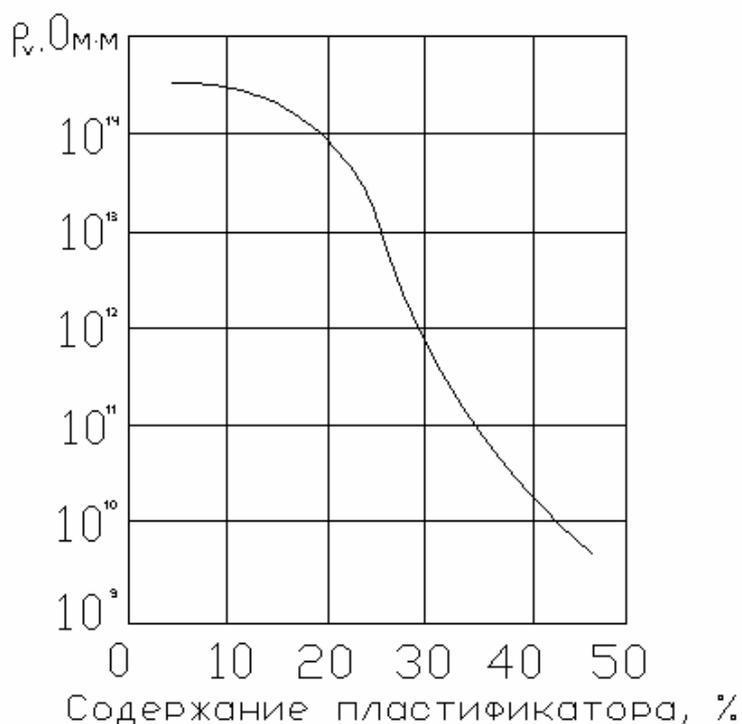


Рис.3.2. Зависимость объемного электрического сопротивления  $\rho_v$ , Ом·м, поливинилхлорида от содержания пластификатора (дибутилфталата)

Это обусловлено двумя факторами: увеличением степени подвижности диполей полимера в связи со снижением температуры его стеклования и введением более полярных молекул пластификаторов (у пластификаторов удельное объемное электрическое сопротивление  $\rho_v = 10^6 - 10^8$  Ом·м и диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon = 4,5 - 12,0$ , а у поливинилхлорида  $\rho_v = 10^{13} - 10^{14}$  Ом·м и  $\varepsilon = 4,2$ ).

При составлении рецептов кабельного поливинилхлоридного пластика берут оптимальное количество пластификаторов, так как наряду с увеличением эластичности

поливинилхлорида происходит не только ухудшение диэлектрических характеристик, но и уменьшение механической прочности полимера (рис. 3.3.).

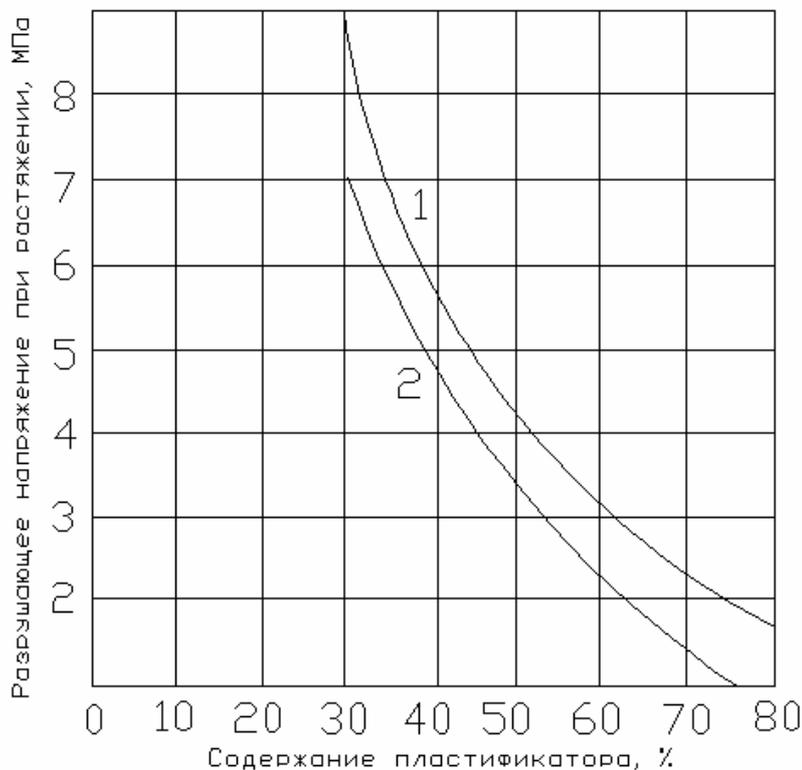


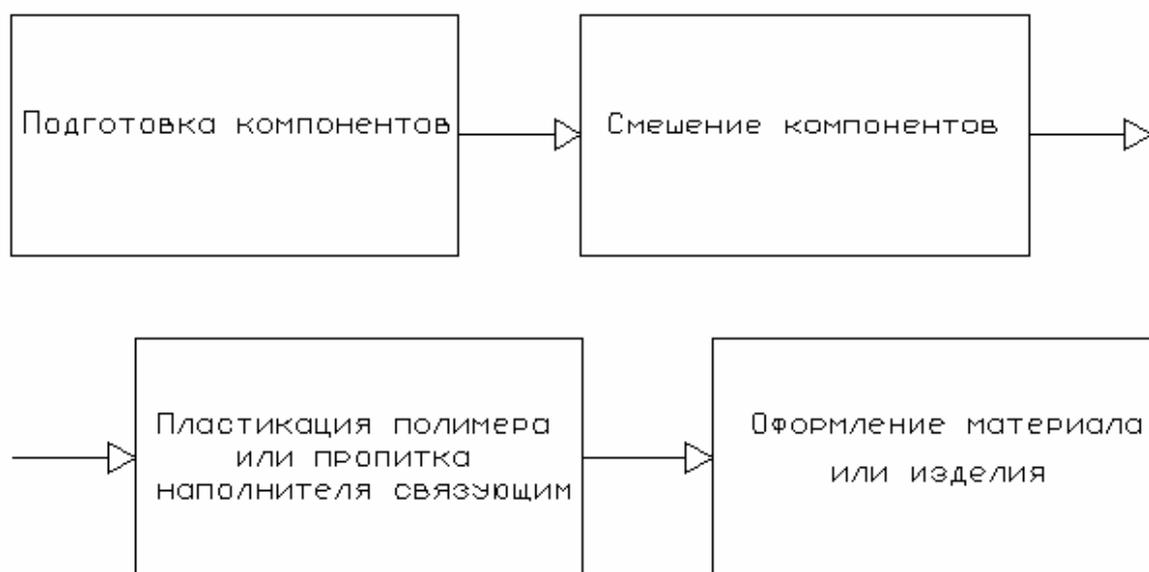
Рис. 3.3. Зависимость прочности на разрыв поливинилхлорида от содержания и характера пластификатора

1—трикрезилфосфат; 2—дибутилфталат.

В качестве стабилизаторов применяют силикат свинца, свинцовые белила, фталевокислый свинец и пр. Необходимость введения стабилизаторов в кабельный пластикат вызвана тем, что при его изготовлении при повышенной температуре, а также при эксплуатации кабельной изоляции под действием тепла, света и других факторов происходит разложение поливинилхлорида с выделением хлористого водорода, который в присутствии кислорода оказывает каталитическое действие и ускоряет процесс деструкции полимера. Стабилизаторы связывают выделяющийся хлористый водород, тем самым повышают нагревостойкость поливинилхлорида.

В зависимости от назначения кабельный поливинилхлоридный пластикат может иметь различные рецептуры.

Изготовление кабельного поливинилхлоридного пластиката осуществляется (согласно приведенной ниже схеме технологического процесса производства наполненных пластмасс) двумя методами: экструзионным и вальцевым. Наибольшее распространение получил экструзионный метод.



Общая схема технологического процесса производства наполненных  
пластических масс

### 3.2.1.3.1. Экструзионный метод

Особенностью этого метода является то, что операцию пластикации производят на экструзионном агрегате, а электроизоляционный материал (кабельный пластикат) получают в виде гранул.

Качество кабельного пластиката в значительной степени зависит от тщательности подготовки компонентов перед смешением, задача которой в основном состоит в получении гомогенных смесей пластификаторов со стабилизаторами и красителями.

Подготовка поливинилхлорида к смешению заключается в просеивании (если он содержит посторонние включения) через вибрационное сито. Подготовка других компонентов композиции (пластификаторов, стабилизаторов, наполнителей и красителей) включает предварительное смешивание их и получение суспензий стабилизаторов, наполнителей и красителей в пластификаторах.

Приготовление суспензий стабилизаторов и наполнителей осуществляют путем дозирования в соответствии с рецептурой пластификаторов, стабилизаторов и наполнителей, их смешения при  $50-80^{\circ}\text{C}$ , фильтрования и диспергирования в коллоидных мельницах. Красители затирают с пластификаторами на трехвалковой или дисковой краскотерке, после чего полученная паста при смешивании с пластификаторами также образует суспензию. Смешение поливинилхлорида с суспензией стабилизаторов и наполнителей, а в случае получения окрашенного пластиката и с суспензией красителя производят в двухстадийном смесителе, представляющем собой два последовательно соединенных мешателя, снабженных мешалками ленточного или крыльчатого типа.

Поливинилхлорид пневмотранспортом загружают в первый мешатель, после чего при перемешивании насосом впрыскивают суспензии стабилизаторов, наполнителей и красителей (если требуется получить окрашенный пластикат). Смешение компонентов в

первом мешателе производят при  $80\text{--}135^{\circ}\text{C}$  (обогрев мешателя осуществляют паровой рубашкой) в течение 30–40 мин (в зависимости от типа и частоты вращения мешалки). Из первого мешателя масса передается во второй мешатель, где происходит ее дальнейшее перемешивание и охлаждение до получения сухой смеси.

После смешения сухую массу пневмотранспортом подают в бункер экструзионного агрегата на термическую пластикацию и гранулирование. Экструзионный агрегат состоит из осциллирующего экструдера (диаметр червяка 200–300 мм, длина 7,5–12,0D), в котором происходит окончательное смешение, гомогенизация массы и термическая пластикация поливинилхлорида и экструдера-гранулятора (диаметр червяка 160 – 250 мм, длина 6,0–7,0D) для грануляции готового кабельного пластиката.

Осциллирующий экструдер и гранулятор имеют многозонный обогрев цилиндров при помощи перегретой воды или пара избыточным давлением 0,5 МПа. Головка гранулятора с формующей решеткой снабжена электрообогревом. Зона загрузки осциллирующего экструдера и его червяк, а также червяк гранулятора охлаждаются водой.

В зависимости от конструкции экструзионного агрегата (диаметров и длины червяков) гомогенизация и термическая пластикация массы происходят при  $90\text{--}160^{\circ}\text{C}$ , гранулирование – при  $100\text{--}155^{\circ}\text{C}$ . В процессе пластикации композиции под воздействием повышенной температуры выделяются газообразные продукты, которые удаляются из рабочего пространства экструзионного агрегата с помощью вакуум-насоса, остаточное давление не менее 0,05 МПа (400 мм рт. ст.).

### 3.2.1.3.2. Вальцевый метод

При вальцевом методе изготовления кабельного поливинилхлоридного пластиката подготовку и смешение компонентов осуществляют так же, как при экструзионном. Термическая пластикация и оформление пластиката происходят на вальцах (рис. 3.4.).

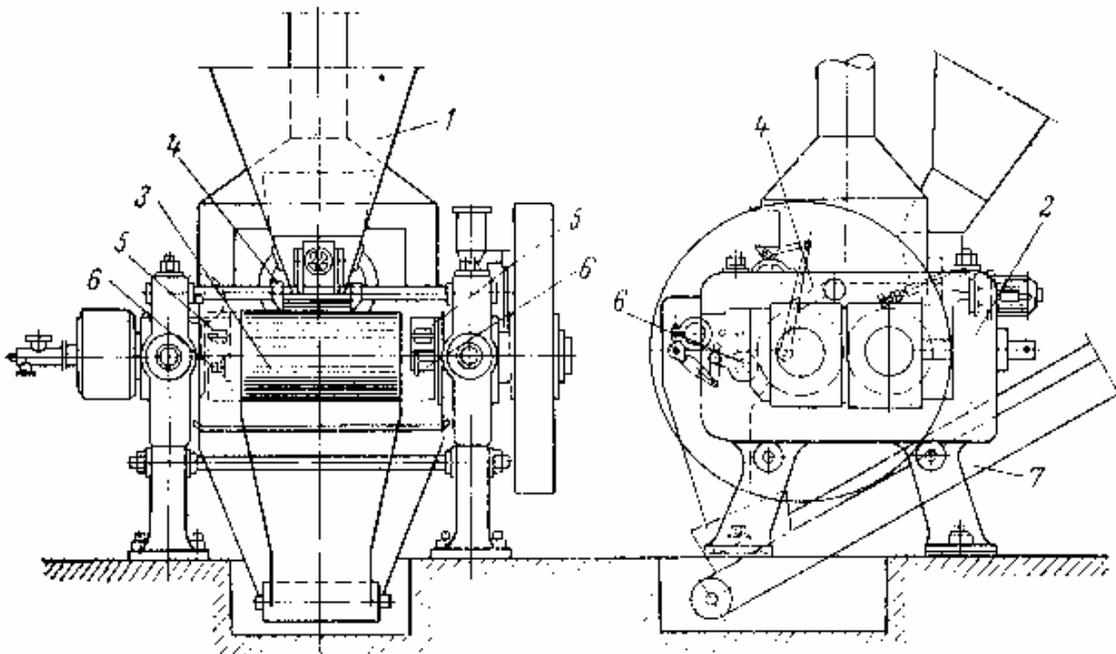


Рис. 3.4. Вальцы для непрерывной пластикации пресс-порошков

1–бункер с дозатором; 2–станина; 3–валки; 4–штанга; 5,6–ножи; 7–транспортёр.

После смешения сухая масса поступает на первую пару вальцев, где вальцуется в течение 14–26 мин при температурах валков (рабочего) 150–155<sup>0</sup> С и (холостого) 145–150<sup>0</sup> С. Обогрев валков осуществляют паром с избыточным давлением 1,6 МПа. В процессе горячего вальцевания происходят гомогенизация массы и термическая пластикация поливинилхлорида. Для получения плотной массы, без пузырьков воздуха, вальцевание проводят при оптимальном соотношении окружных скоростей валков (фрикции), равном 1:1,13, и зазоре между ними 2–4 мм (окружная скорость рабочего вала 30,2 м/мин, холодого–26,4 м/мин). При вальцевании массу на валках непрерывно подрезают ножом для достижения более равномерной пластикации.

Гомогенизацию массы и термическую пластикацию поливинилхлорида на вальцах или в экструдере производят при температуре текучести поливинилхлорида (150–155<sup>0</sup> С) или немного выше ее. При более высокой температуре (170<sup>0</sup> С) процесс образования гомогенной пластичной массы протекает быстрее, однако ускоряется процесс термической деструкции полимера. Вальцевание или экструдирование при температуре ниже температуры текучести вызывает механическую деструкцию полимера, что приводит к снижению механической прочности пластика.

Пластикаторованная масса при помощи транспортёра передается на вторую пару вальцев, где происходит оформление кабельного пластика в виде ленты или листа толщиной 2–3мм. Сходящая с вальцев лента (лист) пластика охлаждается в водяной ванне и при помощи намоточного устройства сматывается в круг или рулон.

Кабельный поливинилхлоридный пластикат благодаря высокой эластичности и холодостойкости (–40<sup>0</sup> С), негорючести и влагонепроницаемости нашел широкое применение в кабельной технике при изготовлении телефонных проводов и силовых кабелей. Изоляционный кабельный пластикат применяют для изоляции токоведущих жил проводов и кабелей, а также для изготовления гибких изоляционных трубок. Кабельный пластикат шланговых марок используют для наложения защитных оболочек на основную изоляцию проводов и кабелей.

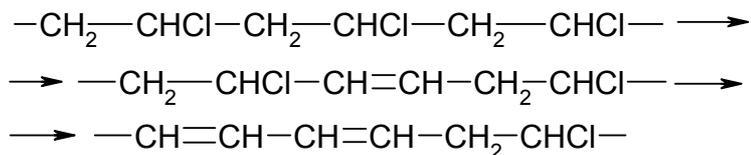
Поливинилхлорид является типичным термопластичным полярным диэлектриком. Наличие полярных связей С—Сl ухудшает электроизоляционные свойства ПВХ и обуславливает большие силы когезии между макроцепями, что приводит к высокой плотности, жесткости макромолекул, газонепроницаемости. Температура стеклования ПВХ довольно высока (+85<sup>0</sup> С).

Диэлектрические свойства ПВХ:  $\rho=10^{10}\div 10^{11}$  Ом·м;  $\epsilon=3,5$ ;  $tg\delta=10^{-2}\div 10^{-3}$ ;  $E_{пр}=20\div 30$  МВ/м.

Для ПВХ характерна влагостойкость и высокая механическая прочность. В то же время ПВХ обладает хладотекучестью при длительных нагрузках. Наличие атомов хлора придает полимеру высокую химическую стойкость при действии кислот и щелочей, нерастворимость в неполярных растворителях, стойкость к окислению и негорючесть. Поливинилхлорид растворим в некоторых сильнополярных растворителях.

Существенным недостатком ПВХ являются невысокие термостабильность, светостойкость (особенно к действию ультрафиолетовых лучей), а также плохая стойкость к действию электрических разрядов. Эти свойства обусловлены наличием специфической реакции деструкции ПВХ под действием тепла, ультрафиолетового облучения, электрических зарядов, называемой автокаталитической радикальной реакцией дегидхлорирования. Выделяющийся при этом хлористый водород является

автокатализатором и способствует дальнейшему дегидрохлорированию. При глубокой деструкции образуются полиены. При этом имеет место характерный хромофорный эффект (изменение цвета полимера от желтого до черного).



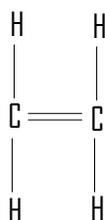
За счет образовавшихся двойных связей могут образовываться сшитые структуры, обуславливающие резкое изменение комплекса физико-механических и диэлектрических свойств.

## 3.2.2. Политетрафторэтилен (Фторопласт-4)

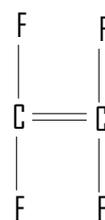
### 3.2.2.1. Получение политетрафторэтилена

Политетрафторэтилен, или фторопласт-4, получают полимеризацией тетрафторэтилена. Он представляет собой легко комкающийся волокнистый порошок белого цвета.

Тetraфторэтилен можно рассматривать как этилен, в котором все четыре атома водорода замещены фтором:



Этилен

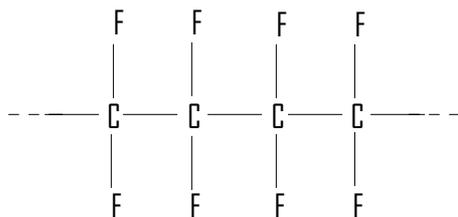


Тetraфторэтилен

Полимеризация тетрафторэтилена протекает по радикальному механизму. В промышленности фторопласт-4 получается в основном суспензионным и эмульсионным способами, так как при блочном способе затруднителен отвод экзотермического тепла, а при полимеризации в растворителях образуется политетрафторэтилен с пониженной молекулярной массой. По суспензионному способу политетрафторэтилен получается в виде белого, непрозрачного, волокнистого порошка с молекулярной массой до 50000 и выше. Макромолекулы фторопласта-4 построены в виде зигзагообразной спиральной цепи, причем повторяющееся звено состоит из шести витков и тринадцати групп при нормальных условиях. Большая энергия связи C-F препятствует отщеплению атома фтора при полимеризации и образованию поперечных связей и боковых ответвлений. Одинаковый характер заместителей позволяет макроцепям фторопласта-4 сблизаться на близкое расстояние и образовывать кристаллиты. Степень кристалличности фторопласта-4 может достигать 80-90%.

### 3.2.2.2. Свойства политетрафторэтилена (ПТФЭ)

Макромолекула политетрафторэтилена построена из углеродной цепи, в которой симметрично связаны атомы фтора:



ПТФЭ является нейтральным диэлектриком, так как симметричное пространственное разделение положительных и отрицательных зарядов приводит к компенсации дипольных моментов, образованных сильнополярными связями С-Ф. Суммарный дипольный момент макромолекул для химически чистого ПТФЭ равняется нулю.

Кристаллическая фаза политетрафторэтилена состоит из длинных лент шириной до 1 мкм, включающих в себя параллельные полосы, перпендикулярные длине оси ленты. Макромолекулы расположены вдоль полос, причем их длина в десятки раз превышает ширину лент. При температуре  $+327^{\circ}\text{C}$  фторопласт-4 переходит из твердого кристаллического в аморфное высокоэластическое состояние, при дальнейшем нагревании выше  $+415^{\circ}\text{C}$  полимер начинает разрушаться без перехода в вязкотекучее состояние.

Фторопласт-4 обладает исключительной термической устойчивостью для класса карбоцепных полимеров. Это объясняется высокой энергией связи С-Ф (460 кДж/моль) в политетрафторэтилене, а также экранированием углеродного скелета макромолекул атомами фтора. Ковалентный радиус атома фтора (0,64А) примерно равен половине длины углерод-углеродной связи, и поэтому атомы фтора надежно защищают основную цепь макромолекулы от тепловых воздействий. Диапазон рабочих температур для фторопластовых материалов лежит в пределах от  $-269^{\circ}\text{C}$  до  $+250^{\circ}\text{C}$ .

Фторопласт-4 отличается высокой химической стойкостью. Фторопласт-4 не растворяется и даже не набухает при кипячении ни в одном растворителе, на него не действуют кипящие кислоты, щелочи и царская водка. По химической стойкости фторопласт-4 превосходит золото, платину, стекло, фарфор и практически все известные материалы.

Повышенное содержание кристаллической фазы и высокая молекулярная масса фторопласта-4 обуславливает высокую механическую прочность в диапазоне рабочих температур, а наличие аморфной фазы и линейность макроцепей придает изделиям из фторопласта эластичность и морозостойкость. Механические свойства фторопласта-4 довольно высоки (предел прочности при растяжении 220-250 кгс/см<sup>2</sup>, относительное удлинение при разрыве 250-500 %). При повышении температуры предел прочности при растяжении снижается и увеличивается относительное удлинение. Недостаток фторопласта-4 — необратимые деформации под действием нагрузки при повышенной температуре (и даже на холоде) за счет рекристаллизации (ползучесть).

Фторопласт-4 относится к гидрофобным материалам с высокой водостойкостью, имеет низкий коэффициент трения. Одним из недостатков этого материала является слабая адгезия к большинству материалов. Кроме того, фторопласт-4 не стоек к действию радиации, причем происходит быстрая деструкция без структурирования.

Диэлектрические свойства ПТФЭ не изменяются при эксплуатации до  $+200^{\circ}\text{C}$  и не зависят от частоты до  $10^8$  Гц. Диэлектрические свойства ПТФЭ приведены в таблице 3.2. В высокочастотной технике используется свойство радиопрозрачности фторопласта-4.

Таблица 3.2. Физико-механические свойства фторопласта-4

Показатели	Фторопласт-4
Плотность кг/м <sup>3</sup>	2150
Водопоглощение за 24 часа, %	0,00
Удлинение при разрыве, %	250...500
Предел прочности при растяжении, МПа	до 31,5
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	1016...1017
Диэлектрическая проницаемость при 50 Гц	1,9...2,2
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц	$(2...2,5) \cdot 10^{-4}$
Электрическая прочность, МВ/м	25...27 (h=4 мм)

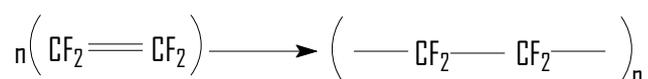
Электроизоляционные материалы из ПТФЭ относятся к негорючим, тропикостойким, гидрофобным диэлектрикам, обладающих хладотекучестью, низкими адгезией и коэффициентом трения. Политетрафторэтилен недостаточно стоек к короне. После длительного приложения напряжения пробивная прочность его значительно ниже, чем в исходном состоянии.

Из-за отсутствия вязкотекучего состояния фторопласт-4 не может перерабатываться в изделия стандартными экономичными методами переработки термопластов (экструзией, литьем под давлением и т.д.). Прямое прессование изделий сложной формы затруднено, так как при этом возникают внутренние напряжения, приводящие к растрескиванию изделий.

Фторопласт-4 применяется в производстве сверхпроводящих кабелей, конденсаторостроении и высокочастотной технике.

### 3.2.2.3. Технология производства политетрафторэтилена

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) получается радикальной полимеризацией тетрафторэтилена.



Тетрафторэтилен относительно легко полимеризуется блочным, суспензионным методами и в растворителях. Полимеризация сопровождается выделением экзотермического тепла (25 ккал/моль), отвод которого затруднителен при блочном способе. В растворителях образуется ПТФЭ с пониженным молекулярным весом, поэтому наиболее часто применяется суспензионная полимеризация.

Суспензионная полимеризация осуществляется в автоклавах из нержавеющей стали, снабженных мешалкой якорного типа и рубашкой для нагрева и охлаждения. В автоклав, предварительно заполненный азотом, подается дистиллированная вода и персульфат калия (0,1%). Содержимое автоклава охлаждается и вакуумируется, затем в него подается тетрафторэтилен (соотношение мономера к воде 1:10). Реакция проводится при температуре 70-80<sup>0</sup> С и давлении (40÷100)·10<sup>5</sup> Н/м<sup>2</sup> в течение 4-8 часов. О конце реакции полимеризации судят по падению давления в автоклаве.

По окончании полимеризации реакционную смесь охлаждают, мономер отгоняется азотом, а полимер отделяется от водной фазы на центрифуге. В зависимости от условий осаждения ПТФЭ получается в виде зернистого порошка или волокон, который затем промывается горячей водой и сушится при температуре 110-120<sup>0</sup> С. Фторопласт-4 обладает исключительно высоким электроизоляционными свойствами, не изменяющимися при нагревании до 200<sup>0</sup> С и при изменении частот до 10<sup>10</sup> Гц. Так же ПТФЭ имеет феноменальную химическую стойкость, водостойкость, оптимальное сочетание механической прочности и эластичности.

Молекулы ПТФЭ построены в виде правильной зигзагообразной спиральной цепи, степень кристалличности — 80-857%, молекулярный вес до 500000. Выше температуры +327<sup>0</sup> С кристаллическая фаза переходит в аморфную. При дальнейшем нагревании ПТФЭ начинает разрушаться выше +415<sup>0</sup> С без перехода в вязкотекучее состояние. Поэтому стандартные методы переработки ПТФЭ (экструзия, литье под давлением и т.д.) непригодны.

Один из способов получения фторопластовой электроизоляционной пленки включает в себя следующие технологические операции:

- 1) подготовка суспензионного порошка к таблетированию путем рыхления его на центробежной машине со шнековым дозатором;
- 2) холодное таблетирование при (200-300)·10<sup>5</sup> Н/м<sup>2</sup>;
- 3) спекание таблеток - цилиндров при 360-380<sup>0</sup> С в электрических печах;
- 4) охлаждение таблеток с закалкой или без нее;
- 5) снятие пленки с заготовок механическим способом (на токарных станках). Полученная пленка - заготовка подвергается ориентации и уплотнению при нагревании раскатыванием на прокатном стане или на горячих вальцах.

Высокая химическая стойкость, широкий диапазон рабочих температур делает фторопласт-4 незаменимым антикоррозионным материалом в химической промышленности. Используя фторопласт-4, можно во многих процессах получать продукты высокой степени чистоты.

Из фторопласта-4 можно изготовлять: аппараты, ректификационные колонны, насосы, трубы, клапаны, сильфоны, облицовочные плитки, сальниковые набивки и др. При использовании Ф-4 в качестве конструкционного материала необходимо учитывать зависимость его механических свойств от температуры (хладотекучести др.).

Фторопласт-4 нашел самое широкое применение в электротехнической промышленности. Как диэлектрик, фторопласт-4 успешно применяется в технике высоких и ультравысоких частот. Например, прокатанная фторопластовая пленка используется при изготовлении высокочастотных кабелей, проводов, конденсаторов, для изоляции катушек, пазов электрических машин и др.

Свойства пленки из фторопласта-4 могут быть улучшены специальной обработкой.

Фторопластовой пленкой изолируют монтажные провода для рабочих температур до  $250^{\circ}\text{C}$  и радиочастотные нагревостойкие кабели. Изоляцию в этом случае накладывают путем обмотки токопроводящих жил несколькими слоями фторопластовой ленты. В процессе сушки лака, накладываемого на стекловолоконистую защитную оплетку, фторопластовые пленки одновременно подвергаются термической обработке. В результате они сильно усаживаются, и изоляция становится настолько плотной, что обеспечивает надежную эксплуатацию в условиях высокой относительной влажности. Высокочастотные кабели с фторопластовой изоляцией на высоких частотах вследствие лучших диэлектрических свойств фторопласта-4 имеют несколько меньшее затухание, чем аналогичные кабели с полиэтиленовой изоляцией. Кабели с фторопластовой изоляцией по сравнению с кабелями с полиэтиленовой изоляцией при одних и тех же габаритах позволяют передавать большую мощность.

Фторопластовые пленки применяют в производстве конденсаторов.

Провода с фторопластовой эмалевой изоляцией можно длительно эксплуатировать при  $200^{\circ}\text{C}$ . Эмальпровода с изоляцией из фторопласта-4 наиболее применимы для различных катушек, трансформаторов и др. При их намотке изоляция повреждается в меньшей степени, чем при изготовлении электрических машин. При намотке электрических машин этими проводами требуется большая предосторожность.

Вместе с рядом отличных свойств фторопласт-4 имеет низкую теплопроводность и твердость, малую стойкость к истиранию и воздействию деформаций. Путем смешивания Ф-4 с другими материалами можно получить новые свойства или улучшить имеющиеся. В качестве наполнителей можно применять любые материалы (кроме органических), выдерживающие температуру переработки Ф-4.

В настоящее время применяются следующие неорганические наполнители: измельченное стекловолокно, двусернистый молибден, нитрид бора, сернистый барий, молотый кокс, газоканальная сажа, коллоидный графит, безводная окись алюминия, металлическая медь, бронзовый порошок, кремнезем, асбест, фторид кальция и др.

Выбор указанных наполнителей и степень наполнения зависят от назначения готового изделия.

Наиболее широко применяется композиция со стекловолокном, увеличивающая износостойкость Ф-4 более, чем в 1000 раз, и композиция с порошкообразной бронзой, улучшающая теплопроводность и механические свойства фторопласта-4.

Добавление измельченного стекла в Ф-4 значительно уменьшает его текучесть. Эти композиции применяются для изготовления различного рода подшипников и других изделий.

Композиции Ф-4 с бронзой отличаются низкой хладотекучестью (в  $\sim 8$  раз меньше, чем у чистого Ф-4), хорошей теплопроводностью и стойкостью к износу. Эти композиции неприменимы в химической промышленности, но успешно могут использоваться в качестве материала для подшипников, работающих в условиях высоких температур.

Фторопласт-4Д (Ф-4Д) является продуктом полимеризации тетрафторэтилена. Он представляет собой тонкодисперсную модификацию политетрафторэтилена с меньшим молекулярным весом, чем Ф-4. Практически свойства Ф-4Д и фторопласта-4 одинаковы.

Фторопласт-4Д получается суспензионным способом по специальному режиму, имеет меньший молекулярный вес по сравнению с Ф-4, размеры частиц до 0,4 мк. Концентрация полимера в воде или спиртах до 65%. Из суспензии Ф-4Д отливаются пленки чередованием операций нанесения суспензии на металлическую подложку и спекания слоев при 360-380<sup>0</sup> С. Кроме того, добавлением к Ф-4Д смазывающих веществ получают пасты, способные перерабатываться методом экструзии. Это позволяет изготавливать из Ф-4Д изделия, которые из Ф-4 получить невозможно (тонкостенные трубки, пленочные покрытия) или очень трудно (трубки, прутки и др.).

Применение Ф-4Д позволяет сделать производство изделий из политетрафторэтилена более производительным и экономичным.

Фторопласт-4Д, как и фторопласт-4, применяется в химической, электротехнической, пищевой и других отраслях промышленности.

Из суспензии Ф-4Д получают волокно, пленки, покрытия, композиции и другие изделия. Порошок фторопласта-4Д применяется для изготовления фторопластового уплотнительного материала (ФУМ), тонкостенных трубок, изоляции проводов, лент для уплотнения резьбовых соединений и других изделий.

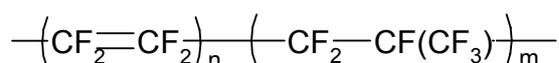
Фторопластовая суспензия применяется для изготовления нагревостойкого стеклотекстолита и стеклолакоткани. В сочетании со стеклотканью фторопласт не проявляет холодной текучести и хорошо выдерживает деформирующие нагрузки.

Уплотнительные изделия из Ф-4Д применяются в широком диапазоне температур и давлений (например, прокладки из композиции Ф-4Д с асбестом при температуре от —195<sup>0</sup> С до +250<sup>0</sup> С и давлении до 50 атм).

Изделия из фторопласта подвергаются сварке при 360-380<sup>0</sup> С и давлении 3·10<sup>5</sup> Н/м<sup>2</sup> в присутствии фторорганического масла.

Фторопласт-4М (Ф-4М) — модифицированный политетрафторэтилен с относительно низкой температурой плавления (280-295<sup>0</sup> С). Вязкость расплава фторопласта-4М почти в миллион раз меньше чем у Ф-4. Это позволяет перерабатывать материал всеми известными для термопластов методами.

Фторопласт-4М — сополимер тетрафторэтилена и (15-20%) гексафторпропилена:

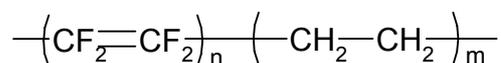


Трифторметильная группа CF<sub>3</sub> нарушает симметрию макромолекул и препятствует кристаллизации. Кроме применения в качестве изоляции проводов и кабелей с рабочей температурой до 200<sup>0</sup> С фторопласт-4М используется в качестве конденсаторного диэлектрика с высокой электрической прочностью. С увеличением содержания гексафторпропилена снижаются степень кристалличности, температура плавления кристаллов и температура стеклования аморфной фазы. Степень кристалличности порошкообразного фторопласта-4М может достигать 70%. Соплимер имеет меньшую нагревостойкость по сравнению с ПТФЭ и начинает разлагаться на воздухе выше 380<sup>0</sup> С с выделением мономеров. Для него отмечена меньшая хладотекучесть, чем для ПТФЭ, а также способность к металлизации.

Стойкость к агрессивным средам и физико-механические свойства Ф-4М мало отличаются от свойств Ф-4. Диэлектрические свойства материалов также высоки и мало зависят от частоты и температуры.

Фторопласт-4М применяется в промышленности при температурах от  $-190$  до  $+220^{\circ}\text{C}$  в тех же областях, что и фторопласт-4. Переработка Ф-4М методами литья, экструзией, горячим прессованием расширяет ассортимент изделий из политetraфторэтилена. Из Ф-4М могут быть изготовлены изделия сложной конфигурации

Фторопласт-40 сополимер этилена и тетрафторэтилена:

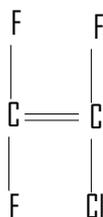


Сополимер имеет высокую механическую прочность, химическую стойкость и лишен хладотекучести. Диэлектрические свойства из-за неполярности звеньев обоих типов сохраняются на относительно высоком уровне (таблица 5.2.). Сополимер из-за высокой вязкости расплава экструдирован с невысокой скоростью при  $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$ . Экструзия осложняется тем, что при этих температурах начинается деструкция сополимера.

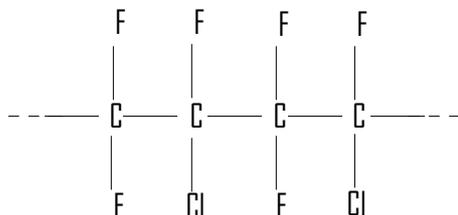
Фторполимеры, содержащие водород, более стойки к действию ионизирующих излучений, так как в начальной стадии деструкции у них протекают процессы структурирования.

### 3.2.3. Политрифторхлорэтилен (фторопласт-3)

Политрифторхлорэтилен (фторопласт-3) — полимер трифторхлорэтилена. Последний можно рассматривать как этилен, в котором только три атома водорода замещены атомами фтора, а четвертый замещен атомом хлора:



Полимер трифторхлорэтилена имеет строение:



В отличие от фторопласта-4 звено молекулы фторопласта-3 несимметрично из-за атома хлора. Это ухудшает диэлектрические свойства. Так, тангенс угла диэлектрических потерь в зависимости от частоты находится в пределах  $0,015\text{--}0,025$  (против  $0,0002\text{--}0,00025$  для фторопласта-4). Температурная зависимость  $\text{tg}\delta$  характеризует фторопласт-3 как полярный диэлектрик (рис. 3.5.).

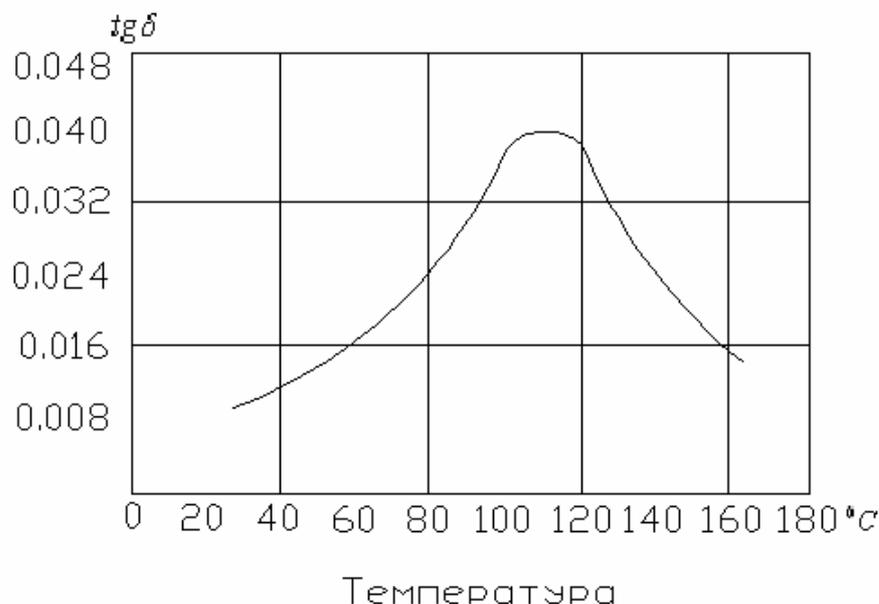


Рис. 3.5. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь фторопласта-3 от температуры (частота  $10^6$ Гц)

Повышенные диэлектрические потери ограничивают применение фторопласта-3 в высокочастотной технике, однако при низких частотах он является довольно ценным электроизоляционным материалом. Он негорюч, дугостоек и имеет высокое удельное объемное сопротивление.

Максимальная его рабочая температура  $130^{\circ}\text{C}$ . Преимущество фторопласта-3 перед фторопластом-4 — возможность перерабатывать его методами, принятыми для термопластичных материалов. Фторопласт-3 имеет хорошую текучесть, которая позволяет изготавливать различные изделия методом экструзии, а кабели и провода — путем наложения изоляции опрессованием жил с помощью шприц-прессов. Температура плавления кристаллитов фторопласта-3  $208-210^{\circ}\text{C}$ . При нагревании выше  $210^{\circ}\text{C}$  он переходит в вязкотекучее состояние. При температуре текучести наблюдается интенсивная деструкция полимера, поэтому, накладывая оболочки, надо тщательно контролировать и регулировать температуру. Для снижения вязкости расплава и увеличения текучести при экструзии к фторопласту-3 добавляется до 5% дибутилфталата. Кроме того, фторопласт-3 не смачивается и не набухает в воде, поэтому его диэлектрические свойства не изменяются в условиях повышенной влажности.

Таблица 3.3. Физико-механические свойства фторопласта-3

Показатели	Фторопласт-3
Плотность $\text{кг/м}^3$	2090...2160
Водопоглощение за 24 часа, %	0,00
Удлинение при разрыве, %	до 200
Предел прочности при растяжении, МПа	30...40

Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	$10^{14}$
Диэлектрическая проницаемость при 50 Гц	3,0
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц	$150 \cdot 10^{-4}$
Электрическая прочность, МВ/м	13...15 (h=2 мм)

Можно также прессовать таблетки из порошка фторопласта-3 (давление 300-500 кгс/см<sup>2</sup>, спекание при 220-260<sup>0</sup> С). Путем экструзии через щелевидные матрицы получают пленки.

По химической стойкости фторопласт-3 уступает фторопласту-4.

Политрифторхлорэтилен (фторопласт-3) получается полимеризацией трифторхлорэтилена суспензионным способом при температуре 30-35<sup>0</sup> С. За счет полярности мономера реакция протекает в более мягких условиях по сравнению с полимеризацией тетрафторэтилена. Выход фторопласта-3 с молекулярной массой до 100000 достигает 90%. Фторопласт-3 может получаться также вододисперсионным и блочным способами, полимеризацией в растворе.

Наличие атома хлора в фторопласте-3 нарушает симметричное строение макромолекул, нарушает экранирование основной углеродной цепи от тепловых воздействий и химических реагентов. Энергия связи С-Сl меньше, чем связи С-Ф, поэтому деструкция начинается с отщепления хлора, при температуре свыше 200<sup>0</sup> С.

Фторопласт-3 относится к химически стойким материалам, хотя и уступает фторопласту-4. При нагревании фторопласт-3 набухает в некоторых растворителях, диапазон рабочих температур 80-130<sup>0</sup> С. По механической прочности фторопласт-3 несколько превосходит фторопласт-4 за счет более высокой энергии когезии между диполями, не обладает хладотекучестью.

Фторопласт-3 имеет диэлектрические свойства, характерные для слабополярных диэлектриков (таблица 3.3.). Диэлектрические свойства изменяются при эксплуатации изоляции из этого полимера в условиях повышенной влажности. Диэлектрические потери при высоких частотах возрастают, поэтому фторопласт-3 не используется в высокочастотной технике, а применяется в основном в качестве низкочастотных проводов и кабелей, является конструкционным материалом.

Механические свойства изделий из Ф-3 в значительной мере зависят от степени кристалличности полимера. Материал со степенью кристалличности около 40% не хрупок и относительно мягок (удельная ударная вязкость выше 60 кгс·см/см<sup>2</sup> твердость по Бринеллю 9-10 кгс/мм<sup>2</sup>; сильно закристаллизованный образец становится более твердым (12-13 кгс/мм<sup>2</sup>) и хрупким (удельная ударная вязкость может снизиться до 4-6 кгс·см/см<sup>2</sup>). Механические свойства фторопласта-3 зависят также от температуры. При высоких температурах материал размягчается и прочность его снижается.

Суспензиями политрифторхлорэтилена покрывают металлы. Нанесенную на поверхность суспензию сушат при комнатной температуре, затем — при 90<sup>0</sup> С, после

чего следует термическая обработка (260-275<sup>0</sup> С) для спекания частиц полимера. Покрытия и пленки из фторопласта-3 хорошо защищают металлы от коррозии.

Спиртовые и водноспиртовые суспензии фторопласта-3 применяются для получения пленок и химически стойких покрытий.

Выше температуры стеклования аморфных участков (+50<sup>0</sup> С) резко возрастает относительное удлинение. При низких температурах возрастание модуля упругости при изгибе замедляется.

Из фторопласта-3 могут быть изготовлены сложные детали с большим количеством отверстий и с металлической арматурой (катушки, основания, гнезда, панели для электронных ламп, транзисторов и т.д.).

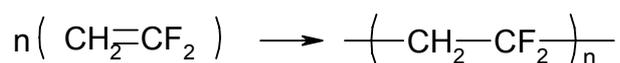
Из суспензии фторопласта-3 могут быть получены электроизоляционные покрытия на токоведущих частях и на изоляторах (неглазурованный фарфор и керамика) для улучшения диэлектрических свойств.

Сопротивление изоляции и стойкость к растворителям и агрессивным средам у проводов, эмалированных фторопластом-3 значительно лучше, чем у всех обычных типов эмалированных проводов.

Из суспензии фторопласта-3 можно изготавливать конденсаторную пленку, способную работать при температуре 125<sup>0</sup> С, что существенно улучшает качество конденсаторов.

Модифицированный фторопласт Ф-3М, представляющий собой сополимер трифторхлорэтилена с небольшим количеством других мономеров, имеет меньшую склонность к кристаллизации. При изготовлении изделий из фторопласта-3М не требуется проведения закалки рабочая температура возрастает до 150<sup>0</sup> С.

Фторопласт-2М (поливинилиденфторид) получается аналогично ПТФЭ суспензионным или эмульсионным способом:



Фторепласт-2М — термопластичный материал, обладает наибольшей механической прочностью среди фторопластов. Верхний предел рабочей температуры — 140<sup>0</sup> С, при нагревании выше 340<sup>0</sup> С протекает деструкция с отщеплением фтористого водорода.

Переработкой на экструдерах из фторопласта-2М получают коррозионностойкие пленки, профилированные изделия, шланги. Высокая механическая прочность, твердость, химическая стойкость и атмосферостойкость делают возможным применение фторопласта-2М в качестве изоляции монтажных проводов и кабельной изоляции соответствующего класса нагревостойкости.

Таблица 3.4. Физико-механические свойства фторопласта-40

Показатели	Фторопласт-40
Плотность кг/м <sup>3</sup>	1650
Водопоглощение за 24 часа, %	0,1

Удлинение при разрыве, %	100...300
Предел прочности при растяжении, МПа	30...45
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	1015
Диэлектрическая проницаемость при 50 Гц	2,5
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц	$65 \cdot 10^{-4}$
Электрическая прочность, МВ/м	16,3

### Вопросы и ответы для самопроверки знаний

**Вопрос.** Перечислите основные технологические операции при непрерывной схеме производства ПВХ.

**Ответ.**

1. приготовление водной фазы,
2. полимеризация,
3. отделение винилхлорида от латекса,
4. выделение поливинилхлорида из латекса сушкой или коагуляцией,
5. фильтрация полимера на центрифуге,
6. сушка ПВХ.

**Вопрос.** Какими свойствами должны обладать применяемые пластификаторы?

**Ответ.**

Пластификаторы, применяемые для этого, должны обладать следующими основными свойствами:

Хорошо совмещаться с поливинилхлоридом, т.е. при смешении пластификаторов с поливинилхлоридной смолой (с помощью смесительного оборудования) должна получаться вполне однородная пластическая масса. Для этого применяемые для пластифицирования вещества должны обладать достаточной полярностью, так как процесс совмещения обуславливается образованием сольватирующей оболочки из полярных молекул пластификатора вокруг полярных групп полимера.

Отличаться низкой летучестью, так как чем летучесть их меньше, тем стабильнее поливинилхлоридный пластикат в условиях хранения и эксплуатации.

Вязкость с понижением температуры должна изменяться в малой степени. Чем более пологой кривой зависимости вязкости от температуры, тем выше

морозостойкость поливинилхлоридного пластика. При низких температурах пластификаторы должны сохранять вязкотекучее состояние.

Быть стойкими к вымыванию водой и воздействию влаги. Совокупность этих основных свойств обладают высококипящие органические полярные жидкости, относящиеся в большинстве случаев к сложным эфирам. Эфиры, применяемые в качестве пластификаторов, имеют сравнительно большое число атомов углерода в кислотном и спиртовом остатках.

**Вопрос.** Перечислите основные свойства стабилизаторов.

**Ответ.** Для улучшения термостабильности ПВХ к нему добавляются стабилизаторы в количестве 2-3%. Механизм действия стабилизаторов основан на химическом связывании выделяющегося при деструкции хлористого водорода и ингибировании автокаталитического процесса дегидрохлорирования. В качестве стабилизаторов используются соли свинца и натрия, стеараты свинца и калия, содержащие реакционно-способные эпоксидные группы.

Стабилизаторы повышают стойкость пластика к действию тепла и света. Действие стабилизаторов основано на их способности связываться с хлористым водородом.

Стабилизаторы вводятся или при полимеризации винилхлорида (предварительная стабилизация) или в готовый ПВХ перед его переработкой в материалы или изделия. Многокомпонентный стабилизатор может включать в себя стеараты кальция и свинца для поглощения хлористого водорода, бензофенолы против действия ультрафиолетовых лучей и фосфиты для разложения перекисей при окислительных процессах.

**Вопрос.** Расскажите об экструзионном методе производства ПВХ-пластика.

**Ответ.** Особенностью этого метода является то, что операцию пластикации производят на экструзионном агрегате, а электроизоляционный материал (кабельный пластикат) получают в виде гранул.

Качество кабельного пластика в значительной степени зависит от тщательности подготовки компонентов перед смешением, задача которой в основном состоит в получении гомогенных смесей пластификаторов со стабилизаторами и красителями.

Подготовка поливинилхлорида к смешению заключается в просеивании (если он содержит посторонние включения) через вибрационное сито. Подготовка других компонентов композиции (пластификаторов, стабилизаторов, наполнителей и красителей) включает предварительное смешивание их и получение суспензий стабилизаторов, наполнителей и красителей в пластификаторах.

Приготовление суспензий стабилизаторов и наполнителей осуществляют путем дозирования в соответствии с рецептурой пластификаторов, стабилизаторов и наполнителей, их смешения при 50–800 С, фильтрования и диспергирования в коллоидных мельницах. Красители затирают с пластификаторами на трехвалковой или дисковой краскотерке, после чего полученная паста при смешивании с пластификаторами также образует суспензию. Смешение поливинилхлорида с суспензией стабилизаторов и наполнителей, а в случае получения окрашенного пластика и с суспензией красителя производят в двухстадийном смесителе, представляющем собой два последовательно

соединенных мешателя, снабженных мешалками ленточного или крыльчатого типа.

Поливинилхлорид пневмотранспортом загружают в первый мешатель, после чего при перемешивании насосом впрыскивают суспензии стабилизаторов, наполнителей и красителей (если требуется получить окрашенный пластикат). Смешение компонентов в первом мешателе производят при 80–1350 С (обогрев мешателя осуществляют паровой рубашкой) в течение 30–40 мин (в зависимости от типа и частоты вращения мешалки). Из первого мешателя масса передается во второй мешатель, где происходит ее дальнейшее перемешивание и охлаждение до получения сухой смеси.

После смешения сухую массу пневмотранспортом подают в бункер экструзионного агрегата на термическую пластикацию и гранулирование. Экструзионный агрегат состоит из осциллирующего экструдера (диаметр червяка 200–300 мм, длина 7,5–12,0D), в котором происходят окончательное смешение, гомогенизация массы и термическая пластикация поливинилхлорида и экструдера-гранулятора (диаметр червяка 160 – 250 мм, длина 6,0–7,0D) для грануляции готового кабельного пластиката.

Осциллирующий экструдер и гранулятор имеют многозонный обогрев цилиндров при помощи перегретой воды или пара избыточным давлением 0,5 МПа. Головка гранулятора с формующей решеткой снабжена электрообогревом. Зона загрузки осциллирующего экструдера и его червяк, а также червяк гранулятора охлаждаются водой.

В зависимости от конструкции экструзионного агрегата (диаметров и длины червяков) гомогенизация и термическая пластикация массы происходят при 90 – 1600 С, гранулирование – при 100–1550 С. В процессе пластикации композиции под воздействием повышенной температуры выделяются газообразные продукты, которые удаляются из рабочего пространства экструзионного агрегата с помощью вакуум-насоса, остаточное давление не менее 0,05 МПа (400 мм рт. ст.).

**Вопрос.** Расскажите о вальцевом методе производства ПВХ-пластиката.

**Ответ.** При вальцевом методе изготовления кабельного поливинилхлоридного пластиката подготовку и смешение компонентов осуществляют так же, как при экструзионном. Термическая пластикация и оформление пластиката происходят на вальцах

После смешения сухая масса поступает на первую пару вальцев, где вальцуется в течение 14–26 мин при температурах валков (рабочего) 150–1550 С и (холостого) 145–1500 С. Обогрев валков осуществляют паром с избыточным давлением 1,6 МПа. В процессе горячего вальцевания происходят гомогенизация массы и термическая пластикация поливинилхлорида. Для получения плотной массы, без пузырьков воздуха, вальцевание проводят при оптимальном соотношении окружных скоростей валков (фрикции), равном 1:1,13, и зазоре между ними 2–4 мм (окружная скорость рабочего вала 30,2 м/мин, холостого–26,4 м/мин). При вальцевании массу на валках непрерывно подрезают ножом для достижения более равномерной пластикации.

Гомогенизацию массы и термическую пластикацию поливинилхлорида на вальцах или в экструдере производят при температуре текучести поливинилхлорида (150–1550 С) или немного выше ее. При более высокой температуре (1700 С) процесс образования гомогенной пластичной массы

протекает быстрее, однако ускоряется процесс термической деструкции полимера. Вальцевание или экструдирование при температуре ниже температуры текучести вызывает механическую деструкцию полимера, что приводит к снижению механической прочности пластика.

Пластицированная масса при помощи транспортера передается на вторую пару вальцев, где происходит оформление кабельного пластика в виде ленты или листа толщиной 2–3 мм. Сходящая с вальцев лента (лист) пластика охлаждается в водяной ванне и при помощи намоточного устройства сматывается в круг или рулон.

**Вопрос.** Охарактеризуйте достоинства и недостатки ПВХ-пластика.

**Ответ.** Кабельный поливинилхлоридный пластикат благодаря высокой эластичности и холодостойкости ( $-400\text{ C}$ ), негорючести и влагонепроницаемости нашел широкое применение в кабельной технике при изготовлении телефонных проводов и силовых кабелей. Изоляционный кабельный пластикат применяют для изоляции токоведущих жил проводов и кабелей, а также для изготовления гибких изоляционных трубок. Кабельный пластикат шланговых марок используют для наложения защитных оболочек на основную изоляцию проводов и кабелей.

Поливинилхлорид является типичным термопластичным полярным диэлектриком. Наличие полярных связей  $\text{C}-\text{Cl}$  ухудшает электроизоляционные свойства ПВХ и обуславливает большие силы когезии между макроцепями, что приводит к высокой плотности, жесткости макромолекул, газонепроницаемости. Температура стеклования ПВХ довольно высока ( $+850\text{ C}$ ).

Для ПВХ характерна влагостойкость и высокая механическая прочность. В то же время ПВХ обладает хладотекучестью при длительных нагрузках. Наличие атомов хлора придает полимеру высокую химическую стойкость при действии кислот и щелочей, нерастворимость в неполярных растворителях, стойкость к окислению и негорючесть. Поливинилхлорид растворим в некоторых сильнополярных растворителях.

Существенным недостатком ПВХ являются невысокие термостабильность, светостойкость (особенно к действию ультрафиолетовых лучей), а также плохая стойкость к действию электрических разрядов. Эти свойства обусловлены наличием специфической реакции деструкции ПВХ под действием тепла, ультрафиолетового облучения, электрических зарядов, называемой автокаталитической радикальной реакцией дегидхлорирования. Выделяющийся при этом хлористый водород является автокатализатором и способствует дальнейшему дегидрохлорированию. При глубокой деструкции образуются полиены. При этом имеет место характерный хромофорный эффект (изменение цвета полимера от желтого до черного).

**Вопрос.** Расскажите о свойствах фторопласта-4.

**Ответ.** ПТФЭ является нейтральным диэлектриком, так как симметричное пространственное разделение положительных и отрицательных зарядов приводит к компенсации дипольных моментов, образованных сильнополярными связями  $\text{C}-\text{F}$ . Суммарный дипольный момент макромолекул для химически чистого ПТФЭ равняется нулю.

Кристаллическая фаза политетрафторэтилена состоит из длинных лент шириной до 1 мкм, включающих в себя параллельные полосы, перпендикулярные длиной

оси ленты. Макромолекулы расположены вдоль полос, причем их длина в десятки раз превышает ширину лент. При температуре +3270 С фторопласт-4 переходит из твердого кристаллического в аморфное высокоэластическое состояние, при дальнейшем нагревании выше +4150 С полимер начинает разрушаться без перехода в вязкотекучее состояние.

Фторопласт-4 обладает исключительной термической устойчивостью для класса карбоцепных полимеров. Это объясняется высокой энергией связи С-Ф (460 кДж/моль) в политетрафторэтилене, а также экранированием углеродного скелета макромолекул атомами фтора. Ковалентный радиус атома фтора (0,64А) примерно равен половине длины углерод-углеродной связи, и поэтому атомы фтора надежно защищают основную цепь макромолекулы от тепловых воздействий. Диапазон рабочих температур для фторопластовых материалов лежит в пределах от -2690 С до +2500 С.

Фторопласт-4 отличается высокой химической стойкостью. Фторопласт-4 не растворяется и даже не набухает при кипячении ни в одном растворителе, на него не действуют кипящие кислоты, щелочи и царская водка. По химической стойкости фторопласт-4 превосходит золото, платину, стекло, фарфор и практически все известные материалы.

Повышенное содержание кристаллической фазы и высокая молекулярная масса фторопласта-4 обуславливают высокую механическую прочность в диапазоне рабочих температур, а наличие аморфной фазы и линейность макроцепей придает изделиям из фторопласта эластичность и морозостойкость. Механические свойства фторопласта-4 довольно высоки (предел прочности при растяжении 220-250 кгс/см<sup>2</sup>, относительное удлинение при разрыве 250-500 %). При повышении температуры предел прочности при растяжении снижается и увеличивается относительное удлинение. Недостаток фторопласта-4 — необратимые деформации под действием нагрузки при повышенной температуре (и даже на холоде) за счет рекристаллизации (ползучесть).

Фторопласт-4 относится к гидрофобным материалам с высокой водостойкостью, имеет низкий коэффициент трения. Одним из недостатков этого материала является слабая адгезия к большинству материалов. Кроме того, фторопласт-4 не стоек к действию радиации, причем происходит быстрая деградация без структурирования.

Диэлектрические свойства ПТФЭ не изменяются при эксплуатации до +2000 С и не зависят от частоты до 108 Гц. Диэлектрические свойства ПТФЭ приведены в таблице 3.2. В высокочастотной технике используется свойство радиопрозрачности фторопласта-4.

Электроизоляционные материалы из ПТФЭ относятся к негорючим, тропикостойким, гидрофобным диэлектрикам, обладающих хладотекучестью, низкими адгезией и коэффициентом трения. Политетрафторэтилен недостаточно стоек к короне. После длительного приложения напряжения пробивная прочность его значительно ниже, чем в исходном состоянии.

Из-за отсутствия вязкотекучего состояния фторопласт-4 не может перерабатываться в изделия стандартными экономичными методами переработки термопластов (экструзией, литьем под давлением и т.д.). Прямое прессование изделий сложной формы затруднено, так как при этом возникают внутренние напряжения, приводящие к растрескиванию изделий.

**Вопрос.** Какие технологические операции включает получение фторопластовой электроизоляционной пленки?

**Ответ.**

1. Подготовка суспензионного порошка к таблетированию путем рыхления его на центробежной машине со шнековым дозатором;
2. холодное таблетирование при  $(200-300) \cdot 105 \text{ Н/м}^2$ ;
3. спекание таблеток - цилиндров при 360-3800 С в электрических печах;
4. охлаждение таблеток с закалкой или без нее;
5. снятие пленки с заготовок механическим способом (на токарных станках).  
Полученная пленка - заготовка подвергается ориентации и уплотнению при нагревании раскатыванием на прокатном стане или на горячих вальцах.

**Вопрос.** Дайте краткую характеристику модификаций фторопласта-4.

**Ответ.** Фторопласт-4Д (Ф-4Д) является продуктом полимеризации тетрафторэтилена. Он представляет собой тонкодисперсную модификацию политетрафторэтилена с меньшим молекулярным весом, чем Ф-4. Практически свойства Ф-4Д и фторопласта-4 одинаковы.

Фторопласт-4Д получается суспензионным способом по специальному режиму, имеет меньший молекулярный вес по сравнению с Ф-4, размеры частиц до 0,4 мк. Концентрация полимера в воде или спиртах до 65%. Из суспензии Ф-4Д отливаются пленки чередованием операций нанесения суспензии на металлическую подложку и спекания слоев при 360-3800 С. Кроме того, добавлением к Ф-4Д смазывающих веществ получают пасты, способные перерабатываться методом экструзии. Это позволяет изготавливать из Ф-4Д изделия, которые из Ф-4 получить невозможно (тонкостенные трубки, пленочные покрытия) или очень трудно (трубки, прутки и др.).

Применение Ф-4Д позволяет сделать производство изделий из политетрафторэтилена более производительным и экономичным.

Фторопласт-4Д, как и фторопласт-4, применяется в химической, электротехнической, пищевой и других отраслях промышленности.

Из суспензии Ф-4Д получают волокно, пленки, покрытия, композиции и другие изделия. Порошок фторопласта-4Д применяется для изготовления фторопластового уплотнительного материала (ФУМ), тонкостенных трубок, изоляции проводов, лент для уплотнения резьбовых соединений и других изделий.

Фторопласт-4М (Ф-4М) — модифицированный политетрафторэтилен с относительно низкой температурой плавления (280-2950 С). Вязкость расплава фторопласта-4М почти в миллион раз меньше чем у Ф-4. Это позволяет перерабатывать материал всеми известными для термопластов методами.

Стойкость к агрессивным средам и физико-механические свойства Ф-4М мало отличаются от свойств Ф-4. Диэлектрические свойства материалов также высоки и мало зависят от частоты и температуры.

Фторопласт-4М применяется в промышленности при температурах от —190 до +2200 С в тех же областях, что и фторопласт-4. Переработка Ф-4М методами литья, экструзией, горячим прессованием расширяет ассортимент изделий из

политетрафторэтилена. Из Ф-4М могут быть изготовлены изделия сложной конфигурации

**Вопрос.** Расскажите о достоинствах и недостатках фторопласта-3.

**Ответ.** В отличие от фторопласта-4 звено молекулы фторопласта-3 несимметрично из-за атома хлора. Это ухудшает диэлектрические свойства.

Повышенные диэлектрические потери ограничивают применение фторопласта-3 в высокочастотной технике, однако при низких частотах он является довольно ценным электроизоляционным материалом. Он негорюч, дугостоек и имеет высокое удельное объемное сопротивление.

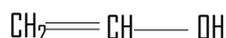
Максимальная его рабочая температура 1300 С. Преимущество фторопласта-3 перед фторопластом-4 — возможность перерабатывать его методами, принятыми для термопластичных материалов. Фторопласт-3 имеет хорошую текучесть, которая позволяет изготавливать различные изделия методом экструзии, а кабели и провода — путем наложения изоляции опрессовыванием жил с помощью шприц-прессов. Температура плавления кристаллитов фторопласта-3 208-2100 С. При нагревании выше 2100 С он переходит в вязкотекучее состояние.

Фторопласт-3 не смачивается и не набухает в воде, поэтому его диэлектрические свойства не изменяются в условиях повышенной влажности.

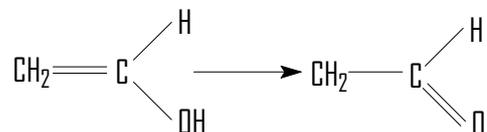
### 3.3. Полимеры непредельных эфиров. Поливиниловый спирт и полиацетали

Полимеры непредельных эфиров, полимерные спирты и их производные представляют большой интерес для электроизоляционной техники.

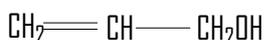
Простейшему непредельному соединению с гидроксильной группой (виниловому спирту) следовало бы приписать следующее строение:



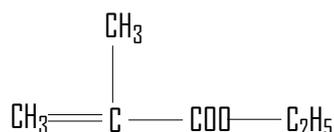
Но это соединение неустойчиво (практически оно не существует), так как в тех случаях, когда в результате реакции ожидают получения винилового спирта, образуется, вследствие перегруппировки атомов, его изомерное соединение — ацетальдегид.



Такая перегруппировка бывает тогда, когда гидроксильная группа расположена непосредственно у атома углерода, связанного двойной связью. Те непредельные спирты, у которых гидроксильная группа соединена с атомом углерода, связанным простой связью, устойчивы и обладают всеми функциями спиртов. Поэтому следующий член гомологического ряда непредельных спиртов — аллиловый спирт — известен и имеет строение:







Этиловый эфир метакриловой кислоты, или этилметакрилат

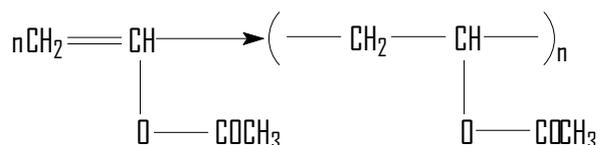
Из этих и приведенных выше формул сложных непредельных эфиров видно, что их можно разделить на два вида: эфиры предельных кислот и непредельных спиртов (например, виниловый эфир уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), и эфиры, полученные, наоборот, из непредельных кислот и предельных спиртов (эфиры акриловой и метакриловой кислот).

В порядке последовательности получения материалов сначала рассмотрим полимер винилового эфира уксусной кислоты (поливинилацетат).

### 3.3.1. Поливинилацетат

#### 3.3.1.1. Получение поливинилацетата

Поливинилацетат получается полимеризацией винилацетата:



Мономер — винилацетат — образуется при присоединении уксусной кислоты к ацетилену:



Реакция протекает в присутствии катализатора — уксуснокислого цинка и в промышленном масштабе осуществляется пропусканием парогазовой смеси уксусной кислоты и ацетилена через контактный аппарат, представляющий собой трубчатый теплообменник. Трубки аппарата, через которые пропускают смесь паров уксусной кислоты и ацетилена, заполнены активным углем, на котором путем предварительной пропитки и прокаливании осажден катализатор. Реакционную смесь и катализатор нагревают до 170-230<sup>0</sup> С маслом, циркулирующим через межтрубное пространство аппарата. Полученный винилацетат в смеси с непрореагировавшими исходными веществами проходит через водяной холодильник, в котором частично конденсируются винилацетат и уксусная кислота. Затем винилацетат выделяют фракционной перегонкой.

Винилацетат — жидкость, температура кипения 73<sup>0</sup> С, плотность 0,93.

Полимеризуют винилацетат чаще всего в растворителях. Другие технические методы полимеризации (блочный и водноэмульсионный) также применимы. При изготовлении поливинилацетата, предназначенного для переработки в поливиниловый спирт, растворителем служит метиловый или этиловый спирт. В качестве инициатора полимеризации используют перекись бензоила или азодинитрил изомаляной кислоты.

Поливинилацетат синтезируется радикальной полимеризацией винилацетата в полярных растворителях (этилацетате, ацетоне, спиртах). Скорость полимеризации

винилацетата и молекулярный вес поливинилацетата зависят от природы растворителя и его концентрации, температуры и продолжительности процесса полимеризации.

Полимеризация в растворе может производиться непрерывным (рис. 3.6.) и периодическим способами.

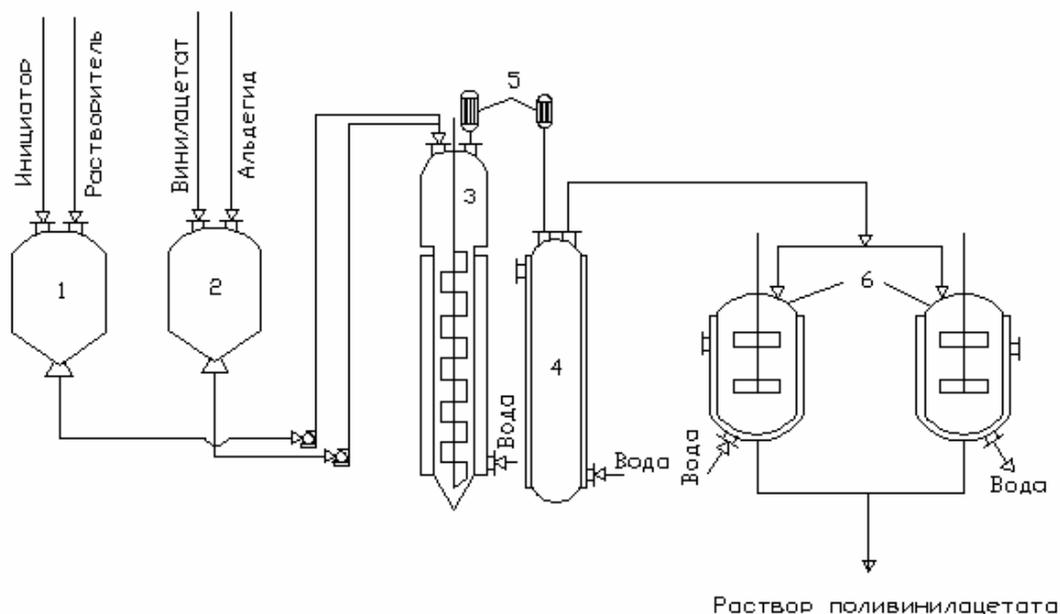


Рис. 3.6. Схема непрерывной полимеризации винилацетата в растворе

1,2 — смесители сырья; 3 — первая полимеризационная башня; 4 — вторая полимеризационная башня; 5 — обратные холодильники; 6 — аппараты окончательной полимеризации.

Полимеризуют винилацетат в аппарате из нержавеющей стали, снабженном рубашкой для обогрева и охлаждения, лопастной мешалкой и обратным холодильником. Сначала аппарат разогревают до температуры кипения растворителя. Через 3—5 ч начинается сильное выделение тепла за счет реакции полимеризации. Поэтому аппарат охлаждают. Поступление холодной воды рубашку регулируют таким образом, чтобы реакция протекала при слабом кипении растворителя. Полимеризация длится 14—20 ч. При изготовлении поливинилацетатного лака полученный раствор полимера разбавляют растворителем до необходимой вязкости.

В цилиндрическом смесителе 1 приготавливается смесь растворителя (этилацетата или метилового спирта) и инициатора (перекиси бензоила), в смесителе 2 — смесь винилацетата и регулятора вязкости полимера (пропионового альдегида). Из смесителей насосами исходные реагенты перекачиваются в первую полимеризационную башню 3, имеющую высоту до 8 м. и диаметр до 0,6 м. Башня 3 снабжена лопастной мешалкой, вращающейся со скоростью 40 об/мин и обратным холодильником 5 для конденсации летучих веществ, испаряющихся при нагревании. Из башни 3 реакционная смесь поступает в нижнюю часть башни 4 и проходит ее снизу вверх. Температура полимеризации винилацетата поддерживается в пределах 80-85<sup>0</sup> С в башнях 3, 4 и аппаратах окончательной полимеризации 6. Из башни 4 раствор поливинилацетата с содержанием мономера 5-8 % поступает в аппараты 6, снабженные мешалками.

Окончательная полимеризация проводится до снижения содержания мономера до 1-2 %. Производительность установки до 3 т. поливинилацетата в сутки.

Раствор поливинилацетата можно применять в качестве электроизоляционного лака и в качестве сырья для получения поливинилового спирта по реакции полимераналогичного омыления. Поливинилацетат в чистом виде выделяется из раствора путем отгонки с паром растворителя и остатков мономера. Молекулярная масса полимера достигает 100000 и зависит от условий полимеризации.

Поливинилацетат имеет температуру стеклования  $28^{\circ}\text{C}$ , обладает заметной деформируемостью при комнатной температуре. При нагревании выше  $150^{\circ}\text{C}$  поливинилацетат разрушается с выделением уксусной кислоты. Благодаря высоким адгезионным свойствам поливинилацетат часто применяется в производстве электроизоляционных клеев, в том числе совмещением с нитроцеллюлозой и другими производными целлюлозы.

### **3.3.1.2. Свойства и применение поливинилацетата**

Поливинилацетат — прозрачный, бесцветный полимер, не стойкий к действию кислот и щелочей. Легко растворяется в спиртах, сложных эфирах и ароматических углеводородах и не растворяется в бензине. Поливинилацетат — термопластичный материал. При нагревании от  $-100^{\circ}\text{C}$  до  $+300^{\circ}\text{C}$  предел прочности его при растяжении уменьшается втрое. При дальнейшем нагревании он сильно размягчается, а выше  $1200^{\circ}\text{C}$  наступает необратимое пластическое течение материала. Поливинилацетат обладает хорошей клеящей способностью, что используется для изготовления лаков и клеев.

Поливинилацетат применяется в качестве промежуточного продукта в производстве поливинилацетатных, являющихся основной частью электроизоляционных лаков для эмалирования проводов. Интерес представляют сополимеры винилацетата с хлорвинилом, благодаря их более высокой эластичности по сравнению с поливинилхлоридом.

Клеящая способность поливинилацетата используется в производстве проводов с пленочной (триацетатной) изоляцией. При применении поливинилацетатного лака изоляция прочно приклеивается к проводу.

В последнее время поливинилацетатный лак нашел применение для изготовления специальных эмалированных проводов дополнительным термопластичным слоем. Эти провода имеют двухслойную изоляцию. Нижний основной (электроизоляционный) слой состоит из эмалевого покрытия, полученного при применении любого из известных эмалеяков (масляных или синтетических). Верхний вспомогательный слой состоит из тонкой термопластичной пленки, способной при повышенных температурах (порядка  $120\text{—}1500^{\circ}\text{C}$ ) размягчаться, а при понижении температуры переходить в твердое состояние. Для получения этого дополнительного слоя применяется поливинилацетатный лак, т. е. спиртовой раствор поливинилацетата.

Благодаря способности верхнего слоя размягчаться и переходить обратимо в твердое состояние, витки катушек, намотанных с применением этого провода, при запекании в термостатах или при нагреве провода электрическим током склеиваются между собой и образуют при понижении температуры прочную монолитную систему. Особенно целесообразно получать таким образом бескаркасные катушки различных форм, например катушки отклоняющих систем телевизоров, имеющих сложную конфигурацию.

Использование такого провода в приборостроении, при изготовлении телевизоров и различной электрической аппаратуры дает возможность в отдельных случаях исключить пропитку катушек изоляционными лаками и компаундами. Эти провода могут найти применение также в электромашиностроении при изготовлении невращающихся обмоток некоторых двигателей. Применение двухслойного провода сокращает брак производства, так как пропитывающие лаки часто разрушают эмалевую изоляцию и вызывают межвитковые замыкания.

Для наложения термопластичного слоя на эмалированный провод применяют ту же технологию, что и для покрытия проволоки основным слоем. Число проходов проволоки через лак и печь при наложении дополнительного термопластичного слоя меньше, чем при наложении основного слоя в соответствии с толщиной указанных покрытий. Если для основного изоляционного слоя требуется 5 - 7 проходов провода через ванну и печь, то для наложения дополнительного слоя достаточно 1 - 2 проходов. Провод с дополнительным слоем, намотанный на катушку, при нормальной температуре не слипается и легко с нее сматывается, так как поливинилацетат в этих условиях находится в твердом (стеклообразном) состоянии. При повышении температуры покрытие постепенно размягчается. О степени размягчения покрытия можно судить по уменьшению его толщины, при воздействии продавливающей нагрузки. Данные по уменьшению толщины покрытия на проводе, отнесенные к исходной величине (термопластичность в процентах), в зависимости от температуры показаны на рис. 3.7.

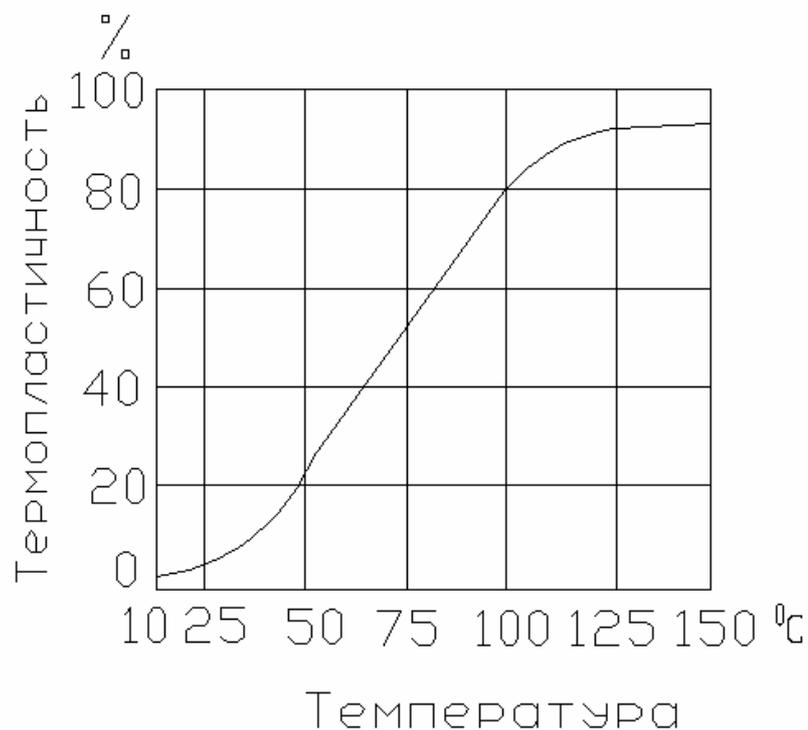


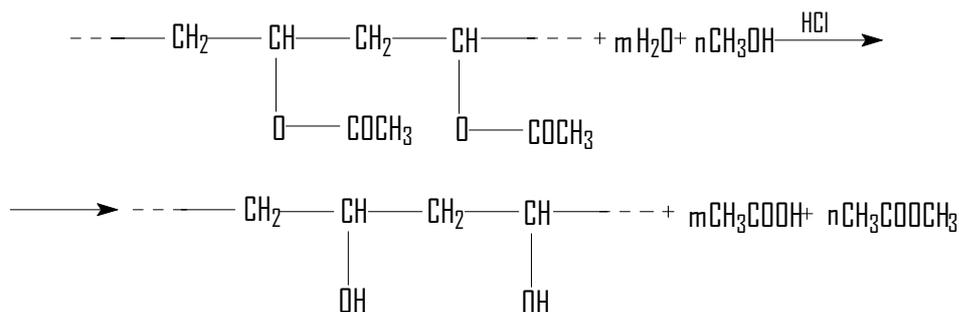
Рис. 3.7. Термопластичность поливинилацетатного покрытия в зависимости от температуры

Наиболее существенно для электроизоляционных цепей использование поливинилацетата для переработки в поливиниловый спирт и получения поливинилацеталей.

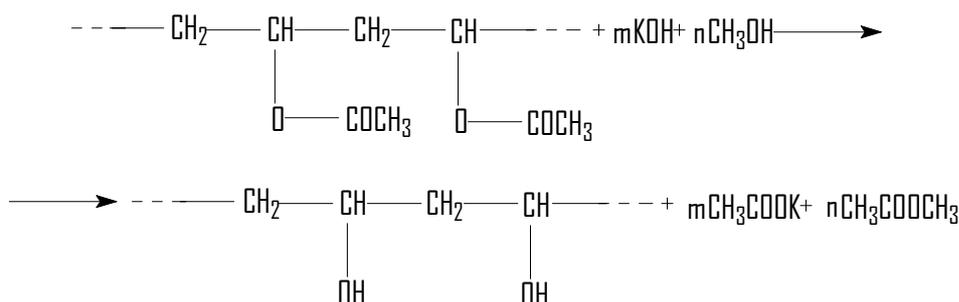
### 3.3.2. Поливиниловый спирт

Поливиниловый спирт получают омылением поливинилацетата в спиртовом растворе кислоты или щелочи в присутствии небольшого количества воды (0,4 - 0,8 % от спирта). В данном случае боковые эфирные группы в полимере ведут себя так же, как эфирные группы низкомолекулярных сложных эфиров. При каталитическом воздействии кислоты получается спирт (высокомолекулярный) и кислота, а при действии щелочи — высокомолекулярный спирт и соль.

При применении кислот:



При применении щелочей:



Так как реакция осуществляется в спиртовом растворе, то наряду со свободной кислотой или ее солью, как видно из приведенных схем, образуется также сложный эфир, в данном случае метиловый эфир уксусной кислоты (метилацетат).

Реакцию щелочного омыления осуществляют в аппарате из нержавеющей стали, имеющем мешалку, обратный холодильник и рубашку для обогрева и охлаждения реакционной среды. После тщательного перемешивания поливинилацетатного лака, разбавленного метиловым спиртом, и водой, в аппарат вводят спиртовой раствор щелочи. По мере омыления полимер теряет растворимость в спирте. Вследствие этого поливиниловый спирт выпадает сначала в виде геля, а затем в виде тонкой суспензии. Реакцию омыления проводят при 28-30° С 5-8 ч и 15-20 мин — при температуре кипения растворителя. Для прекращения реакции выключают обогрев и в аппарат вводят воду, после чего отгоняют часть метилового спирта. Затем в аппарат отдельными порциями пускают воду для растворения полимера, отгоняя каждый раз перед добавлением очередной порции воды определенное количество метилового спирта. Это повторяют до тех пор, пока содержание метилового спирта в растворе не будет превышать 2%. Водный раствор поливинилового спирта имеет обычно концентрацию 10 - 11%. Полимер всегда содержит некоторое количество (2 - 3%) не вступивших в реакцию эфирных (ацетильных) групп.

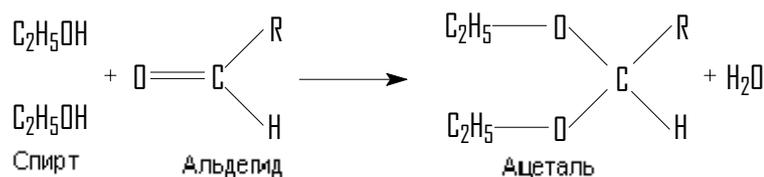
При кислотном способе омыления в качестве катализатора берут серную кислоту в количестве 16 - 17% от массы поливинилацетата. В раствор поливинилацетата в этиловом спирте (примерно 30%-ной концентрации) вводят воду из такого расчета, чтобы концентрация спирта снизилась с 95 - 96 до 94%. После перемешивания и получения однородного раствора температуру его доводят до 60-62<sup>0</sup> С, при которой проводят омыление (16-18 ч). Сначала, примерно через 5-7 ч, продукт реакции выпадает в виде геля, который затем превращается в суспензию из тонкого порошка. Последующая обработка отличается от принятой при щелочном омылении тем, что поливиниловый спирт в воде растворяют после его выделения и промывки. Для этого по завершении реакции спирт отсасывают, а оставшиеся частички полимера 6-8 раз промывают спиртом до тех пор, пока кислотность промывного спирта станет не более 0,3%. Когда отожмут продукт в центрифуге, его растворяют в воде (70-80° С) и отгоняют под вакуумом остатки спирта.

Химические свойства поливинилового спирта определяются его функциональными гидроксильными группами, реагирующими так же, как гидроксильные группы низкомолекулярных спиртов. Подобно последним, поливиниловый спирт образует сложные эфиры, алкоголяты, непредельные соединения и др. Поливиниловый спирт стоек к ароматическим углеводородам, но абсолютно неустойчив в воде: полностью в ней растворяется, образуя гелеобразный раствор. Вследствие этого он в качестве электроизоляционного материала непосредственно неприменим и имеет лишь значение как промежуточный продукт в производстве полиацеталей.

### 3.3.3. Полиацетали

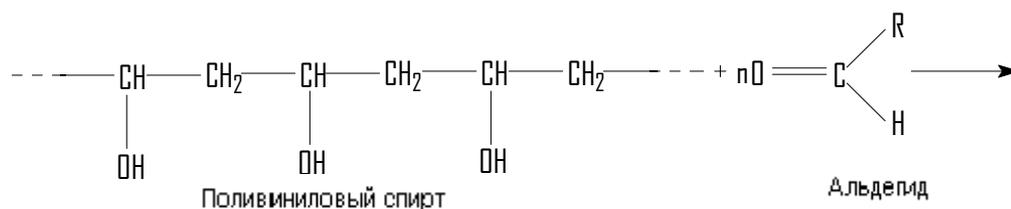
#### 3.3.3.1. Получение и общие свойства полиацеталей

При действии альдегидов на спирты в присутствии небольших количеств минеральных кислот образуются соединения, называемые ацетальми:



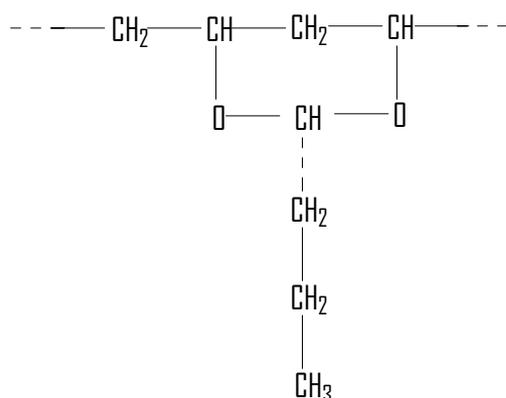
где R — одновалентный углеводородный радикал.

Аналогично реагируют гидроксильные группы поливинилового спирта, образуя полиацетали (или поливинилацетали):





в) поливинилбутираль — продукт ацеталирования поливинилового спирта масляным альдегидом —



г) поливинилформальэтилаль — смешанный ацеталь, образующийся при действии на поливиниловый спирт формальдегида и ацетальдегида.

Свойства поливинилацеталей зависят от характера взятого альдегида. Чем больше атомов углерода и водорода имеет молекула альдегида, т. е. чем больше длина образующейся боковой цепи поливинилацетала, тем ниже его температура плавления (рис. 3.8.). С увеличением длины боковой цепи повышается растворимость поливинилацеталей в органических растворителях. Это объясняется тем, что при увеличении длины ответвлений уменьшается плотность прилегания макромолекул друг к другу, вследствие чего ослабляется взаимодействие между ними. В этом случае при действии растворителей межмолекулярные силы, могут быть легче преодолены превосходящими их силами притяжения, действующими между молекулами растворителя и молекулами полимера.

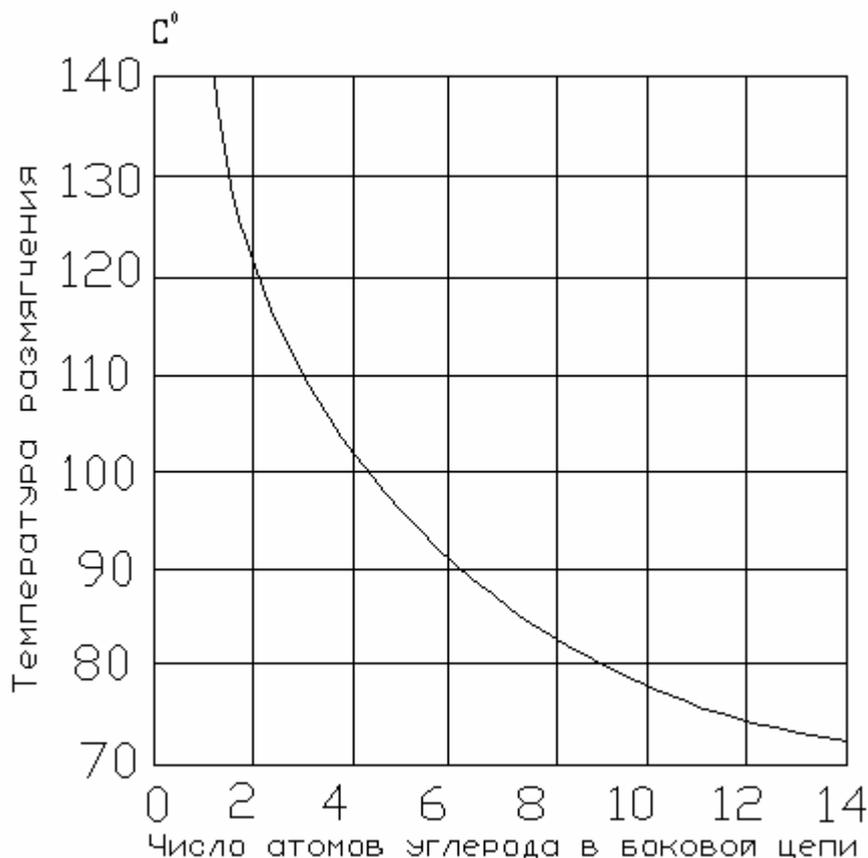


Рис. 3.8. Зависимость температуры размягчения полиацеталей от длины боковой цепи

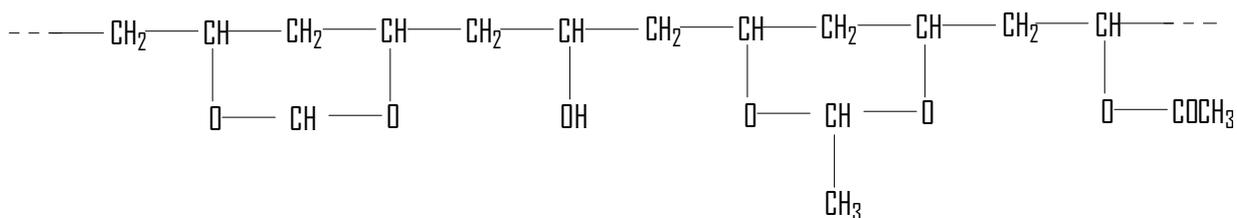
Из рассмотренных полиацеталей поливинилформаль имеет самые короткие боковые цепи. Поэтому он наименее растворим и имеет самую высокую температуру плавления. Нерастворим в обычных растворителях. Растворяется в таких соединениях, как уксусная кислота, муравьиная кислота, фенолы, пиридин и др. Практически из указанных соединений для получения лаков удалось применить фенолы (в производстве эмалированной проволоки).

Поливинилэтилаль растворяется в кетонах, сложных эфирах и ароматических углеводородах. Поливинилбутираль, имеющий наиболее длинные ответвления, хорошо растворим в этиловом и бутиловом спиртах, и из рассмотренных полиацеталей имеет самую низкую температуру размягчения ( $60-65^{\circ}\text{C}$ ). Этот полимер, в отличие от других, мягкий. С увеличением длины цепи альдегида водостойкость поливинилацеталей ухудшается. С увеличением числа ацетальных групп и соответственно уменьшением свободных гидроксильных групп в полиацетале улучшаются электроизоляционные характеристики полимера.

### **3.3.3.2. Поливинилацеталевые смолы для лаков — винифлекс и метальвин.**

Смола винифлекс — смешанный полиацеталь, содержащий метилальные (формальные) и этилальные группы, а также незамещенные гидроксильные и ацетильные группы (оставшиеся вследствие неполного омыления поливинилацетата).

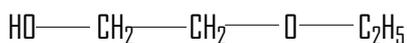
Формула смолы винифлекс:



Число метилальных и этилальных групп примерно одинаково, а общее их число в расчете на поливинилацеталь 78 - 82% по массе.

Эта смола предназначена для изготовления электроизоляционного эмальлака винифлекс. Применение смешанного ацетала вместо поливинилформала вызвано тем, что он растворим в некоторых органических растворителях. Фенолы (в частности крезолы в виде смеси изомеров), которыми пользуются для растворения поливинилформала, имеют ряд технологических неудобств. Особенно трудно обращаться с фенолами в силу их токсичности: попадая на кожу, они вызывают ожоги.

Винифлекс хорошо растворим в этилцеллозольве:



В качестве разбавителя лаков на основе винифлекса (в отношении 1:1) применяют хлорбензол.

Лаки на хлорбензоле не могут быть использованы на современных эмальстанках, снабженных устройствами для каталитического сжигания газов. В настоящее время проводят работы по замене хлорбензола другими растворителями (ксилолом, сольвентом, формальгликолем). Активными растворителями являются фурфурол, диацетоновый и диоксановый спирты.

Винифлекс получают из поливинилового спирта путем воздействия на него двух альдегидов — формальдегида и ацетальдегида в присутствии кислого катализатора. Поливиниловый спирт и другие продукты обычно получают на том же заводе, на котором осуществляют заключительную стадию ацеталирования.

Поэтому полный производственный цикл изготовления винифлекса охватывает следующие операции: получение винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты; полимеризацию винилацетата; омыление поливинилацетата для получения поливинилового спирта; ацеталирование этого спирта.

Процесс ацетилования при получении винифлекса осуществляют следующим образом. В эмалированный или из нержавеющей стали аппарат, снабженный мешалкой и рубашкой для обогрева и охлаждения, загружают водный раствор (9,5%) поливинилового спирта и соляную кислоту из расчета, чтобы концентрация ее в водном растворе была 0,24-0,26%. Реакционную смесь нагревают до 85-87° С, после чего в аппарат загружают формалин и проводят первую стадию ацеталирования. Получают низкозамещенный поливинилформаль. Первая стадия длится 3-3,5 ч.

Затем приступают ко второй стадии — замещают свободные гидроксильные группы ацетальдегидом. Для этого в реакционную, смесь, предварительно охлажденную до 4-5° С, загружают ацетальдегид, добавляют соляную кислоту и постепенно поднимают температуру до 40° С. По окончании смолу многократно промывают водой, обрабатывают для стабилизации содовым раствором и фильтруют суспензию через фильтр. Сушат винифлекс при 40-70° С.

Винифлекс — белый или светло-желтый порошок зернистого строения.

Описанный выше способ получения поливинилацеталевых смол характерен тем, что реакция начинается в однородной среде (так как поливиниловый спирт хорошо растворим в воде). Но в процессе реакции по мере увеличения степени ацеталирования продукт реакции постепенно утрачивает растворимость в воде и выделяется из раствора, образуя неоднородную (гетерогенную) систему. Дальнейшее взаимодействие альдегида с поливиниловым спиртом в гетерогенной системе происходит на поверхности твердого полимера. Поэтому такой способ назван гетерогенным.

Если ацеталируют в спирто-водной среде, то твердые частицы смолы не выпадают и сохраняется однородность (гомогенность) среды в течение всего времени реакции. С этой же целью следует в процессе реакции добавлять в аппарат абсолютный спирт, так как по мере увеличения числа ацетальных групп одновременно с понижением растворимости продукта в воде повышается его растворимость в спирте. После окончания реакции из спирто-водного раствора смола в виде мелких крупинок высаживается водой. Такой способ получения смолы винифлекс экономически менее рационален ввиду очень большого расхода спирта, но дает смолу более однородную.

Смола для эмальлака металвин представляет собой поливинилформаль. Для ее получения берут также водный раствор поливинилового спирта (концентрация  $\approx 8\%$ ). Ацеталируют формалином (количество формальдегида 30–40% по массе от поливинилового спирта) в присутствии контакта Петрова (катализатор). Температура ацеталирования  $93-95^{\circ}\text{C}$ , продолжительность 6–7 ч. Во время реакции поливинилформаль постепенно выпадает в виде твердых частиц. По окончании процесса готовый продукт многократно промывают водой до нейтральной реакции. После отсоса воды поливинилформаль обрабатывают водным раствором триэтаноламина для повышения устойчивости при хранении (стабилизации), отжимают в центрифуге и сушат при  $40-45^{\circ}\text{C}$ . Степень замещения гидроксильных групп при получении поливинилформали меньше, чем при получении винифлекса. Содержание формальных групп в расчете на поливинилформаль 68–72% по массе.

Оба способа получения поливинилацеталей состоят из двух последовательных операций: а) получение поливинилового спирта и его раствора в воде; б) ацеталирование поливинилового спирта. Известен метод получения поливинилацеталей, когда процесс проводится не раздельно и обе реакции осуществляются в одной ванне. В этом случае образующиеся при омылении поливинилацетата (в среде уксусной кислоты) частички поливинилового спирта тотчас же вступают в реакцию с альдегидом, образуя растворимую в реакционной среде поливинилацеталевую смолу. Такой способ получения поливинилацеталей назван однованным, в отличие от описанных выше (двухванных).

Однованный гомогенный способ получения полиацеталей осуществляется в присутствии кислоты, являющейся одновременно катализатором омыления поливинилацетата и ацеталирования поливинилового спирта. Поливинилформаль из раствора высаживают водой.

### **3.3.3.3. Поливинилацеталевые эмальлаки**

Эмальлаки предназначаются для создания электрической изоляции проводов, применяемых для изготовления различного рода обмоток (катушек электромагнитов, трансформаторов, реле, секций электрических машин и др.). Эти провода называются эмальпроводами, а изоляция, покрывающая провод в виде тонкой лаковой пленки, эмалевой.

Преимущество эмалипровода перед другими обмоточными проводами (с хлопчатобумажной, шелковой или комбинированной эмалево-волокнутой изоляцией) — малая толщина изоляции, высокие электроизоляционные характеристики.

Эмалипровод с масляной изоляцией (с эмалевой пленкой на основе высыхающих масел), отличаясь этими достоинствами, обладает, однако, недостаточной для некоторых областей применения механической прочностью. Особенно недостаточная механическая прочность эмалевой изоляции этого типа сказывается в процессе изготовления электрических машин при укладке проводов в пазы статоров (или якорей), так как провода при этом подвергаются сильным механическим воздействиям. Для предотвращения повреждений изоляции и образования межвитковых замыканий провод, эмалированный масляными лаками, на кабельных заводах дополнительно обматывают одним слоем хлопчатобумажной или шелковой пряжи. Когда появились провода, эмалированные синтетическими лаками, в частности эмальлаком винифлекс, то изоляция их оказалась настолько механически прочной, что представлялось возможным производить обмотку электрических машин «голыми» эмалипроводами, т. е. не защищенными обмоткой из хлопчатобумажной или шелковой пряжи.

Технико-экономические преимущества проводов с синтетической эмалевой изоляцией перед проводами с волокнутой или с эмалево-волокнутой изоляцией очевидны. Само собой разумеется, что в производстве обмоточных проводов только с одной эмалевой изоляцией на кабельных заводах отпадает дополнительная технологическая операция, заключающаяся в обмотке эмалированных проводов шелком или хлопчатобумажной пряжей, сокращается расход этих материалов и снижается себестоимость проводов. Особенно важно, что при исключении волокнутой обмотки существенно уменьшается общая толщина изоляции провода. Благодаря этому, повышается коэффициент заполнения паза электрических машин, что в свою очередь увеличивает их мощность и при той же мощности уменьшает габариты. Эти технические преимущества определяют стремление наиболее широко внедрить в промышленность синтетические эмальлаки и максимально заменить ими эмальлаки на основе растительных масел.

Достоинство этих проводов, как было отмечено, — высокая механическая прочность изоляции, в частности высокая стойкость к истиранию. Обычно она оценивается в условных единицах на специальном приборе числом возвратно-поступательных ходов иглы, вызывающих (в результате истирания) разрушение изоляционного слоя. При одинаковой нагрузке на иглу и равном диаметре провода винифлексовая изоляция истирается за 60-100 возвратно-поступательных ходов иглы, тогда как масляная эмалевая изоляция выдерживает только 2-3 хода.

В исходном состоянии эмалипровода способны навиваться на стержень равного с ним диаметра без повреждения изоляции, что характеризует ее высокую гибкость. Синтетические эмальлаки имеют более высокую вязкость, чем масляные, вследствие чего способы нанесения их на провод несколько отличаются. Отличие заключается в том, что при эмалировании масляными лаками не требуется каких-либо приспособлений для снятия избытка лака с провода, так как лак вследствие малой вязкости стекает по проводу и равномерно распределяется по его поверхности. Для снятия избытка синтетических лаков, имеющих высокую вязкость, применяются специальные калибры или другие приспособления.

Пленкообразующая часть эмальлака на поливинилацеталевой основе содержит, кроме поливинилацеталевой смолы, терморезистивную смолу или несколько смол этого типа. В основных рецептурах эмальлаков общего назначения это

фенолформальдегидная (или крезолформальдегидная) смола. В процессе пленкообразования смолы, входящие в состав лака, претерпевают химические изменения.

В фенолформальдегидной (резольной) смоле, со строением которой мы подробно познакомимся позже, имеются гидроксильные группы, связанные с углеродом ароматического кольца (фенольные гидроксилы), и гидроксильные группы, связанные с углеродом, расположенным вне кольца (спиртовые гидроксилы). Последние отличаются большей склонностью к реакции поликонденсации, и поэтому они вступают во взаимодействие с такими же гидроксильными группами, оставшимися в поливинилацеталевой смоле.

Фенолформальдегидная смола действует как сшивающий агент, связывая между собой отдельные цепи поливинилацеталевой смолы. В результате пленка не растворяется в тех веществах, в которых растворимы исходные смолы, и не может быть расплавлена или переведена в пластичное состояние, тогда как исходная поливинилацеталевая смола плавкая и растворимая. Пленку можно только частично или полностью разрушить действием высокой температуры или агрессивных реагентов (муравьиной кислоты, хлористого цинка).

Фенолформальдегидная смола, как наиболее типичная термореактивная смола, при воздействии высокой температуры может переходить в пространственную структуру, не вступая во взаимодействие с поливинилацеталевой смолой. При этом образуются твердые неплавкие и нерастворимые частички, распределенные в толще пленки. Такое направление процесса пленкообразования нежелательно, так как пленка получается неоднородной с пониженной эластичностью на отдельных участках.

Обладая свойствами, присущими термореактивным смолам в конечной стадии конденсации, эмалевая пленка вместе с тем очень гибкая и эластичная. Это объясняется тем, что хотя цепи поливинилацеталевой смолы соединяются поперечными связями, имеются большие линейные участки без таких связей, сохраняющие подвижность и возможность перемещаться друг относительно друга.

Такое выгодное сочетание гибкости и эластичности, с одной стороны, твердости и механической прочности, с другой, достигается при соблюдении оптимальных соотношений между поливинилацеталевой и фенолформальдегидной смолами. Если же взято относительно мало фенолформальдегидной смолы и много поливинилацеталевой, то пленка будет недостаточно твердой и нестойкой к растворителям. Такой же результат получается, если запекание пленки завершить неполностью. Если, наоборот, количество фенолформальдегидной смолы будет сильно превышать оптимальное количество, пленка будет неэластичной и хрупкой.

При связывании гидроксильных групп поливинилацеталевой смолы фенолформальдегидной смолой повышаются электроизоляционные свойства пленки, что объясняется уменьшением числа свободных полярных групп.

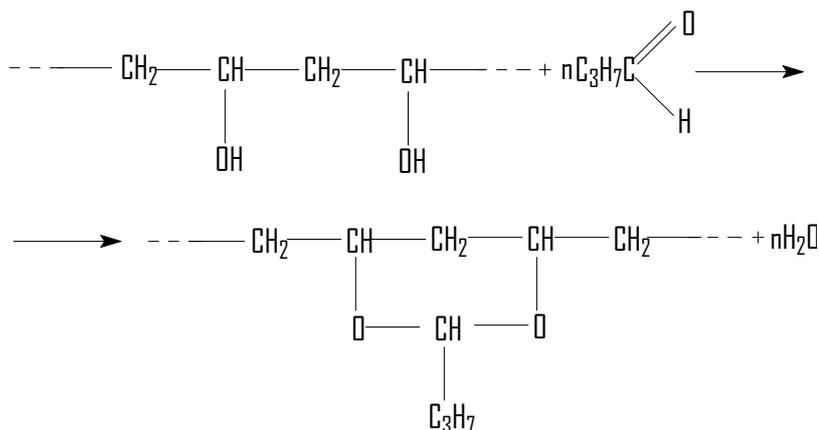
Поливинилацеталевая смола хорошо совмещается с диизоцианатами, эпоксидными, мочевино- и меламинаформальдегидными смолами. Новые рецептуры поливинилацеталевых лаков содержат эти смолы в качестве модифицирующих добавок с целью улучшения отдельных свойств эмалевой изоляции (например, стойкости к фреону, маслам). Эти смолы также вступают во взаимодействие с поливинилацеталевой смолой. Например, диизоцианат реагирует с гидроксильными группами поливинилацеталевой смолы, так же как и с гидроксильными группами неполных эфиров при образовании полиуретанов.

На поливинилацеталевого основе выпускают два отечественных эмальлака винифлекс и металвин. Пленкообразующая часть эмальлака винифлекс состоит из поливинилформальэтилалевого смолы винифлекс и резольной фенолформальдегидной смолы в соотношении 3:2. Летучая часть состоит из равных частей этилцеллозольва и хлорбензола. Сначала готовят раствор винифлекса в этилцеллозольве и хлорбензоле. В него вводят фенолформальдегидную смолу, растворенную в этилцеллозольве (раствор ФЦ). Сухой остаток лака (содержание пленкообразующих) 22-23%.

Пленкообразующая часть эмальлака металвина состоит из поливинилформалевого смолы и резольной фенолформальдегидной смолы в соотношении 2:1. Количество пленкообразующих 15-16%. Летучая часть лака состоит из дикрезола и сольвента. Сольвент — разбавитель. Его берут 64 части на 100 частей дикрезола. Дикрезол — смесь мета- и паракрезола. В производстве металвина уделяют большое внимание чистоте растворителей. Поэтому технический дикрезол, содержащий так называемые нейтральные масла (остаточные продукты) выше определенного предела, вторично ректификацируют.

### 3.3.3.4. Поливинилбутираль

Поливинилбутираль — продукт взаимодействия поливинилового спирта с масляным альдегидом. Для его получения берут водный раствор поливинилового спирта, к которому в присутствии соляной кислоты добавляют масляный альдегид:



Реакция в основной своей части протекает в гетерогенной среде, так как при достижении степени замещения, когда количество бутиральных групп будет 15-20%, продукт теряет растворимость в воде. Дальнейшее взаимодействие его с масляным альдегидом происходит на поверхности твердых частичек. Готовый продукт, содержащий 55 - 75% бутиральных групп, отфильтровывают и промывают.

Поливинилбутираль применяется для изготовления бесколочных стекол (триплекс) в качестве промежуточного склеивающего слоя. В электроизоляционной и кабельной технике нашел применение поливинилбутираль с добавкой резольной фенолформальдегидной смолы, выпускаемый в спиртовом растворе под названием клея БФ. Этот клей применяют для подклейки волокнистой оплетки (из натурального шелка) монтажных проводов, а также для пропитки и покрытия оплетки из стеклянного волокна. Преимущество клея БФ при применении для указанных целей — возможность достижения необходимой степени склеивания без температурной обработки. Благодаря этому можно процесс подклейки обмотанной жилы совместить с оплеткой, используя способность растворителя (спирта) удаляться на воздухе в нормальных условиях (воздушной сушкой). Склеивают металлы, изоляционные материалы (пластические

массы, фарфор и др.), производя давление на склеиваемые поверхности и воздействуя высокой температурой ( $150^{\circ}\text{C}$ ). При этом достигается значительная прочность шва.

Клей БФ применяют для склейки пакетов из электротехнической стали, якорей статоров и трансформаторов. Высушенные пленки из БФ имеют хорошие электроизоляционные свойства: электрическая прочность 70 - 80 кВ/мм, удельное объемное сопротивление  $(5 - 8) \cdot 10^{14}$  Ом·см.

Поливинилбутираль в спиртовом растворе (или в растворе этилцеллозолява) может быть использован как лак для покрытия эмалированных проводов с целью получения клеящего термопластичного слоя. Клеящий слой на основе поливинилбутираля по сравнению с поливинилацетатным слоем более прочен, более эластичен при низких температурах. Катушки из эмальпровода с дополнительным поливинилбутиральным покрытием работают без заметного размягчения клеящего слоя при температуре до  $100^{\circ}\text{C}$ .

## Вопросы и ответы для самопроверки знаний

**Вопрос.** Расскажите о свойствах поливинилацетата.

**Ответ.** Поливинилацетат — прозрачный, бесцветный полимер, не стойкий к действию кислот и щелочей. Легко растворяется в спиртах, сложных эфирах и ароматических углеводородах и не растворяется в бензине. Поливинилацетат — термопластичный материал. При нагревании от  $-1000^{\circ}\text{C}$  до  $+3000^{\circ}\text{C}$  предел прочности его при растяжении уменьшается втрое. При дальнейшем нагревании он сильно размягчается, а выше  $12000^{\circ}\text{C}$  наступает необратимое пластическое течение материала. Поливинилацетат обладает хорошей клеящей способностью, что используется для изготовления лаков и клеев.

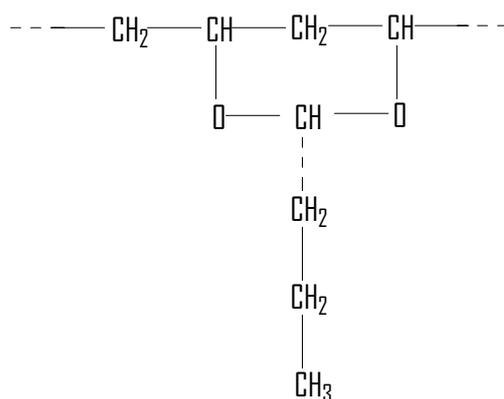
Клеящая способность поливинилацетата используется в производстве проводов с пленочной (триацетатной) изоляцией. При применении поливинилацетатного лака изоляция прочно приклеивается к проводу.

В последнее время поливинилацетатный лак нашел применение для изготовления специальных эмалированных проводов дополнительным термопластичным слоем. Эти провода имеют двухслойную изоляцию. Нижний основной (электроизоляционный) слой состоит из эмалевого покрытия, полученного при применении любого из известных эмальлаков (масляных или синтетических). Верхний вспомогательный слой состоит из тонкой термопластичной пленки, способной при повышенных температурах (порядка  $120\text{—}15000^{\circ}\text{C}$ ) размягчаться, а при понижении температуры переходить в твердое состояние. Для получения этого дополнительного слоя применяется поливинилацетатный лак, т. е. спиртовой раствор поливинилацетата.

**Вопрос.** Как осуществляется реакция щелочного омыления?

**Ответ.** Реакцию щелочного омыления осуществляют в аппарате из нержавеющей стали, имеющем мешалку, обратный холодильник и рубашку для обогрева и охлаждения реакционной среды. После тщательного перемешивания поливинилацетатного лака, разбавленного метиловым спиртом, и водой, в аппарат вводят спиртовой раствор щелочи. По мере омыления полимер теряет растворимость в спирте. Вследствие этого поливиниловый спирт выпадает сначала в виде геля, а затем в виде тонкой суспензии. Реакцию омыления





г) поливинилформальэтилаль — смешанный ацеталь, образующийся при действии на поливиниловый спирт формальдегида и ацетальдегида.

**Вопрос.** Из каких операций состоит полный производственный цикл изготовления винифлекса?

**Ответ.** Поэтому полный производственный цикл изготовления винифлекса охватывает следующие операции: получение винилацетата из ацетиленов и уксусной кислоты; полимеризацию винилацетата; омыление поливинилацетата для получения поливинилового спирта; ацеталирование этого спирта.

**Вопрос.** Как осуществляется процесс ацетелирования?

**Ответ.** Процесс ацетилирования при получении винифлекса осуществляют следующим образом. В эмалированный или из нержавеющей стали аппарат, снабженный мешалкой и рубашкой для обогрева и охлаждения, загружают водный раствор (9,5%) поливинилового спирта и соляную кислоту из расчета, чтобы концентрация ее в водном растворе была 0,24-0,26%. Реакционную смесь нагревают до 85-870 С, после чего в аппарат загружают формалин и проводят первую стадию ацеталирования. Получают низкозамещенный поливинилформаль. Первая стадия длится 3-3,5 ч.

Затем приступают ко второй стадии — замещают свободные гидроксильные группы ацетальдегидом. Для этого в реакционную, смесь, предварительно охлажденную до 4-50 С, загружают ацетальдегид, добавляют соляную кислоту и постепенно поднимают температуру до 400 С. По окончании смолу многократно промывают водой, обрабатывают для стабилизации содовым раствором и фильтруют суспензию через фильтр. Сушат винифлекс при 40-700 С.

**Вопрос.** Перечислите способы получения поливинилацеталей.

**Ответ.** Оба способа получения поливинилацеталей состоят из двух последовательных операций: а) получение поливинилового спирта и его раствора в воде; б) ацеталирование поливинилового спирта. Известен метод получения поливинилацеталей, когда процесс проводится не отдельно и обе реакции осуществляются в одной ванне. В этом случае образующиеся при омылении поливинилацетата (в среде уксусной кислоты) частички поливинилового спирта тотчас же вступают в реакцию с альдегидом, образуя растворимую в реакционной среде поливинилацетальную смолу. Такой способ получения поливинилацеталей назван однованным, в отличие от описанных выше (двухванных).

**Вопрос.** Кратко охарактеризуйте однованный гомогенный способ получения полиацеталей.

**Ответ.** Однованный гомогенный способ получения полиацеталей осуществляется в присутствии кислоты, являющейся одновременно катализатором омыления поливинилацетата и ацеталирования поливинилового спирта. Поливинилформаль из раствора высаживают водой.

**Вопрос.** Расскажите об области применения поливинилбутираля.

**Ответ.** Поливинилбутираль применяется для изготовления бесосколочных стекол (триплекс) в качестве промежуточного склеивающего слоя. В электроизоляционной и кабельной технике нашел применение поливинилбутираль с добавкой резольной фенолформальдегидной смолы, выпускаемый в спиртовом растворе под названием клея БФ. Этот клей применяют для подклейки волокнистой оплетки (из натурального шелка) монтажных проводов, а также для пропитки и покрытия оплетки из стеклянного волокна. Преимущество клея БФ при применении для указанных целей — возможность достижения необходимой степени склеивания без температурной обработки. Благодаря этому можно процесс подклейки обмотанной жилы совместить с оплеткой, используя способность растворителя (спирта) удаляться на воздухе в нормальных условиях (воздушной сушкой). Склеивают металлы, изоляционные материалы (пластические массы, фарфор и др.), производя давление на склеиваемые поверхности и воздействуя высокой температурой (1500 С). При этом достигается значительная прочность шва.

Поливинилбутираль в спиртовом растворе (или в растворе этилцеллозольва) может быть использован как лак для покрытия эмалированных проводов с целью получения клеящего термопластичного слоя. Клеящий слой на основе поливинилбутираля по сравнению с поливинилацетатным слоем более прочен, более эластичен при низких температурах. Катушки из эмальпровода с дополнительным поливинилбутиральным покрытием работают без заметного размягчения клеящего слоя при температуре до 1000 С.

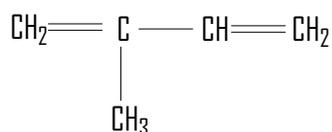
### **3.4. НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ**

#### **3.4.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ИСХОДНЫЕ ПРОДУКТЫ**

Ненасыщенные полимерные углеводороды получают полимеризацией углеводородов, содержащих две двойные связи. Практически применяют углеводороды с сопряженными двойными связями: дивинил (бутадиен-1,3):



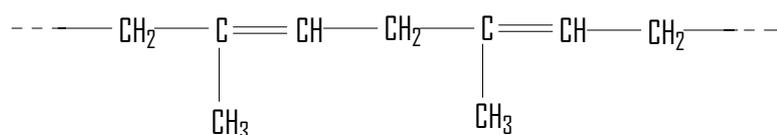
и его гомолог изопрен:



Полимеризацией углеводородов такого строения получают полимеры с длинными цепями, отличающиеся существенно физическими и химическими свойствами от рассмотренных ранее полимеров.

Химические свойства полимеров определяются их непредельностью. На присоединение мономеров при образовании линейных цепей затрачивается одна двойная связь, а другая остается в структуре основной цепи или в боковых группах макромолекулы. Рассмотренные ранее полимеры, в частности полимерные углеводороды (полиэтилен, полиизобутилен и др.) — предельные соединения. Одна двойная связь, приходящаяся на очень большое число атомов, не оказывает какого-либо влияния на свойства.

Непредельным характером обладает натуральный каучук — полимер изопрена:

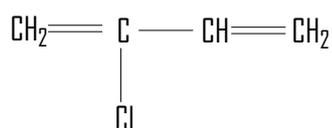


Полученные синтетическим путем полимерные непредельные углеводороды имеют с натуральным каучуком много общих физических и химических свойств. Поэтому их называют синтетическими каучуками. Они приобрели большое практическое значение как заменители натурального каучука.

Наиболее важные свойства каучукоподобных материалов — низкая температура стеклования и сохранение эластических свойств в широком интервале температур. Это объясняется их структурой: длинные изогнутые цепи, способные под влиянием теплового движения и механических усилий изменять форму.

С химическим строением непредельных каучукоподобных полимеров связана их способность образовывать пространственные полимеры с редким расположением поперечных связей. Эти полимеры, в смеси с другими составляющими, называемые резиной обладают хорошими электроизоляционными свойствами. По комплексу механических свойств резина — единственный в своем роде материал: эластична в широком диапазоне температур, может изгибаться много раз, способна сильно растягиваться и сжиматься, а после удаления деформирующих усилий восстанавливать почти полностью исходные размеры.

Синтетические каучуки получают полимеризацией диеновых углеводородов: дивинила (дивиниловый) и изопрена (изопреновый), а также совместной их полимеризацией с другими мономерами: стиролом (дивинил-стирольный), акрилонитрилом (дивинил-нитрильный) и изобутиленом (бутилкаучук). Из производных диеновых углеводородов для получения синтетического каучука применяют хлоропрен:



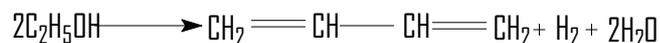
Его можно рассматривать как дивинил, у которого атом водорода замещен атомом хлора. Получаемый его полимеризацией каучук, называется хлоропреновым.

Указанные выше каучуки можно разделить на две группы: общего назначения (дивиниловые, изопреновый, дивинил-стирольный) и специального назначения (бутилкаучук, дивинил-нитрильный, хлоропреновый).

Дивинил получают из этилового спирта по способу С. В. Лебедева, из газов переработки нефти и из ацетилена.

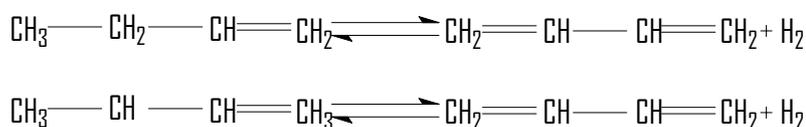
Спирт для дивинила ранее получали из пищевого сырья. В настоящее время спирт для этой цели получают гидролизом древесины и гидратацией этилена (синтетический спирт).

Схема образования дивинила из спирта:

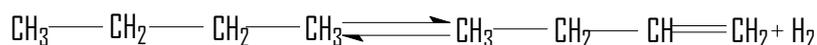


Эту реакцию осуществляют с помощью катализатора, вызывающего одновременно отщепление водорода (дегидрирование) и воды (дегидратация). Через катализатор пары спирта пропускают при 360—370° С.

Получение дивинила из нефтяных газов основано на реакции дегидрирования н-бутиленов, входящих в состав фракции крекинг-газа:



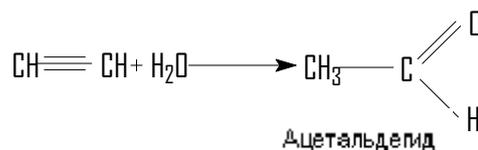
Та же фракция содержит н-бутан, из которого тоже получают дивинил, но предварительно переводят его в н-бутилен:



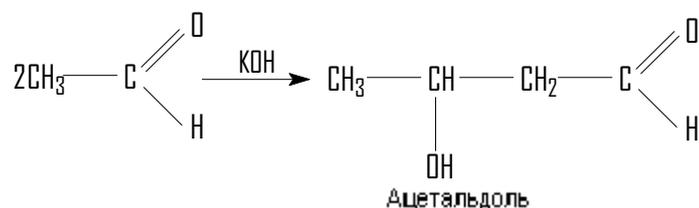
Бутилен подвергают дальнейшему дегидрированию.

Дивинил из ацетилена получают различными способами. Один из них основан на следующих реакциях:

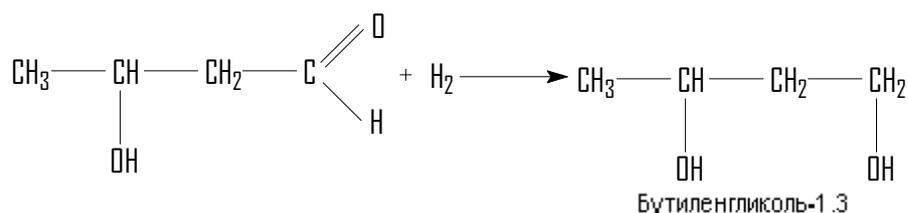
1) гидратация ацетилена —



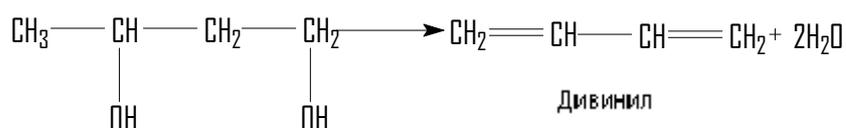
2) получение ацетальдоля —



3) гидрирование альдоля —

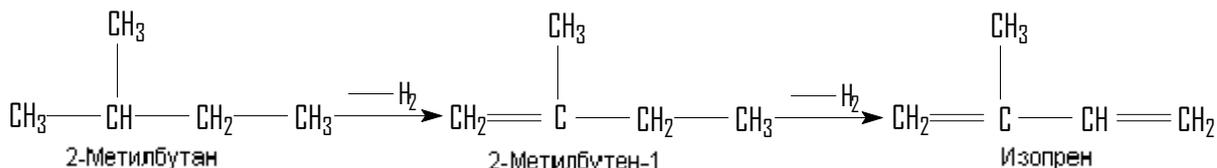


4) дегидратация бутленгликоля —



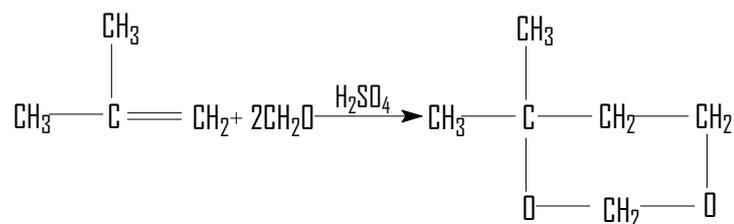
Изопрен получают дегидрированием (в две стадии) изопентана (2-метилбутан). После первой стадии дегидрирования образуется изоамилен в трех изомерных формах.

В приведенной ниже схеме реакции показан один изомер:

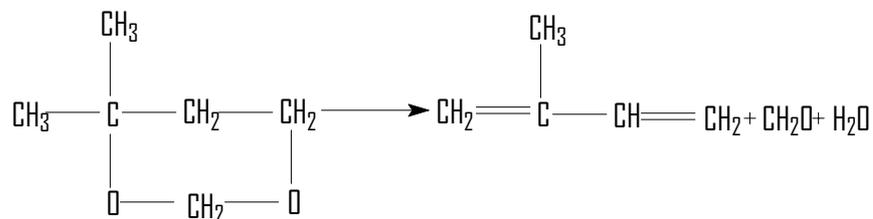


Промышленное применение нашел синтез изопрена из изобутилена и формальдегида, осуществляемый в две стадии:

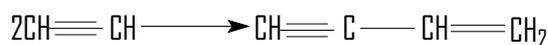
1) конденсация изобутилена и формальдегида



2) отщепление воды и формальдегида от полученного продукта



Хлоропрен получают из ацетилена, превращая сначала его в винилацетилен (катализатор — раствор полухлористой серы);



Под действием хлористого водорода винилацетилен превращается в хлоропрен:



### 3.4.2. ДИВИНИЛОВЫЕ КАУЧУКИ

Различают два основных вида дивиниловых каучуков: натрий-дивиниловый и 1,4-дивиниловый.

### **3.4.2.1. Получение натрий-дивинилового каучука**

Натрий-дивиниловый каучук получают по способу С. В. Лебедева путем полимеризации дивинила при применении в качестве катализатора металлического натрия. В зависимости от того, в каком агрегатном состоянии дивинил полимеризуют, различают каучук жидкофазный и газофазный. Жидкофазный каучук называют также стержневым, а газофазный — бесстержневым.

Жидкофазный натрий-дивиниловый каучук получают, применяя натрий, нанесенный на поверхность металлических стержней. Стержни равномерно распределены по всему объему большого стакана из тонкой жести, загружаемого в аппарат для полимеризации (полимеризатор). Туда подают сжиженный под давлением дивинил, который благодаря контакту с натрием полимеризуется.

Полимеризация дивинила сопровождается выделением тепла. Во избежание нагрева реакционной массы выше допустимой температуры отводят тепло холодной водой, подаваемой в рубашку полимеризатора. Применяют также более эффективное охлаждение массы, основанное на испарении сжиженного бутилена, подаваемого непосредственно в аппарат. Обычно полимеризацию проводят при 40—60° С (давление 7—8 ат). При более низкой температуре образуются жесткие (низкопластичные) полимеры, а при более высокой — мягкие (высокопластичные) полимеры.

По окончании полимеризации, продолжающейся несколько десятков часов, удаляют незаполимеризовавшиеся продукты, создавая в аппарате вакуум. Извлеченный из аппарата полимер в виде сплошной массы (блока) режут на более мелкие части и перерабатывают в вакуум-смесителе, чтобы получить более однородный продукт и максимально удалить остатки газообразных примесей. Проводя эту операцию, в каучук вводят противостаритель, предотвращающий окисление каучука при хранении. Для удаления жестких частиц полимера каучук рафинируют — перерабатывают на специальных (рафинировочных) вальцах. Благодаря малому зазору между валками, жесткие полимерные включения валками не захватываются и отделяются от основной массы.

По газофазному методу дивинил, превращенный в трубчатых испарителях в газообразное состояние, поступает в горизонтальный котел (полимеризатор), в котором на полках тележек (вкатываемых в полимеризатор) помещают щелочной катализатор в виде пасты. Для отнятия тепла в процессе полимеризации газообразный дивинил непрерывно циркулирует через водяной трубчатый холодильник. По окончании полимеризации образовавшийся каучук выгружают на тележках из аппарата и подвергают механической переработке.

Натрий-дивиниловый каучук сокращенно называют СКБ с дополнительными буквенными обозначениями в зависимости от сорта каучука. Для электрической изоляции выпускают каучук СКБрД (рафинированный, диэлектрический) с малым содержанием щелочи (допускается не более 0,2% щелочи в пересчете на  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Для электроизоляционных целей применяют исключительно газофазный (бесстержневой) каучук. В отдельных случаях используют СКБМ — морозостойкий.

### **3.4.2.2. Строение и свойства натрий-дивинилового каучука**

Молекулы дивинила могут соединяться друг с другом двояко:

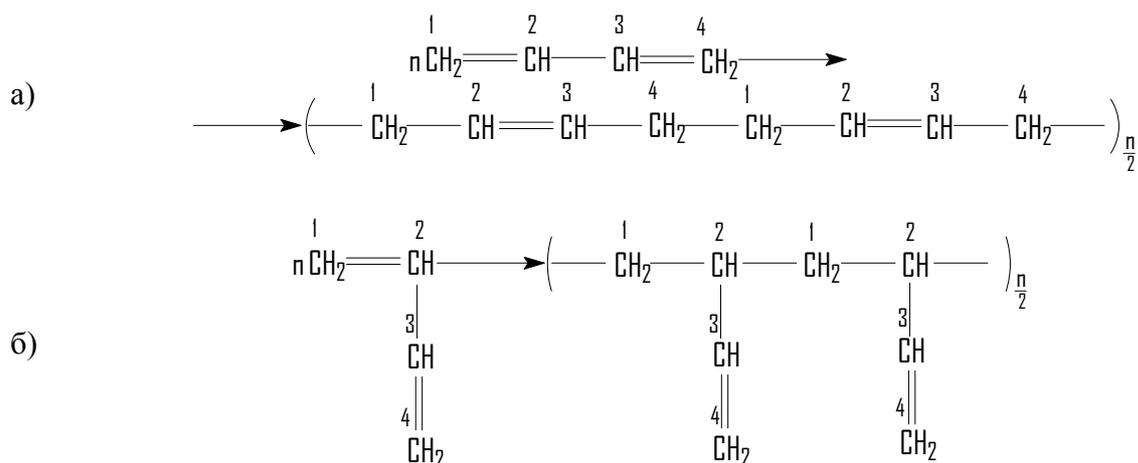


Рис. 3.9. По схеме *a* первый атом углерода второй молекулы связывается с четвертым атомом углерода первой молекулы, а по схеме *б* — первый атом углерода — со вторым. Соответственно связи называются кратко 1—4 и 1—2.

Так как оба вида связи осуществляются при образовании каждой макромолекулы (рис. 3.9.), то ее можно представить как цепь, состоящую из звеньев соединенных по схеме 1—4 и 1—2 в различных сочетаниях. Процесс окисления каучуков заключается в присоединении кислорода по месту двойной связи. Установлено, что двойные связи в боковых группах менее активно реагируют с кислородом, чем двойные связи основной цепи. Вследствие этого, и из-за меньшей неопределенности натрий-дивиниловый каучук более стоек, чем натуральный, к действию кислорода воздуха при повышенной температуре.

Наличие в каучуке винильных групп —  $\text{CH} = \text{CH}_2$  обуславливает возможность образования поперечных связей без применения серы. Эта реакция, называемая термополимеризацией, протекает при  $180\text{—}200^\circ\text{C}$ . На ней основано получение электроизоляционного материала эскапон.

Боковые винильные группы и ответвления мешают свободному перемещению макромолекул друг относительно друга и вращению звеньев при низких температурах, вследствие чего каучук СКБ менее морозостоек, чем натуральный каучук. Температура стеклования натрий-дивинилового каучука  $-48^\circ\text{C}$ , а натурального  $-70^\circ\text{C}$ . Чем в полимере больше звеньев, соединенных в положении 1—4, тем выше его морозостойкость. Температура стеклования полидивинила, звенья которого соединены только в положении 1—4, минус  $110^\circ\text{C}$ , а полидивинила, состоящего только из звеньев 1—2, выше  $0^\circ\text{C}$ . Увеличению числа связей в положении 1—4 способствует понижение температуры полимеризации, применение лития вместо натрия и использование металлоорганических катализаторов. СКБМ, у которого полимерная цепь содержит меньше боковых ответвлений, чем цепь СКБ по морозостойкости, не уступает натуральному каучуку.

В отличие от натурального каучука, натрий-дивиниловый каучук не имеет кристаллической фазы, что связано с наличием ответвлений и нерегулярностью структуры макромолекулы. Вследствие этого каучуки СКБ имеют более низкую прочность. Так, предел прочности при растяжении каучука  $2\text{—}3 \text{ кгс/см}^2$  а резины, содержащей 30% СКБрД,  $23\text{—}30 \text{ кгс/см}^2$ , тогда как у резин, содержащих такое же количество натурального каучука  $120 \text{ кгс/см}^2$ .

Предел прочности при растяжении резин на основе СКБрД с наполнителем сажей намного больше бессажевых резин (60— 80 кгс/см<sup>2</sup>).

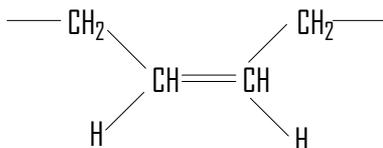
Под действием кислорода воздуха и повышенной температуры натрий-дивиниловый каучук становится более прочным и жестким, что является следствием реакции термополимеризации (образования поперечных связей).

К недостаткам натрий-дивинилового каучука следует отнести худшие по сравнению с натуральным каучуком электроизоляционные свойства вследствие загрязнения его щелочными солями. Смеси, изготовленные на основе натрий-дивинилового каучука, обладают малой клейкостью. СКБ неоднороден из-за неравномерного распределения катализатора в реакционной среде. Дивинил, непосредственно соприкасающийся с катализатором, полимеризуется более глубоко, чем остальная масса дивинила.

Натрий-дивиниловый каучук сочетается с натуральным каучуком и хорошо поддается переработке на резиносмесителях, вальцах, каландрах, прессах, хорошо смешивается с ингредиентами резиновых смесей.

### 3.4.2.3. Получение и свойства 1,4-дивинилового каучука

1,4-Дивиниловый каучук, выпускаемый под маркой СКД, отличается от натрий-дивинилового каучука регулярным строением с преобладанием (около 95%) звеньев, соединенных в положении 1,4. Структурные звенья, подобно звеньям натурального каучука и полиизопрена, имеют цис-изомерную форму



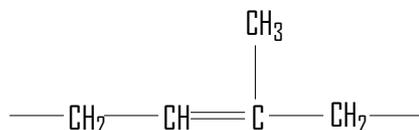
отличающуюся расположением одинаковых групп и атомов по одну сторону от двойной связи. Более полное его название: цис-1,4-дивиниловый каучук.

Такое строение полимера достигается в результате применения стереоспецифических металлорганических катализаторов — комплекса, состоящего из алюминия, четыреххлористого титана и триизобутилалюминия (возможны и другие сочетания). С применением указанных катализаторов полимеризация осуществляется в среде растворителя непрерывным методом в реакторе — автоклаве, через который при перемешивании проходит раствор дивинила в бензоле (или в другом растворителе), содержащий катализатор. Полимеризат — высоковязкий раствор каучука — непрерывно спускают из реактора. После частичного удаления растворителя (отгонкой под вакуумом) каучук осаждают спиртами. Осажденный каучук сушат, промывают на валковых смесителях и, после сушки, обрабатывают на вальцах с целью достижения большой однородности (гомогенизации) и смешения с антиоксидантом.

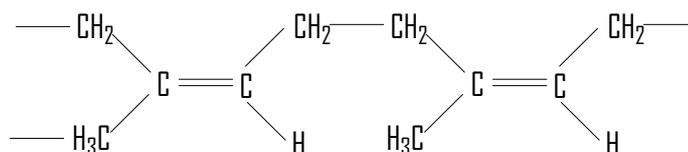
Благодаря регулярности строения, 1,4-дивиниловый каучук превосходит натрий-дивиниловый каучук по многим свойствам и приближается к натуральному каучуку. Он имеет низкую температуру стеклования (—110<sup>0</sup> С), значительно сопротивляется истиранию и очень эластичен. Отличие от натурального каучука заключается в том, что он не обладает клейкостью, плохо поддается переработке на резиносмесительном оборудовании. Физико-механические свойства резин на основе 1,4-дивинилового каучука в зависимости от температуры падают более резко, чем резин на натуральном каучуке.

### 3.4.3. ИЗОПРЕНОВЫЙ КАУЧУК

Изопреновый каучук — продукт полимеризации изопрена. Подобно натуральному каучуку, его молекулы состоят из повторяющихся изопентеновых групп:



Почти все звенья (98 — 99%) имеют цис-форму и соединены между собой в положении 1-4:



Регулярная структура цепи молекул, близкая к структуре натурального каучука, способствует образованию кристаллической фазы, благодаря чему по прочности при растяжении резин изопреновый каучук равноценен натуральному. Резины, содержащие 35% изопренового каучука, имеют предел прочности при растяжении 85 кгс/см<sup>2</sup>. Прочность хорошо сохраняется до 100<sup>0</sup> С.

Большой молекулярный вес изопренового каучука и гибкость молекул способствуют образованию большого числа изогнутых структур (конформаций). А это обуславливает его хорошие эластические свойства. По эластичности и морозостойкости вулканизаты на основе изопренового каучука приближаются к вулканизатам из натурального каучука. Относительное удлинение резины, содержащей одинаковое с натуральным количеством изопренового каучука, 685%, остаточное удлинение 34%, морозостойкость около — 540<sup>0</sup> С. Резиновые смеси, содержащие изопреновый каучук, по клейкости равноценны смесям, содержащим натуральный каучук. Это расширяет область применения изопренового каучука по сравнению с синтетическими каучуками других типов.

Изопреновые резины так же, как резины на натуральном каучуке, по сравнению с другими резинами менее стойки к термоокислительным воздействиям. Как и все резины на основе углеводородных (неполярных) каучуков, изопреновые резины не стойки к действию бензина, нефтяных масел и других нефтепродуктов. При контакте с указанными продуктами должны применяться специальные масло-бензостойкие резины.

Получают изопреновый каучук стереоспецифической полимеризацией изопрена с помощью комплексных катализаторов (алюминийалкилов в сочетании с четыреххлористым титаном) в растворе углеводородов (пентана, гексана, гептана и др.).

Отечественный изопреновый каучук СКИ-3 содержит водорастворимые соли, а поэтому имеет плохие электроизоляционные показатели. Для электроизоляционных целей применяют специальный изопреновый каучук СКИ-3Д.

### 3.4.4. Дивинил-стирольные каучуки

#### 3.4.4.1. Получение дивинил-стирольных каучуков

Дивинил-стирольные (бутадиен-стирольные) каучуки — продукты совместной полимеризации дивинила и стирола. Наиболее распространен каучук СКС-30, содержащий 70% дивинила и 30% стирола. Специальные виды каучуков выпускают с другим соотношением дивинила и стирола (90:10; 50:50). При увеличении содержания стирола возрастают сопротивление разрыву и жесткость каучука, ухудшаются эластичность и морозостойкость.

Дивинил-стирольные каучуки получают эмульсионной полимеризацией, благодаря чему они более однородны, чем СКБ, получаемый блочной полимеризацией.

Для получения СКС-30 сначала готовят отдельно смесь стирола и дивинила в соотношении 30:70, водный раствор эмульгаторов (некаль и мыло), раствор инициатора полимеризации (персульфат калия  $K_2S_2O_8$ ), раствор регулятора полимеризации (для регулирования длины цепи полимера) и суспензию противостарителя.

Полимеризацию осуществляют непрерывно, перекачивая реакционную эмульсию последовательно через ряд аппаратов. В первый аппарат непрерывно подают водную эмульсию мономеров, полученную распределением дивинил-стирольной смеси в водном растворе эмульгаторов, а также раствор инициатора и регулятора полимеризации. Температуру реакционной среды поддерживают на уровне  $50^{\circ}C$ , непрерывно отводя тепло. Давление в аппаратах 6,5—7,5 ат. В последнем аппарате превращается в полимер около 60% взятых мономеров. Образовавшийся полимер распределен в виде коллоидной суспензии, которая называется латексом. В латекс вводят суспензию противостарителя. Затем острым паром под вакуумом удаляют не вступившие в реакцию мономеры. Для выделения полимера сначала добавляют электролиты (хлориды натрия или кальция), в результате чего частицы сближаются и укрупняются. Затем добавляют кислоту, разрушающую мыла. Эмульсия полимера свертывается (коагулирует) в виде мелкой крошки.

Скоагулированный полимер подают на движущиеся сетки лентоотливочного агрегата. На них отмывают каучук и формируют ленту. Высушенный каучук наматывают в рулоны.

Если полимеризуют не при  $50^{\circ}C$ , а при  $5^{\circ}C$ , то получается полимер более высокого качества (по механическим показателям) вследствие меньшей его разветвленности, большей однородности структуры цепи. Каучук, получаемый при низкой температуре, называется низкотемпературным.

Практическое значение приобрели маслосодержащие и саженаполненные дивинил-стирольные каучуки.

Первые получают, вводя в латекс водную эмульсию нефтяных масел. После коагуляции масло остается в составе каучука. При последующей его переработке оставшееся масло играет роль мягчителя, благодаря чему пластикация каучука значительно облегчается.

Сажевую дисперсию вводят также в латекс. Такой способ введения сажи более рационален, чем смешение сухой сажи с каучуком на резиносмесительном оборудовании, требующем большой затраты энергии и не обеспечивающем однородности смесей.

В дивинил-стирольных каучуках, предназначенных для электроизоляционных целей, в частности для кабельной промышленности, содержание мыл и электролитов доводят до минимума. С этой целью коагулируют полимер кислотой без введения солей, в результате чего снижается количество трудно удаляемых электролитов. Известна также коагуляция алюминиевыми квасцами. В этом случае мыла, взятые как эмульгаторы, превращаются в нерастворимые соединения. В качестве коагулянтов применяют некоторые комплексные соли, не ухудшающие электроизоляционных свойств каучука. Промывают выделенный полимер как можно тщательнее. Все эти меры снижают содержание золы, уменьшают водопоглощение и улучшают электроизоляционные свойства.

#### **3.4.4.2. Строение и свойства дивинил-стирольных каучуков**

Дивинил-стирольные каучуки имеют сложное строение. Оба мономера — дивинил и стирол — в цепи чередуются нерегулярно. Дивинил соединяется атомами углерода, находящимися в положении 1—2 и 1—4. В положении 1—2 полимеризация протекает, образуя разветвление структуры.

В исходном состоянии СКС-30 имеет значительную упругость и малую пластичность. Из-за этого приходится применять особый метод пластикации каучука, так как переработкой на вальцах не удастся получить резиновые смеси с требуемой пластичностью. Метод основан на термоокислительной деструкции каучука в среде кислорода воздуха. Термопластифицированный каучук легче перерабатывается, благодаря чему повышается производительность оборудования и снижается расход энергии.

Дивинил-стирольные каучуки из-за нерегулярности структуры также не содержат кристаллической фазы. Поэтому резина на их основе по механическим показателям уступает резине из натурального каучука, но по сравнению с натрий-дивиниловым каучуком она более прочна. Предел прочности при растяжении резин, содержащих 30% СКС-30, 35—60 кгс/см<sup>2</sup> (25—30 кгс/см<sup>2</sup> для резин на основе СКБ). Механическая прочность резин при введении активных наполнителей, особенно сажи, резко повышается. Резины на основе СКС-30 более стойки против старения, чем на основе натурального каучука (рис. 3.10, 3.11).

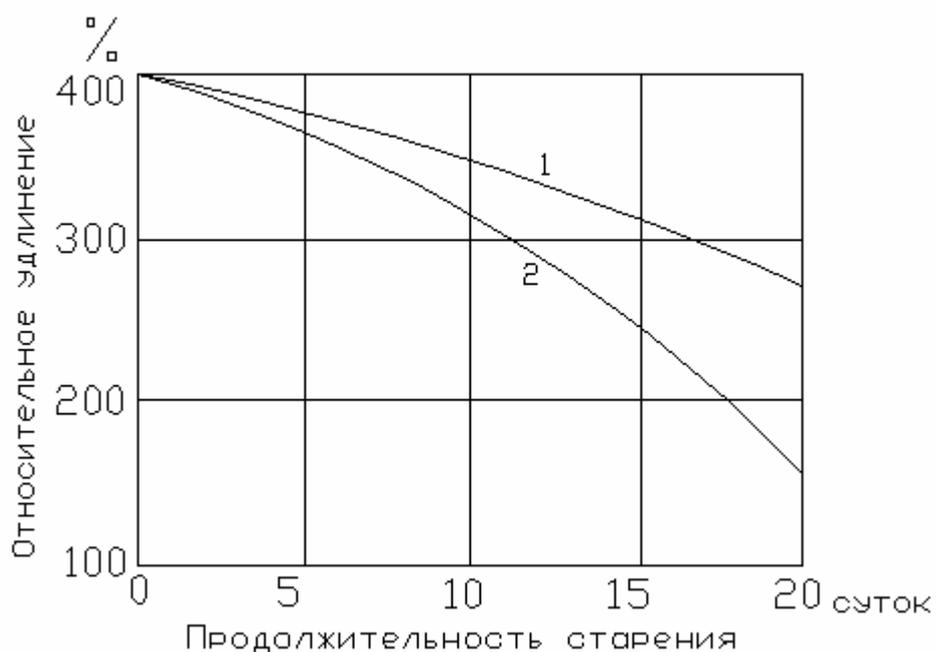


Рис. 3.10. Изменение прочности при тепловом старении ( $120^{\circ}\text{C}$ ):

1 — резина на основе дивинил-стирольного каучука; 2 — резина на основе натурального каучука.

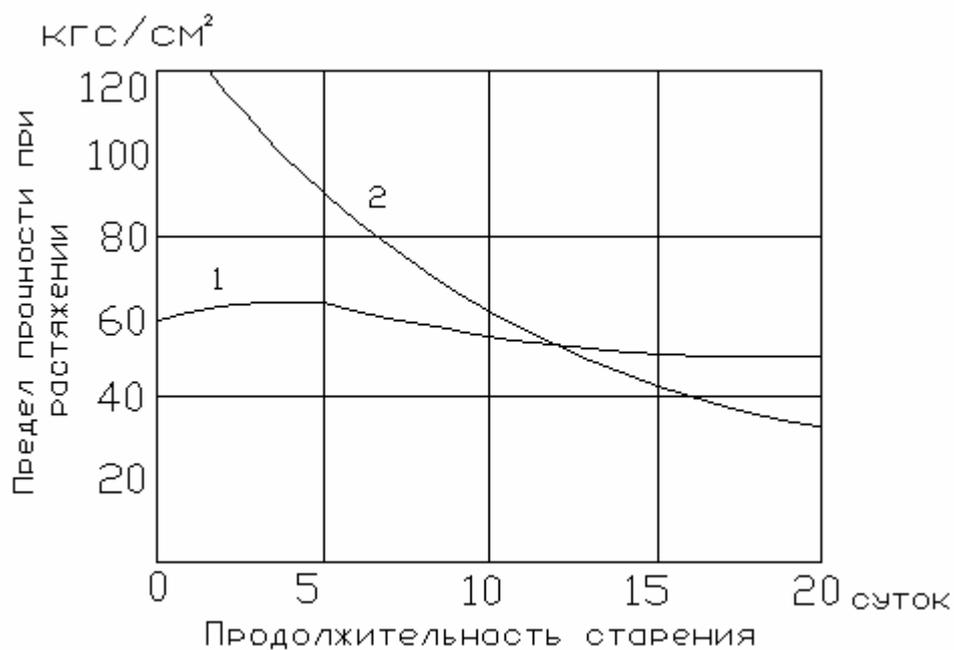


Рис. 3.11. Изменение относительного удлинения при разрыве во время теплового старения ( $120^{\circ}\text{C}$ ):

1 — резина на основе дивинил-стирольного каучука; 2 — резина на основе натурального каучука.

Низкотемпературные каучуки, обладая большей однородностью структуры, по сопротивлению разрыву и относительному удлинению занимают промежуточное положение между натуральным каучуком и обычными (высокотемпературными) видами дивинил-стирольных каучуков. Резины на основе дивинил-стирольного каучука весьма устойчивы к действию многократных изгибов.

Резинам на основе СКС-30 присущи некоторые недостатки, которыми обладают и резины на основе СКБ. Они имеют низкую клейкость, худшую по сравнению с резинами на натуральном каучуке морозостойкость (от  $-45$  до  $-50^{\circ}\text{C}$ ), пониженные электроизоляционные характеристики.

Для получения более морозостойких видов каучука уменьшают количество стирола в сополимере до 10%. Получаемый каучук СКС-10 по морозостойкости превосходит натуральный каучук.

Пониженные электроизоляционные характеристики объясняются остатками эмульгаторов и электролитов.

### **3.4.5. Применение электроизоляционных каучуков общего назначения**

В настоящее время для электрической изоляции в массовом масштабе используются давно освоенные в промышленности каучуки: натрий-дивиниловый и дивинил-стирольный. Большая область применения каучуков — создание гибкой резиновой изоляции электрических кабелей и проводов.

Преимущество кабелей и проводов с резиновой изоляцией — большая гибкость в широком диапазоне температур, способность выдерживать многократные перегибы и влагостойкость. Эти преимущества особенно выгодно используются при необходимости передавать электрическую энергию к перемещающимся токоприемникам (например, к бытовым приборам, сварочным аппаратам, экскаваторам). В этих случаях резиновая изоляция незаменима.

В конструкциях кабелей резина может выполнять функции электрической изоляции токопроводящих жил (изоляционные резины) и функции защиты изоляции от внешних воздействий (шланговые резины).

Так как СКБрД и СКС не обладают высокой механической прочностью, в большинстве случаев, с целью получения достаточно прочных резин, их применяют в сочетании с натуральным каучуком или в смеси с сажевыми наполнителями. Сажа резко ухудшает электроизоляционные свойства каучуков, вследствие чего упрочнение резин с помощью сажи может быть использовано только для шланговых оболочек. Если нужны морозостойкие шланги, применяют морозостойкие сорта синтетических каучуков — СКБМ и СКС-10.

При изготовлении изоляционных резин соотношение между синтетическим каучуком и натуральным составляет от 1:2 до 1:1. Менее ответственные резины, не подвергающиеся в процессе эксплуатации механическим воздействиям (имеющие при том дополнительную защиту), могут быть изготовлены при большем соотношении синтетического к натуральному или на основе одних синтетических каучуков. При этом в качестве усиливающего наполнителя применяют белую сажу (двуокись кремния). Для повышения клейкости и пластичности резин на основе СКС-30 рекомендуется вводить в состав резиновой смеси полиизобутилен.

Изопреновый каучук во многих случаях может заменить натуральный. С целью получения оптимальной стойкости вулканизатов к термоокислительным воздействиям рекомендуется применять его в смеси с каучуками СКБрД. Для изготовления изоляционных смесей должен применяться СКИ-ЗД. Изопреновый каучук СКИ-З может быть использован для изготовления шланговых резин, к которым не предъявляются повышенные требования в отношении электроизоляционных свойств.

Резины на основе 1,4-дивинилового каучука отличаются хорошей морозостойкостью (сохраняют эластичность при  $-650^{\circ}\text{C}$  и даже ниже). Основное применение 1,4-дивинилового каучука — изготовление изоляционных и шланговых резин, предназначенных для эксплуатации в условиях очень низких температур. Для облегчения технологической переработки каучука на вальцах 1,4-дивинильный каучук применяется в смеси с натуральным или изопреновым при добавлении специальных мягчителей (инденкумароновая смола, специальный очищенный битум).

Для СКВ СКД, СКС, СКИ вулканизирующий агент — сера или органические соединения, содержащие ее, например тиурам.

Сера действует на медные жилы, образуя на их поверхности сернистую медь, и, кроме того, ухудшает электроизоляционные свойства резин (рис. 5.10). Поэтому она не рекомендуется для изоляционной резины, а применяется при изготовлении шланговых резин. Вулканизирующий агент для изоляционных резин — тиурам, обладающий и тем преимуществом, что придает резинам более высокую стойкость против теплового старения по сравнению с сернистыми резинами.

Электроизоляционные свойства резин во многом зависят от процентного содержания каучука и других ингредиентов, вследствие чего они колеблются в некоторых пределах. Объемное сопротивление изоляционных резин обычно 1014—1015 Ом·см, диэлектрическая проницаемость 2,5—5, тангенс угла диэлектрических потерь 0,01—0,03. Электрическая прочность нерастянутых резин 20—45 кВ/мм. Электроизоляционные свойства резин ухудшаются при повышении температуры, на что в значительной мере влияет содержание мягчителей.

При высокой степени вулканизации в структуре молекулы почти полностью исчезают двойные связи. Получаемый в результате такой вулканизации твердый электроизоляционный материал называется эбонитом. Содержание связанной серы в эбоните на основе СКВ достигает до 40%.

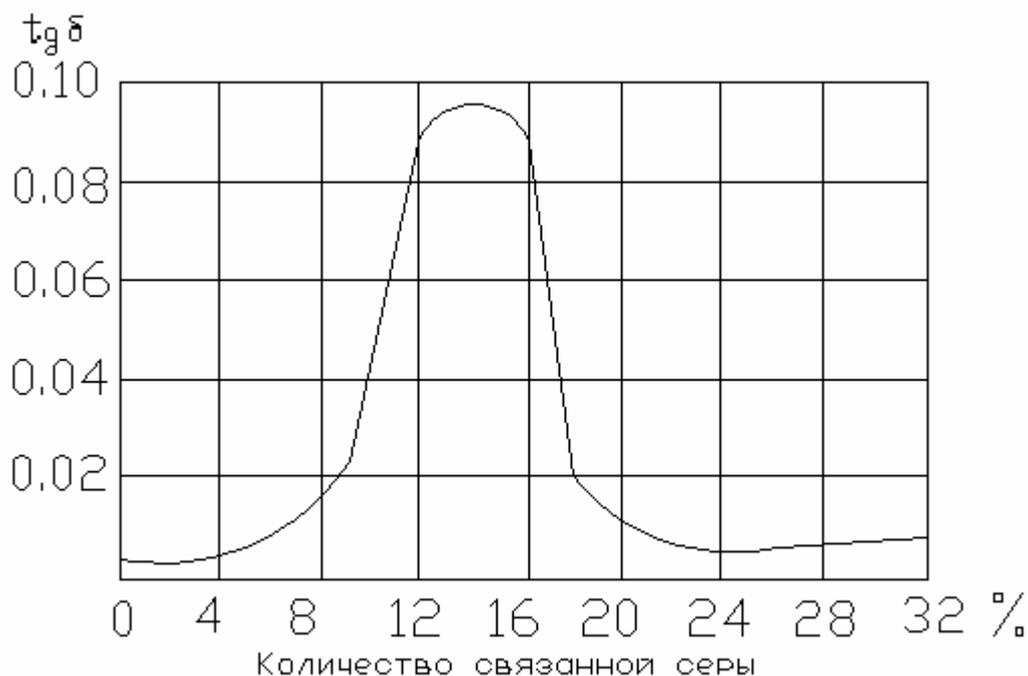


Рис. 3.12. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь вулканизированного каучука от количества связанной серы.

На рис. 3.12. показана зависимость тангенса угла диэлектрических потерь вулканизированного каучука от количества связанной серы. При увеличении содержания серы сначала диэлектрические свойства полимера ухудшаются, что вызывается повышением его полярности. Последняя отрицательно сказывается до тех пор, пока сохраняется подвижность отдельных участков макромолекул. Но после того как подвижность их утрачивается или становится ничтожно малой из-за образования значительного количества поперечных связей, дальнейшее присоединение серы не вызывает ухудшения диэлектрических свойств вулканизированного каучука.

Эбонит имеет высокое удельное объемное сопротивление ( $10^{15}$ — $10^{16}$  Ом·см). Удельное поверхностное сопротивление эбонита ( $10^{14}$  Ом) заметно снижается от действия света, что связано с выделением серы на его поверхности.

Эбонит отличается высокой твердостью, не эластичен, имеет малую морозостойкость. Он водостоек, но подвержен действию бензина и керосина.

Выпускают эбонит в виде пластин, прутков и трубок, которые хорошо поддаются механической обработке. Применяется в электротехнической промышленности как материал, имеющий конструкционное и электроизоляционное назначение.

Из СКВ получают другой твердый диэлектрик — эскапон. Его изготавливают полимеризацией СКВ при  $260$ — $300^{\circ}$  С без доступа кислорода и без серы. По сравнению с эбонитом у него лучше электроизоляционные свойства: удельное объемное сопротивление  $10^{15}$ — $10^{17}$  Ом·см, тангенс угла диэлектрических потерь  $0,0006$  —  $0,001$  (против  $0,01$ — $0,015$  для эбонита). Удельное поверхностное сопротивление ( $10^{16}$  Ом) не снижается под действием света. Из эскапона получают стеклоэскапоновую электроизоляционную лакоткань.

### 3.4.6. Бутилкаучук

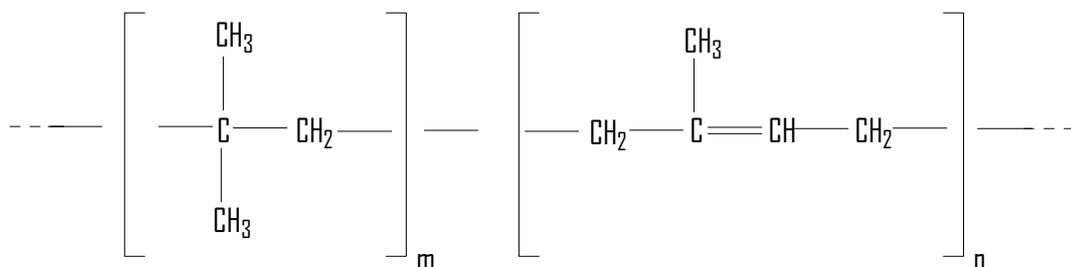
#### 3.4.6.1. Получение бутилкаучука

Бутилкаучук представляет собой сополимер изобутилена с небольшим количеством изопрена (от 1 до 5%).

Совместная полимеризация осуществляется в среде инертного растворителя (например, хлористого метила  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , т. кип.  $-23,7^\circ\text{C}$ ) при  $-100^\circ\text{C}$  с применением в качестве катализатора хлористого алюминия. Реактор имеет рубашку и змеевик, расположенный внутри, через которые непрерывно пропускают жидкий этилен для охлаждения реакционной среды. В реактор непрерывно снизу подают раствор изобутилена (25%) и изопрена (0,7%) в хлористом метиле (75%), охлажденный предварительно до  $-100^\circ\text{C}$ , и раствор катализатора в том же растворителе. По мере передвижения реакционной среды вверх по реактору, что обычно занимает 1,5—2 ч, раствор обогащается полимером. Дальнейшие операции имеют целью отделить полимер от растворителя и от не вступивших в реакцию мономеров и катализатора. Для этого раствор из реактора перекачивают в дегазатор. Здесь раствор смешивается с горячей водой. Под вакуумом удаляется основная часть летучих и разлагается хлористый алюминий. Окончательно летучие испаряются в вакуумном аппарате при  $60^\circ\text{C}$ . Полученный полимер — бутилкаучук промывают водой, сушат на ленточных сушилках (после механического отделения воды на вибрационном сите), выпрессовывают в виде ленты вальцуют для окончательного удаления влаги и получения более однородного продукта. Каучук выпускают в виде листов, уложенных в ящики.

#### 3.4.6.2. Строение и свойства бутилкаучука

Строение молекулы бутилкаучука:



В макромолекуле бутилкаучука нет боковых винильных ответвлений: изопрен соединяется в положении 1—4. Непредельность его очень мала. Благодаря отсутствию боковых ответвлений, бутилкаучук способен к кристаллизации. Это обуславливает относительно высокую прочность при растяжении ( $70\text{—}80 \text{ кгс/см}^2$ ) резин, изготовленных на его основе (без добавки сажи). С другой особенностью строения — малой непредельностью — связаны такие преимущества каучука, как стойкость против воздействия кислорода, озона, солнечного света. Более высокая стойкость бутилкаучука, чем натурального, к тепловому старению видна на рис. 3.13.

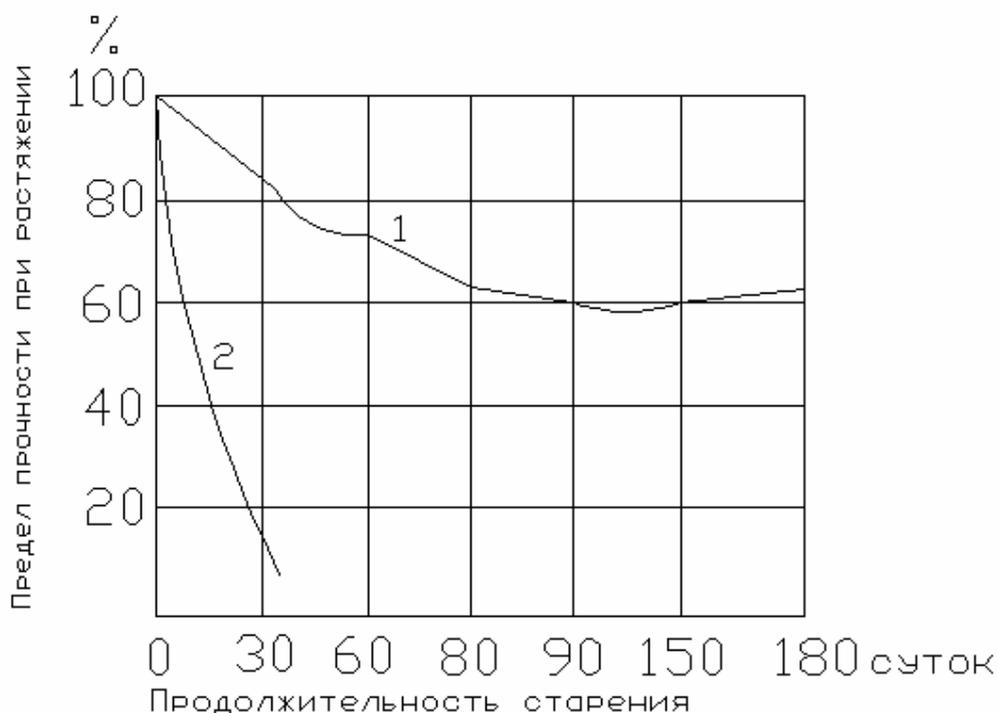


Рис. 3.13. Изменение предела прочности при растяжении во время теплового старения ( $100^{\circ}\text{C}$ ):

1 — резина на основе бутилкаучука; 2 — резина на основе натурального каучука (исходное значение принято за 100%)

Температура стеклования бутилкаучука от  $-67$  до  $-69^{\circ}\text{C}$ .

Резины на основе бутилкаучука отличаются хорошими электроизоляционными свойствами. Они влагостойки, что обнаруживается по менее заметному ухудшению электроизоляционных свойств резин после выдержки их в воде, чем у других изоляционных резин (табл. 3.5.). Более высокая влагостойкость характеризуется также меньшим привесом влаги.

Таблица 3.5. Электроизоляционные свойства резин до и после увлажнения

Показатель	Резина на основе бутилкаучука		Резина на основе натурального каучука и СКБ	
	в исходном состоянии	после увлажнения в течение 14 суток	в исходном состоянии	после увлажнения в течение 14 суток
Удельное объемное сопротивление, Ом·см	$2 \cdot 10^{15}$	$4.7 \cdot 10^{14}$	$8.9 \cdot 10^{14}$	$5.5 \cdot 10^{12}$
Тангенс угла диэлектрических потерь	0.016	0.058	0.019	0.087

Диэлектрическая проницаемость	3.6	4.4	3.4	5.6
Электрическая прочность, кВ/мм	32.5	28.5	44.9	13.1

Резины на основе бутилкаучука, обладая малым количеством двойных связей, стойки к действию агрессивных химических веществ.

К недостаткам бутилкаучука относятся значительные остаточные деформации при растяжении и сжатии. По сравнению с натуральным каучуком бутилкаучук требует большего времени вулканизации.

### 3.4.6.3. Применение бутилкаучука

Бутилкаучук от рассмотренных ранее каучуков выгодно отличается повышенной нагревостойкостью и озоностойкостью, что определяет его специальное применение для изготовления резиновой изоляции, работающей при высоких температурах и высоких напряжениях.

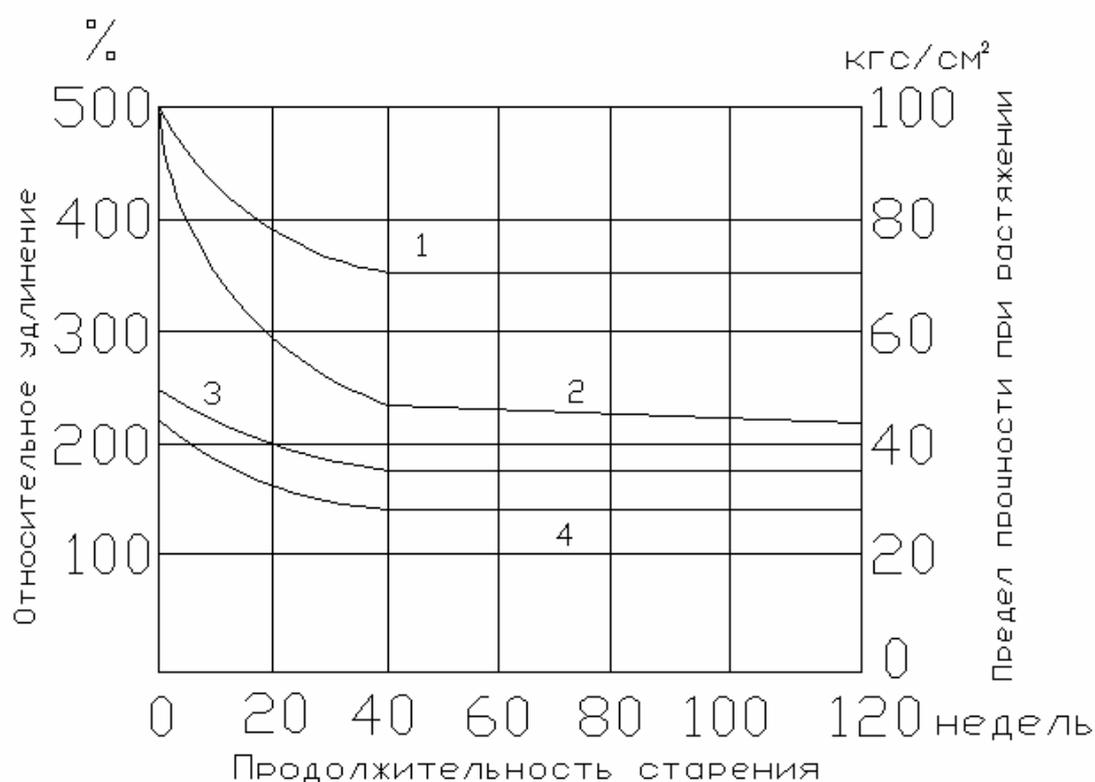


Рис. 3.14. Изменение механических показателей резины из бутилкаучука на кабеле в процессе эксплуатации:

1 — относительное удлинение при разрыве, температура на жиле  $85^{\circ}\text{C}$ ; 2 — то же, температура на жиле  $120^{\circ}\text{C}$ ; 3 — предел прочности при растяжении, температура на жиле  $85^{\circ}\text{C}$ ; 4 — то же, температура на жиле  $120^{\circ}\text{C}$

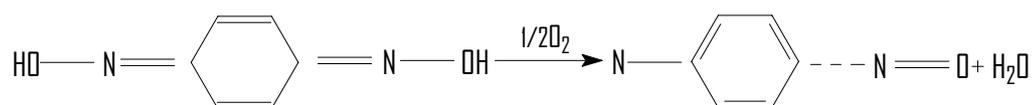
На рис. 3.14 показано изменение механических свойств резиновой изоляции на основе бутилкаучука у кабеля, находящегося длительное время под токовой нагрузкой при температуре на токопроводящей жиле  $85$  и  $120^{\circ}\text{C}$ . Как видно на рисунке, снижение относительного удлинения резины замечалось за первые 40 недель испытания. Затем

относительно удлинение на довольно высоком уровне сохранялось течение длительного времени. После 5,5 лет испытания кабелей при  $85^{\circ}\text{C}$  на жиле изоляция имела относительное удлинение 220%, а при  $120^{\circ}\text{C}$  — 115%. На основании проведенных длительных испытаний в США для кабелей напряжением до 600 в с бутилкаучуковой изоляцией допускают температуру на жиле при длительной эксплуатации  $90^{\circ}\text{C}$ , а для кабелей напряжением от 601 в до 15 кв —  $85^{\circ}\text{C}$ . Максимально допустимая температура для наиболее теплостойких (тиурамовых) резин на основе других видов каучука по тем же нормам  $75^{\circ}\text{C}$ . В России максимально допустимая температура для тиурамовых резин принята  $65^{\circ}\text{C}$ .

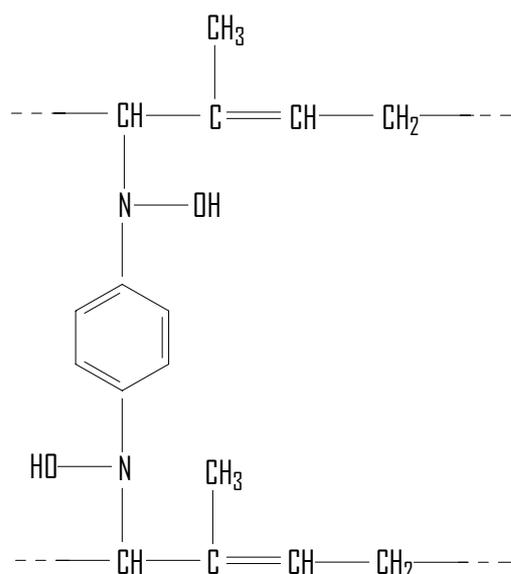
Бутилкаучук весьма ценен для изготовления резин, работающих при высоком напряжении. Для них большое значение имеет стойкость к действию озона, образующегося вследствие ионизации воздуха при высокой напряженности поля. Разрушающее действие озона особенно проявляется, когда резина находится в напряженном (растянутом) состоянии. Более высокая озоностойкость резин на основе бутилкаучука, чем резин на натуральном каучуке, подтверждается следующим опытом. Если два провода, из которых один изолирован резиной на основе натурального каучука, а другой — на основе бутилкаучука, навить на цилиндр (диаметр которого в 5 раз больше диаметра провода) и поместить навитые провода в атмосферу, содержащую 0,025 — 0,030% озона, то на первом проводе обнаруживаются трещины через несколько минут, тогда как на втором трещины не появляются через 3 ч.

Озоностойкость резины из бутилкаучука зависит от степени его непредельности. Для высоковольтной изоляции поэтому рекомендуется бутилкаучук с минимальной непредельностью (около 1%).

Вследствие меньшей реакционной активности бутилкаучук вулканизуется медленней, чем натуральный, и требует применения специальных активных ускорителей вулканизации. Для этой цели в резиновые смеси вводят такие вещества, как п-хинондиоксим, бензотиазилдисульфид (альтакс) и перекись марганца. В процессе вулканизации п-хинондиоксим под действием перекиси марганца или молекулярного кислорода (вносимого в смесь благодаря развитой поверхности сажи) окисляется в п-динитрозобензол:



Последний сшивает молекулы бутилкаучука по схеме:

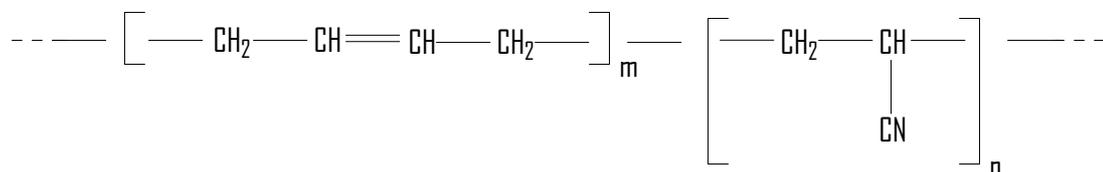


Вулканизовать можно также с помощью серы (добавляя тиурам и каптакс). Но полученные при этом резины значительно уступают по нагревостойкости резинам, у которых в качестве вулканизирующего агента применен *n*-хинондиоксим. Такие резины имеют общий недостаток, свойственный всем сернистым резинам: они агрессивно действуют на медные токопроводящие жилы, что вызывает необходимость защиты их поверхности слоем олова.

С целью ускорения вулканизации бутилкаучук модифицируют бромом путем присоединения его по месту двойной связи и частичного замещения атомов водорода атомами брома. Вулканизируют бромбутилкаучук с помощью серы, а также окислов тяжелых металлов, вступающих во взаимодействие с бромом. Скорость вулканизации бромбутилкаучука при одинаковом количестве ускорителей в 2 — 3 раза больше, чем немодифицированного бутилкаучука.

### 3.4.7. Дивинил-нитрильные каучуки

Дивинил-нитрильные каучуки — продукты совместной полимеризации дивинила и нитрила акриловой кислоты (акрилонитрил)



Соотношение между *m* и *n* зависит от количества взятых для полимеризации дивинила и акрилонитрила  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CN}$ . Стандартные каучуки изготавливаются с содержанием 18, 26 и 40% акрилонитрила в исходной смеси мономеров, в соответствии с чем они обозначаются СКН-18, СКН-26, СКН-40.

Совместная полимеризация дивинила и акрилонитрила осуществляется водно-эмульсионным методом, аналогично полимеризации дивинила и стирола. Эмульгаторы, как и в случае получения дивинил-стирольных каучуков, — мыла и некаль. В качестве

инициаторов полимеризации применяют органические или неорганические перекиси (персульфат калия).

От рассмотренных ранее каучуков, дивинил-нитрильные (или, сокращенно, нитрильные) отличаются содержанием полярной группы — CN. Она сообщает полимеру устойчивость против действия углеводородов (бензина, нефтяных масел), в связи с чем основной интерес нитрильные каучуки представляют для изготовления масло- и бензиностойких резин. Чем больше содержание акрилонитрила, тем выше стойкость полимера к действию масла и бензина, тем ниже его морозостойкость. Набухание резины на основе каучука СКН-40 в бензине за 24 ч 0,6—1,0%, тогда как резины на основе СКН-26 — 23 — 24%. Каучуки, обладающие большой стойкостью в неполярных средах, подвергаются более сильному воздействию полярных соединений.

Резины на основе дивинил-нитрильных каучуков хорошо сопротивляются истиранию и нагревостойки. Электроизоляционные свойства у них неудовлетворительные, что обусловливается полярным строением полимера, так и остающимися загрязнениями в виде эмульгаторов и электролитов.

Резиновые смеси на основе дивинил-нитрильных перерабатываются труднее, чем на основе дивинил-стирольных каучуков. Для них необходимо более длительное время вальцевания и применение термоокислительной обработки в присутствии специальных химических агентов. Для повышения пластичности нитрильных каучуков и эластичности резин при низких температурах в смеси вводят полярные пластификаторы на основе сложных эфиров (дибутилфталат, диоктилфталат), применяемые для пластифицирования поливинилхлорида.

В электротехнической промышленности нитрильный каучук находит применение для изготовления шланговых оболочек кабелей, эксплуатируемых в условиях попадания на них нефти или нефтепродуктов.

### 3.4.8. Хлорпреновый каучук

Хлорпреновый каучук — полимер хлоропрена  $\text{CH}_2 = \text{CCl}-\text{CH} = \text{CH}_2$ . Строение макромолекулы каучука:



Полимеризуют хлорпрен водно-эмульсионным методом. Эмульгаторы — натриевое канифольное масло, инициатор полимеризации — персульфат калия. Выделяют полимер вымораживанием с помощью барабана, имеющего холодную поверхность. Полимер, снятый с барабана, промывают и сушат. Хлорпреновый каучук в России выпускают под названием наирит.

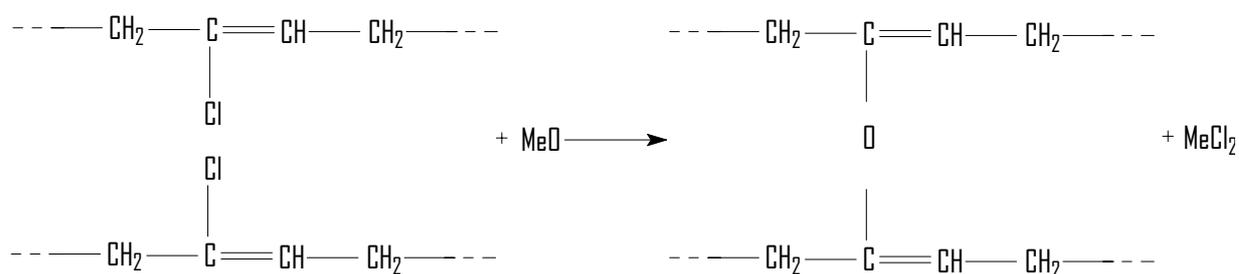
Благодаря своему химическому строению хлорпреновый каучук обладает весьма ценными специфическими свойствами. Связь хлора с углеродом сильно полярная, поэтому полихлоропрен, как и полидивинил-акрилонитрил, не имеет сродства к неполярным соединениям. Это обуславливает его стойкость против действия масла, керосина, бензина.

С наличием хлора в составе молекулы (около 40%) связано другое, присущее этому каучуку преимущество — негорючесть: выделяющийся при высокой температуре хлористый водород является гасителем пламени. Из хлорпренового каучука получают

резины с высокой прочностью без наполнения сажей, что очень важно, так как большое количество сажи сделало бы резину более горючей. Резины на основе хлоропренового каучука обладают большой стойкостью против действия озона, значительно медленнее старятся, чем резины на основе натурального каучука.

Недостаток хлоропренового каучука и резин на его основе — плохие электроизоляционные характеристики, повышенная влагопроницаемость, низкая морозостойкость, резкое снижение прочности и относительного удлинения при повышении температуры.

Хлоропреновый каучук способен вулканизоваться без серы при простом нагревании. Этот процесс ускоряется введением окиси цинка и окиси магния. Химизм процесса вулканизации с помощью окислов металлов можно представить следующим образом:



где Me — двухвалентный металл.

Окись магния, кроме того, предохраняет резиновую смесь от разложения во время ее переработки и эксплуатации что основано на способности MgO поглощать хлористый водород, выделяющийся при разложении полихлоропрена. Кроме окислов металлов, в резиновую смесь вводят мягчители (стеариновая кислота, дибутилфталат), противостарители, органические ускорители вулканизации и наполнители.

Хлоропреновая резина — незаменимый защитный материал для электрических кабелей особого применения. Высокая озоностойкость и маслостойкость определили применение хлоропренового каучука в качестве защитной оболочки проводов системы зажигания (тракторных, автомобильных и других двигателей), работающей при высоком напряжении и в контакте с бензином и смазочными маслами. Стойкость наиритовых резин к нефтепродуктам выгодно используют в кабелях, эксплуатируемых при бурении нефти и в разведочных работах. Негорючесть резин используют при конструировании кабелей, предназначенных для работы в шахтах и пожароопасных помещениях.

## Вопросы и ответы для самопроверки знаний

**Вопрос.** Перечислите наиболее важные свойства каучукоподобных материалов.

**Ответ.** Наиболее важные свойства каучукоподобных материалов — низкая температура стеклования и сохранение эластических свойств в широком интервале температур. Это объясняется их структурой: длинные изогнутые цепи, способные под влиянием теплового движения и механических усилий изменять форму.

**Вопрос.** Назовите способы получения дивинила из ацетилена.

**Ответ.**

- гидратация ацетилена

- получение ацетальдоля
- гидрирование альдоля
- дегидратация бутиленгликоля

**Вопрос.** Расскажите о получении жидкофазного нитрий-дивинилового каучука.

**Ответ.** Жидкофазный натрий-дивиниловый каучук получают, применяя натрий, нанесенный на поверхность металлических стержней. Стержни равномерно распределены по всему объему большого стакана из тонкой жести, загружаемого в аппарат для полимеризации (полимеризатор). Туда подают сжиженный под давлением дивинил, который благодаря контакту с натрием полимеризуется.

Полимеризация дивинила сопровождается выделением тепла. Во избежание нагрева реакционной массы выше допустимой температуры отводят тепло холодной водой, подаваемой в рубашку полимеризатора. Применяют также более эффективное охлаждение массы, основанное на испарении сжиженного бутилена, подаваемого непосредственно в аппарат. Обычно полимеризацию проводят при 40—600 С (давление 7—8 ат). При более низкой температуре образуются жесткие (низкопластичные) полимеры, а при более высокой — мягкие (высокопластичные) полимеры.

По окончании полимеризации, продолжающейся несколько десятков часов, удаляют незаполимеризовавшиеся продукты, создавая в аппарате вакуум. Извлеченный из аппарата полимер в виде сплошной массы (блока) режут на более мелкие части и перерабатывают в вакуум-смесителе, чтобы получить более однородный продукт и максимально удалить остатки газообразных примесей. Проводя эту операцию, в каучук вводят противостаритель, предотвращающий окисление каучука при хранении. Для удаления жестких частиц полимера каучук рафинируют — перерабатывают на специальных (рафинировочных) вальцах. Благодаря малому зазору между валками, жесткие полимерные включения валками не захватываются и отделяются от основной массы.

**Вопрос.** Какие два вида каучука получают в зависимости от того, в каком агрегатном состоянии полимеризуют дивинил?

**Ответ.** В зависимости от того, в каком агрегатном состоянии дивинил полимеризуют, различают каучук жидкофазный и газофазный. Жидкофазный каучук называют также стержневым, а газофазный — бесстержневым.

**Вопрос.** Расскажите о получении газофазного нитрий-дивинилового каучука.

**Ответ.** По газофазному методу дивинил, превращенный в трубчатых испарителях в газообразное состояние, поступает в горизонтальный котел (полимеризатор), в котором на полках тележек (вкатываемых в полимеризатор) помещают щелочной катализатор в виде пасты. Для отнятия тепла в процессе полимеризации газообразный дивинил непрерывно циркулирует через водяной трубчатый холодильник. По окончании полимеризации образовавшийся каучук выгружают на тележках из аппарата и подвергают механической переработке.

**Вопрос.** Назовите достоинства и недостатки натрий-дивинилового каучука.

**Ответ.** Боковые винильные группы и ответвления мешают свободному перемещению макромолекул друг относительно друга и вращению звеньев при низких температурах, вследствие чего каучук СКБ менее морозостоек, чем натуральный каучук. Температура стеклования натрий-дивинилового каучука —480 С, а

натурального —700 С. Чем в полимере больше звеньев, соединенных в положении 1—4, тем выше его морозостойкость.

В отличие от натурального каучука, натрий-дивиниловый каучук не имеет кристаллической фазы, что связано с наличием ответвлений и нерегулярностью структуры макромолекулы. Вследствие этого каучуки СКБ имеют более низкую прочность.

К недостаткам натрий-дивинилового каучука следует отнести худшие по сравнению с натуральным каучуком электроизоляционные свойства вследствие загрязнения его щелочными солями. Смеси, изготовленные на основе натрий-дивинилового каучука, обладают малой клейкостью. СКБ неоднороден из-за неравномерного распределения катализатора в реакционной среде. Дивинил, непосредственно соприкасающийся с катализатором, полимеризуется более глубоко, чем остальная масса дивинила.

Под действием кислорода воздуха и повышенной температуры натрий-дивиниловый каучук становится более прочным и жестким, что является следствием реакции термополимеризации (образования поперечных связей).

**Вопрос.** Назовите достоинства и недостатки изопренового каучука

**Ответ.** Регулярная структура цепи молекул, близкая к структуре натурального каучука, способствует образованию кристаллической фазы, благодаря чему по прочности при растяжении резин изопреновый каучук равноценен натуральному.

Изопреновые резины так же, как резины на натуральном каучуке, по сравнению с другими резинами менее стойки к термоокислительным воздействиям. Как и все резины на основе углеводородных (неполярных) каучуков, изопреновые резины не стойки к действию бензина, нефтяных масел и других нефтепродуктов. При контакте с указанными продуктами должны применяться специальные маслобензостойкие резины.

Большой молекулярный вес изопренового каучука и гибкость молекул способствуют образованию большого числа изогнутых структур (конформаций). А это обуславливает его хорошие эластические свойства. По эластичности и морозостойкости вулканизаты на основе изопренового каучука приближаются к вулканизатам из натурального каучука. Относительное удлинение резины, содержащей одинаковое с натуральным количеством изопренового каучука, 685%, остаточное удлинение 34%, морозостойкость около — 5400 С. Резиновые смеси, содержащие изопреновый каучук, по клейкости равноценны смесям, содержащим натуральный каучук. Это расширяет область применения изопренового каучука по сравнению с синтетическими каучуками других типов.

**Вопрос.** Расскажите о получении бутилкаучука.

**Ответ.** Бутилкаучук представляет собой сополимер изобутилена с небольшим количеством изопрена (от 1 до 5%).

Совместная полимеризация осуществляется в среде инертного растворителя (например, хлористого метила  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , т. кип.  $-23,70^\circ\text{C}$ ) при  $-1000^\circ\text{C}$  с применением в качестве катализатора хлористого алюминия. Реактор имеет рубашку и змеевик, расположенный внутри, через которые непрерывно пропускают жидкий этилен для охлаждения реакционной среды. В реактор непрерывно снизу подают раствор изобутилена (25%) и изопрена (0,7%) в хлористом метиле (75%), охлажденный предварительно до  $-1000^\circ\text{C}$ , и раствор

катализатора в том же растворителе. По мере передвижения реакционной среды вверх по реактору, что обычно занимает 1,5—2 ч, раствор обогащается полимером. Дальнейшие операции имеют целью отделить полимер от растворителя и от не вступивших в реакцию мономеров и катализатора. Для этого раствор из реактора перекачивают в дегазатор. Здесь раствор смешивается с горячей водой. Под вакуумом удаляется основная часть летучих и разлагается хлористый алюминий. Окончательно летучие испаряются в вакуумном аппарате при 600 С. Полученный полимер — бутилкаучук промывают водой, сушат на ленточных сушилках (после механического отделения воды на вибрационном сите), выпрессовывают в виде ленты вальцуют для окончательного удаления влаги и получения более однородного продукта. Каучук выпускают в виде листов, уложенных в ящики.

**Вопрос.** Охарактеризуйте достоинства и недостатки бутилкаучука.

**Ответ.** Благодаря отсутствию боковых ответвлений, бутилкаучук способен к кристаллизации. Это обуславливает относительно высокую прочность при растяжении (70—80 кгс/см<sup>2</sup>) резин, изготовленных на его основе (без добавки сажи). С другой особенностью строения — малой неопределенностью — связаны такие преимущества каучука, как стойкость против воздействия кислорода, озона, солнечного света.

Резины на основе бутилкаучука отличаются хорошими электроизоляционными свойствами. Они влагостойки, что обнаруживается по менее заметному ухудшению электроизоляционных свойств резин после выдержки их в воде, чем у других изоляционных резин.

Резины на основе бутилкаучука, обладая малым количеством двойных связей, стойки к действию агрессивных химических веществ.

К недостаткам бутилкаучука относятся значительные остаточные деформации при растяжении и сжатии. По сравнению с натуральным каучуком бутилкаучук требует большего времени вулканизации.

**Вопрос.** Чем отличаются дивинил-нитрильные каучуки от других видов каучуков?

**Ответ.** От рассмотренных ранее каучуков, дивинил-нитрильные (или, сокращенно, нитрильные) отличаются содержанием полярной группы — CN. Она сообщает полимеру устойчивость против действия углеводородов (бензина, нефтяных масел), в связи с чем основной интерес нитрильные каучуки представляют для изготовления масло- и бензиностойких резин. Чем больше содержание акрилонитрила, тем выше стойкость полимера к действию масла и бензина, тем ниже его морозостойкость. Набухание резины на основе каучука СКН-40 в бензине за 24 ч 0,6—1,0%, тогда как резины на основе СКН-26 — 23 — 24%. Каучуки, обладающие большой стойкостью в неполярных средах, подвергаются более сильному воздействию полярных соединений.

Резины на основе дивинил-нитрильных каучуков хорошо сопротивляются истиранию и нагревостойки. Электроизоляционные свойства у них неудовлетворительные, что обуславливается полярным строением полимера, так и остающимися загрязнениями в виде эмульгаторов и электролитов.

Резиновые смеси на основе дивинил-нитрильных перерабатываются труднее, чем на основе дивинил-стирольных каучуков. Для них необходимо более длительное время вальцевания и применение термоокислительной обработки в присутствии

специальных химических агентов. Для повышения пластичности нитрильных кучуков и эластичности резин при низких температурах в смеси вводят полярные пластификаторы на основе сложных эфиров (дибутилфталат, диоктилфталат), применяемые для пластифицирования поливинилхлорида.

В электротехнической промышленности нитрильный каучук находит применение для изготовления шланговых оболочек кабелей, эксплуатируемых в условиях попадания на них нефти или нефтепродуктов.

**Вопрос.** Достоинства и недостатки хлорпренового каучука.

**Ответ.** Благодаря своему химическому строению хлоропреновый каучук обладает весьма ценными специфическими свойствами.

С наличием хлора в составе молекулы (около 40%) связано другое, присущее этому каучуку преимущество — негорючесть: выделяющийся при высокой температуре хлористый водород является гасителем пламени. Из хлоропренового каучука получают резины с высокой прочностью без наполнения сажей, что очень важно, так как большое количество сажи сделало бы резину более горючей. Резины на основе хлоропренового каучука обладают большой стойкостью против действия озона, значительно медленнее старятся, чем резины на основе натурального каучука.

Недостаток хлоропренового каучука и резин на его основе — плохие электроизоляционные характеристики, повышенная влагопроницаемость, низкая морозостойкость, резкое снижение прочности и относительного удлинения при повышении температуры.

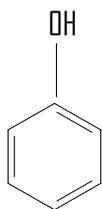
## 4. Электроизоляционные материалы на основе высокомолекулярных соединений, получаемых реакцией поликонденсации и ступенчатой полимеризации

### 4.1. Фенолформальдегидные смолы

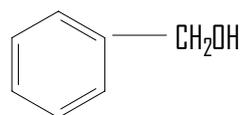
#### 4.1.1. Исходные продукты

Исходные продукты, фенолформальдегидные смолы получают конденсацией фенолов с формальдегидом.

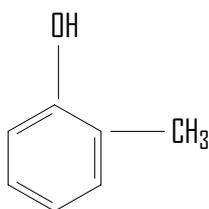
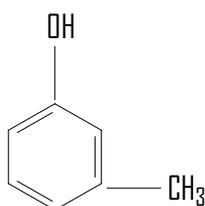
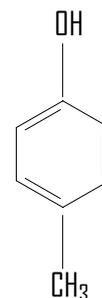
К фенолам относят ароматические соединения, у которых углерод бензольного ядра соединен с гидроксильной группой. Если гидроксильная группа находится в боковой цепи, такие соединения называют ароматическими спиртами. Простейшее соединение ряда фенолов — фенол, который называется также карболовой кислотой:



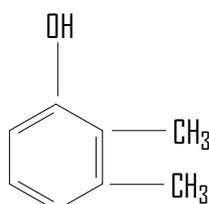
Фенол

Ароматический спирт  
(бензиловый)

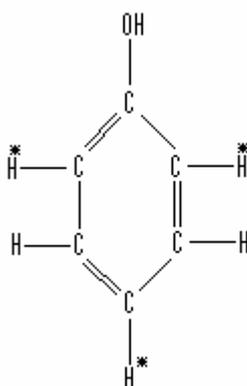
Гомолог фенола — крезол существует в трех изомерных формах:

*o*-Крезол*m*-Крезол*p*-Крезол

Гомолог фенола с двумя метильными группами — ксиленол. У него шесть изомеров. Один из них 2,3-ксиленол:

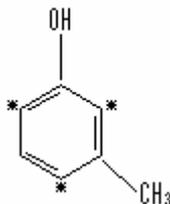


Атомы водорода бензольного ядра в орто- и паразоложении по отношению к гидроксилу подвижны, т. е. способны замещаться другими атомами или группами атомов (отмечены звездочкой):



Следовательно, фенол имеет три реакционные точки, что обуславливает возможность образования пространственных соединений. Если водородные атомы в орто- или пара- положениях замещены метильной группой, например в орто- и

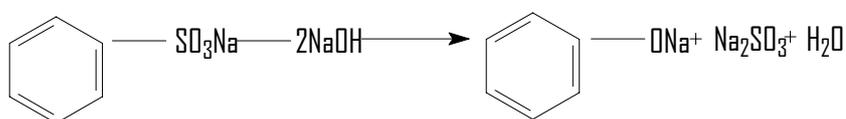
паракрезоле, то количество реакционноспособных углеродов уменьшается. Такие соединения, будучи дифункциональными, образуют линейные полимеры. В метакрезоле все подвижные атомы свободны, поэтому это соединение, так же как фенол, является трифункциональным:



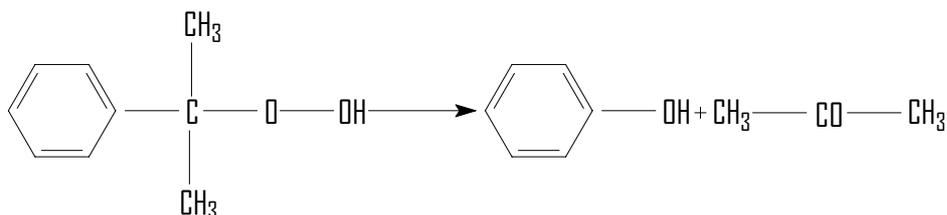
Фенол, крезолы и ксиленолы получают из каменноугольной смолы, а также из других продуктов термической переработки твердого топлива (сланцев, торфа, древесины). При фракционной перегонке каменноугольной смолы или других продуктов получают обычно смесь крезолов, которую для технических целей на отдельные изомеры не разделяют. Смесь трех изомеров называют трикрезолом. Содержание метакрезола в техническом трикрезоле не должно быть меньше 40%.

Фенол образует бесцветные прозрачные кристаллы, плавящиеся при  $430^{\circ}\text{C}$ ; т. кип.  $181^{\circ}\text{C}$ ; растворимость в воде 8%, в щелочных растворах она неограниченна. Трикрезол кипит в интервале  $185\text{—}205^{\circ}\text{C}$ .

Существует ряд синтетических способов получения фенолов. Наибольшее практическое значение имеют бензолсульфатный метод, основанный на сплавлении ароматических сульфокислот со щелочами:

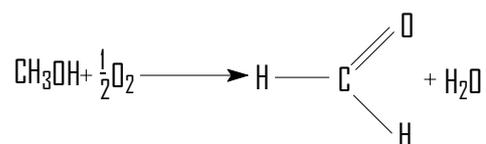


и метод, основанный на разложении разбавленной серной кислотой гидроперекиси кумола:



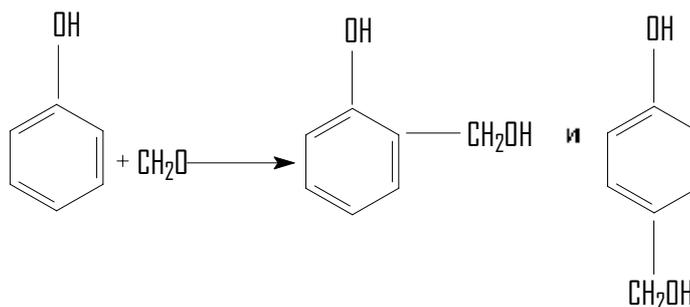
Фенолят, полученный по первому методу, под действием кислот легко превращается в фенол.

Другой компонент, необходимый для получения фенолформальдегидных смол, формальдегид  $\text{CH}_2\text{O}$  — простейшее соединение в гомологическом ряду алифатических альдегидов. Он применяется чаще всего в виде водного раствора, называемого формалином. Наибольшее значение приобрел метод получения формальдегида окислением метилового спирта:



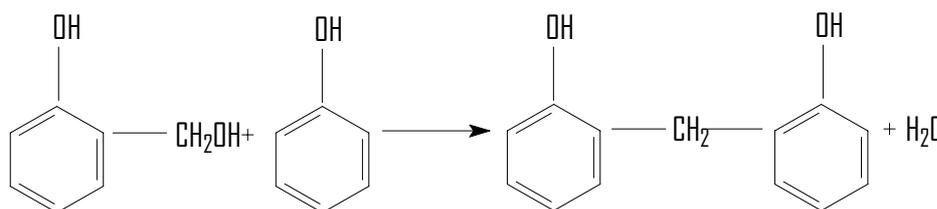
### 4.1.2. Реакции фенола с формальдегидом

Первая стадия реакции поликонденсации фенола с формальдегидом — образование ароматического оксибензильного спирта:

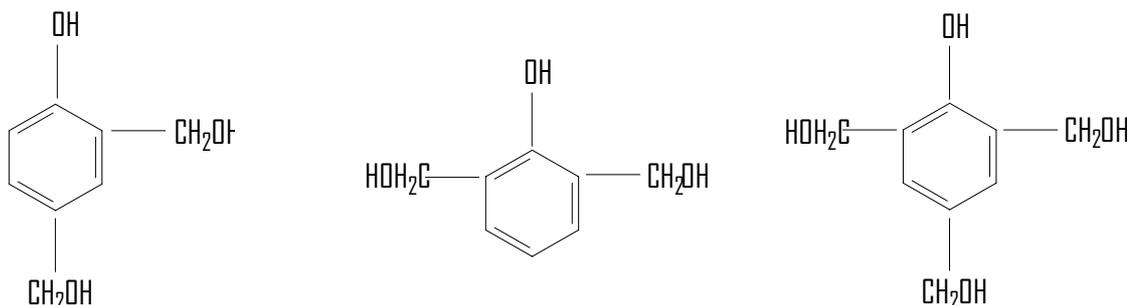


Дальнейшее направление реакции зависит от того, имеется ли в реакционной среде избыток фенола или избыток формальдегида.

При избытке фенола оксибензильные спирты в кислой среде тотчас же вступают с ним в реакцию:

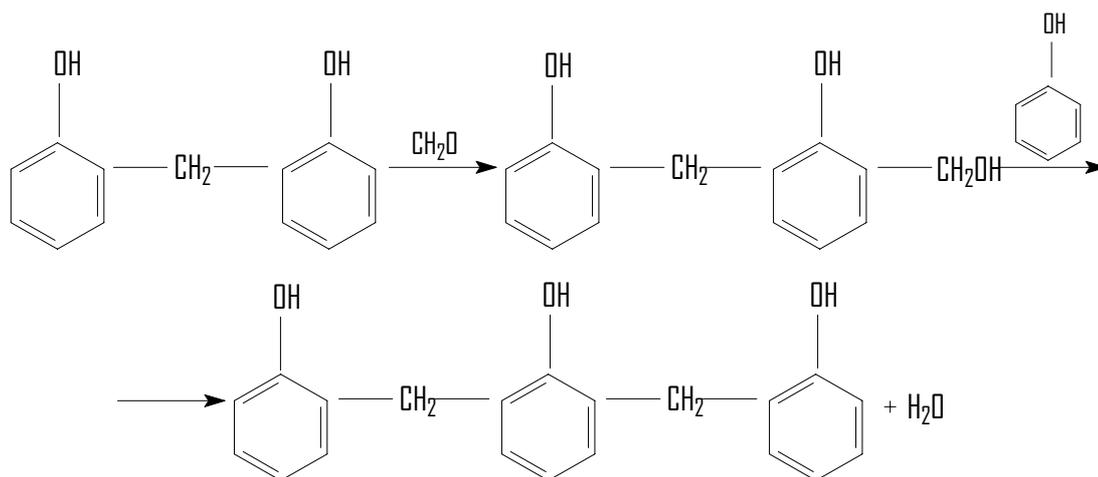


а при избытке формальдегида последний взаимодействует с фенолом, образуя следующие соединения:

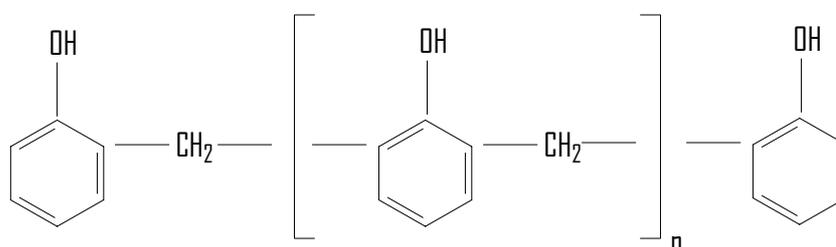


Группа CH<sub>2</sub>OH называется метилольной. Поэтому эти промежуточные соединения называются ди- и триметилольными производными фенола. Образованию ди- и триметилольных производных способствует щелочной катализатор.

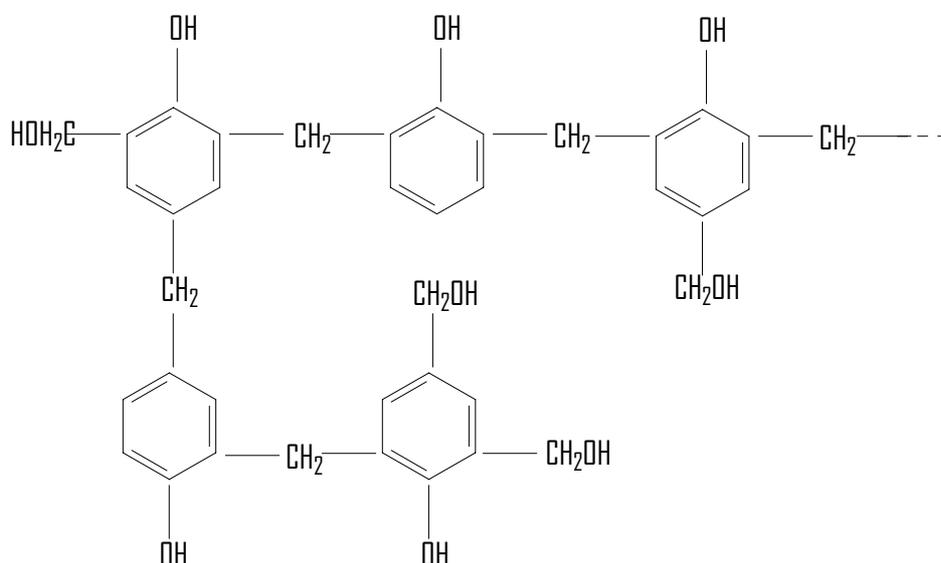
При избытке фенола схема дальнейшей поликонденсации представляется следующим образом:



Строение конечного продукта — новолачной смолы:



При избытке формальдегида тоже образуются поликонденсационные продукты, но с той разницей, что они содержат связанные с бензольным ядром метилольные группы. В этом случае получается поликонденсационная смола, называемая резольной:



Нетрудно заметить существенную разницу между строением новолачной и резольной смол. Первая имеет линейное строение; в ее молекуле нет реакционноспособных групп. Резольная смола, наоборот, имеет разветвленное строение, молекула ее содержит реакционноспособные группы  $\text{CH}_2\text{OH}$ . Поэтому новолачная смола термопластична (сохраняет плавкость и растворимость до  $200\text{--}250^\circ\text{C}$ ). Резольная смола термореактивна; при нагревании образует пространственный неплавкий, нерастворимый полимер.

В процессе отверждения резольных смол выделяются пары воды и уменьшается число метилольных групп.

Различают три стадии поликонденсации резольных смол: А, В и С. Смолы в стадии А, называемые резолами, способны плавиться и растворяться в различных растворителях. Пространственный полимер представляет собой смолу в конечной стадии поликонденсации — стадии С. Смола в этой стадии, называемая резитом, от нагревания не размягчается и не плавится, нерастворима и не набухает в растворителях. Между начальной и конечной стадиями существует промежуточная стадия В. На этой стадии смолы (резитолы) нерастворимы и неплавки, но способны набухать в некоторых растворителях (например, в ацетоне) и от нагревания размягчаются.

Наволачная смола может быть переведена в резольную, а затем в стадию С при взаимодействии с формалином или с твердыми производными формальдегида: гексаметилентетрамином, параформальдегидом.

### 4.1.3. Получение фенолформальдегидных смол

Фенолформальдегидные смолы получают в аппаратах, которые обеспечивают хорошее перемешивание реакционной среды, нагревание ее до требуемой температуры и возможность быстрого охлаждения. Аппарат снабжен холодильником для конденсации испаряющейся воды.

При получении термореактивных смол в аппарат загружают фенол (или трикрезол) и формалин в соотношении 1,2 моль формальдегида на 1 моль фенола. Катализатором служит аммиак в количестве 4—5% от массы фенола. После загрузки указанных веществ в рубашку аппарата пускают пар и нагревают смесь постепенно до 80—85<sup>0</sup> С, после чего пуск пара прекращают, так как дальнейший подъем температуры происходит за счет тепла, выделяющегося в процессе реакции. При 96—98<sup>0</sup> С реакционная масса начинает кипеть. Пары воды (выделяющейся при конденсации и содержащейся в формалине и аммиаке) попадают в холодильник и возвращаются обратно в аппарат. Для предотвращения очень бурного кипения и выброса массы пускают в рубашку холодную воду. Если через некоторое время замечают, что реакционная масса перестала кипеть, в рубашку снова подают пар. Таким способом добиваются непрерывного кипения массы в течение примерно часа, после чего сушат смолу.

Удаляют воду, находящуюся в эмульгированном состоянии, испарением ее под вакуумом при 68—72<sup>0</sup> С. Сушка резольных смол требует тщательного контроля, так как при несоблюдении установленного режима возможна их желатинизация. Если хотят получить лак, в аппарат вводят этиловый спирт и при 70—72<sup>0</sup> С растворяют смолу в спирте.

Фенолформальдегидную смолу, предназначенную для эмальлака винифлекс, после сушки под вакуумом растворяют в этилцеллозольве. Полученный лак с концентрацией 45—55% называют раствором ФЦ.

Для эмальлака металвин применяют раствор фенолформальдегидной смолы резол-300 в дикрезоле в смеси с сольвентом или этилцеллозольвом. Процесс изготовления этой смолы имеет некоторые отличия: конденсацию проводят постепенно, менее интенсивно (2 ч при 60—65<sup>0</sup> С и 30—40 мин при 79—82<sup>0</sup> С), смолу после конденсации промывают три раза нагретой (70—75<sup>0</sup> С) водой, после растворения лак сушат под вакуумом.

При получении сухих смол продукт реакции в расплавленном состоянии сливают в противни.

С целью экономии тепла, расходуемого на сушку смолы, и максимального использования аппаратов смесь, полученную после реакции, на некоторых заводах перекачивают в отстойники, где происходит разделение ее на два слоя. Нижний (смоляной) слой, отделившийся от основной части воды, поступает на сушку.

Способ производства фенолформальдегидных смол с последующим отстаиванием применяется при изготовлении бесспиртовых лаков для слоистых пластиков. Конденсацию смолы для бесспиртовых лаков производят при более низкой температуре (80—85<sup>0</sup> С, катализатор— аммиак и гидрат окиси бария); отстаивание при 18—25<sup>0</sup> С длится около 30 ч. Отстоенная смола, отделенная от верхнего (водного) слоя, содержит до 25% воды и до 15% свободного фенола. Она имеет жидкую консистенцию и применяется вместо бакелитовых спиртовых лаков для пропитки волокнистых материалов в производстве основных сортов слоистых электроизоляционных материалов, а также для пропитки наполнителей при изготовлении пресс-материалов по водно-эмульсионному способу.

Для прессовочных материалов чаще нужны сухие фенолформальдегидные смолы. Изготовление сухих резольных смол, как уже было сказано, требует больших предосторожностей. Производство сухих новолачных смол технологически проще, так как исключается опасность их желатинизации во время конденсации и сушки. Процесс их получения сходен с процессом получения резольных смол. Отличие заключается в рецептуре (на 1 моль фенола 0,6—0,8 моль формальдегида, катализатор — соляная кислота) и в том, что высушенная смола подвергается термической обработке при 115—120<sup>0</sup> С с целью повышения температуры размягчения.

#### **4.1.4. Свойства фенолформальдегидных смол**

Новолачные смолы и резольные в стадии А обладают плохими электроизоляционными свойствами. Это обусловлено их полярностью (наличием полярных гидроксильных групп) и возможностью вращения звеньев полимерной цепи в электрическом поле. При переходе резольной смолы в стадию пространственного полимера утрачивается в значительной мере подвижность звеньев, что вызывает улучшение диэлектрических свойств (рис. 4.1).

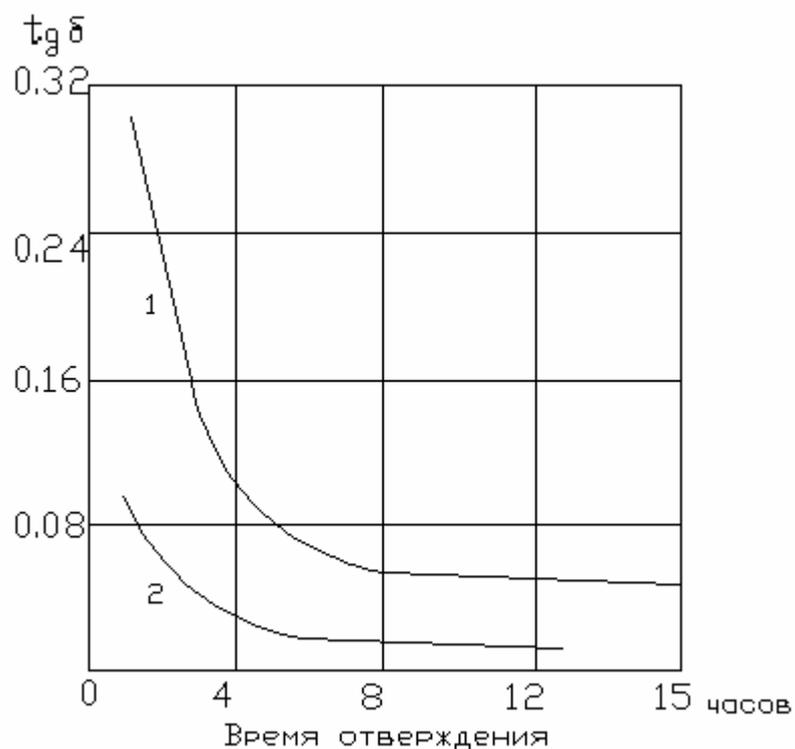


Рис. 4.1. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от времени отверждения при  $105^{\circ}\text{C}$ :

1 — фенолформальдегидная смола; 2 — крезолформальдегидная смола;

На рис. 4.1 видно, что по диэлектрическим свойствам, крезолформальдегидные смолы превосходят фенолформальдегидные. Это объясняется пониженной полярностью крезолов по сравнению с фенолами.

На электроизоляционных свойствах технических смол отрицательно сказывается содержание в них свободного фенола (рис. 4.2).

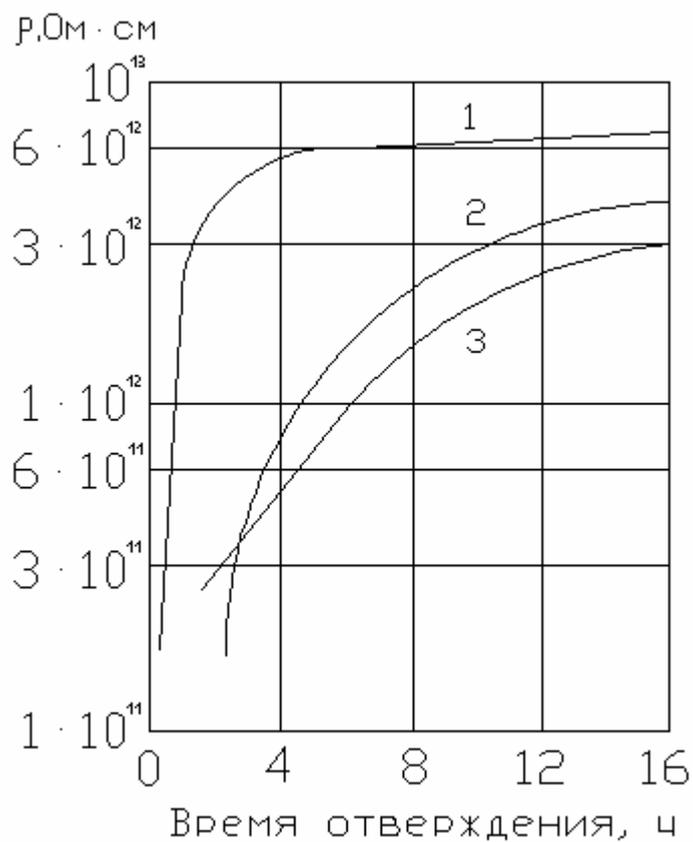


Рис. 4.2. Зависимость удельного объемного сопротивления резольной формальдегидной смолы от времени отверждения при  $105^{\circ}\text{C}$ :

1 — 12.45% свободного фенола в смоле; 2 — 14.1% свободного фенола; 3 — 16.5% свободного фенола

Удельное объемное сопротивление смолы в стадии С при повышении температуры снижается (рис. 4.3).

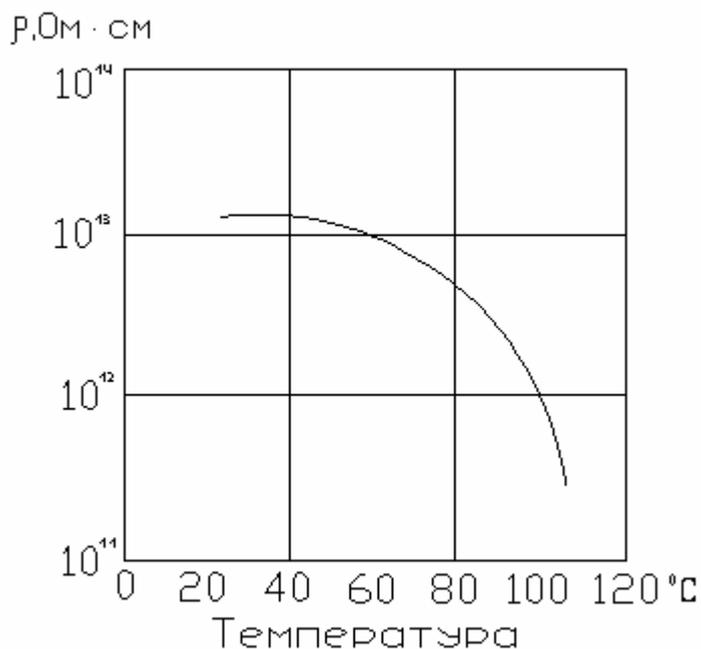


Рис. 4.3. Зависимость удельного объемного сопротивления резольной смолы в стадии С от температуры

Удельное объемное сопротивление резольных смол в стадии С при нормальной температуре колеблется в пределах  $10^{12}$ — $10^{14}$  Ом·см, тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц 0,05—0,10, диэлектрическая проницаемость 5—6, электрическая прочность 10—14 кВ/мм. Диэлектрические свойства изменяются в зависимости от частоты, что характерно для полярных диэлектриков, и ухудшаются от действия влаги. Поэтому изоляцию на основе фенолформальдегидных смол не применяют при высоких частотах и повышенной влажности.

Фенолформальдегидные смолы не эластичны, но механически достаточно прочны. По механическим показателям фенолформальдегидные смолы превосходят крезолформальдегидные. Это объясняется содержанием в трикрезоле до 60% крезолов, не образующих пространственных полимеров. Этим же объясняется меньшая скорость перехода их в неплавкое состояние по сравнению с фенолформальдегидными смолами. Недостаток фенолформальдегидных смол и материалов на их основе — обугливание при воздействии поверхностных электрических зарядов.

#### 4.1.5. Электроизоляционные материалы на основе фенолформальдегидных смол

Материалы на основе фенолформальдегидных смол широко применяют в производстве электрических аппаратов и машин. Различные конструктивно-электроизоляционные детали, такие, как панели, щитки, стержни, трубки, колодки, а также корпуса аппаратов, изготовляют или из слоистых пластиков, содержащих в качестве связующего фенолформальдегидные смолы, или из пресс-материалов на их основе.

В производстве слоистых электроизоляционных материалов (гетинакс, текстолит) применяют бакелитовый лак или бесспиртовые жидкие (водные) смолы, которыми

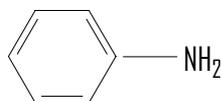
пропитывают волокнистую основу слоистого пластика (бумага или ткань). Листы бакелизированной пропитанной бумаги или ткани собирают в пакеты и прессуют с помощью гидравлического пресса при  $160^{\circ}\text{C}$  и удельном давлении  $80\text{-}100\text{ кгс/см}^2$ . Смола сначала размягчается, а затем затвердевает, переходя в неплавкое состояние (стадию С) и связывая волокнистую основу в монолитный материал. Слоистые пластики легко распиливаются, сверлятся, обтачиваются, благодаря чему, применяя механическую обработку, можно получить необходимые по форме детали.

Пресс-материалы, или фенопласты, — это композиции на основе фенолформальдегидной (резольной или новолачной) смолы и наполнителей. Они, кроме того, содержат красители, смазочные вещества (для более легкого извлечения изделия из формы) и другие добавки. Новолачные прессовочные материалы обязательно содержат гексаметилентетрамин (уротропин), представляющий собой продукт конденсации формальдегида с аммиаком (твердое, кристаллическое вещество). Гексаметилентетрамин  $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$  превращает новолачную смолу в резольную и переводит ее в стадию пространственного полимера. Для изготовления пресс-порошков наполнители вводят в спиртовой раствор смолы (или водную эмульсию), смесь сушат и измельчают. Или же наполнители смешивают с сухой смолой, смесь вальцуют и размалывают.

Прессовочные материалы на основе новолачных смол непригодны для ответственных электроизоляционных деталей. В процессе отверждения выделяется аммиак, который вызывает образование пор и ухудшение водостойкости и электроизоляционных свойств изделия. В этом случае применяют резольные прессовочные материалы. Тем не менее, новолачные прессовочные материалы получили широкое распространение в связи с более простым способом получения сухой фенолформальдегидной смолы. В электротехнике из них готовят конструктивные детали или детали, к которым не предъявляются высокие электроизоляционные требования.

Свойства и назначение прессовочных материалов зависят от состава наполнителей. Например, молотая слюда и кварцевая мука в сравнении с древесной мукой повышают нагревостойкость и электроизоляционные характеристики материала.

Хорошие электроизоляционные свойства имеют прессматериалы, которые изготовлены не из чистой фенолформальдегидной смолы, а из смешанной феноланилинформальдегидной смолы. Для изготовления ее при конденсации с формальдегидом на 100 частей фенола берут 20 частей анилина



Анилин с формальдегидом образует полимеры, способные при прессовании переходить в рогоподобные материалы без выделения летучих продуктов (воды, аммиака). Это и то, что в структуре полимера нет гидроксильных групп, обуславливает более высокие электроизоляционные свойства в сравнении с фенолформальдегидными смолами.

Удельное объемное сопротивление пресс-материалов на основе феноланилинформальдегидной смолы, слюды и кварцевой муки  $10^{13}\text{-}10^{14}$  Ом·см против  $10^9\text{-}10^{10}$  Ом·см для пресс-материалов на основе несмешанных фенолформальдегидных смол общего назначения. Такие прессматериалы широко применяют в радиотехнической промышленности. Чистые анилинформальдегидные смолы менее распространены.

Феноланилинформальдегидные смолы предназначены для изготовления высокочастотных высоковольтных гетинаксов и текстолитов. Для получения электроизоляционных покрытий используется совмещение фенолформальдегидных смол с другими смолами. Так, при сочетании их с поливинилацетатами получают эмальлаки винифлекс и металвин. Сочетание с поливинилбутиралем используется для получения терморезистивных смол, применяемых для изготовления клеев и герметизирующих составов.

#### 4.1.6. Модифицированные фенолформальдегидные смолы

Путем химического изменения (модификации) структуры продуктов поликонденсации фенола с формальдегидом можно получать смолы, которые совмещаются с растительными маслами и растворяются в алифатических и ароматических углеводородах. Благодаря этому модифицированные фенолформальдегидные смолы могут входить в состав различных лаков и, в частности, лаков на основе растительных масел. Так как раньше для этой цели применялись природные смолы — копалы, некоторые модифицированные фенолформальдегидные смолы называют искусственными копалами.

Растворимость в маслах и углеводородах фенолформальдегидным смолам придает:

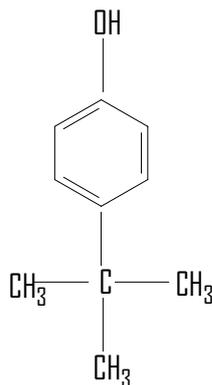
- 1) введение канифоли и жирных кислот;
- 2) применение для конденсации замещенных фенолов.

Канифольные модифицированные смолы могут быть получены совместной конденсацией фенола с формальдегидом в присутствии канифоли или обработкой канифолью заранее приготовленных фенолформальдегидных смол.

Для получения крезольного копала по первому способу конденсируют трикрезол, формальдегид и канифоль (0.25 частей на 1 часть трикрезола) 5-7 ч. до полного разделения смеси на два слоя. Смоляной слой отделяют и сушат под вакуумом. При высокой температуре (250-290<sup>0</sup> С) смолу обрабатывают глицерином, который, взаимодействуя с канифолью, образует сложные эфиры. При этом снижается кислотное число и повышается температура размягчения смолы. Если исходят из готовых смол, модификация заключается в сплавлении их с канифолью и глицерином.

К группе модифицированных фенолформальдегидных лаковых смол относят так называемые дюрфены, в которых модифицирующий агент — масло (таловое, льняное) в смеси с канифолью.

Наиболее распространенный замещенный фенол — *n*-трет-бутилфенол:



Его конденсируют с формальдегидом в соотношении (в молях) 1:1.5 в среде 10%-ного раствора едкого натра. Едкий натр — катализатор, а также переводит *n*-трет-бутилфенол в растворимое состояние. Растворив *n*-трет-бутилфенол в щелочи, постепенно вводят формалин и при 60-65<sup>0</sup> С проводят конденсацию. Смолу выделяют подкислением. Ее промывают и сушат.

Способность смол такого типа растворяться в маслах и углеводородах объясняется относительно большим углеводородным остатком трет-бутила. Они называются 100%-ными фенольными смолами, так как состоят только из фенолформальдегидных смол (не содержат канифоли или других модифицирующих добавок).

Лаки, содержащие 100%-ные фенольные смолы, водостойки и светостойки, образуют блестящую поверхность. Они входят в состав многих электротехнических эмалей и лаков.

Бутилфенолформальдегидная смола входит в состав термореактивного пропиточного электроизоляционного лака (АФ-17). Этот лак способен просыхать в толстом слое, маслостоек и обладает хорошей цементирующей способностью. Искусственный ксиленольный копал, полученный модификацией канифолью, применяется для изготовления масляных эмальлаков, предназначенных для изоляции проводов.

## Вопросы и ответы для самопроверки знаний

**Вопрос.** Расскажите о стадиях поликонденсации резольных смол.

**Ответ.** Различают три стадии поликонденсации резольных смол: А, В и С. Смолы в стадии А, называемые резолами, способны плавиться и растворяться в различных растворителях. Пространственный полимер представляет собой смолу в конечной стадии поликонденсации — стадии С. Смола в этой стадии, называемая резитом, от нагревания не размягчается и не плавится, нерастворима и не набухает в растворителях. Между начальной и конечной стадиями существует промежуточная стадия В. На этой стадии смолы (резитолы) нерастворимы и неплавки, но способны набухать в некоторых растворителях (например, в ацетоне) и от нагревания размягчаются.

Наволачная смола может быть переведена в резольную, а затем в стадию С при взаимодействии с формалином или с твердыми производными формальдегида: гексаметилентетрамином, параформальдегидом.

**Вопрос.** Дайте краткую характеристику свойств фенолформальдегидных смол.

**Ответ.** Новолачные смолы и резольные в стадии А обладают плохими электроизоляционными свойствами. Это обусловлено их полярностью (наличием полярных гидроксильных групп) и возможностью вращения звеньев полимерной цепи в электрическом поле. При переходе резольной смолы в стадию пространственного полимера утрачивается в значительной мере подвижность звеньев, что вызывает улучшение диэлектрических свойств.

По диэлектрическим свойствам, крезолформальдегидные смолы превосходят фенолформальдегидные. Это объясняется пониженной полярностью крезолов по сравнению с фенолами.

На электроизоляционных свойствах технических смол отрицательно сказывается содержание в них свободного фенола

Удельное объемное сопротивление смолы в стадии С при повышении температуры снижается.

Диэлектрические свойства изменяются в зависимости от частоты, что характерно для полярных диэлектриков, и ухудшаются от действия влаги. Поэтому изоляцию на основе фенолформальдегидных смол не применяют при высоких частотах и повышенной влажности.

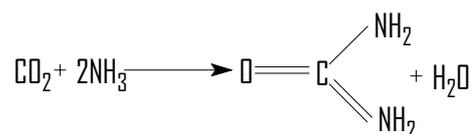
Фенолформальдегидные смолы не эластичны, но механически достаточно прочны. По механическим показателям фенолформальдегидные смолы превосходят крезолформальдегидные. Это объясняется содержанием в трикрезоле до 60% крезолов, не образующих пространственных полимеров. Этим же объясняется меньшая скорость перехода их в неплавкое состояние по сравнению с фенолформальдегидными смолами. Недостаток фенолформальдегидных смол и материалов на их основе — обугливание при воздействии поверхностных электрических зарядов.

## 4.2. Мочевино-формальдегидные и меламино-формальдегидные смолы

### 4.2.1. Немодифицированные смолы

Мочевино-формальдегидные смолы — это продукты поликонденсации мочевины с формальдегидом.

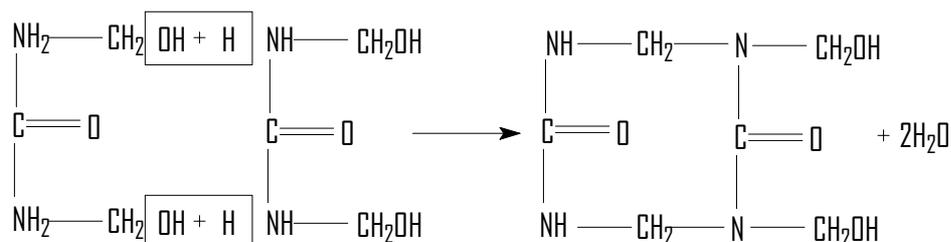
Мочевина  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  получается при взаимодействии двуокиси углерода с аммиаком:



Доступность исходных соединений для получения мочевины определила большое распространение этих смол.

Мочевину рассматривают как полный амид угольной кислоты:



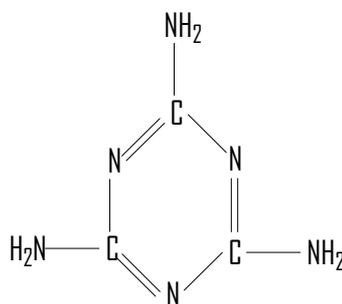


Последующие ступени поликонденсации, приводящие к получению линейных (или линейно-кольчатых) полимеров, протекают по тем же схемам.

Строение пространственного полимера не совсем выяснено. Предполагают, что структура его недостаточно жесткая, рыхлая, благодаря редко расположенным поперечным связям и свободным концевым метилольными группам, не участвующим в образовании сложных макромолекул.

Несвязанные метилольные группы являются причиной недостаточной влагостойкости мочевино-формальдегидных смол. Изделия из этих смол не нагревостойки. Преимущество их — стойкость к поверхностным разрядам. Так как от действия разрядов не образуются проводящие мостики, пресс-материалы на основе мочевино-формальдегидных смол применяют для изготовления различного рода выключателей. Допускаемая рабочая температура для деталей из мочевино-формальдегидных пресс-материалов  $65^{\circ}\text{C}$ . Удельное объемное сопротивление порядка  $10^{11}$  Ом·см.

В электротехнике широко применяют продукты конденсации формалина с соединением, содержащим три аминогруппы, называемым меламинам:



Меламин

Меламин, как и мочевина, с формальдегидом образует метилольные производные.

Поликонденсацию меламина с формальдегидом проводят при  $40\text{—}60^{\circ}\text{C}$ . Наличие в каждой молекуле меламина трех и более функциональных групп обуславливает образование стабильного пространственного полимера с частыми поперечными связями, придающими структуре прочность и жесткость. Благодаря этому меламино-формальдегидные смолы по сравнению с мочевино-формальдегидными более нагревостойки и водостойки, а также лучше противостоят действию кислот.

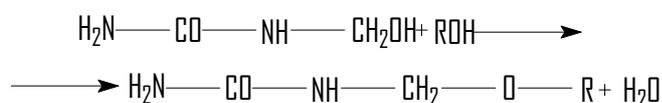
Они, как и мочевино-формальдегидные смолы, не образуют проводящих мостиков от действия поверхностных разрядов. От действия электрической дуги меламино-формальдегидные смолы разлагаются с выделением газообразных продуктов, способствующих гашению дуги. Благодаря этому их применяют для изготовления

искрогасительных камер. В качестве наполнителей в этом случае берут слюдяную муку и асбест.

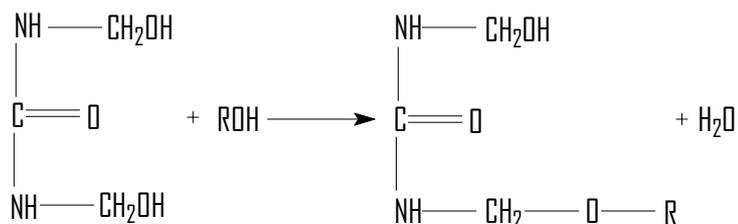
Меламино-формальдегидные смолы, благодаря хорошей адгезии к стеклу, применяют в производстве стеклотекстолита, отличающегося высокой механической прочностью и стойкостью к поверхностным разрядам.

## 4.2.2. Модифицированные смолы

Мочевино- и меламино-формальдегидные смолы находят применение в качестве основы лаков в сочетании с другими пленкообразующими. Для придания им способности растворяться в органических растворителях и совмещаться с другими смолами изменяют их химический состав путем образования эфиров в результате взаимодействия метилольных групп с различными спиртами (бутиловым спиртом, гликолем, глицерином). Эфир монометилолмочевины образуется по схеме:



Диметилолмочевина со спиртом может образовывать неполные эфиры:



Последние благодаря наличию незамещенной метилольной группы, склонны к реакции поликонденсации с образованием смолы, растворимой в органических растворителях.

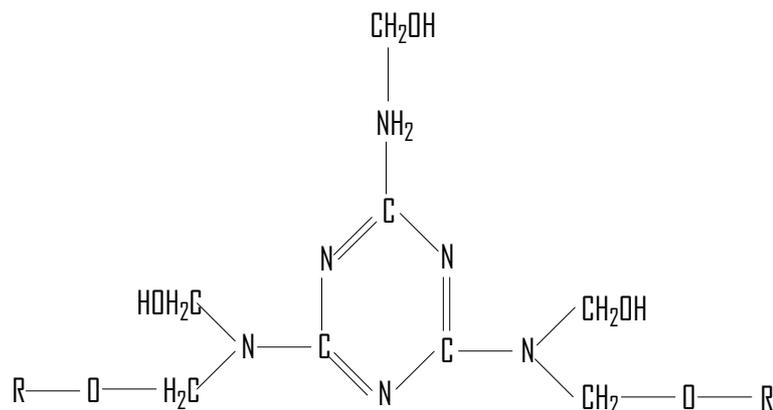
Наиболее распространены смолы, модифицированные н-бутиловым спиртом. Технология таких смол состоит из двух основных стадий: получение диметилолмочевины и получение бутиловых эфиров с одновременной их конденсацией. На первой стадии применяют щелочной катализатор (едкий натр), на второй — кислотный (фталевый ангидрид). Образуются два слоя. После отделения водного слоя смоляной слой сушат под вакуумом. Затем вводят бутиловый спирт для получения лака 50%-ной концентрации. Такой лак, разбавленный смесью бутилового спирта, толуола и ксилола, применяют как компонент нитроцеллюлозных лаков и лаков на основе полиэфирных смол.

Для электроизоляционных целей важное значение имеют модифицированные меламино-формальдегидные смолы.

Так как при этерификации метилольных групп часть их теряет способность к дальнейшей поликонденсации, то для получения модифицированных смол берут метилольные производные меламина с большим числом метилольных групп (обычно степень замещения соответствует пентаметилолмеланину).

Синтез меламино-формальдегидных смол также проводят в две стадии. Сначала получают метилольные производные, а затем их этерифицируют бутиловым спиртом. В последней стадии осуществляется одновременно поликонденсация.

Формулу частично замещенного пентаметилолмеламина можно выразить следующим образом:



Лаки на основе модифицированных меламина-формальдегидных смол дают хрупкие покрытия. Поэтому их пластифицируют (например, касторовым маслом) или чаще всего сочетают с глифталевыми смолами. Для этого готовую меламина-формальдегидную смолу в растворе бутилового спирта (1:1) обычно смешивают с глифталевыми или масляно-глифталевыми лаками. Полученный таким образом лак имеет марку МЛ-92.

Добавка меламина-формальдегидных смол (10—16%) в масляно-глифталевые лаки увеличивает скорость их отверждения, повышает твердость, цементирующую способность лаковой пленки и ее электрическую прочность после воздействия воды и повышенной относительной влажности.

Благодаря повышенной скорости отверждения, катушки больших трансформаторов, пропитанные масляно-глифталевым лаком, содержащим меламина-формальдегидную смолу, можно сушить при более низкой температуре, чем пропитанные лаком без введения этой смолы. Введение меламина-формальдегидных смол в масляно-глифталевые лаки придает им повышенную масло- и бензиностойкость. Лаки на основе меламина-формальдегидных смол в композиции с глифталевыми применяют в производстве коллекторного миканита.

### Вопросы и ответы для самопроверки знаний

**Вопрос.** Охарактеризуйте смолы, модифицированные н-бутиловым спиртом.

**Ответ.** Наиболее распространены смолы, модифицированные н-бутиловым спиртом. Технология таких смол состоит из двух основных стадий: получение диметиллолмочевины и получение бутиловых эфиров с одновременной их конденсацией. На первой стадии применяют щелочной катализатор (едкий натр), на второй — кислотный (фталевый ангидрид). Образуются два слоя. После отделения водного слоя смоляной слой сушат под вакуумом. Затем вводят бутиловый спирт для получения лака 50%-ной концентрации. Такой лак, разбавленный смесью бутилового спирта, толуола и ксилола, применяют как компонент нитроцеллюлозных лаков и лаков на основе полиэфирных смол.

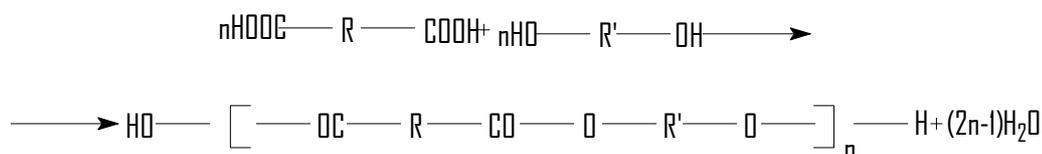
**Вопрос.** Какие стадии наблюдаются при синтезе меламина-формальдегидных смол?

**Ответ.** Синтез меламина-формальдегидных смол также проводят в две стадии. Сначала получают метилольные производные, а затем их этерифицируют бутиловым спиртом. В последней стадии осуществляется одновременно поликонденсация.

### 4.3. Полиэфирные смолы

#### 4.3.1. Общая характеристика смол и исходных веществ

При взаимодействии многоосновных кислот (или их ангидридов) и многоатомных спиртов получаются смолы, называемые полиэфирными. Каждый элементарный акт поликонденсации в процессе образования этих смол вызывается реакцией этерификации, на которой основано получение сложных эфиров. В общем виде реакцию получения полиэфирных смол можно написать:



Для получения полиэфирных смол в качестве исходных мономеров может быть применено большое число многоосновных кислот и многоатомных спиртов. Рассмотрим здесь только исходные соединения, имеющие наибольшее практическое значение для получения полиэфирных смол, применяемых в электротехнике.

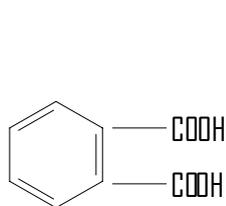
Из многоатомных спиртов для этой цели более всего применяют этиленгликоль и глицерин:



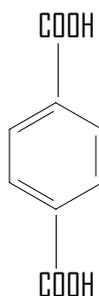
Свойства полиэфирных смол существенно зависят от того, какой из указанных спиртов использован для поликонденсации.

Этиленгликоль, обладая двумя функциональными (гидроксильными) группами, при взаимодействии с двухосновными кислотами образует термопластичные линейные полимеры. Поликонденсация двухосновных кислот с глицерином (трифункциональное соединение) приводит к образованию термореактивных полимеров.

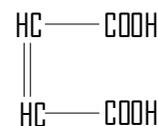
Существенно влияет на свойства полиэфиров химический состав кислоты. Из двухосновных насыщенных кислот алифатического ряда (адипиновая, себациновая и др.) производят только пластификаторы и некоторые типы полиуретанов. Для получения прочных электроизоляционных покрытий, пленок, пропиток и заливок применяют двухосновные кислоты ароматического ряда: фталевую и терефталевую — и ненасыщенную двухосновную кислоту алифатического ряда — малеиновую:



Фталевая кислота

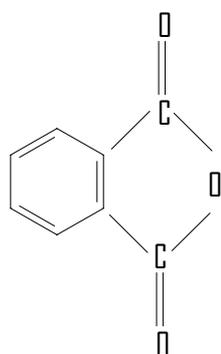


Терефталевая кислота

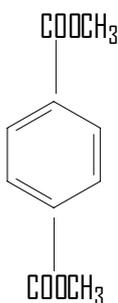
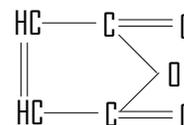


Малеиновая кислота

Первую применяют в виде ангидрида кислоты (фталевый ангидрид), вторую — в виде диметилового эфира (диметилтерефталат), третью — в виде малеинового ангидрида:



Фталевый ангидрид

Диметиловый эфир терефталевой  
кислоты

Малеиновый ангидрид

(диметилтерефталат)

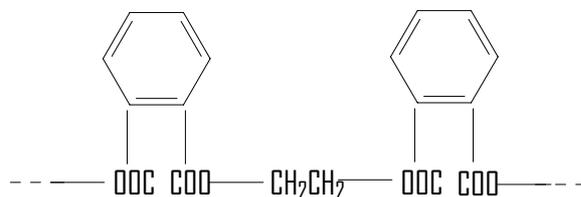
Фталевый ангидрид получают каталитическим окислением нафталина или ксилола, диметилтерефталат — двухстадийным окислением *n*-ксилола с этерификацией метиловым спиртом после каждой стадии. Малеиновый ангидрид получают окислением бензола.

В зависимости от взятой для поликонденсации кислоты полиэфирные смолы целесообразно разделить на: а) смолы на основе фталевой кислоты; б) смолы на основе терефталевой кислоты; в) смолы на основе ненасыщенных кислот. Влияние указанных кислот можно проследить на свойствах полиэфиров, полученных поликонденсацией с этиленгликолем. Фталевый ангидрид с этиленгликолем образует хрупкие аморфные смолы, не имеющие большого практического значения. Терефталевая кислота и ее эфиры образуют высокоплавкие кристаллические полимеры, применяемые для получения пленок и волокон. Непредельные кислоты сообщают полимеру особое свойство — способность в результате реакции полимеризации за счет двойных связей переходить в твердые вещества без выделения побочных продуктов.

Смолы, получаемые конденсацией глицерина и фталевого ангидрида (глифталевые) подразделяют на чисто глифталевые (глицерофталаты) и на глифталевые модифицированные, в состав которых входят смоляные или жирные кислоты. Глифталевые смолы, модифицированные кислотами растительных масел, называют масляно-глифталевыми.

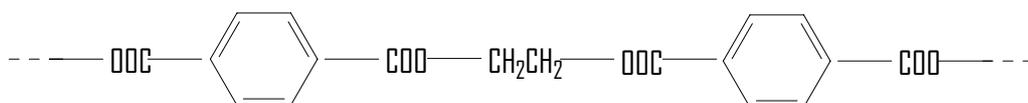
### 4.3.2. Термопластичные полиэфирные смолы

Поликонденсацией фталевого ангидрида с этиленгликолем получают плавкие, растворимые, полимеры, не имеющие практического значения:



Они не кристаллизуются и имеют низкую температуру размягчения.

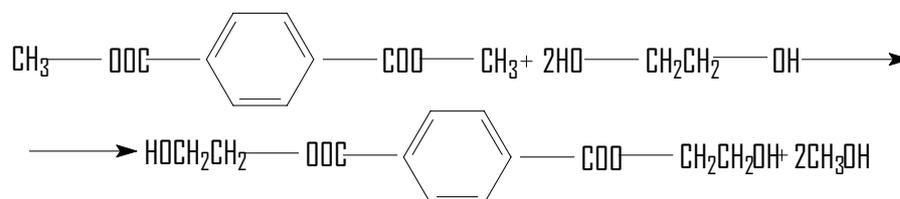
При использовании терефталевой кислоты образуются симметричные полимеры, способные кристаллизоваться:



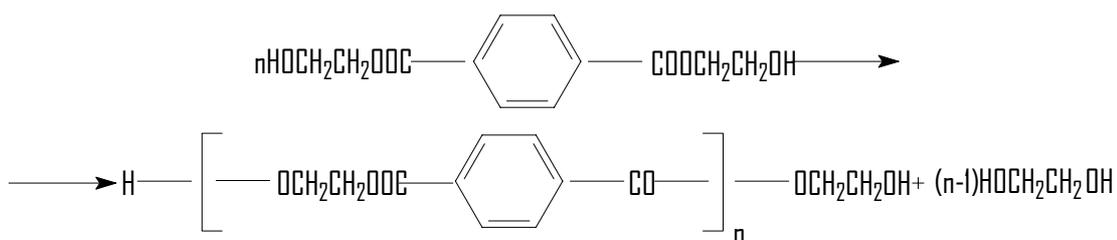
Благодаря высокой степени кристаллизации, линейные полимеры на основе терефталевой кислоты имеют высокую температуру плавления ( $265^{\circ}\text{C}$ ) и большую прочность. Это определило их использование для получения прочных нитей и пленок. В России пленки и нити выпускают под названием лавсан (терилен — Англия; дакрон, майлар — США). Пленки из полимера этиленгликоля и терефталевой кислоты (полиэтиленгликольтерефталата) применяют в производстве конденсаторов и в качестве пазовой изоляции электрических машин. У них высокая электрическая прочность (100 кВ/мм) и повышенная нагревостойкость (допускаемая длительная рабочая температура  $120\text{—}130^{\circ}\text{C}$ ). Тангенс угла диэлектрических потерь (при 50 Гц) 0,002—0,005, диэлектрическая проницаемость 3—3,5.

Для получения полиэфиров используют диметилловый эфир терефталевой кислоты. Преимущества его в сравнении со свободной терефталевой кислотой те, что он растворим в органических растворителях, в частности в этиленгликоле, и плавится при сравнительно низкой температуре ( $140\text{—}141^{\circ}\text{C}$ ). Благодаря этому образование полиэфира осуществляется в однородной среде, что обеспечивает более высокую скорость реакции и получение однородного продукта.

Полиэтиленгликольтерефталат получают в две стадии. Сначала при  $180^{\circ}\text{C}$  в присутствии катализаторов (PbO) получают дигликолевый эфир терефталевой кислоты:



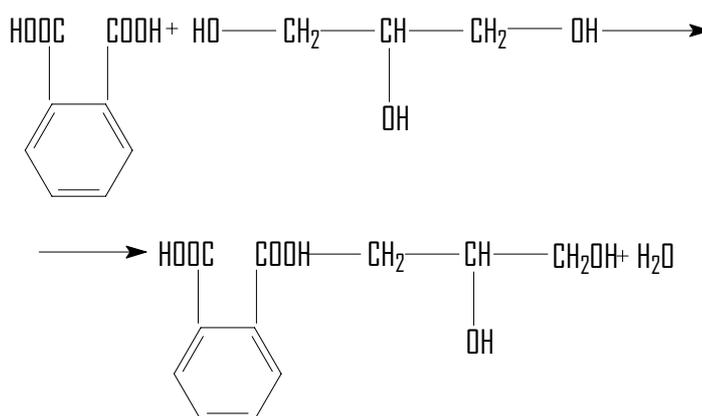
При этом сложный эфир одного состава превращается в сложный эфир другого состава (остаток одного спирта замещается остатком другого спирта). Такая реакция называется переэтерификацией. Полученный переэтерификацией дигликолевый эфир терефталевой кислоты при более высокой температуре ( $270\text{—}280^{\circ}\text{C}$ ) конденсируется по схеме:



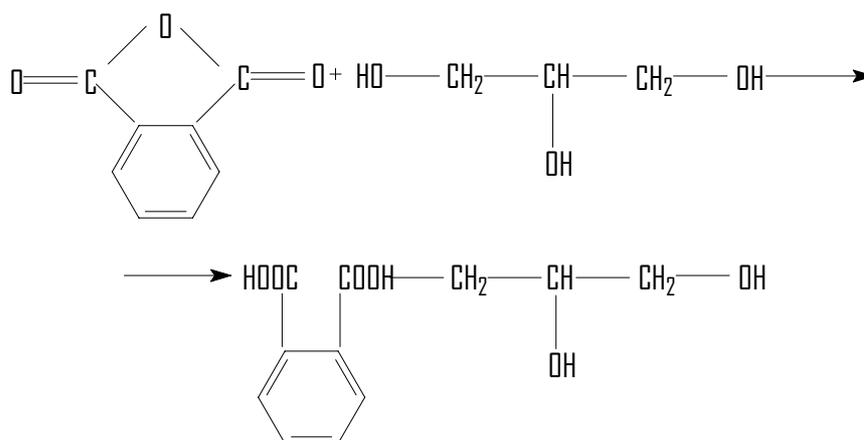
Выдавливая расплав полиэфирной смолы через фильеры, получают нити, которые ориентируют вытяжкой при повышенной температуре (70—80° С). Для получения пленок расплав выдавливают через щелевидную матрицу. Полученную неориентированную пленку затем расширяют на ширительных машинах (с подогревом), благодаря чему уменьшается толщина пленки, и макромолекулы приобретают ориентацию.

### 4.3.3. Термореактивные смолы на основе фталевой кислоты

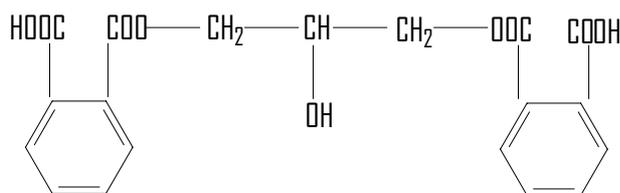
При взаимодействии фталевой кислоты с глицерином образуется моноэфир:



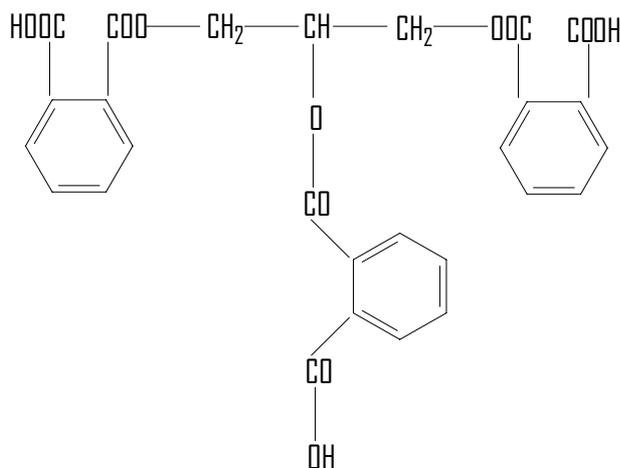
К таким же результатам приводит действие на глицерин фталевого ангидрида:



С двумя молекулами фталевого ангидрида глицерин образует диэфир:



Эта стадия реакции протекает быстро, так как фталевый ангидрид очень реакционноспособен. Дальнейшие стадии конденсации протекают с трудом, медленно. Это объясняется малой подвижностью больших молекул и более низкой активностью вторичной гидроксильной группы  $=\text{CHOH}$  по сравнению с первичной  $\text{CH}_2\text{OH}$ . При более высокой температуре оставшиеся вторичные группы взаимодействуют с неполными эфирами или фталевым ангидридом, образуя разветвленную структуру:



Такая структура может перейти в пространственную с потерей растворимости (образуется гель). Вследствие этого при конденсации глицерина с фталевым ангидридом трудно добиться высокой степени поликонденсации, и получаемые смолы — глицерофталаты — имеют большое кислотное число (136 и выше). Чем больше кислотное число или чем больше свободных карбоксильных групп в единице массы смолы, тем меньше степень поликонденсации.

Трехмерные полимеры, полученные после длительного нагрева, имеют некоторую пластичность. Обладая хорошей клеящей способностью, смолы такого состава в виде расплава или лака применяют для склейки коллекторного миканита.

Если одну гидроксильную группу глицерина заблокировать одноосновной кислотой (осуществив реакцию этерификации), то функциональность его снизится до двух, и реакцию поликонденсации можно проводить довольно глубоко, не боясь желатинизации. Для этой цели применяют смоляные кислоты (канифоль) и жирные кислоты растительных масел различной степени непредельности. Глифталевые смолы, в состав которых входят жирные или смоляные кислоты (называемые модифицированными глифталевыми смолами), хорошо растворимы и совместимы с другими пленкообразующими (маслами, нитроцеллюлозой, меламино-формальдегидной смолой), водостойки и эластичны.

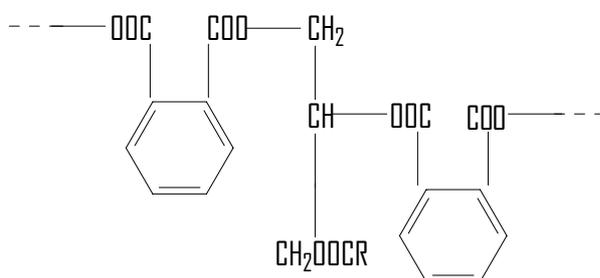
Жирные кислоты растительных масел вводят в глифталевые смолы двумя способами. По одному способу берут свободные жирные кислоты, которые предварительно выделяют из масел их расщеплением. По другому способу применяют нерасщепленные масла, которые, взаимодействуя с глицерином (температура 180-

290<sup>0</sup> С) в присутствии щелочных катализаторов (PbO), образуют смесь моно- и диэфиров глицерина (моно- и диглицериды). Формула моноглицерида:



где R — радикал жирной кислоты (стеариновой, олеиновой, линолевой, линоленовой и др.).

Моноглицерид, имея два свободных гидроксила, образует с фталевым ангидридом полимеры следующего строения:



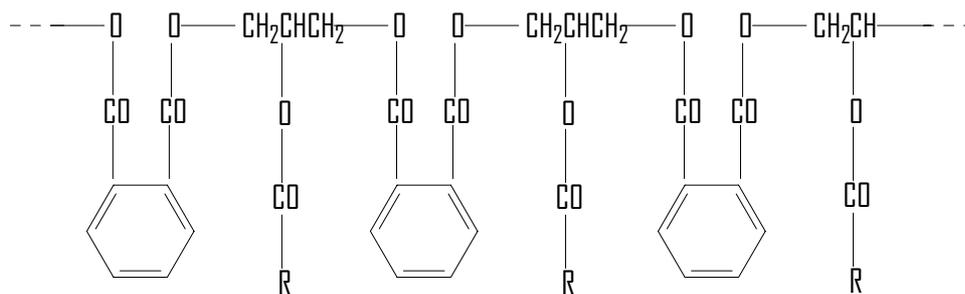
Реакция протекает при 200-250<sup>0</sup> С. К полученной после поликонденсации смоле, соответствующей определенному кислотному числу, добавляют растворитель для получения лака. В последнее время стал внедряться азеотропный метод варки масляно-глифталевых смол. Для более равномерного и полного отделения воды в реакционную массу вводят ксилол, который испаряется вместе с водой, образуя азеотропную смесь; вода попадает в ловушку и оттуда спускается в канализацию, а ксилол непрерывно возвращается в реактор.

Если применяют свободные жирные кислоты, то реакционная смесь состоит из фталевого ангидрида, глицерина и свободных жирных кислот. Загружают их в реактор одновременно. Смесь выдерживают длительное время при 210-230<sup>0</sup> С до получения смолы с требуемыми свойствами.

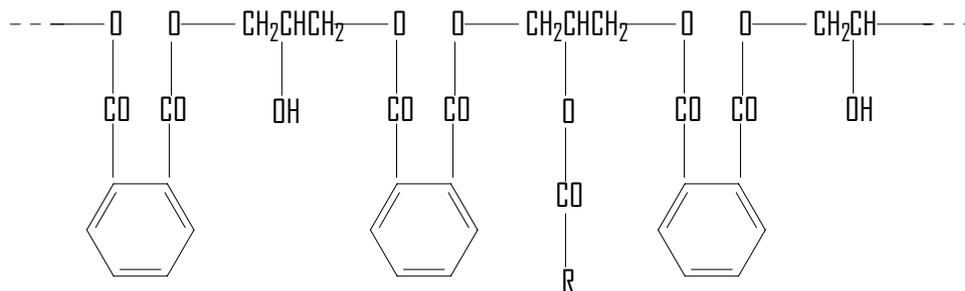
Часто сначала загружают глицерин и жирные кислоты. При нагревании этой смеси (200-210<sup>0</sup> С) в результате этерификации образуется моноглицерид. В него затем вводят фталевый ангидрид. Смесь нагревают 4—8 ч до достижения заданного кислотного числа. После этого ее растворяют. Способ с применением нерасщепленных масел более экономичен и поэтому шире распространен.

Химический состав и свойства модифицированных глифталевых смол зависят от количества введенных жирных кислот. Смолы, содержащие большое количество остатков жирных кислот, называют «жирными», смолы с малым содержанием остатков жирных кислот — «тощими» глифталевыми смолами. Строение смол зависит также от способа введения жирных кислот.

Глифталевые смолы на основе свободных жирных кислот предположительно имеют следующее строение:



«Жирные» смолы



«Тощие» смолы

Длинный радикал жирных кислот придает хорошую растворимость модифицированным глифталевым смолам. Чем больше таких радикалов, тем меньше полярность смол, тем они лучше растворяются в алифатических углеводородах (уайт-спирите). Смолы, содержащие 30% кислот растительных масел, растворяются преимущественно в ароматических углеводородах. Смолы, в состав которых входит 40% жирных кислот, растворяются в смеси ароматических и алифатических углеводородов, а при содержании жирных кислот более 50% растворителями могут служить одни алифатические углеводороды. Чем жирных кислот в смоле больше, тем выше эластичность покрытия и меньше твердость.

Высыхание лаковых пленок из модифицированных глифталевых смол основано на полимеризации благодаря двойным связям, содержащимся в непредельных жирных кислотах. Чем больше непредельность кислот, тем скорость высыхания больше. Наиболее быстро высыхают пленки, содержащие жирные кислоты тунгового масла.

При высыхании пленок на воздухе трехмерные молекулы образуются скорее и цепи сшиваются через кислородные мостики:

Пленки на основе масляно-глифталевых смол более эластичны, чем пленки на основе растительных высыхающих масел. В процессе старения они изменяются в меньшей степени.

Для модификации глифталевых смол может быть также использовано невысыхающее касторовое масло, которое в процессе варки лаков дегидратируется. Имея гидроксильную группу, масло при высокой температуре отщепляет воду, и образуется двойная связь. Практическое применение в электротехнической промышленности получил масляно-глифталевый лак на касторовом масле, совмещенный с крезолформальдегидной смолой, модифицированной бутиловым спиртом (лак ФЛ-98). Способность смол такого типа совмещаться с маслами и растворяться в углеводородах объясняется образованием эфирных (бутоксильных)

групп в результате взаимодействия бутилового спирта с метилольными группами, образующимися при конденсации формальдегида с крезолом.

Лаками на основе модифицированных глифталевых смол пропитывают обмотки электрических машин, в том числе тяговых и крановых двигателей, обмотки трансформаторов и других аппаратов, работающих в среде нефтяных масел. Лаками некоторых рецептур склеивают пакеты малогабаритных статоров и якорей, слюду. Клеящая способность лаков тем выше, чем меньше их жирность. Для высыхания глифталевых смол требуется длительное время. Они хорошо высыхают в тонком слое (что связано с участием в процессе высыхания кислорода воздуха). В электрических устройствах часто требуются лаки, способные отверждаться внутри толстого слоя и обладающие хорошей цементирующей способностью. Для этих целей применяют лаки на основе глифталевых смол в смеси с модифицированными резольными смолами и меламино-формальдегидными.

На основе модифицированных глифталевых смол изготавливают масляно-глифталевый лак ГФ-95. Летучая часть лака состоит из толуола, ксилола и скипидара. Лак имеет высокую нагревостойкость (класс F) и маслостойкость.

Добавляя в лак ГФ-95 8% меламино-формальдегидной смолы, получают лак МГМ-8, 16% —лак МЛ-92 (МГМ-16). В результате лак приобретает способность высыхать в толстых слоях. Лаком МЛ-92 пропитывают обмотки с нагревостойкостью класса В.

Если в качестве многоатомного спирта взят пентаэритрит (имеющий четыре гидроксильные группы), то получают так называемые пентафталевые смолы. Им пропитывают обмотки электрических машин. Преимущество этих лаков — нетоксичность и пожаробезопасность.

На основе глифталевых смол изготавливают эмали. Это лаки, содержащие неорганические пигменты. Для ускорения сушки в их состав вводят сиккативы. Этими лаками покрывают обмотки электрических машин и металлические части. Распространена нитроглеталевая эмаль, пленкообразующей частью которой являются модифицированная глифталевая смола и нитроцеллюлоза. Эмаль высыхает на воздухе без нагревания (воздушная сушка). Некоторые эмали в качестве основы содержат только глифталевую смолу. Они высыхают при 100—105<sup>0</sup> С, а с сиккативами могут использоваться как эмали воздушной сушки.

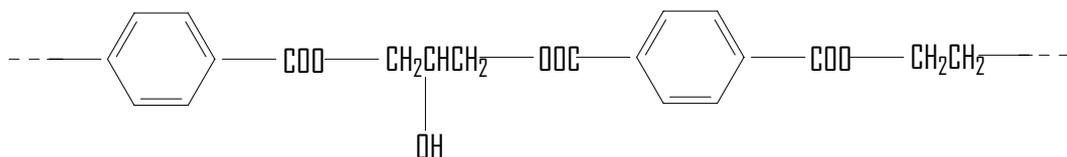
Глифталевыми лаками в кабельной промышленности подклеивают и пропитывают стекловолоконистую изоляцию. Благодаря глифталевому связующему, стекловолоконистая изоляция обмоточных проводов приобретает значительную механическую прочность и более высокое пробивное напряжение.

#### **4.3.4. Термореактивные полиэфиры терефталевой кислоты и эмальлаки на их основе**

При поликонденсации терефталевой кислоты (точнее, ее диметилового эфира) с глицерином получают полимеры, растворимые в полярных растворителях и способные переходить в пространственную структуру. Лаковые покрытия, полученные из таких растворов, хрупки и не имеют практического значения. Для получения полимеров, образующих эластичные покрытия, часть глицерина заменяют этиленгликолем или другим двухатомным спиртом. Такие полиэфиры являются основой

эмальлаков для получения нагревостойкой эмалевой изоляции проводов, высокоэластичной и прочной.

Формула полиэфира, в котором остатки терефталевой кислоты соединены с остатками глицерина и этиленгликоля:

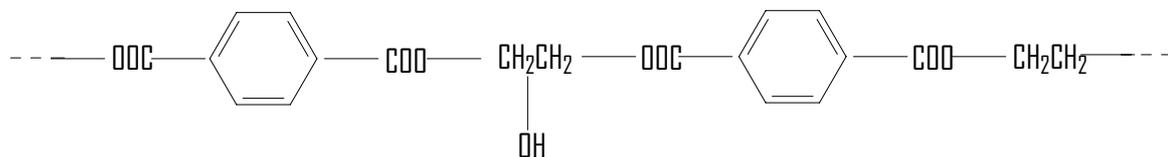


Реакция получения такого полимера из диметилтерефталата аналогична реакции получения полиэтиленгликольтерефталата. Она заключается в переэтерификации диметилтерефталата и поликонденсации низкомолекулярных эфиров. Разница состоит в том, что в реакции участвует не один двухатомный спирт, а смесь двухатомных и трехатомного спиртов. Вместо двух молей этиленгликоля на один моль диметилтерефталата берут 1,3 моля многоатомных спиртов.

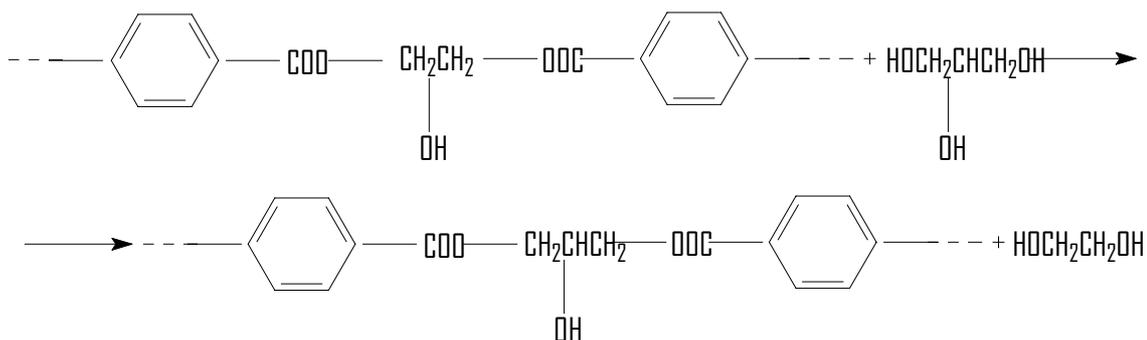
Для получения эмальлака № 124 (ПЭ-943) (разработан Всесоюзным электротехническим институтом) в реактор вводят глицерин и двухатомные спирты. Смесь нагревают до 160-165<sup>0</sup> С. Добавляют в нее диметилтерефталат (1 моль диметилтерефталата на 1,3 моля спиртов) и катализатор переэтерификации. После этого начинается переэтерификация с выделением метилового спирта. Продолжается она около 30 ч и сопровождается постепенным ступенчатым подъемом температуры до 210<sup>0</sup> С. Окончательный процесс поликонденсации низкомолекулярных эфиров осуществляют после добавления в реакционную смесь небольшой части трикрезола при 200-210<sup>0</sup> С. Полученный полимер, составляющий основу лака, растворяется в трикрезоле с добавкой сольвент-нафты (до 20% по отношению к массе растворителя). Содержание пленкообразующей части лака 40-45%.

Готовый лак содержит в небольшом количестве металлорганическое соединение — бутилтитанат, способствующий сшиванию цепей в процессе пленкообразования при высокой температуре в эмальпечи и получению более гладкого покрытия. В некоторых рецептурах полиэфирных лаков в качестве сшивающих агентов используются октоат цинка, нафтенат цинка и др.

ВНИИ кабельной промышленности показало, что полиэфирный эмальлак можно получить, если исходить из готового линейного терефталевого полиэфира (лавсана):



По своему строению и свойствам полиэфир, составляющий основу этого лака (ПЭ-939), аналогичен полиэфиру, полученному поликонденсацией диметилового эфира терефталевой кислоты с глицерином и этиленгликолем. Сущность способа получения лака ПЭ-939 заключается в воздействии глицерина на расплавленную смолу лавсан при 265-2700<sup>0</sup> С. Реакция, в конечном счете, сводится к замещению в цепи полимера группы  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  другой группой, содержащей гидроксил; при этом образуется полимер, аналогичный полученному из диметилтерефталата и выделяется этиленгликоль:



Ввиду несоответствия групп друг другу по размеру и из-за пространственных затруднений предполагается, что внутрицепное замещение осуществляется в несколько стадий. Сначала разрывается цепь и присоединяется остаток глицерина к одной части молекулы и гидроксил — к другой. Затем часть продуктов деструкции конденсируется, выделяя этиленгликоль.

Полученную основу лака растворяют в смеси трикрезола и сольвентафты (8:2). В лак входят полибутилтитанат (0,5-0,6% от массы лака). Пленка в эмальпечи образуется в результате взаимодействия первичных и вторичных гидроксидов.

Такой способ получения эмалевого лака дает возможность использовать обрезки полиэтилентерефталатных пленок, волокон и смолы в виде вторичного сырья.

Химические изменения, которые претерпевает полимер в результате переэтерификации, существенно отличаются от других химических реакций высокомолекулярных соединений. Обычно такие реакции (галогенирование полимеров, этерификация, ацелирование и т. п.) протекают при взаимодействии реагирующего агента с водородом или функциональными группами полимеров, являющимися боковыми ответвлениями от основной цепи. При этом видоизменяются боковые группы, а основная цепь остается без изменения. В данном случае химические изменения затрагивают основную цепь: одни звенья заменяются другими.

Оптимальными свойствами обладает полимер, у которого 40% остатков этиленгликоля замещены звеньями из остатков глицерина. В таком полимере на 100 структурных единиц полимера приходится 40 гидроксильных групп. Растворитель лака — также смесь трикрезола и сольвент-нафты.

Эмалевые изоляционные покрытия на основе лаков ПЭ-943 и ПЭ-939 нагревостойки. Провода, эмалированные этими лаками, эксплуатируются длительно при 130<sup>0</sup> С, а ограниченный срок эксплуатации (до 500 ч) — при 200<sup>0</sup> С. Высокая нагревостойкость этих проводов подтверждается результатами сравнительных ускоренных их испытаний.

Как видно на рис. 4.4, провода с полиэфирной изоляцией длительно сохраняют эластичность эмалевой пленки при 150<sup>0</sup> С, тогда как у проводов с поливинилацеталевой изоляцией в этих условиях эластичность пленки резко ухудшается.

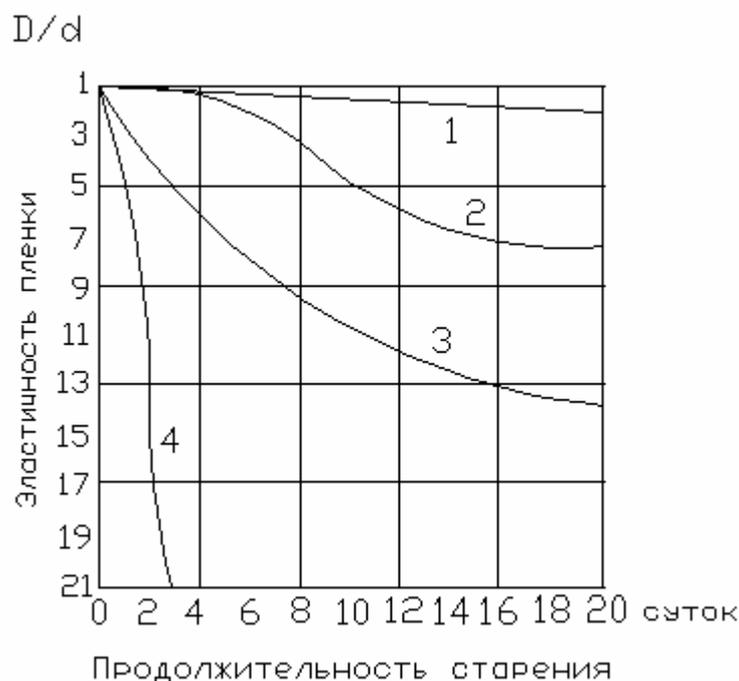


Рис. 4.4. Изменение эластичности во время старения:

1 — полиэфирная изоляция, старение при  $150^{\circ}\text{C}$ ; 2 — полиэфирная изоляция, старение при  $180^{\circ}\text{C}$ ; 3 — поливинилацеталевая изоляция, старение при  $150^{\circ}\text{C}$ ; 4 — поливинилацеталевая изоляция, старение при  $180^{\circ}\text{C}$ ;  $D$  — диаметр цилиндра;  $d$  — диаметр провода

На этом же рисунке показано, что полиэфирные эмальпленки проявляют большую устойчивость при  $180^{\circ}\text{C}$ , чем поливинилацеталевые при  $150^{\circ}\text{C}$ .

Повышенная нагревостойкость проводов с полиэфирной изоляцией характеризуется также данными рис. 4.5. На рисунке видно, что провода с полиэфирной изоляцией при воздействии температуры  $230^{\circ}\text{C}$  длительно сохраняют пробивное напряжение на уровне выше 1000 В. У проводов с поливинилацеталевой изоляцией при воздействии более низкой температуры пробивное напряжение падает очень сильно. Полиэфирная изоляция прочна и стойка к воздействию растворителей. Недостаток ее — пониженная устойчивость к тепловому удару. Из-за кратковременного воздействия повышенной температуры изоляционный слой, находящийся в напряженном состоянии, растрескивается. Такое состояние изоляции обычно вызывается растяжением провода или изгибанием.

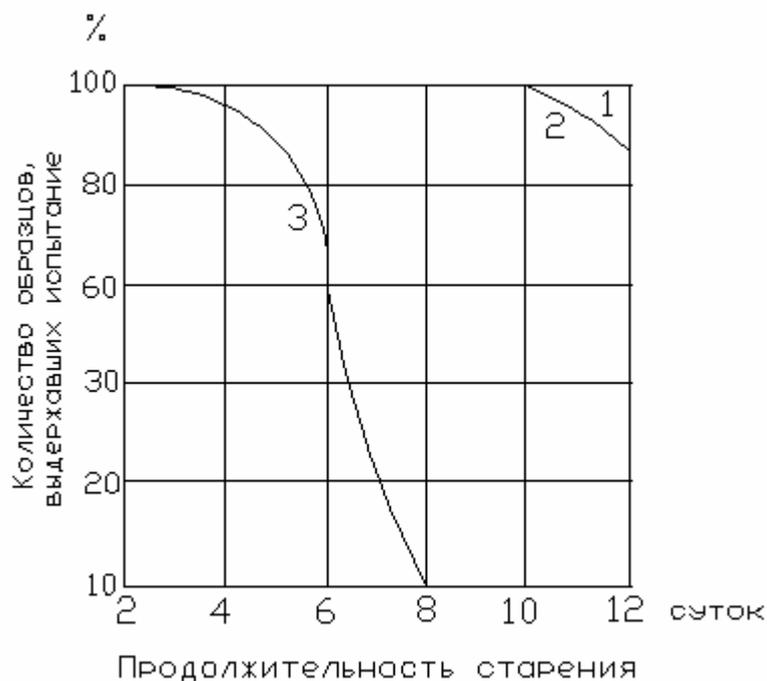


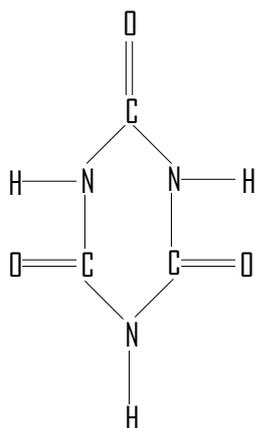
Рис. 4.5. Испытание эмальпроводов во время старения пробивным напряжением 100 В

1 — полиэфирная изоляция, старение при  $200^{\circ}\text{C}$ ; 2 — полиэфирная изоляция, старение при  $230^{\circ}\text{C}$ ; 3 — поливинилацеталевая изоляция, старение при  $200^{\circ}\text{C}$

Чувствительность к тепловому удару связана со структурой полимера: близкое расположение цепей и большое число поперечных связей. При такой прочной структуре нагревание растянутой напряженной пленки вызывает дополнительные напряжения на отдельных участках полимера, так как возможность перемещения участков цепей в результате теплового движения сдерживается поперечными связями (в отличие от термопластичных полимеров и полимеров с редкими поперечными связями).

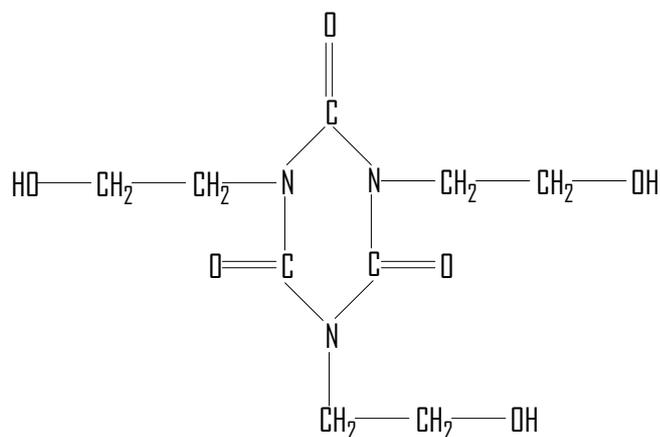
Ввиду того что тепловая энергия не может быть затрачена на механические перемещения, воздействие ее на растянутые участки разрывает связи и разрушает структуру. Этот недостаток может сказаться лишь в особых случаях, когда напряжения в пленке очень велики, например, при изгибании прямоугольных проводов. В большинстве случаев при обмотке двигателей и аппаратов круглыми эмальпроводами не создаются опасные напряжения, повреждающие изоляцию из-за тепловых ударов. Стойкость к тепловому удару существенно повышается, если поверх изоляции на основе терморезистивного полиэфира наложить слой термопластичной полиэфирной (или иной) изоляции.

Чтобы улучшить некоторые свойства полиэфирной изоляции, главным образом повысить нагревостойкость, полиэфиры модифицируют производными изоциануровой кислоты

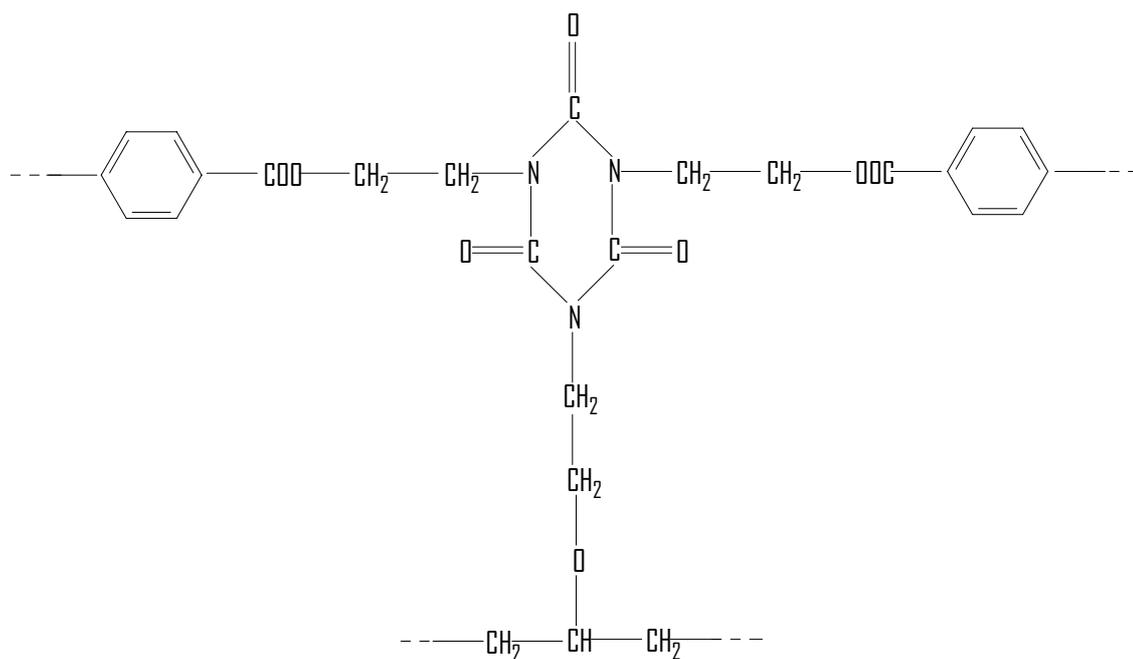


Изоциануровая кислота

Полиэфирный лак, при получении которого глицерин полностью или частично замещен триоксиэтилизоциануратом

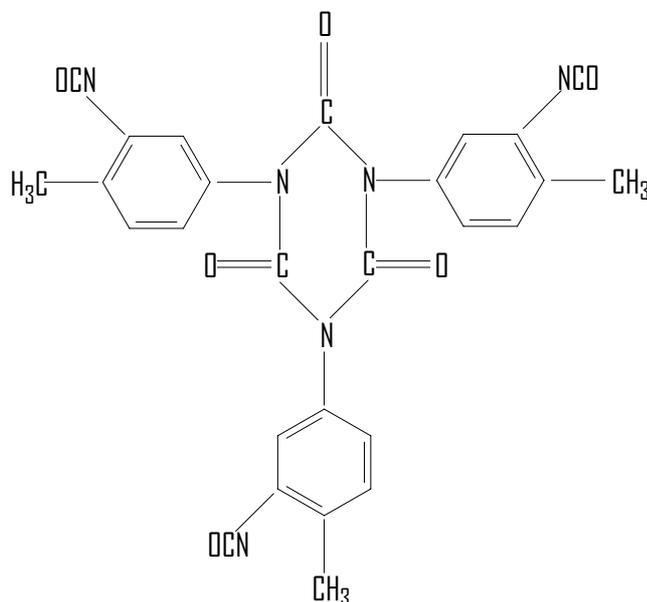


образует при запекании полимер (полиэфирцианурат) пространственной структуры:



Молекула полимера содержит энергетически прочные изоциануратные кольца. Этим можно объяснить повышение нагревостойкости изоляции.

Аналогичную модификацию производит изоцианурат,



имеющий активные реакционноспособные изоцианатные группы — NCO, взаимодействующие с гидроксилами полиэфира.

Изоцианурат вводят в лак в стабилизированной форме. У него группы NCO блокированы фенолом.

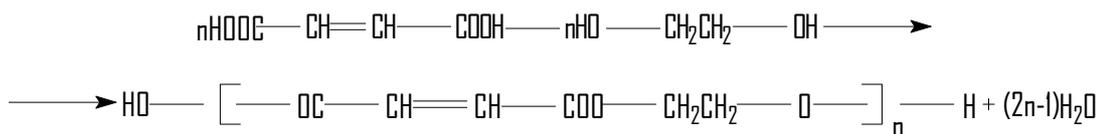
Изоцианурат — продукт замкнутой полимеризации трех молекул толуилنديзоцианата. Полимеризуют при 90-100<sup>0</sup>С с безводным уксуснокислым натрием (катализатор).

Циклический полимер стабилизируют фенолом при 60-100<sup>0</sup>С.

На основе полиэфиров терефталевой кислоты изготовляют пропиточный электроизоляционный лак ПЭ-933 (разработан ВЭИ имени Ленина). Им пропитывают изоляцию электрических машин и аппаратов класса нагревостойкости F (155<sup>0</sup>С). Полиэфир терефталевой кислоты получают из диметилтерефталата, этиленгликоля и глицерина. Пленкообразующая часть лака, кроме этого полиэфира, содержит полиэфир, получаемый из адипиновой кислоты и глицерина, эпоксидную смолу и небольшое количество бутоксикрезолформальдегидной смолы. Благодаря введению указанных компонентов лак отвердевает в относительно толстых слоях при режиме (температура и время), принятом в технологии производства электрических машин указанного класса. Лак содержит (около 50%) удобные для применения растворители этилцеллозольв и толуол.

#### 4.3.5. Ненасыщенные полиэферы

Если двухосновная кислота или ее ангидрид содержат двойные связи, то продукты их полиэтерификации с двухатомными спиртами ненасыщены. Реакция непредельной малеиновой кислоты с этиленгликолем протекает по схеме:



Число двойных связей в полиэфире соответствует числу молекул непредельной кислоты, участвующих в образовании полиэфира. Обычно вместо малеиновой кислоты берут малеиновый ангидрид. В состав ненасыщенных эфиров для повышения эластичности вводят насыщенные кислоты. Благодаря двойным связям полиэфир такого состава в присутствии инициаторов вступают в реакцию сополимеризации с непредельными мономерными соединениями или с более сложными соединениями, содержащими двойные связи; образуются пространственные полимеры. Пользуясь такой реакцией, можно жидкие исходные составляющие превратить в твердые вещества без выделения летучих продуктов. Это происходит потому, что в процессе реакции не образуются побочные низкомолекулярные продукты, и смеси не содержат летучих растворителей. Весьма выгодно использовать такие смеси в качестве заливочных компаундов и пропиточных составов.

Отвержденные смолы имеют хорошие электроизоляционные и механические свойства.

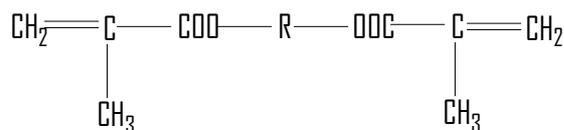
В качестве термореактивного компаунда для пропиток обмоток электрических машин нашел применение состав на основе гликольмалеинового эфира и стирола. Инициатор сополимеризации — перекись бензоила. Компоненты смешивают перед употреблением. Для повышения стабильности исходных соединений при хранении к ним добавляют ингибитор — гидрохинон. Смеси компонентов превращаются в твердый полимер при 80-100<sup>0</sup>С за 1-2 ч.

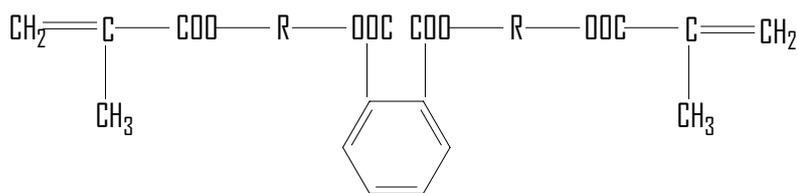
Кроме этой основной реакции, возможна полимеризация самого стирола без соединения (сополимеризации) с полиэфиром и присоединение не одного звена, а нескольких звеньев стирола.

Заливки и пропитки, получаемые с применением указанных компаундов, имеют хорошие электроизоляционные свойства, высокую адгезию к обмотке и цементирующую способность.

На сополимеризации гликольмалеиновых эфиров диметакриловых эфиров основано применение пропиточных компаундов (типа КП) вместо пропиточных лаков (разработаны ВНИИ электромеханики). Так как эти компаунды в исходном состоянии мало вязки и не содержат растворителей, их часто называют (неправильно) лаками без растворителей.

Диметакриловые эфиры представляют собой продукт этерификации триэтиленгликоля и метакриловой кислоты или продукт этерификации тех же соединений и фталевого ангидрида. Если триэтиленгликоль сокращенно обозначить HO — R — OH, то формулы этих эфиров будут следующие:





Кроме основных составляющих: гликольмалеинового эфира и диметакрилового эфира — компаунды КП содержат перекись бензоила и сиккатив, которые вводят в композицию перед употреблением.

Компаундами такого типа можно пропитывать катушки, обмотки статоров, роторов и якорей электрических машин. Они нагревостойки и обладают высокой цементирующей способностью. Весьма существенный технико-экономический эффект достигается при применении таких компаундов вследствие резкого сокращения времени сушки и возможности механизации и конвейеризации процессов сушки и пропитки. Существенно сокращение расхода тепла на испарение растворителей.

### Вопросы и ответы для самопроверки знаний

**Вопрос.** Как можно разделить полиэфирные смолы в зависимости от взятой для поликонденсации кислоты?

**Ответ.** В зависимости от взятой для поликонденсации кислоты полиэфирные смолы целесообразно разделить на: а) смолы на основе фталевой кислоты; б) смолы на основе терефталевой кислоты; в) смолы на основе ненасыщенных кислот.

**Вопрос.** Какие способы введения жирных кислот растительных масел в глифталевые смолы вы знаете?

**Ответ.** Жирные кислоты растительных масел вводят в глифталевые смолы двумя способами. По одному способу берут свободные жирные кислоты, которые предварительно выделяют из масел их расщеплением. По другому способу применяют нерасщепленные масла, которые, взаимодействуя с глицерином (температура 180-290<sup>0</sup> С) в присутствии щелочных катализаторов (PbO), образуют смесь моно- и диэфиров глицерина (моно- и диглицериды).

**Вопрос.** Расскажите об эмалях, изготавливаемых на основе глифталевых смол.

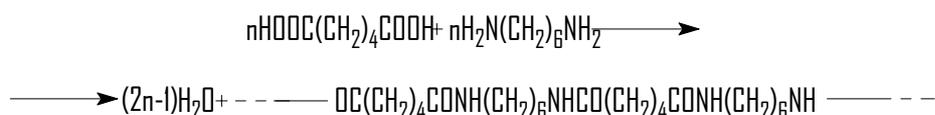
**Ответ.** На основе глифталевых смол изготавливают эмали. Это лаки, содержащие неорганические пигменты. Для ускорения сушки в их состав вводят сиккативы. Этими лаками покрывают обмотки электрических машин и металлические части. Распространена нитроглифталевая эмаль, пленкообразующей частью которой являются модифицированная глифталевая смола и нитроцеллюлоза. Эмаль высыхает на воздухе без нагревания (воздушная сушка). Некоторые эмали в качестве основы содержат только глифталевую смолу. Они высыхают при 100—105<sup>0</sup> С, а с сиккативами могут использоваться как эмали воздушной сушки.

## 4.4. Полиамиды

### 4.4.1. Строение полиамидов

Полиамиды — это высокомолекулярные соединения, содержащие между углеводородными остатками повторяющиеся амидные группы CONH. В зависимости от метода получения они разделяются на два основных типа: 1) полиамиды, получаемые конденсацией диаминов с дикарбоновыми кислотами, и 2) полиамиды, получаемые конденсацией аминокислот.

Важнейший представитель полиамидов первого типа — нейлон, получаемый конденсацией адипиновой кислоты и гексаметилендиамина:



В общем виде строение полиамидов этого типа можно выразить следующим образом:



В случае нейлона  $n = 4$ ,  $m = 6$ . (В России полиамид такого состава носит название анид.)

Практическое значение имеет также полиамид, получаемый конденсацией гексаметилендиамина с себаценовой кислотой  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ . У него между группами CONH располагается более длинный углеводородный остаток ( $n = 8$ ).

Важнейший представитель полиамидов второго типа — капрон, получаемый конденсацией лактама 8-аминокапроновой кислоты (капролактама). Непосредственно в реакции поликонденсации участвует аминокaproновая кислота, которая получается в начале процесса из исходного продукта — капролактама:



Молекулы аминокaproновой кислоты реагируют между собой, выделяя воду.



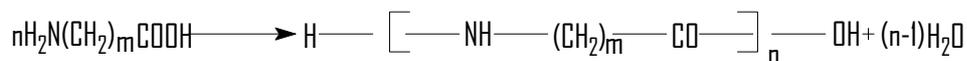
Димер далее реагирует с молекулой аминокaproновой кислоты (образующейся при действии выделившейся воды на капролактама), образуя тример, который подвергается той же реакции конденсации и т. д. В результате образуется полимер (поликапролактама) строения:



Его получают в автоклаве ( $250\text{--}260^\circ\text{C}$ ), обогреваемом парами дифенильной смеси: 26,5% дифенила  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---C}_6\text{H}_5$  и 73,5% дифенилоксида  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ . Активатором поликонденсации служит вода. По окончании процесса расплавленный полимер из автоклава под давлением выдавливают в виде ленты в ванну с водой. Ленту разрезают на мелкие куски (крошки). Крошку обрабатывают горячей водой для извлечения

мономера и низкомолекулярных фракций. Количество водорастворимых соединений 10-12% от массы капрона. Затем крошку отжимают на центрифуге и сушат.

Аминокислоты с числом метиленовых групп  $\text{CH}_2$  больше, чем у аминокaproновой кислоты, не образуют циклических соединений (лактамов), и поликонденсация их имеет общий вид:



Представители полиамидов, получаемых из аминокислот: энант

$\text{H—}[\text{—NH—}(\text{CH}_2)_6\text{—CO—}]_n\text{—OH}$ , получаемый поликонденсацией аминокaproновой кислоты  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ ; пеларгон  $\text{H—}[\text{—NH—}(\text{CH}_2)_8\text{—CO—}]_n\text{—OH}$ , получаемый поликонденсацией аминокпеларгоновой кислоты  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ ; ундекан  $\text{H—}[\text{—NH—}(\text{CH}_2)_{10}\text{—CO—}]_n\text{—OH}$ , получаемый поликонденсацией аминокундекановой кислоты  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ .

В России (Несмеяновым и Фрейдлиной) разработан способ получения этих кислот из доступных соединений: этилена  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  и четыреххлористого углерода  $\text{CCl}_4$  открывающий большие возможности для получения полиамидов. Сущность способа заключается в том, что необходимое количество метиленовых групп для указанных кислот (например, в аминокундекановой кислоте 10 групп  $\text{CH}_2$ ) образуется в результате неглубокой полимеризации этилена. Реакция полимеризации, которая приостанавливается (обрывается) на стадии получения низкомолекулярных соединений, называется реакцией теломеризации.

Во Франции аминокундекановую кислоту получают из касторового масла. Полиамид из этой кислоты выпускают под названием рилсан (полиамид-11) и приобрел важное практическое значение, в частности для электроизоляционных целей.

Путем сочетания различных исходных соединений могут быть получены смешанные полиамиды, отличающиеся от рассмотренных способностью растворяться в спиртах. Наиболее интересен смешанный полиамид, построенный из остатков аминокaproновой кислоты, гексаметилендиамина и адипиновой кислоты:



Исходные соединения для этого полиамида — капролактam и адипиновокислый гексаметилендиамин (соль АГ), т. е. соединения, применяемые для получения капрона и найлона. Смешанные полиамиды не имеют регулярного строения, так как участвующие в реакции вещества конденсируются не в определенной последовательности, а во всевозможных сочетаниях.

При регулярном чередовании метиленовых групп между группами  $\text{CONH}$  образуется большое число водородных связей между водородом и кислородом этих групп. При нерегулярном чередовании амидных групп число водородных связей уменьшается, так как часть атомов водорода и кислорода оказывается смещенной друг относительно друга. Вследствие этого снижается прочность связи между цепями, что вызывает более легкую растворимость и более низкую температуру плавления у смешанных полиамидов, чем у полиамидов регулярного строения. Смешанные полиамиды растворяются в водных растворах метилового и этилового спиртов. Это преимущество позволяет использовать их для получения лаков. В России смешанный полиамид, получаемый сополиконденсацией капролактама и адипиновокислого гексаметилендиамина, выпускают под названием полиамид П-54.

#### 4.4.2. Свойства полиамидов и области их применения.

Полиамиды твердые роговидные полимеры с высокой температурой плавления (например,  $218^{\circ}\text{C}$  у капрона,  $264^{\circ}\text{C}$  у нейлона). Высокая температура плавления объясняется значительным процентом кристаллической фазы и образованием водородных связей между цепями. Полиамиды обладают хорошими механическими свойствами. Они весьма стойки к истиранию и отличаются высокой разрывной прочностью ( $700\text{—}750\text{ кгс/см}^2$ ). Плотность 1,14. Полиамиды регулярного строения очень стойки к действию обычных растворителей. Только сильно полярные соединения, такие, как фенол, крезолы, муравьиная кислота, растворяют полиамиды такого типа. Смешанные полиамиды растворяются при нагревании в низших алифатических спиртах (метиловом, этиловом) в смеси с небольшими количествами воды (от 10 до 20%). При остывании и хранении растворы смешанных полиамидов превращаются в гелеобразную массу. При нагревании гель можно снова превратить в прозрачный раствор.

Полиамиды способны поглощать воду. С увеличением числа метиленовых групп между амидными водопоглощение снижается (табл. 4.1.).

Таблица 4.1. Водопоглощение полиамидов

Название полиамида	Наименование мономеров	Число метиленовых групп между амидными	Водопоглощение, %
Нейлон, анид	Гексаметилендиамин, адипиновая кислота	6-4	8,5
Капрон, перлон	Капролактамы	5-5	10,0

Зависимость водопоглощения от времени выдержки образцов в воде (14 суток) показана на рис. 4.6. Со способностью полиамидов поглощать воду тесно связаны их диэлектрические свойства. Более хорошими диэлектрическими свойствами обладают рилсан и полиамид, полученный конденсацией гексаметилендиамина и себаценовой кислоты (рис. 4.7, 4.8). Рилсан при более высоких частотах имеет более низкие значения тангенса угла диэлектрических потерь, чем при низких частотах (рис. 4.9)

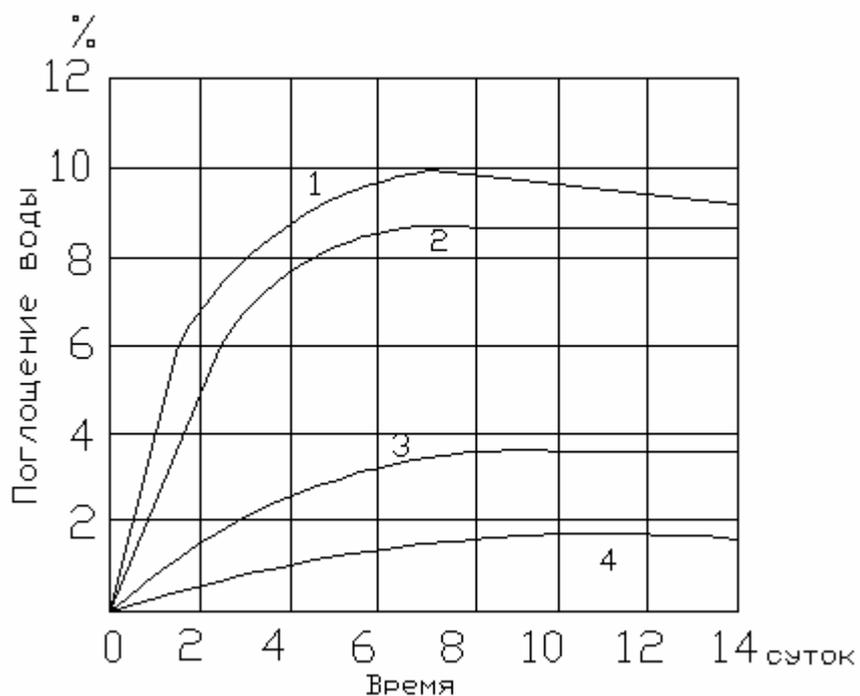


Рис. 4.6. Поглощение воды различными полиамидами

1 — поликапролактан (капрон); 2 — полиамид из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты (наилон); 3 — полиамид из гексаметилендиамина и себациновой кислоты; 4 — полиамид из аминокундекановой кислоты (рилсан)

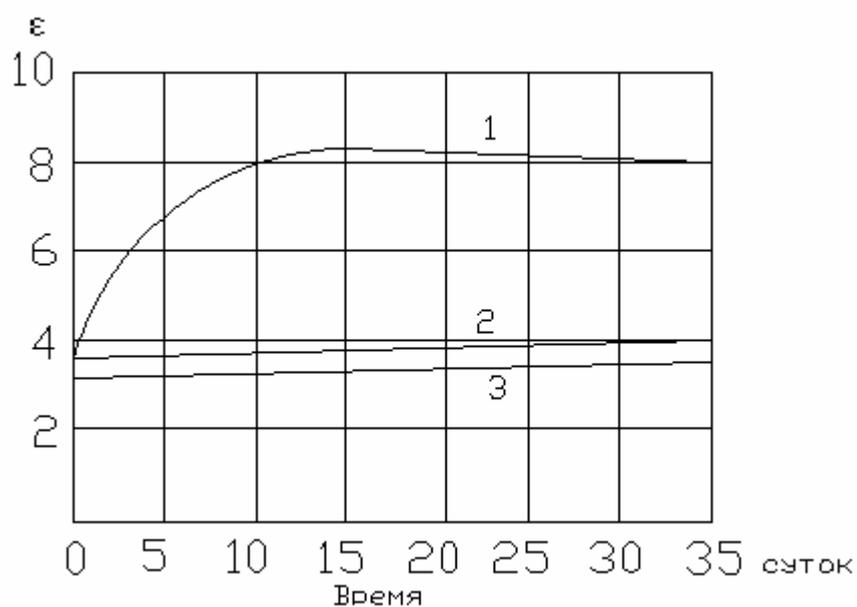


Рис. 4.7. Диэлектрическая проницаемость при частоте  $10^6$  Гц в зависимости от времени пребывания в воде:

1 — полиамид из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты (наилон); 2 — полиамид из гексаметилендиамина и себациновой кислоты; 3 — рилсан

Улучшение диэлектрических свойств полиамидов с повышением числа метиленовых групп объясняется уменьшением числа полярных групп CONH в единице объема полимера. Поэтому полиамиды типа рилсан по диэлектрическим свойствам занимают промежуточное положение между капроном и полиэтиленом

$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$  которого отсутствуют группы CONH отсутствуют.

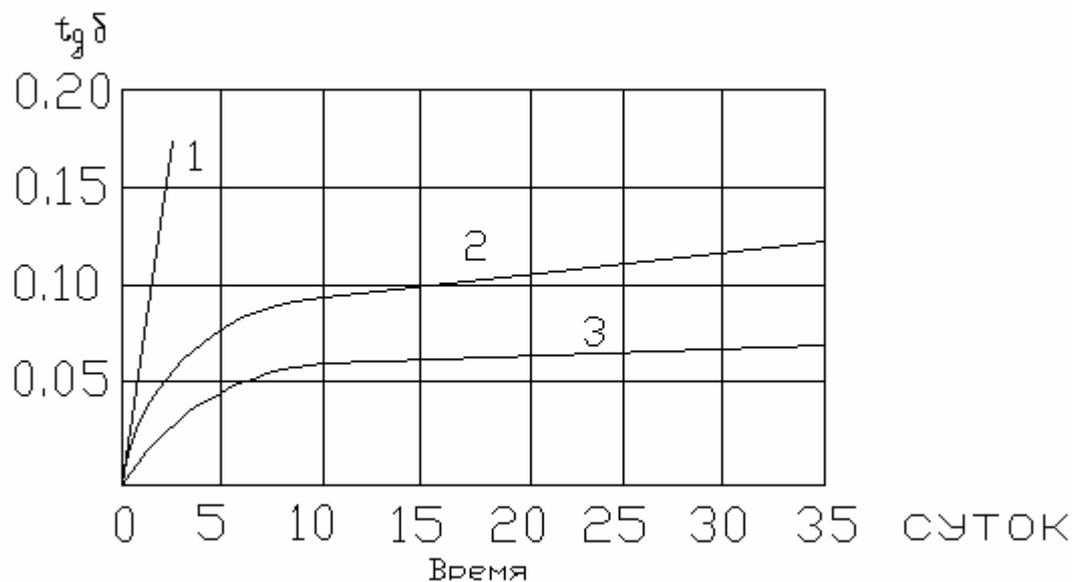


Рис. 4.8. Тангенс угла диэлектрических потерь в зависимости от времени пребывания в воде

1 — полиамид из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты (наилон); 2 — полиамид из гексаметилендиамина и себаценовой кислоты; 3 — рилсан

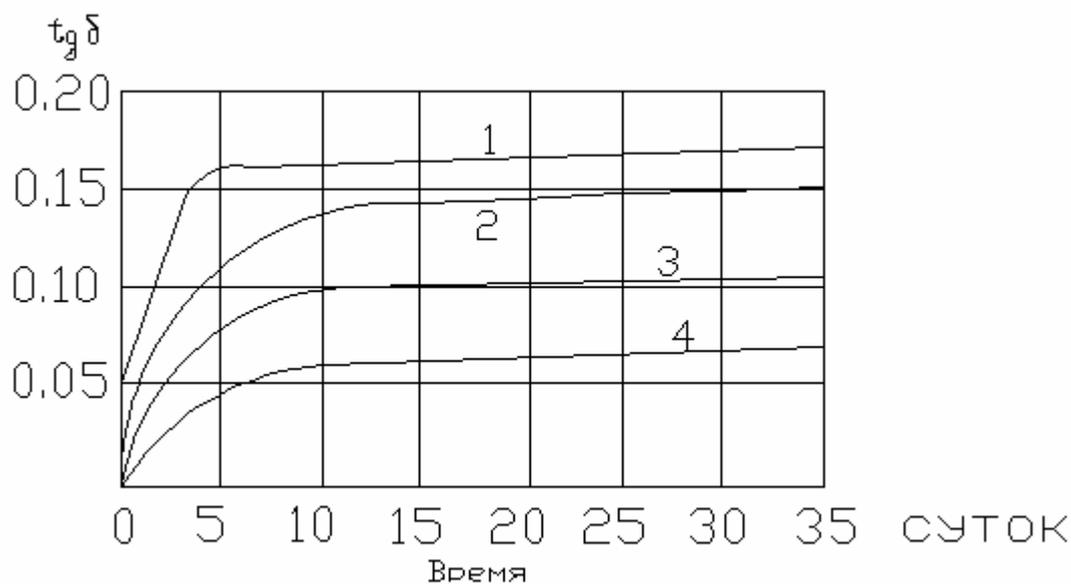


Рис. 4.9. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь рилсана от времени пребывания в воде при различных частотах

1 — 50 Гц; 2 —  $10^3$  Гц; 3 —  $10^5$  Гц; 4 —  $10^6$  Гц.

Способность полиамидов переходить из твердого состояния в расплавленное в узком диапазоне температур (3—5 град) в сочетании с хорошими механическими свойствами обеспечили широкое их применение в производстве электрической аппаратуры, проводов и кабелей. Литьем под давлением получают прочные тонкостенные аппаратные катушки, детали выключателей и другой аппаратуры. Экструзией с помощью червячных прессов накладывают защитные оболочки на изоляцию проводов различных конструкций. Покрывая тонкой полиамидной оболочкой (0,2-0,3 мм) полиэтиленовую изоляцию, надежно защищают ее от механических воздействий. Защитные оболочки из полиамида накладывают также на полихлорвиниловую изоляцию и на оплетку из волокнистых материалов (вместо лаковых покрытий).

Полиамиды применяют не только для создания конструкционных деталей и защитных оболочек, но и в качестве изоляционных покрытий. На основе полиамидов в настоящее время изготавливают эмальлаки, образующие механически прочные эластичные эмалевые покрытия на проводах. Основа полиамидных эмальлаков может состоять из одного полиамида (найлона или капрона) или из полиамида в сочетании с резольной фенолформальдегидной смолой. Введение резольной смолы улучшает электроизоляционные и механические свойства эмалевой пленки. На рис. 4.10 показано влияние резольной смолы на сопротивление изоляций эмалевого покрытия.

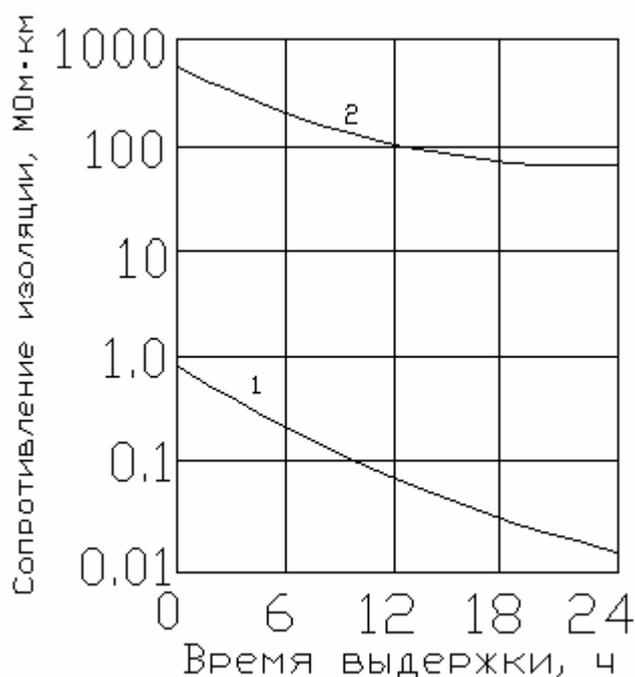


Рис. 4.10. Влияние резольной фенолформальдегидной смолы на сопротивление изоляции эмальпленки на проводе при 80%-ной относительной влажности

1 — эмальпленка из сополимера 54; 2 — эмальпленка из сополимера 54 в сочетании с резольной смолой

На основе поликапролактама и резольной смолы в Германии выпускают эмальлак под названием изоперлон. Он состоит из поликапролактама (перлона) — 11,5%,

резольной фенолформальдегидной смолы — 5,0 %, бензола— 36,5% и крезола — 47,0%. Изготавливая изоперлон, все составляющие загружают в аппарат и перемешивают 1 ч при 95<sup>0</sup> С. Готовый лак имеет вязкость 100 сек (диаметр отверстия вискозиметра 4 мм), содержание сухого остатка 15-17%. Аналогичный лак выпускают под маркой РАВА в Чехословакии. В России для эмалирования проводов применяют лак ПЛ-2, разработанный ВНИИ кабельной промышленности. Летучая часть лака состоит из этилцеллозольва (55%), воды (до 30%) и остатков фенолов (до 16%). Содержание нетоксичных компонентов (этилцеллозольва и воды) в летучей части — преимущество этого змальлака перед другими. Получение устойчивой системы, содержащей воду, достигается применением смешанного полиамида 54 и особым способом приготовления лака. Этот способ заключается в следующем. Полиамид сначала растворяют в смеси трикрезола и фенола. Затем в раствор постепенно добавляют формальдегид, который при 95-98<sup>0</sup> С конденсируется с фенолами в присутствии аммиака. Образуется фенолформальдегидная смола, равномерно распределенная в полиамиде. Воду, вводимую с формальдегидом, аммиаком и получаемую в результате конденсации, не удаляют, а оставляют в составе лака. Смесь после поликонденсации растворяют в этилцеллозольве и фильтруют. Полиамидно-резольный эмальлак дает механически прочные эластичные покрытия, обеспечивающие возможность применения проводов с такой изоляцией без дополнительной защиты их волокнистыми материалами для всыпных обмоток электродвигателей.

Производительность эмалирования лаком ПЛ-2 выше, чем лаком винифлекс и особенно лаком металвин, так как необходимая толщина изоляции достигается за меньшее число покрытий. Недостаток проводов, эмалированных лаком ПЛ-2 и изоперлоном, — более низкое сопротивление изоляции в условиях повышенной влажности. Однако повышенная влажность не сказывается отрицательно на величине пробивного напряжения и на других эксплуатационных характеристиках провода обмоток электродвигателей и электрической аппаратуры.

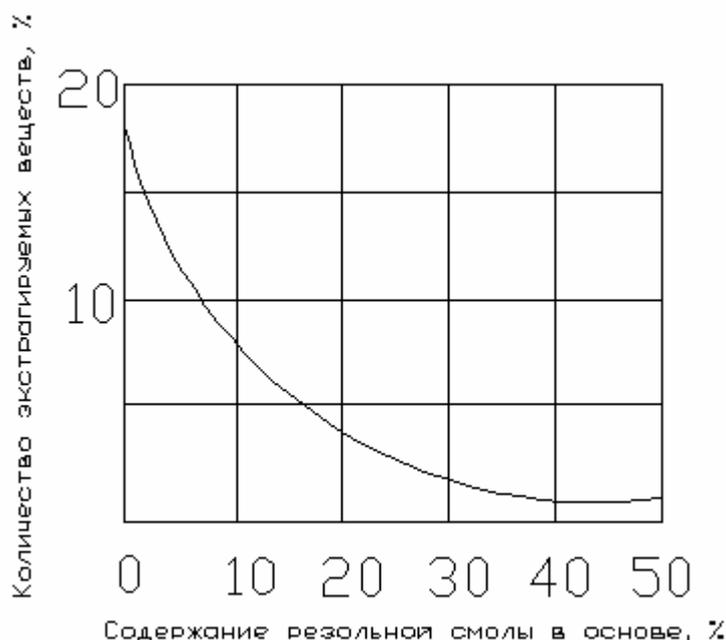
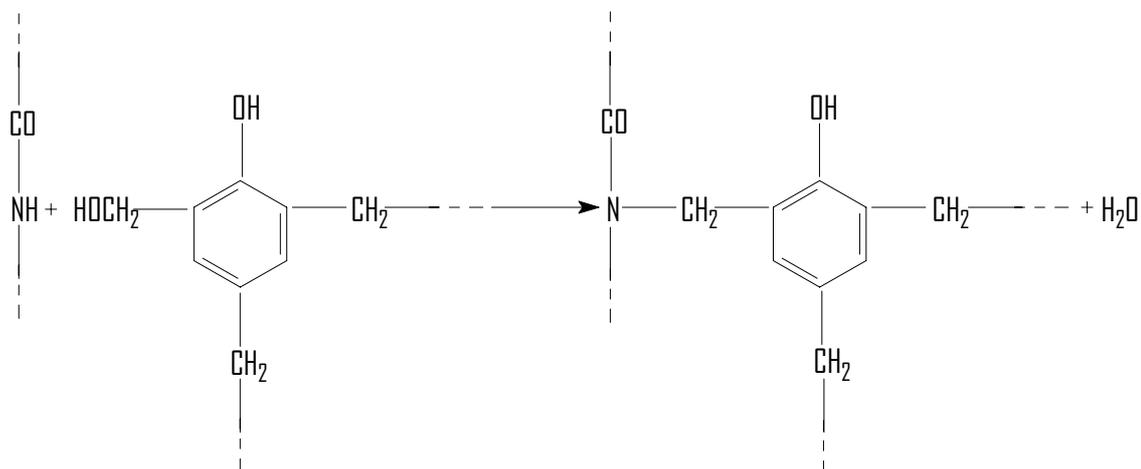


Рис. 4.11. Влияние резольной смолы на процент веществ, экстрагируемых спиртом

Если в смешанный полиамид ввести резольную смолу, то пленка после запекания перестает растворяться в спиртах. На рис. 4.11 видно снижение процента экстрагируемых спиртом веществ при повышении содержания резольной смолы. Это следует объяснить равномерным распределением полиамидной смолы в нерастворимом пространственном полимере, а также возможным химическим взаимодействием полиамидной смолы с метилольными группами резольной смолы:



Из капрона путем выдавливания расплавленной смолы через тонкие отверстия (фильеры) получают непрерывные очень прочные тонкие нити (капроновое волокно). Они используются для изоляции тонких и тончайших проводов вместо натурального шелка, который ранее не мог быть заменен каким-либо другим волокнистым материалом. Большой интерес для того же применения имеет волокно энант. Ткани из капронового волокна находят применение для изготовления электроизоляционных лакотканей.

Поликонденсацией ароматических дикарбоновых кислот (изофталевой или терефталевой) и ароматических диаминов (например, парафенилендиамина) получают высоконагревостойкие полиамиды с температурой плавления около  $350^{\circ}\text{C}$ :



Волокна из полиамидов такого типа могут быть использованы для электрической изоляции в зависимости от срока службы при  $200\text{—}300^{\circ}\text{C}$ . Прочность их не снижается от продолжительного нагрева при  $170^{\circ}\text{C}$  в течение нескольких тысяч часов.

### Вопросы и ответы для самопроверки знаний

**Вопрос.** Как делятся полиамиды в зависимости от метода получения?

**Ответ.** Полиамиды — это высокомолекулярные соединения, содержащие между углеводородными остатками повторяющиеся амидные группы CONH. В зависимости от метода получения они разделяются на два основных типа: 1) полиамиды, получаемые конденсацией диаминов с дикарбоновыми кислотами, и 2) полиамиды, получаемые конденсацией аминокислот.

**Вопрос.** Кратко охарактеризуйте свойства полиамидов

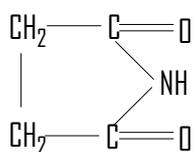
**Ответ.** Высокая температура плавления объясняется значительным процентом кристаллической фазы и образованием водородных связей между цепями. Полиамиды обладают хорошими механическими свойствами. Они весьма стойки к истиранию и отличаются высокой разрывной прочностью.

Полиамиды регулярного строения очень стойки к действию обычных растворителей. Только сильно полярные соединения, такие, как фенол, крезолы, муравьиная кислота, растворяют полиамиды такого типа. Смешанные полиамиды растворяются при нагревании в низших алифатических спиртах (метиловом, этиловом) в смеси с небольшими количествами воды (от 10 до 20%). При остывании и хранении растворы смешанных полиамидов превращаются в гелеобразную массу. При нагревании гель можно снова превратить в прозрачный раствор.

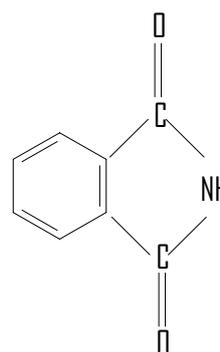
## 4.5. Полиимиды

### 4.5.1. Строение и получение полиимидов

Строение и получение полиимидов. Полиимиды — полимерные соединения, содержащие имидные циклы. Из таких циклов состоят органические соединения — имиды, например:

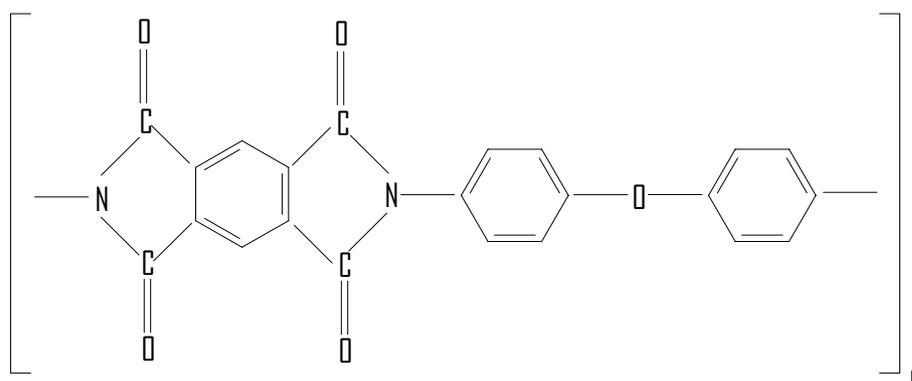


Имид янтарной кислоты  
(сукцинимид)



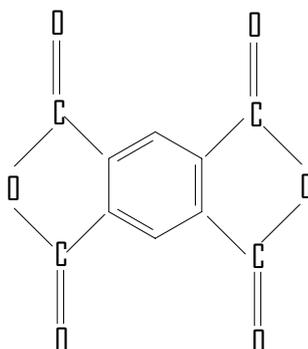
Имид фталевой кислоты  
(фталимид)

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



Соотношение между количеством имидных и ароматических циклов в звене, характер и количество атомов, разделяющих ароматические циклы, влияют на свойства полиимидов.

Получение полиимидов основано на реакции поликонденсации диангидридов тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов. Полиимид, формула которого показана выше, получен из диангидрида пиромеллитовой кислоты:

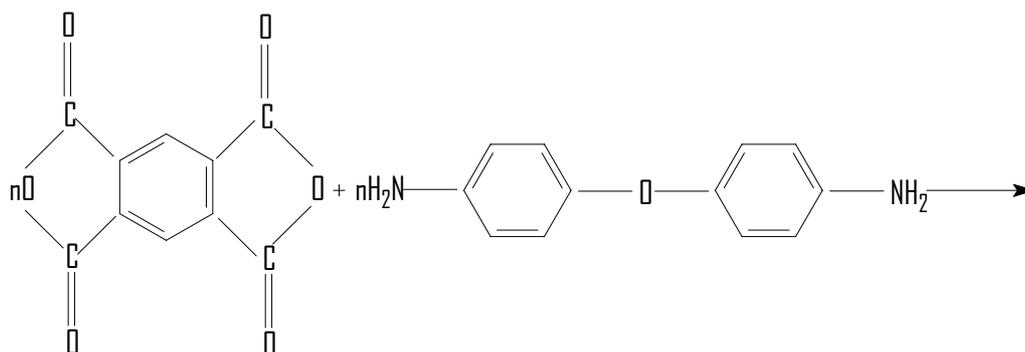


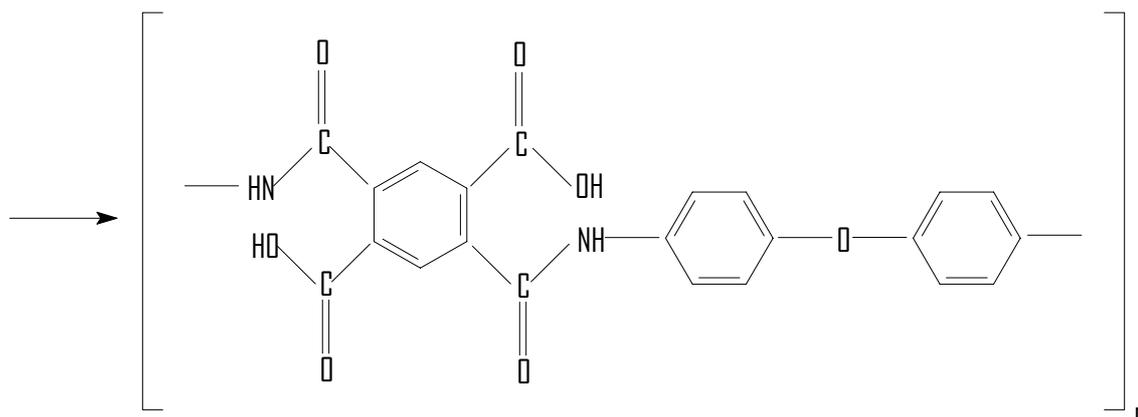
и диаминодифенилоксида (диаминодифенилового эфира)



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

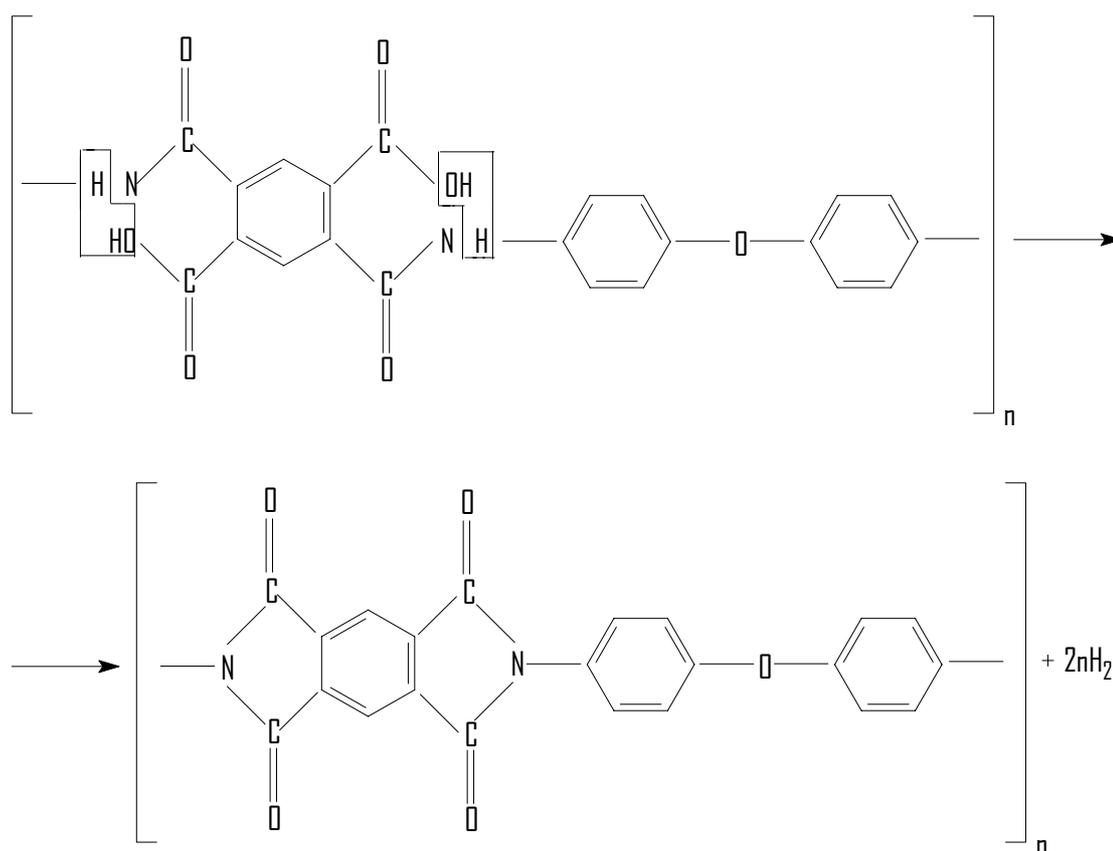
Полиимиды получают в две стадии. Сначала в среде растворителя (диметилформамида, диметилацетамида и др.) получают полиамидокислоту по реакции:





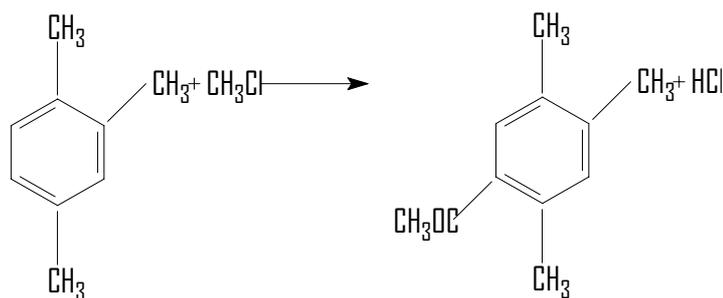
Реакцию проводят при эквимольном соотношении исходных мономеров с охлаждением. Концентрация получаемого раствора полиамидокислоты 12—17%. При нормальной и более высокой температуре раствор нестойк, но может длительно храниться при температуре, не превышающей  $5^{\circ}\text{C}$ .

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

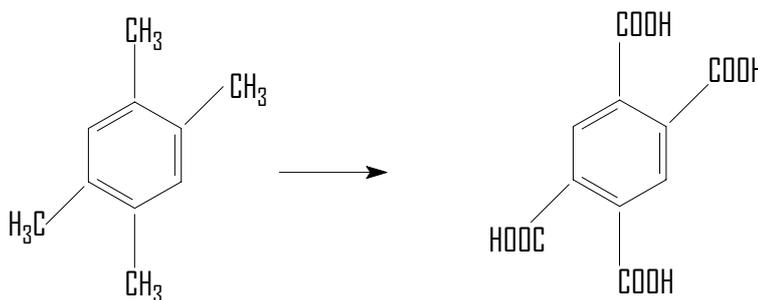


Пиромеллитовый ангидрид получают, отнимая воду от пиромеллитовой кислоты. Эту кислоту, в свою очередь, получают из углеводорода дурола (1,2,4,5-тетраметилбензол), метильные группы которого способны окисляться в карбоксильные.

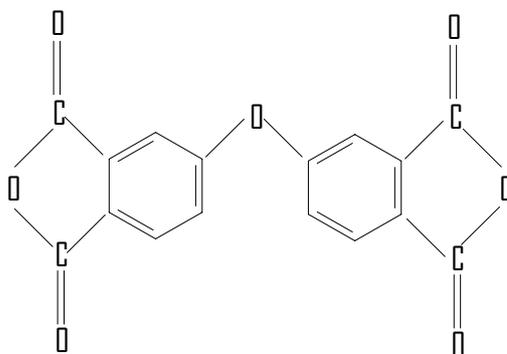
Исходный продукт для получения дуrola — псевдокумол (1,2,4-триметилбензол), выделяемый из нефти. На него действуют  $\text{CH}_3\text{Cl}$  в присутствии  $\text{AlCl}_3$ :



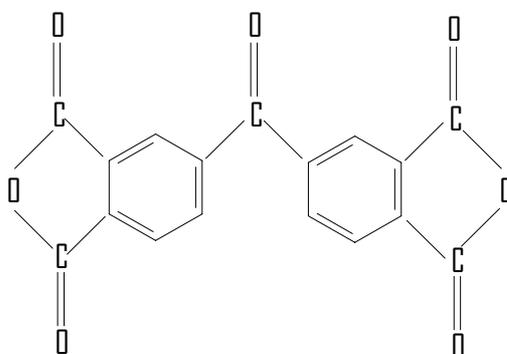
Окисление переводит полученный углеводород в пиромеллитовую кислоту:



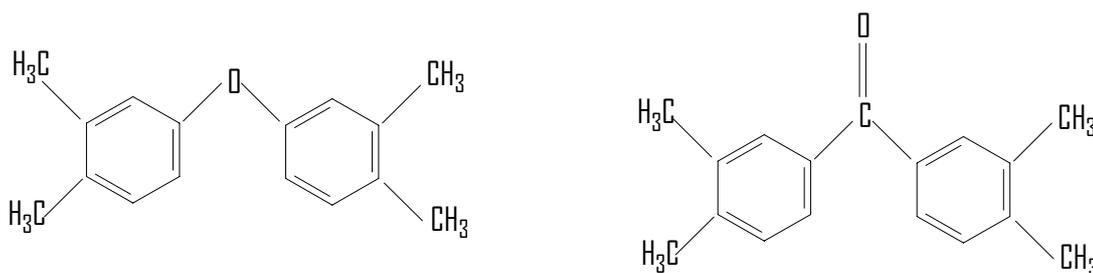
Для получения полиимидов применяют другие ангидриды тетракарбоновых кислот, например диангидрид дифенилоксидтетракарбоновой кислоты:



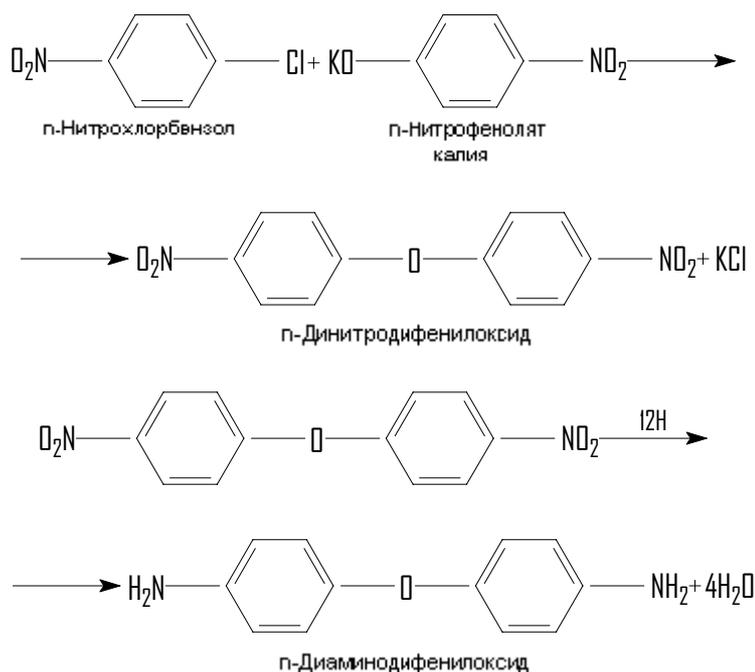
диангидрид бензофенонтетракарбоновой кислоты:



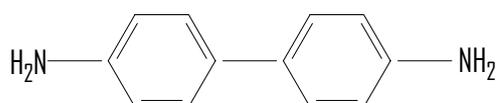
Их синтезируют из *o*-ксилола. В промежуточной стадии получают двухъядерные соединения с необходимым числом метильных групп:



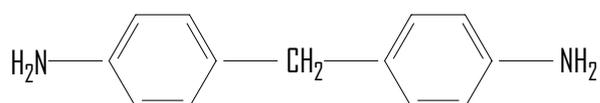
Диаминодифенилоксид, применяемый наиболее часто для получения полиимидов, синтезируется на основе следующих реакций:



Полиимиды могут быть получены также из других диаминов, например из диаминодифенила:



или из диаминодифенилметана



Диаминодифенил по сравнению с диаминодифенилоксидом дает менее эластичные, а диаминодифенилметан — менее нагревостойкие полимеры.

При изготовлении полиимидных лаков применяются специальные растворители, такие как метилпирролидон, диметилформамид, диметилацетамид. Эти растворители весьма токсичны; поэтому при применении полиимидного лака обязательны усиленная вентиляция и определенные меры предосторожности. Ароматические полиимиды

обладают хорошими физико-химическими свойствами, однако технологические свойства растворов полиамидокислот можно считать только удовлетворительными вследствие их большой вязкости и низкой концентрации.

Наибольшую практическую ценность представляют полиимиды на основе двух диангидридов — пиромеллитовой и бензофенонтетракарбоновой кислот.

Полиимидные эмалевые пленки отличаются от других покрытий тем, что представляют собой не пространственный, а линейный или линейно-кольчатый полимер. Образование полиимидов происходит не в результате реакции сшивания, а в результате внутримолекулярных реакций (замыкания кольца). Однако образующийся циклоцепной полиимидный полимер не нуждается в дальнейшей сшивке, так как он не растворяется и не плавится. Этот полимер образуется в эмаль-печи в результате термического воздействия на растворимое промежуточное соединение — полиамидокислоту.

Полиимиды могут быть разделены на две большие группы: с алифатическими звеньями в основной цепи — полиалканимиды и с ароматическими — полиарилимиды. Свойства полиалканимидов и полиарилимидов предопределили области их применения в качестве электроизоляционных материалов. Так, полиалканимиды широко используют для изоляции выводных и монтажных проводов, а полиарилимиды — в качестве пропиточных лаков и лаков для эмалирования проводов.

Трудности переработки растворов полиамидокислот обусловили разработку полиимидных эмальлаков, имеющих меньшую вязкость при более высокой концентрации. Основу их составляют полимеры, содержащие уже сформированные имидные циклы или структурные элементы, которые циклизуются при температурах удаления растворителя. К таким лакам относятся полиимидные эмаль-лаки в растворителях фенольного типа. Наилучшие практические результаты были достигнуты при использовании диангидридов бензофенонтетракарбоновой и бутантетракарбоновой кислот.

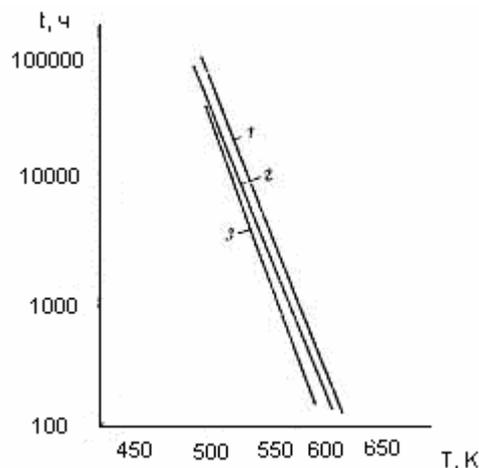
В последнее время значительное внимание уделяется изучению реакции диангидридов тетракарбоновых кислот и полиизоцианатов в растворителях амидного типа. Было показано, что при использовании диангидрида образуется гель, но если в качестве кислотного компонента применяют смесь пиромеллитовой кислоты с ее диангидридом, получают стабильный раствор полимера, который можно использовать в качестве электроизоляционного лака.

## 4.5.2. Свойства и применение полиимидов

Полиимиды чрезвычайно нагревостойки в условиях длительной эксплуатации и противостоят хорошо деформирующим нагрузкам при высокой температуре. Они нерастворимы. Полипиромеллитимиды не плавятся и не становятся пластичными вплоть до температуры пиролиза. Такие ценные свойства присущи и другим циклоцепным полимерам, но для многих из них не найден способ переработки ввиду невозможности превратить их в растворимое или пластичное состояние.

Для полиимидов удалось найти технологический метод получения покрытий и пленок благодаря растворимости промежуточных продуктов — полиамидокислот. Растворы полиамидокислот в некоторых соединениях (диметилформамид, диметилацетамид, N-метилпироллидон) — лаки определенной вязкости, из которых получают электроизоляционные пленки, эмалевые пленки на проводах путем удаления растворителя и осуществления реакции циклизации (имидизации) в твердой фазе.

Лаки на основе полиамидокислот используют в качестве связующих слоистых стекловолоконистых материалов, а также пропиточных составов для цементации обмоток, выполненных из проводов с полиимидной изоляцией. Лак на основе полиамидопиромеллитовой кислоты известен в литературе под названием Pyre или ML (США, Дюпон).



1 - Pyre ML; 2 - ПАК-1; 3 - Rliodertal-311.

Рис. 4.12. Температурная зависимость работоспособности (по методике ЛПЗЕ-57) эмалевого изоляционного покрытия на основе различных полиимидных лаков.

Длительное время монополистом в производстве полиимидов являлась фирма «Дюпон» (США). Позднее ряд фирм также начал выпуск полиамидных эмаль-лаков, ассортимент их значительно расширился: появились эмаль-лаки на растворителях крезольного типа, водорастворимые эмаль-лаки. Но эмаль-лаки фирмы «Дюпон» пока остаются лучшими. С 1961 г. фирма «Дюпон» выпускает под названием Pyre ML лаки, представляющие собой 14 — 17,5%-ные растворы полиамидокислоты, полученной на основе пиромеллитового диангидрида и ароматического диамина. Лаки RC-5057, RC-5044 и RC-5063 содержат специальные добавки, предназначенные для улучшения растекаемости. Благодаря этому поверхность эмалированных проводов получается очень гладкой, что особенно важно при изготовлении прямоугольных проводов. В качестве растворителя используют N-метилпирролидон, чистый или в смеси с другими растворителями. В некоторых случаях в лаки вводят специальные добавки, улучшающие свойства лакового покрытия.

Лаки при 298 К имеют вязкость от 5-12 до 80-115 П. При хранении вязкость их сначала падает, а затем начинается гелеобразование. Предельные сроки хранения при 322 К — 14, а при 298 К — 90 сут. При 277 К лак может храниться не менее года. После нанесения на защищаемую поверхность лаковое покрытие сушится и отверждается нагреванием до 623 К и выше.

На рис. 4.12 представлены результаты определения фактических сроков службы эмаль-изоляции на основе лака Pyre ML при различных температурах. Видно, что при 516 К срок службы составляет 20 000 ч (более 2 лет), а при 473 К он должен быть 100 000 ч (более 11 лет). При старении из лакового полиимидного покрытия может выделяться довольно значительное количество летучих продуктов. Если по условиям эксплуатации это недопустимо, провода перед использованием должны пройти дополнительную термообработку.

Изоляции из лака Pyge ML сохраняет хорошую эластичность при очень низких температурах. Так, полиимидная эмаль, нанесенная на проволоку диаметром 0.025 мм, выдерживает при 4К без растрескивания навивку на стержень диаметром 3 мм. Асбестовая и тефлоновая изоляция в аналогичных условиях растрескивается на стержне диаметром 12 мм, а хлорвиниловая и полиэфирная — на стержне 18-25 мм.

Проволоку эмалируют на обычном оборудовании. В настоящее время выпускаются круглые и прямоугольные провода марки ПНЭТ-имид с полиимидной эмалевой изоляцией на основе лака ПАК-1. Изоляция имеет очень высокую нагревостойкость, ее электрическая прочность почти не изменяется при нагревании. Так, для провода диаметром 1 мм и толщиной изоляции 40 мкм пробивное напряжение равно 4.5 (298 К), 4.5 (473 К), 4.3 (523 К) и 4 кВ (573 К). Механическая прочность полиимидной эмали несколько уступает изоляции проводов ПЭВ и ПЭТВ, которая, однако, на 25—30% толще. По стойкости к тепловому старению эмалевые покрытия на основе лаков ПАК-1 и Pyge ML примерно одинаковы (рис. 4.12). Провода с полиимидной изоляцией позволяют снизить вес электрических машин на 15—20% и более.

Фирмой «Рон-Пуленк» разработана серия полиамидоимидных лаков Rhodofal, применяемых для пропитки обмоток электрических машин (марка 101), получения коррозионноустойчивых покрытий до температуры 473—573 К (марка 200), для изоляции электрических проводников и проволоки (марки 310 и 311). Электроизоляционная эмаль на основе Rhodofal-311 по стойкости к тепловому старению незначительно уступает эмалям на основе Pyge ML и ПАК-1 (рис. 4.12).

Фирма «Амоко» выпускает серию термостойких лаков на основе полиамидоимидов под названием Amoco AI. Лаки выпускаются в виде растворов полимера в N-метилпирролидоне либо в смеси с ксилолом и другими растворителями. Лаки используют для получения термостойких эмалей, в качестве адгезивов и связующих, для изоляции медной и алюминиевой проволоки. Несмотря на высокую теплостойкость, эти полимеры не могут долго работать при температурах выше 500К из-за термического старения.

Фирма «Дженерал электрик» на основе полиамидоимида, растворимого в крезоле, выпускает электроизоляционный лак Amilex. Покрытие отличается высокой адгезией к алюминию и меди и очень высокой устойчивостью к фреону R-22.

Для пропитки обмоток электрических машин разработаны специальные лаки, при отверждении которых выделяется мало летучих продуктов. Это, например, двухкомпонентный полиэфиримидный лак марки Dobekan класса F (термостойкость 428К), желатинизирующийся при 393 К за 1.5 мин. Другой пропиточный лак Elmotherm, который можно отверждать и толстых слоях при 303-333 К, также создан на основе полиэфиримида.

Наряду с эпоксидными, фенолформальдегидными смолами и полибензимидазолами, полиимиды успешно используются в качестве высокотермостойких адгезивов. Установлено, что адгезия полиимидов к другим веществам сильно зависит от химического строения полимера. Наименьшую адгезию имеют полипиромеллитимиды, значительно лучшую — полиимиды на основе диангидридов бензофенон- и дифенилоксид-тетракарбоновых кислот. Для обеспечения хорошей адгезии диаминный компонент должен содержать шарнирные связи или группы. Из отечественных полиимидных связующих типа СП и полибензимидазолов (ПБИ) наилучшей адгезией обладают линейные полимеры. Однако при повышении температуры до 573 К прочность клеевых соединений на основе линейного полимера

СП-1 снижается в 2-3 раза, а на основе сшитого полиимида СП-97 — лишь на 12%. Клеевые швы, полученные с помощью связующего СП-97, оказываются заметно устойчивее и в условиях теплового старения.

Фирма «Дюпон» разработала по заказу ПАСА полиимидный адгезив NR-150, представляющий собой раствор смеси тетра-карбоновой кислоты *n*-фенилэпидиамина, *m*-фенилсидиамина или диаминодифенилового эфира. Перед использованием в клей добавляют алюминиевую пудру в количестве до 65% по массе. Склейку проводят под небольшим давлением (1.4 МПа) и при постепенном повышении температуры от комнатной до 589 К, предпочтительно в вакууме. При испытании на сдвиг клеевых соединений титановых пластин и композиционных графитовых материалов прочность шва при комнатной температуре оказалась равной 24, а при 589 К ~15 МПа. Однако при склеивании клеем NR-150 образцов большой площади соединения получаются слабыми, вероятно из-за трудности удаления летучих продуктов.

Полиимидная смола ПК-600 фирмы «Галф» (США), также используемая в качестве адгезива, представляет собой олигоимидную композицию на основе диангирида бензофенонтетракарбоновой кислоты с ацетиленовыми концевыми группами — R—C≡CH. На завершающей стадии термообработки при температурах 493—623 К отверждение происходит по реакции тримеризации без выделения летучих веществ. По сравнению с бисмалеинимидами смола NR-600 более термостабильна и может длительно работать при 633 К.

Полиимидные адгезивы выпускаются также в виде вспенивающихся при нагревании лент и порошков. Представителями вспенивающихся полиимидных адгезивов являются Hexcelite-901 (американской фирмы «Хексол») и FM-29 (фирмы «Американ цианамид»). Они используются для заполнения зазоров и стыков, в качестве прокладок и для других целей.

Провода с полиимидной изоляцией обладают высокой механической прочностью на разрыв, эластичностью, сопротивлением истиранию и продавливанию, а также самым высоким температурным индексом +220°C. Срок службы при температуре 250°C — около 10 000 часов. Провода с такой изоляцией выдерживают тепловые удары до 4000°C, они также могут работать и в области низких температур, вплоть до -1950°C.

В процессе хранения при комнатной температуре вязкость полиимидных лаков снижается. При повышенных температурах, наоборот, возможна желатинизация из-за циклизации и сильного увеличения вязкости. Поэтому полиимидные лаки должны храниться при температуре не выше +4°C. Эта же температура должна быть обеспечена и при транспортировании лака, если время транспортирования превышает 2 сут.

Полиимидная изоляция чрезвычайно стойка к тепловому удару. Она не растрескивается на местах изгиба проводников при резком нагреве до 500°C и при отрицательных температурах вплоть до -195°C. Изоляция обладает хорошей сплошностью: сплошность полиимидной эмаль-пленки на проводе, изогнутом вокруг стержня диаметром, равным диаметру провода, не нарушается при тепловом ударе до 400°C.

Полиимидная изоляция не теряет способности выдерживать резкие изгибы и после длительного старения при 250—300°C. В связи с этим, она особенно перспективна для изоляции проводов прямоугольного сечения, требования к которой чрезвычайно высоки: при изготовлении из прямоугольных проводов обмоток крупных электрических машин провод необходимо изгибать «на ребро», а при эксплуатации между витками обмотки возникают большие контактные усилия за счет центробежных

сил (изоляция не должна продавливаться). Провода с полиимидной изоляцией обладают высокой стойкостью к кратковременному действию очень высоких температур, развивающихся в режиме токов короткого замыкания. Ниже приведены данные о стойкости эмалированных проводов с полиимидной и поливинилацеталевой изоляцией к токовым перегрузкам:

Вследствие высокой термостойкости полиимидов диэлектрические свойства эмалированных проводов в меньшей степени зависят от температуры, чем диэлектрические свойства других видов изоляции. Провода с полиимидной изоляцией устойчивы также к действию радиации.

Технология нанесения полиимидного эмальлака на провода и получения эмалевого пленки принципиально такая же, как и при применении других эмальлаков. Но для полного завершения процесса замыкания имидного кольца (образование имида) необходимо наносить на провод более тонкие покрытия, запекать их при более высокой температуре и продолжительнее (при меньших скоростях).

Конструкционный материал для приспособлений и оборудования, имеющих непосредственный контакт с лаком, изготавливают из нержавеющей стали или химически стойкой пластмассы, так как лак, содержащий полиамидокислоту — материал химически агрессивный.

По стойкости к тепловым воздействиям эмальпровода с полиимидной изоляцией значительно превосходят все виды эмальпроводов, известные в настоящее время. Об этом убедительно говорят следующие данные. Полиимидная изоляция эмальпровода, подвергнутого тепловому воздействию при  $300^{\circ}\text{C}$  6-7 суток, сохраняет достаточно высокую эластичность. Полиэфирная эмалева изоляция сохраняет эластичность в одинаковой степени за то же время в том случае, если температура ускоренного испытания находится в пределах  $180\text{-}200^{\circ}\text{C}$ . При применении поливинилацеталевой изоляции для получения равных результатов температура теплового старения должна быть снижена до  $120\text{-}130^{\circ}\text{C}$ . При  $250^{\circ}\text{C}$  за 20 суток сохраняется достаточно высокая эластичность полиимидной изоляции: она не растрескивается при растяжении, вызванном изгибом провода вокруг цилиндрического стержня, диаметр которого в три раза больше диаметра провода.

Полиимидная (полипиромеллитимидная) эмалева изоляция не продавливается при действии нагрузки на перекрещивающиеся провода при  $425^{\circ}\text{C}$ , тогда как сам провод при этом деформируется. Исключительна стойкость изоляции проводов к тепловым ударам: на проводах, намотанных на цилиндр того же диаметра, не обнаруживаются трещины в изоляции после выдержки их 1 ч при  $425^{\circ}\text{C}$ . Стойкость к тепловому удару выгодно отличает эти провода от эмальпроводов с полиэфирной изоляцией на основе терефталевой кислоты. Если недостаточная стойкость к тепловым ударам проводов с полиэфирной изоляцией объясняется сильно сшитой структурой симметричных цепей, то имущества полиимидной изоляции обусловлены линейной структурой.

Весьма существенный показатель электроизоляционных покрытий, в частности покрытий эмальпроводов, — возможность длительной эксплуатации при высоких температурах.

Эмальпровод с полиэфирной изоляцией на основе терефталевой кислоты наиболее нагревостоек из всех эмальпроводов, широко применяемых в настоящее время. На рисунке представлена кривая срока эксплуатации в зависимости от температуры для провода с модифицированной полиэфирной изоляцией. Для такой изоляции в США

установлена температура эксплуатации  $155^{\circ}\text{C}$  (класс изоляции F). Для немодифицированной полиэфирной изоляции (на основе лака 123-ВЭИ и ПЭ-939) допускается рабочая температура  $130^{\circ}\text{C}$  (класс изоляции В). На рисунке показана для сравнения аналогичная кривая для эмальпроводов класса нагревостойкости А ( $105^{\circ}\text{C}$ ). К этому классу относятся эмальпровода с поливинилацеталевой изоляцией (формекс, винифлекс, металвин) и провода с полиамидной изоляцией (изоперлон, ПЛ-2).

Пропиточный электроизоляционный лак на основе полиимида имеет вязкость 625—1075 спз и сухой остаток 12%. Растворитель — смесь N-метилпирролидона, диметилацетамида и толуола. Для высыхания лака требуется высокая температура и длительное время. Обычно сушат, ступенчато поднимая температуру. В качестве примерного режима можно привести следующий: нагревать 2—4 ч при  $100^{\circ}\text{C}$  для удаления растворителя, затем сушить при  $175^{\circ}\text{C}$  2 ч и при  $200^{\circ}\text{C}$  8 ч.

Стеклоткани, лакированные полиимидным лаком, выпускаются трех толщин: 0,25; 0,175 и 0,1 мм; электрическая прочность 40 кВ/мм; диэлектрическая проницаемость при  $25^{\circ}\text{C}$  и  $10^3$  Гц 3,5;  $\text{tg}\delta$  при тех же условиях 0,006; удельное объемное сопротивление  $10^{14}$  Ом·см.

Пленки из полипиромеллитимида, применяемые для пазовой изоляции, по механическим свойствам не уступают полиэтилентерефталатным пленкам (майлар, лавсан). Они очень гибки: могут быть изогнуты без разрушения вокруг стержня небольшого диаметра при минус  $269^{\circ}\text{C}$ . В интервале 20— $200^{\circ}\text{C}$  относительное удлинение при разрыве 70—90%. Предел прочности на разрыв при  $20^{\circ}\text{C}$  1600—1800 кгс/см<sup>2</sup>, при  $200^{\circ}\text{C}$  900—1200 кгс/см<sup>2</sup>. Диэлектрические свойства при  $20^{\circ}\text{C}$ :  $\epsilon=3,5$ ,  $\rho=10^{17}$  Ом·см,  $E=275$  кВ/мм; при  $300^{\circ}\text{C}$   $\rho=10^{12}$  Ом·см. Температура длительной эксплуатации  $250^{\circ}\text{C}$ . При  $275^{\circ}\text{C}$  возможна эксплуатация в течение 1,5 лет. Полипиромеллитимидные пленки не размягчаются и не плавятся.

Полиимиды на основе диангидридов дифенилоксидтетракарбонной и бензофенонтetraкарбонной кислот также могут длительно эксплуатироваться при весьма высоких температурах. Но они отличаются от полипиромеллитимидов тем, что размягчаются (при 270 и  $290^{\circ}\text{C}$  соответственно) и переходят в пластичное состояние. В молекулах этих полиимидов ароматические ядра диангирида связаны через О и СО, придающие молекулам гибкость (вследствие «шарнирного» эффекта). Благодаря способности размягчаться при высокой температуре, полиимиды такого типа могут перерабатываться как термопласты.

Применяя высокое давление (500—2000 ата), прессованием при  $370$ — $390^{\circ}\text{C}$  получают изделия различных форм. Изделия сохраняют высокую прочность и жесткость в широком температурном диапазоне. Более стоек к длительному воздействию высоких температур полиимид на основе диангирида дифенилоксидтетракарбонной кислоты. Пленки из этого полиимида от теплового воздействия при  $250^{\circ}\text{C}$  в течение 500 ч на воздухе теряют удлинение и прочность при растяжении только на 10% от исходной величины. По диэлектрическим свойствам этот полиимид близок к пиромеллитимиду.

- Полиимидные лаки применяются:
- для эмалирования проводов в электротехнической промышленности;
- для изготовления фольгированных диэлектриков;
- в качестве электроизоляционного материала в авиации, радиотехнике и др. областях промышленности

Таблица 4.2. Марки выпускаемых лаков.

Марка лака	Концентрация сухого вещества, % масс	Условная вязкость по ВЗ-1 при $T=20^0$ С
АД-9103(Н)	12-14	800-2500
АД-9103ПС, АД-9103ПС(Н)	19,5-21,0	100-800
АД-9103 ИС, АД-9103ИС(Н)	12,5-14,0	>2500

Полиимидный лак АД-9103 используется также для изготовления полиимидной пленки ПМ-1, а лак АД-9103 ПС — для полиимидной пленки толщиной 100 мкм и более. Лаки для пленок отличаются от товарных более высокими значениями удельной и условной вязкости. Для всех лаков характерно падение удельной вязкости в процессе хранения, а также при нагревании.

Отечественный полиимидный лак АД-9103 представляет собой раствор полипиромеллитамидокислоты в димегил-формамиде. Содержание сухого остатка в лаке 12—14%. вязкость по вискозиметру ВЗ-1 при  $20^0$  С — не менее 300 с. Вследствие низкого содержания сухого остатка число проходов проволоки через полиимидный лак по сравнению с обычными лаками увеличено до 10—14 против 5—8. Увеличенное число проходов связано и с тем обстоятельством, что полная имидизация и завершение процесса запечки проходят только в тонких покрытиях. Лак АД-9103 предназначен для изготовления проводов круглого и прямоугольного сечений марок ПНЭТ-имид, ПНЭТП-имид, ПЭТ-имид и ПЭТП-иМид. Толщина изоляционного слоя 2—20 мкм. Лак наносят пропусканием провода через ванну с лаком. Избыток лака снимают калибрами или фетровыми обжимками. Отверждают эмалевое покрытие в вертикальных и горизонтальных печах.

Полиимидное покрытие на основе эмаль-лака АД-9103 обладает удовлетворительной адгезией к меди, латуни, стали и др. По ряду свойств, провода с полиимидной изоляцией значительно превосходят все существующие. Только по прочности при истирании полиимидное покрытие уступает поливинилацеталевым, полиэфирным и полиамидоимидным.

В последнее время разработан лак АД-9103ПС, имеющий повышенный сухой остаток (до 21 %) при меньшей вязкости (100—400 с по вискозиметру ВЗ-1). При использовании такого лака производительность эмаль-агрегатов заметно повышается, хотя и значительно уступает производительности при эмалировании традиционными лаками. Полиимидные покрытия на проволоке длительно выдерживают воздействие температур  $220—240^0$  С, а в течение ограниченного времени провода с такой изоляцией могут эксплуатироваться при температурах до  $350—400^0$  С,

Производство полиимидных лаков связано с использованием дорогих и дефицитных материалов. Производительность труда при эмалировании полиимидными лаками снижается, что также приводит к удорожанию провода. Поэтому применение провода с полиимидной изоляцией ограничено. Кроме того, следует учитывать, что эмалевая пленка на основе полиимидов обладает меньшей механической прочностью на истирание, чем, в частности, пленка на основе полиэфиров.

Провода можно эмалировать полиимидными лаками на обычном оборудовании, но с большим числом проходов.

Так как в процессе термообработки полиамидокислота имидизируется в полиимид с выделением воды, то термообработка относительно толстых слоев эмаль-лака приводит к образованию дефектов на поверхности покрытия. Кроме того, из-за неравномерной имидизации по толщине образующейся эмаль-пленки свойства эмаль-провода ухудшаются. Поэтому растворы полиамидокислот при переработке наносят относительно тонкими слоями, а для получения покрытия необходимой толщины эту операцию многократно повторяют.

На стабильность лаков большое влияние оказывает влага. Поэтому открывать емкость с лаком до тех пор, пока он не приобретет температуру помещения, не рекомендуется. Таким путем предотвращается конденсация влаги на стенках емкости и попадание ее в лак. В настоящее время на основе полиимидов выпускаются в промышленном масштабе разнообразные технические материалы. Это пленки, пластмассы, лаки, волокна, прессовочные композиции многих десятков фабричных марок. Продолжаются исследования с целью дальнейшего улучшения технологических и эксплуатационных свойств этих материалов, а также снижения их себестоимости. Наряду с американскими фирмами исследования в этой области ведут европейские и японские фирмы.

Сведения о конкретных полиимидных материалах публикуются, как правило, без указаний объема производства, расшифровки состава и технологии. Известно, что в 1976 г. в США было продано около 1,5 тыс. т материалов из полиимидов, подиамидоимидов и полиэфиримидов на общую сумму свыше 35 млн. дол.

На мировом рынке главным образом фигурируют полиимидные материалы из США и Франции. Производство полиимидов по сравнению с производством других полигетероариленов более обеспечено сырьем.

## Вопросы и ответы для самопроверки знаний

**Вопрос.** Расскажите о первой стадии получения полиимидов

**Ответ.** Сначала в среде растворителя (диметилформамида, диметилацетамида и др.), реакцию проводят при эквимолярном соотношении исходных мономеров с охлаждением. Концентрация получаемого раствора полиамидокислоты 12—17%. При нормальной и более высокой температуре раствор нестойк, но может длительно храниться при температуре, не превышающей 5<sup>0</sup>С.

**Вопрос.** Расскажите о второй стадии получения полиимидов.

**Ответ.** Вторая стадия образования полиимида протекает в твердой фазе — в тонких слоях пленок после удаления растворителя при высокой температуре (300—500<sup>0</sup>С). Реакция превращения полиамидокислоты в полиимид сопровождается выделением воды.

Пиромеллитовый ангидрид получают, отнимая воду от пиромеллитовой кислоты. Эту кислоту, в свою очередь, получают из углеводорода дуrolа (1,2,4,5-тетраметилбензол), метильные группы которого способны окисляться в карбоксильные. Исходный продукт для получения дуrolа — псевдокумол (1,2,4-триметилбензол), выделяемый из нефти. На него действуют  $\text{CH}_3\text{Cl}$  в присутствии  $\text{AlCl}_3$ .

**Вопрос.** На какие группы могут быть разделены полиимиды?

**Ответ.** Полиимиды могут быть разделены на две большие группы: с алифатическими звеньями в основной цепи — полиалканимиды и с ароматическими — полиарилимиды. Свойства полиалканимидов и полиарилимидов предопределили области их применения в качестве электроизоляционных материалов. Так, полиалканимиды широко используют для изоляции выводных и монтажных проводов, а полиарилимиды — в качестве пропиточных лаков и лаков для эмалирования проводов.

**Вопрос.** Дайте краткую характеристику свойств полиимидов.

**Ответ.** Полиимидная изоляция чрезвычайно стойка к тепловому удару. Она не растрескивается на местах изгиба проводников при резком нагреве до  $500^{\circ}\text{C}$  и при отрицательных температурах вплоть до  $-195^{\circ}\text{C}$ . Изоляция обладает хорошей сплошностью: сплошность полиимидной эмаль-пленки на проводе, изогнутом вокруг стержня диаметром, равным диаметру провода, не нарушается при тепловом ударе до  $400^{\circ}\text{C}$ .

Полиимидная изоляция не теряет способности выдерживать резкие изгибы и после длительного старения при  $250\text{—}300^{\circ}\text{C}$ . В связи с этим, она особенно перспективна для изоляции проводов прямоугольного сечения, требования к которой чрезвычайно высоки: при изготовлении из прямоугольных проводов обмоток крупных электрических машин провод необходимо изгибать «на ребро», а при эксплуатации между витками обмотки возникают большие контактные усилия за счет центробежных сил (изоляция не должна продавливаться). Провода с полиимидной изоляцией обладают высокой стойкостью к кратковременному действию очень высоких температур, развивающихся в режиме токов короткого замыкания. Ниже приведены данные о стойкости эмалированных проводов с полиимидной и поливинилацеталевой изоляцией к токовым перегрузкам:

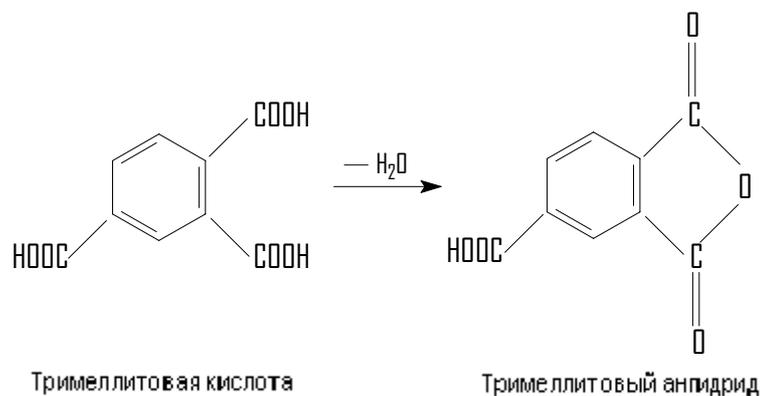
Провода с полиимидной изоляцией устойчивы также к действию радиации.

В процессе хранения при комнатной температуре вязкость полиимидных лаков снижается. При повышенных температурах, наоборот, возможна желатинизация из-за циклизации и сильного увеличения вязкости. Поэтому полиимидные лаки должны храниться при температуре не выше  $+4^{\circ}\text{C}$ . Эта же температура должна быть обеспечена и при транспортировании лака, если время транспортирования превышает 2 сут.

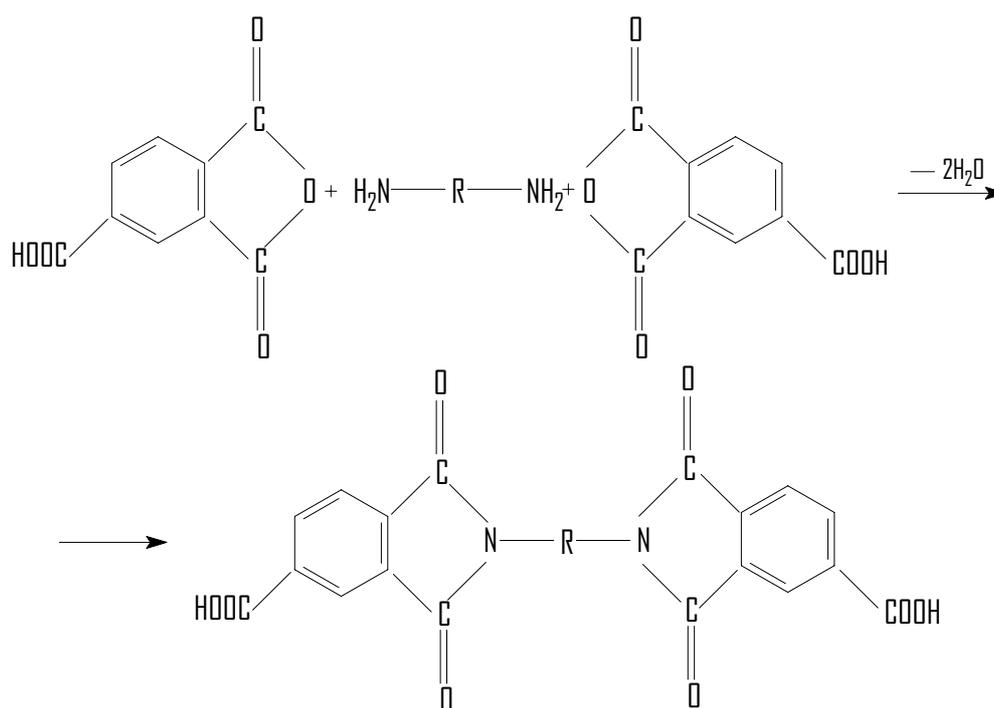
Полиимиды чрезвычайно нагревостойки в условиях длительной эксплуатации и противостоят хорошо деформирующим нагрузкам при высокой температуре. Они нерастворимы. Полипиромеллитимиды не плавятся и не становятся пластичными вплоть до температуры пиролиза. Такие ценные свойства присущи и другим циклоцепным полимерам, но для многих из них не найден способ переработки ввиду невозможности превратить их в растворимое или пластичное состояние.

## 4.6. Полиэфиримиды и полиамидимиды

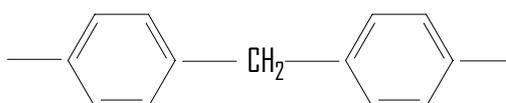
Полиэфиримиды — нагревостойкие полимеры, содержащие имидные, ароматические циклы и эфирные группы. Их получают поликонденсацией тримеллитового ангидрида, ароматического диамин и полиэфира. Тримеллитовый ангидрид получают, отнимая воду от тримеллитовой кислоты:



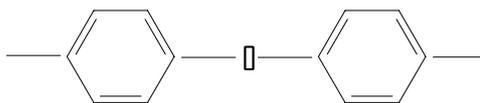
Диамин (диаминодифенилметан или диаминодифенилоксид) с двумя молекулами тримеллитового ангидрида образует диимид по реакции:



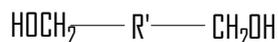
где R —



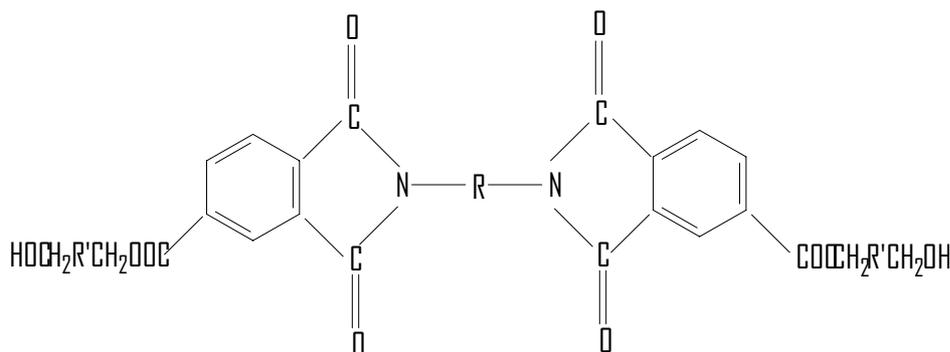
или



Диимид вступает во взаимодействие с полиэфиром терефталевой кислоты благодаря наличию у полиэфира концевых первичных гидроксильных групп. Упростим формулу полиэфира:



где R' — остаток полиэфира, содержащего вторичные гидроксилы. Тогда продукт реакции диимида с двумя молекулами полиэфира может быть представлен следующим образом:



Дальнейшая реакция приводит к получению полиэфиримида. Участки, образованные полиэфирными молекулами, чередуются в нем с участками, образованными диимидом. Если число карбоксилосов диимида соответствует числу первичных гидроксильных групп в полиэфире, то в полимере относительно правильно чередуются структурные участки. При избытке первичных гидроксильных групп образуются более длинные полиэфирные участки. Из-за этого молекула полиэфиримида становится нерегулярной, что свойственно сополимерам.

Для получения эмальлака на основе полиэфиримида можно в раствор полиэфира в крезоле (полиэфирный лак), нагретый до 200<sup>0</sup> С, ввести заранее приготовленный диимид. Раствор перемешивают 5-6 ч. Более простым является другой способ, получивший промышленное применение. В крезольный раствор полиэфира (45%) вводят отдельно тримеллитовый ангидрид и диамин в мольном соотношении 2:1. При 180-200<sup>0</sup> С в крезольном растворе протекает реакция имидирования и полиэтерификации. Лак разбавляют до 30-35%.

Отечественный полиэфиримидный лак (ПЭ-955) изготавливают, вводя исходные имидные составляющие (в том же соотношении) в расплав полиэфира до растворения основы лака в трикрезоле.

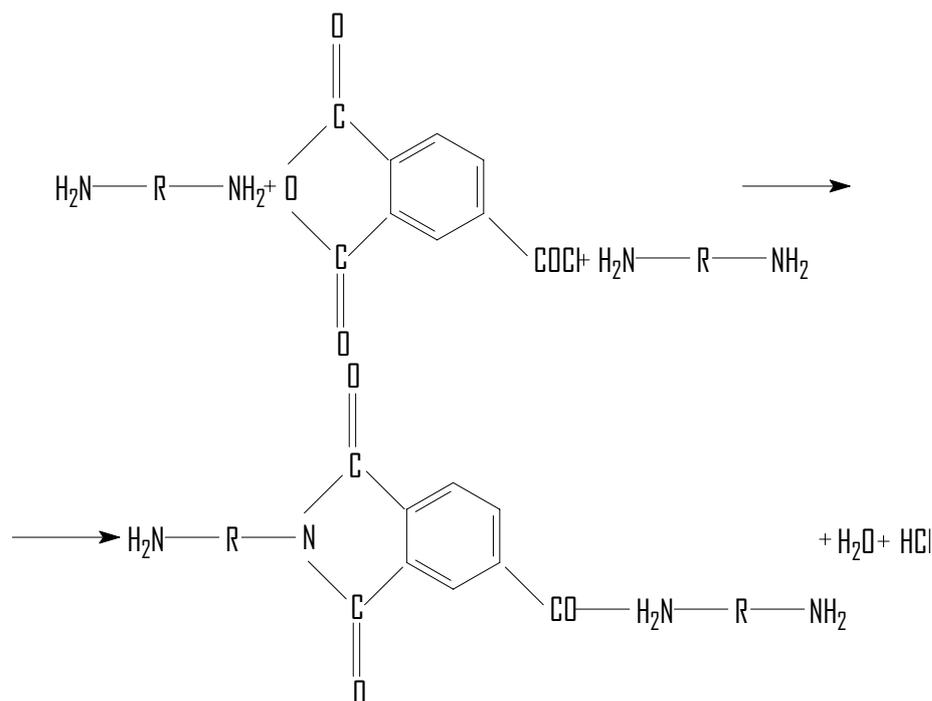
В процессе пленкообразования при высокой температуре (в эмальпечи) протекают дальнейшие процессы поликонденсации. В результате молекулы удлиняются и образуются поперечные связи по месту как первичных, так и вторичных гидроксильных групп.

Полиэфиримида не содержат амидокислот, вследствие чего их растворы устойчивы. Лаковые ванны из-за отсутствия кислот могут быть изготовлены из обычных материалов.

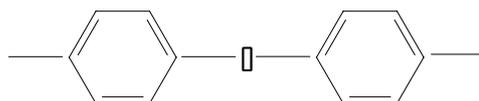
Эмалевая изоляция на основе полиэфиримидов менее нагревостойка, чем на основе чистых полиимидов. Для нее допустимая рабочая температура при длительном сроке эксплуатации установлена 155—180<sup>0</sup> С (для полиимидной изоляции 220<sup>0</sup> С). Лаки на основе полиэфиримидов имеют высокую концентрацию (30-35% против 12-17% для полиимидов), содержат дешевый растворитель (крезолы) и позволяют получать изоляционные эмалевые покрытия с такой же производительностью оборудования, как при применении других лаков, в частности лаков на основе полиэфиров. Благодаря этим преимуществам, полиэфиримидные лаки при создании электрической аппаратуры с классом нагревостойкости F и H применяют предпочтительней, чем лаки на основе полиимидов.

Полиэфиримидные эмалылаки и другие лакокрасочные материалы широко применяются в электротехнике благодаря технологичности (относительно высокая концентрация лаков, растворимость в ароматических растворителях, стабильность лаков). На их основе изготавливаются также нагревостойкие пленки и клеи.

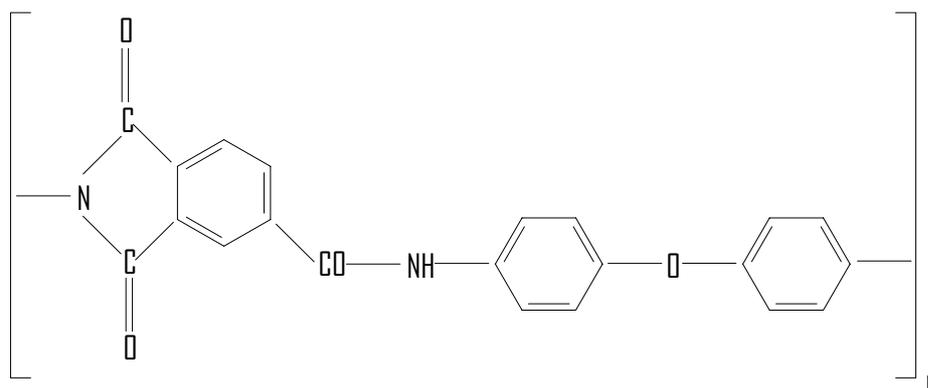
Полиамидимиды — нагревостойкие полимеры, молекулы которых содержат имидные, ароматические циклы и амидные группы. Они образуются в результате реакции хлоропроизводного тримеллитового ангидрида с диаминами:



R означает:



В результате последовательного присоединения друг к другу указанных соединений получается полиамидимид:



На первой стадии при  $200^{\circ}\text{C}$  в растворе диметилформаида синтезируются соответствующие полиамидокислоты. более стабильные и лучше растворимые по сравнению с полиамидокислотами, образующимися при производстве полиимидов. Концентрация лаковых растворов промежуточных амидокислот достигает 32%.

Циклизация полиамидокислот в полиимидоэфир проводится при воздействии химических водоотнимающих реагентов при  $200^{\circ}\text{C}$  или при термической обработке до  $250^{\circ}\text{C}$  и выше.

Полиамидимиды — аморфные линейные полимеры с высокой температурой стеклования (до  $+275^{\circ}\text{C}$ ). Диэлектрические свойства полиамидимидов практически не изменяются при нагревании до  $200^{\circ}\text{C}$ , а эмальизоляция на их основе может длительно эксплуатироваться при  $220^{\circ}\text{C}$ .

Наличие амидных групп приводит к улучшению механической прочности полимера за счет образования водородных связей между макромолекулами (аналогично полиаидам).

Сочетание высокой механической прочности, нагревостойкости и хорошей адгезии позволяет использовать полиамидимиды в качестве связывающих смол в производстве стеклопластиков.

На основе полиамидов получают эмальлаки, пропиточные лаки и пленки. Эмалеваи изоляция нагревостойка и отличается высокой механической прочностью.

## Вопросы и ответы для самопроверки знаний

**Вопрос.** Дайте определение полиэфиримидов.

**Ответ.** Полиэфиримиды — нагревостойкие полимеры, содержащие имидные, ароматические циклы и эфирные группы.

**Вопрос.** Дайте определение полиамидимидов.

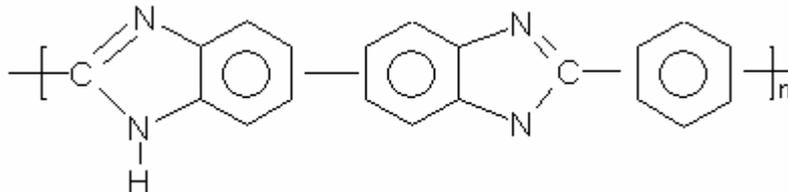
**Ответ.** Полиамидимиды — нагревостойкие полимеры, молекулы которых содержат имидные, ароматические циклы и амидные группы.

## 4.7. Полибензимидазолы и лестничные полимеры

Полибензимидазолы получили свое название от бензимидазольного цикла, содержащегося в основной цепи полимера.

Полибензимидазолы получают по реакции одностадийной полициклоконденсации ароматических тетрааминов с произвольными дикарбоновыми кислотами.

Примером полибензимидазолов является продукт полициклоконденсации ароматического тетраамина с дифениловыми эфирами дикарбоновых кислот:



Ароматические полибензимидазолы практически не растворимы в органических растворителях, начинают размягчаться при температуре выше  $500^{\circ}\text{C}$ , имеют высокую гидролитическую стойкость.

По масштабам применения среди полигетероциклоценовых полимеров бензимидазолы занимают второе место после полиимидов. По физико-химическим свойствам Полибензимидазолы приближаются к полиимидам, превосходя их по химической стойкости.

Полибензимидазолы используются в производстве нагревостойких стеклопластиков, волокон, пленок. Полибензимидазольные нагревостойкие клеи применяются в космической и авиационной технике, для склеивания сотовых конструкций в сверхзвуковой авиации.

Лестничные полимеры относятся к циклоцепным соединениям, состоящим из конденсированных циклов, соединенных между собой не менее чем через два общих атома. Свое название они получили из-за сходства схемы проекции плоскости макромолекулы с лестницей. Циклоцепные полимеры, соединенные между собой через три атома называются паркетными.

По химическому составу лестничные полимеры подразделяются на органические, элементоорганические (содержат Si, Ti, Al, Sn) и неорганические.

Лестничные полимеры образуются: 1) поликонденсацией; 2) полимеризацией; 3) циклизацией линейных полимеров.

Лестничные полимеры начинают разлагаться на воздухе выше  $450^{\circ}\text{C}$ , а в азотной среде – выше  $550^{\circ}\text{C}$ . Температура плавления их обычно выше температуры разложения, они обладают высокой нагревостойкостью и термостабильностью. В следствии чего используются в виде нагревостойких волокон и пленок. Волокна формируются из растворов в концентрированной серной кислоте. Они обладают высокой стойкостью к окислению, химической и радиационной стойкостью, не горят в кислороде.

## Вопросы и ответы для самопроверки знаний

**Вопрос.** Кратко охарактеризуйте реакцию получения полибензимидазолов.

**Ответ.** Полибензимидазолы получают по реакции одностадийной полициклоконденсации ароматических тетрааминов с произвольными дикарбоновыми кислот.

**Вопрос.** Перечислите основные свойства полибензимидазолов.

**Ответ.** Ароматические полибензимидазолы практически не растворимы в органических растворителях, начинают размягчаться при температуре выше  $500^{\circ}\text{C}$ , имеют высокую гидролитическую стойкость.

По физико-химическим свойствам Полибензимидазолы приближаются к полиимидам, превосходя их по химической стойкости.

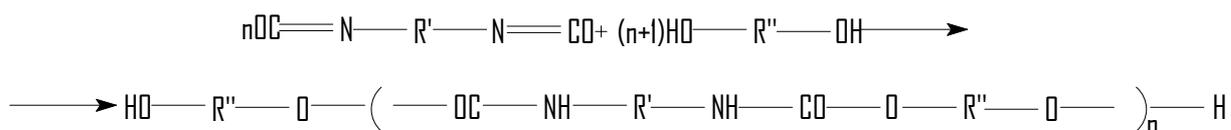
**Вопрос.** Назовите способы образования лестничных полимеров.

**Ответ.** Лестничные полимеры образуются: 1) поликонденсацией; 2) полимеризацией; 3) циклизацией линейных полимеров.

## 4.8. Полиуретаны

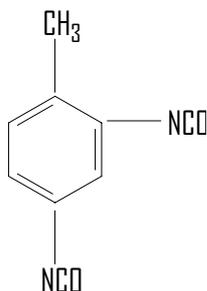
Полиуретаны — полимеры, содержащие в основной цепи макромолекул уретановые группы.

Полиуретаны получают взаимодействием диизоцианатов и соединений, содержащих две и более гидроксильные группы:



При конденсации диизоцианатов с соединениями, содержащими более двух гидроксильных групп, образуются макромолекулы, способные переходить в пространственную структуру. Сочетая диизоцианаты с трифункциональными соединениями, получают лаки.

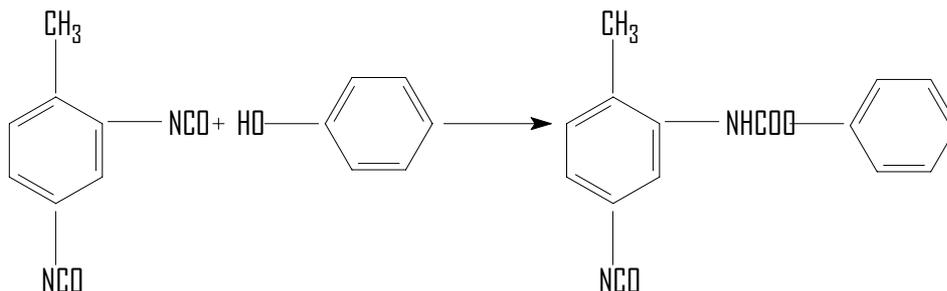
Исходными соединениями для получения лаков обычно служат ароматические изоцианаты, например толуилендиизоцианат,



и неполные полиэфиры, полученные конденсацией двух- и трехатомных спиртов с двухосновными кислотами.

Диизоцианаты весьма реакционноспособны. Они взаимодействуют с гидроксилсодержащими соединениями даже при комнатной температуре. Поэтому лаки, изготовленные из указанных компонентов, не могут быть практически применены вследствие их нестабильности. Возникла необходимость стабилизировать один из компонентов — толуилендиизоцианат путем блокирования реакционноспособной

изоцианатной группы. Это достигается реакцией между изоцианатной группой и фенолом:



Образующееся соединение (монофенилуретан) называют «скрытым» изоцианатом. Он в обычных условиях устойчив и нетоксичен (нестабилизированные диизоцианаты весьма токсичны и чувствительны к влаге). Однако выше  $140^{\circ}\text{C}$  происходит обратная реакция — разложение монофенилуретана на фенол и диизоцианат. Освобожденный диизоцианат вступает во взаимодействие с гидроксилсодержащим полиэфиром, образуя прочную лаковую пленку.

Такие свойства «скрытых» диизоцианатов используют в эмалировании проводов, так как пленкообразование протекает при  $400\text{—}500^{\circ}\text{C}$ . Летучая часть полиуретанового эмальлака может состоять также из фенолов и из равных весовых количеств циклогексанона, ксилола и бутилацетата. Чтобы лак лучше растекался и давал хорошую поверхность, в него вводят 5-6% поливинилацеталевой смолы. Такой же эффект оказывают полиамидные смолы.

Полиуретановый эмальлак стабилен в процессе хранения.

Скрытые диизоцианаты могут быть применены для изготовления лаков горячей сушки (например, для производства лакотканей).

Основное преимущество проводов, эмалированных полиуретановым эмальлаком, — способность эмалевой пленки облуживаться без зачистки изоляции. Облудить можно, погрузив незачищенный провод в расплавленное олово или в паяльный состав на его основе. Зависимость времени лужения от температуры показана на рис. 4.10.

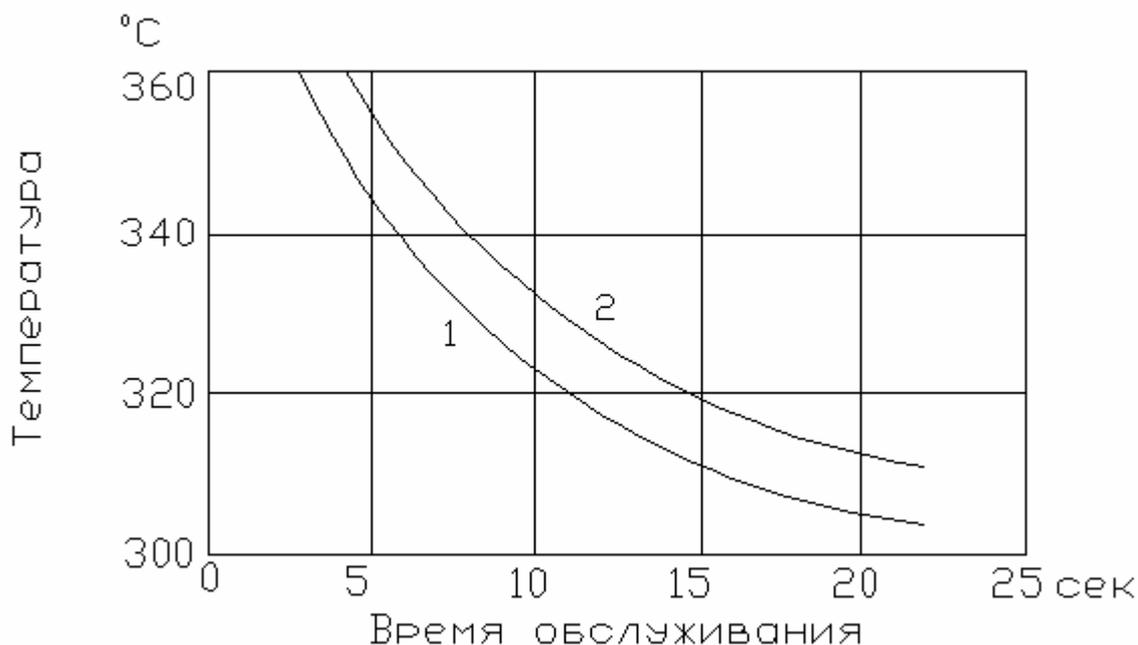


Рис. 4.13. Зависимость времени обслуживания эмальпроводов от температуры

1 — полиуретановая пленка; 2 — полиуретановая пленка в сочетании с поливинилацеталевой смолой

Тонкие провода (диаметром до 0,15 мм) можно припаять паяльником, не зачищая изоляцию и не покрывая предварительно конец провода оловом. Это свойство проводов с полиуретановой изоляцией выгодно используют в монтаже электронной, электро- и радиотехнической аппаратуры, когда приходится присоединять большое число тонких проводов к различным токопроводящим частям схем. Примеры: производство мелких двигателей и генераторов постоянного тока и др. Полиуретановые эмальпровода более нагревостойки, чем провода, эмалированные поливинилацеталевыми лаками (винифлекс, металвнн), но уступают в этом отношении проводам с полиэфирной изоляцией (лак ПЭ-943 и лак ПЭ-939). По сопротивлению изоляции в условиях повышенной влажности они превосходят эмальпровода на полиамиднорезольном лаке и лаке винифлекс.

Недостаток проводов с полиуретановой изоляцией — более низкая стойкость к нагреву в режиме короткого замыкания. В этих условиях высокая температура на проводе может вызвать размягчение изоляции (повысить пластичность) и межвитковое замыкание.

Возрастание термопластичности в зависимости от температуры показано на рис. 4.14. На этом же рисунке видно, что при нормальных рабочих температурах (105-120° С) провода имеют более низкую термопластичность, чем широко применяемые провода винифлекс. Это обеспечивает их надежную длительную эксплуатацию в указанных условиях.

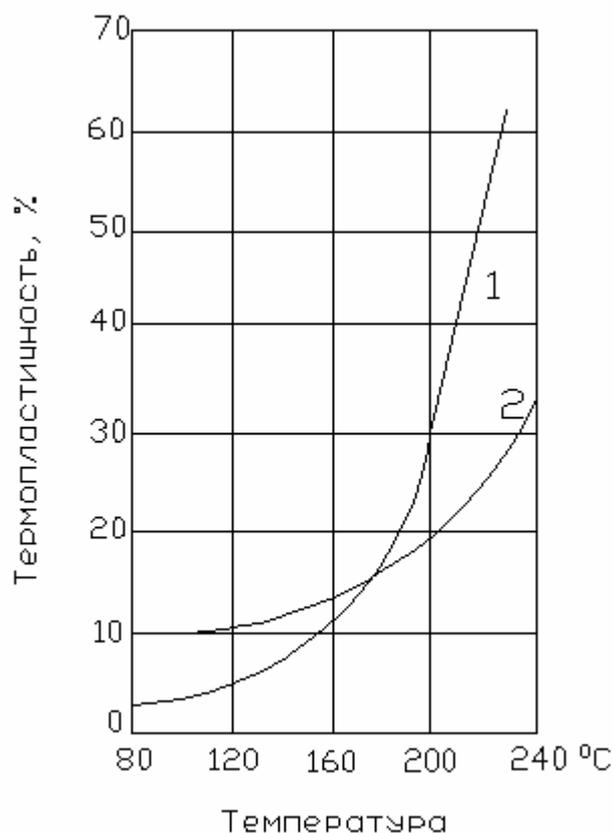


Рис. 4.14. Зависимость термопластичности эмалевых пленок от температуры

1 — полиуретановая; 2 — поливинилацеталевая

Из полиуретановых смол изготавливают различные заливочные массы. При этом полимерные соединения образуются без выделения воды, что существенно, если применять эти заливки в радиопромышленности.

На основе полиуретанов получают каучуки. Полимеры для них имеют очень длинную молекулярную цепь. Их получают взаимодействием диизоцианатов с линейными сложными или простыми полиэфирами, имеющими концевые гидроксильные группы. Применяются следующие диизоцианаты: 2,4-толуилендиизоцианат, 2,6-толуилендиизоцианат и 1,5-нафтилендиизоцианат.

Если проводить реакцию в избытке диизоцианата, то на концах макромолекул образуются изоцианатные группы NCO. Они в процессе переработки эластомера реагируют с подвижным атомом водорода соседних молекул, образуя сшитые структуры. В этом случае не требуются специальные вулканизирующие агенты. Недостаток каучука такого типа — заметное изменение свойств резиновых смесей в процессе хранения (подвулканизация).

Другой тип полиуретанового каучука, требующий введения вулканизирующих агентов, не имеет концевых изоцианатных групп. Смеси устойчивы в хранении. Вулканизуют их перекисью дикумила. Принцип вулканизации основан на взаимодействии макрорадикалов, образовавшихся в результате отрыва атома водорода от молекулярных цепей, с радикалами, полученными вследствие разложения перекиси.

Существуют также каучуки на полиуретановой основе, содержащие ненасыщенные звенья. Такие каучуки вулканизуют серой. Резины на их основе уступают по нагревостойкости резинам, полученным перекисной вулканизацией. Смеси на основе полиуретановых каучуков вулканизуют при  $143^{\circ}\text{C}$ . Насыщенный пар недопустим, так как он гидролизует полимер.

Резины на основе полиуретановых каучуков (без двойных связей) стойки к действию кислорода и озона, могут эксплуатироваться при  $85-90^{\circ}\text{C}$ . Они также устойчивы к действию ультрафиолетовых лучей и  $\gamma$ -излучений. Резины на этой основе отличаются хорошими электроизоляционными свойствами ( $\rho = 1,1 \cdot 10^{15} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ;  $\text{tg} \delta = 0,16 - 0,096$ ;  $\varepsilon = 4,5 - 7,5$ ;  $E = 35 \text{ кВ/мм}$ ). Другое их преимущество — высокая стойкость к истиранию. Недостаток: чувствительность к действию воды при повышенной температуре, водяного пара, кислот и щелочей. Более стойки к действию указанных агентов каучуки на основе простых полиэфиров. Каучуки на основе полиуретанов могут быть применены для изготовления кабельной резиновой изоляции специального назначения.

Полиуретан линейного строения находит применение в производстве волокон. Волокна мало гигроскопичны. Их диэлектрические свойства мало изменяются от увлажнения. Из линейных полиуретанов методом литья под давлением изготавливают изделия для электро- и радиоаппаратуры, эксплуатируемые в условиях повышенной влажности.

Ароматические диизоцианаты, взаимодействуя с касторовым маслом в среде растворителя, образуют лаки, которые хранятся без изменения свойств довольно долго (несколько месяцев). Для нанесения лака на поверхность перед употреблением в него вводят третичный амин, кобальтовые или свинцовые сиккативы. Пленка из такого лака стойка к истиранию и химическим агентам.

## Вопросы и ответы для самопроверки знаний

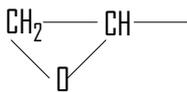
**Вопрос.** Достоинства и недостатки полиуретанов.

**Ответ.** Основное преимущество проводов, эмалированных полиуретановым эмальлаком, — способность эмальной пленки облуживаться без зачистки изоляции. Облудить можно, погрузив незачищенный провод в расплавленное олово или в паяльный состав на его основе.

Тонкие провода (диаметром до  $0,15 \text{ мм}$ ) можно припаять паяльником, не зачищая изоляцию и не покрывая предварительно конец провода оловом. Это свойство проводов с полиуретановой изоляцией выгодно используют в монтаже электронной, электро- и радиотехнической аппаратуры, когда приходится присоединять большое число тонких проводов к различным токопроводящим частям схем.

Недостаток проводов с полиуретановой изоляцией — более низкая стойкость к нагреву в режиме короткого замыкания. В этих условиях высокая температура на проводе может вызвать размягчение изоляции (повысить пластичность) и межвитковое замыкание.



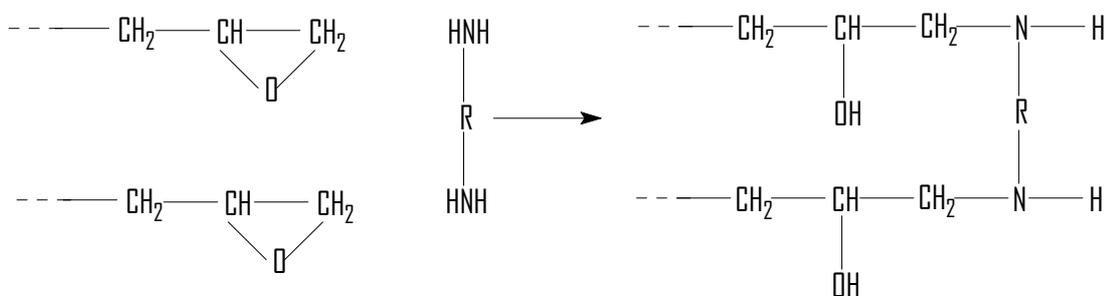


Концевые группы называются эпоксигруппами. Отсюда смолы называются эпоксидными. Молекулярный вес смол зависит от соотношения исходных компонентов. Чем мольное отношение эпихлоргидрина к дифенилолпропану больше, тем меньше молекулярный вес. Жидкие низкомолекулярные смолы получают при отношении 2,6-2 моля эпихлоргидрина на 1 моль дифенилолпропана. Эти продукты со средней степенью поликонденсации  $n$  в пределах от 0 (теоретический молекулярный вес 340) до 1. Полимерные эпоксиды (при  $n > 1$ ) — твердые, хрупкие вещества, размягчающиеся при нагревании. При увеличении молекулярного веса от 900 до 3800 температура размягчения возрастает от 65 до 155° С.

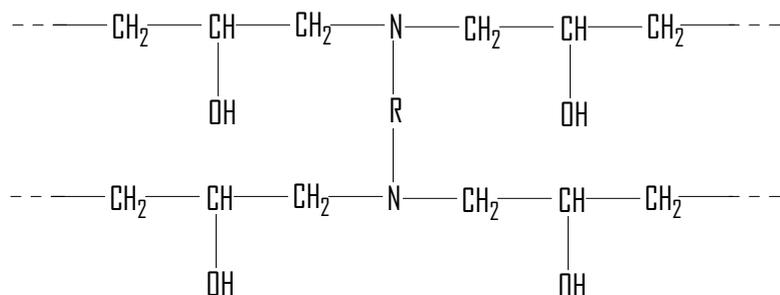
Эпоксигруппы неустойчивы и легко взаимодействуют с соединениями, имеющими подвижный атом водорода. При смешении эпоксидных смол с такими соединениями наступает реакция, приводящая к удлинению молекулы и образованию поперечных связей. В результате получают твердые прочные полимеры. Такое свойство эпоксидных смол используется в заливочных и пропиточных компаундах. Вещества, добавляемые для превращения жидких смол в твердые полимерные соединения, называются отвердителями. Отвердители реагируют с эпоксидными смолами, не выделяя летучих веществ или выделяя их незначительно.

Отвердители подразделяют на два класса: отверждающие на холоде и отверждающие при нагревании. К первым относят в основном амины, ко вторым — кислоты и ангидриды кислот. Эпоксидные смолы совмещаются и вступают во взаимодействие с реакционными группами новолачных, резольных, мочевиноформальдегидных, полиэфирных и полиамидных смол.

Диамины присоединяются к молекулам эпоксидной смолы при обычной температуре по схеме:



При повышении температуры в реакцию с другими молекулами эпоксидной смолы вступают оставшиеся водородные атомы (вторичные) диамина:



В результате образуются сшитые полимеры без выделения побочных продуктов.



состоянии имеют малую начальную вязкость и обладают хорошей пропитывающей способностью. Существенное достоинство эпоксидных смол — малая усадка при переходе в твердое состояние. Она составляет 0,05-2%, тогда как у полиэфирных компаундов достигает 10%.

Все эти преимущества определили применение эпоксидных смол в электротехнике и радиоэлектронике в качестве пропиточных и заливочных, клеящих и герметизирующих составов. В частности, ими заливают и герметизируют трансформаторы, конденсаторы, блоки сопротивлений, дроссели и другие элементы электрических схем. Из них изготавливают изоляторы, стопорные и концевые муфты кабелей.

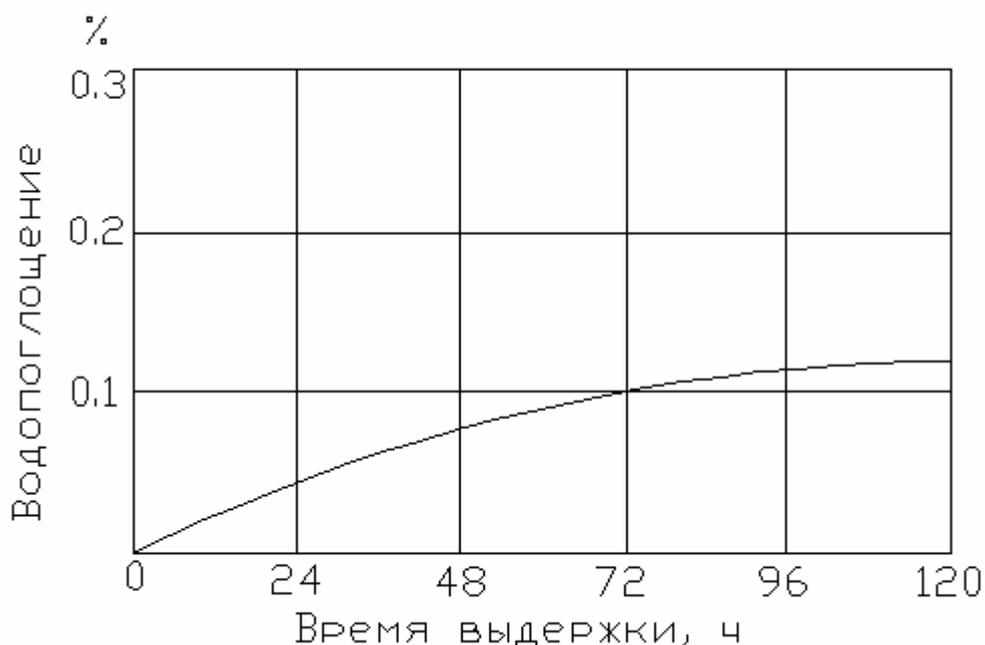


Рис. 4.15. Зависимость водопоглощения отвержденных эпоксидных смол от времени нахождения в воде

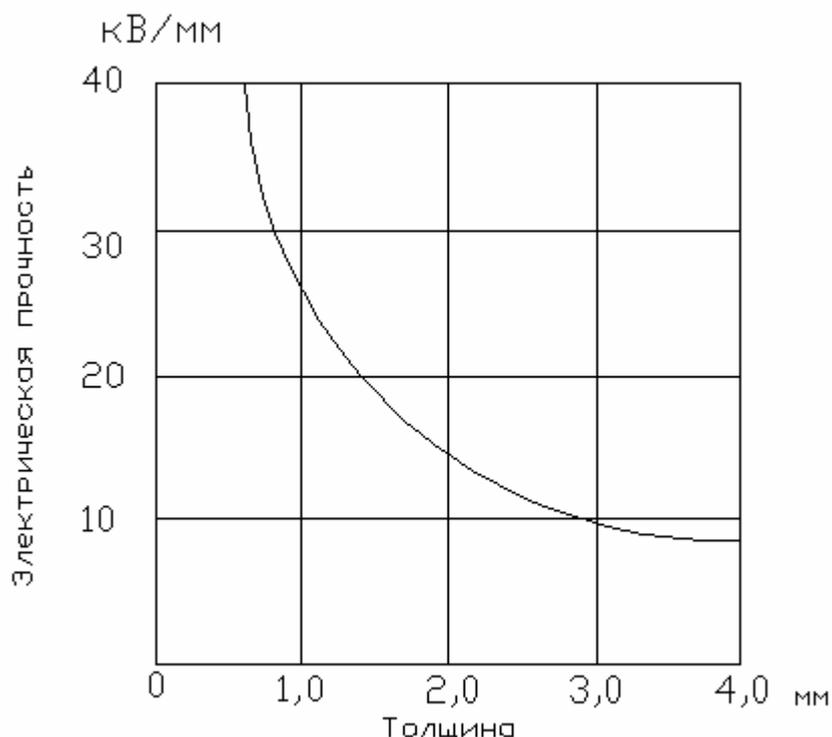


Рис. 4.16. Электрическая прочность отверждения эпоксидных смол в зависимости от толщины образца

Для заливки конструкций с металлическим кожухом и другими металлическими частями, подвергающихся циклическим тепловым нагрузкам, должны применяться эпоксидные составы с наполнителями (до 200-250% от массы смолы). Это снижает коэффициент линейного расширения отвержденной смолы. Из-за большой разницы между коэффициентом линейного расширения отвержденных смол и металлов (в 4 раза больше, чем у меди; в 5,5 раз больше, чем у стали) возникают при нагревании внутренние напряжения, приводящие к растрескиванию изоляции. Вероятность растрескивания тем больше, чем больше масса металлических частей. Наполнители снижают коэффициент линейного расширения изоляции примерно вдвое. Наиболее эффективны пылевидный кварцевый песок, слюдяная мука, окись алюминия, тальк и др.

Наполнители, кроме того, снижают стоимость изоляции.

Недостаток составов с наполнителями — более высокая вязкость, чем у ненаполненных составов. Из-за этого снижается пропитывающая способность. Поэтому пропитка должна проводиться при повышенной температуре.

Чтобы уменьшить хрупкость и повысить морозостойкость, в эпоксидные смолы добавляют пластификаторы: полиэферы (например, диметакриловый эфир этиленгликоля), дибутилфталат и др. Смеси эпоксидных смол с отвердителями, наполнителями (иногда с пластификаторами) называют эпоксидными компаундами.

Литую изоляцию трансформаторов тока получают из полиэфирно-эпоксидного компаунда, разработанного Всесоюзным электротехническим институтом. Компаунд содержит 20% полиэфера от массы эпоксидной смолы. Полиэфирная смола улучшает стойкость изоляции при низких температурах. Отвердители — фталевый ангидрид и

небольшое количество малеинового ангидрида; наполнитель — пылевидный кварц (200-250% от массы смолы). Заливочный компаунд при 110-120<sup>0</sup> С имеет небольшую вязкость и хорошо заполняет форму. Отверждают компаунд в форме при 80-120<sup>0</sup> С. Тепловое старение при 120<sup>0</sup> С не изменило электроизоляционные характеристики трансформатора. Литая изоляция хорошо работает при -40<sup>0</sup> С и выдерживает резкие подъемы температуры.

Удельное объемное сопротивление и тангенс угла диэлектрических потерь эпоксидно-полиэфирного компаунда при различных температурах показаны на рис. 4.17 и 4.18.

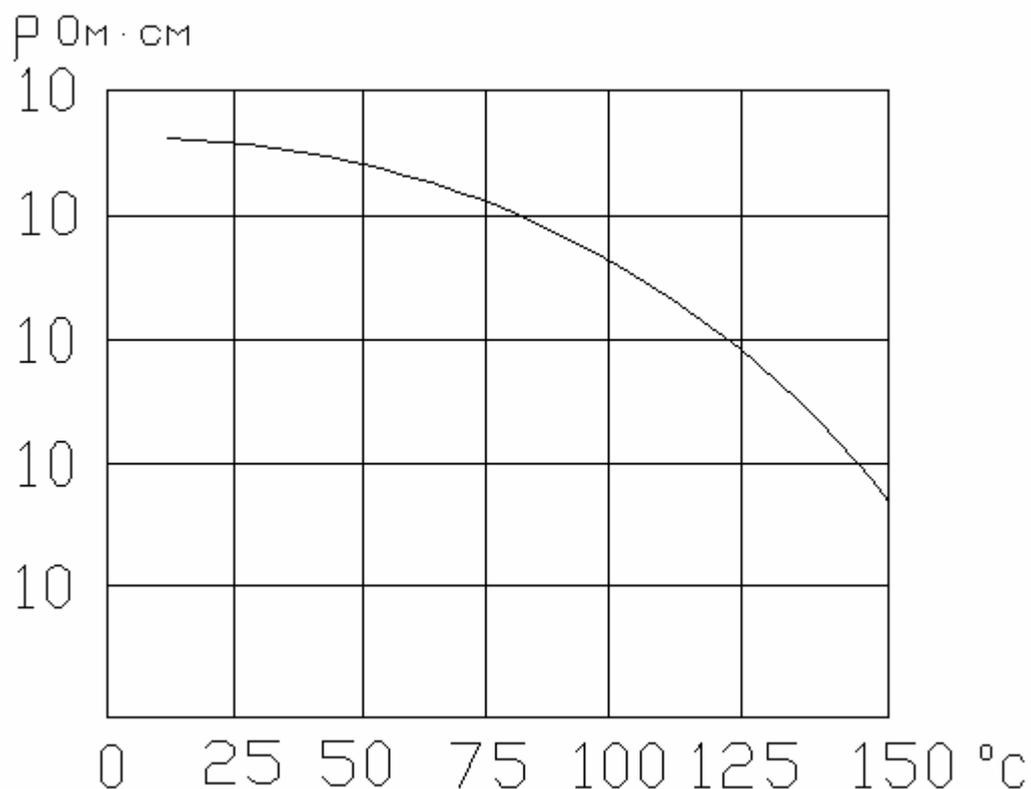


Рис. 4.17. Зависимость удельного объемного сопротивления эпоксидно-полиэфирного компаунда от температуры

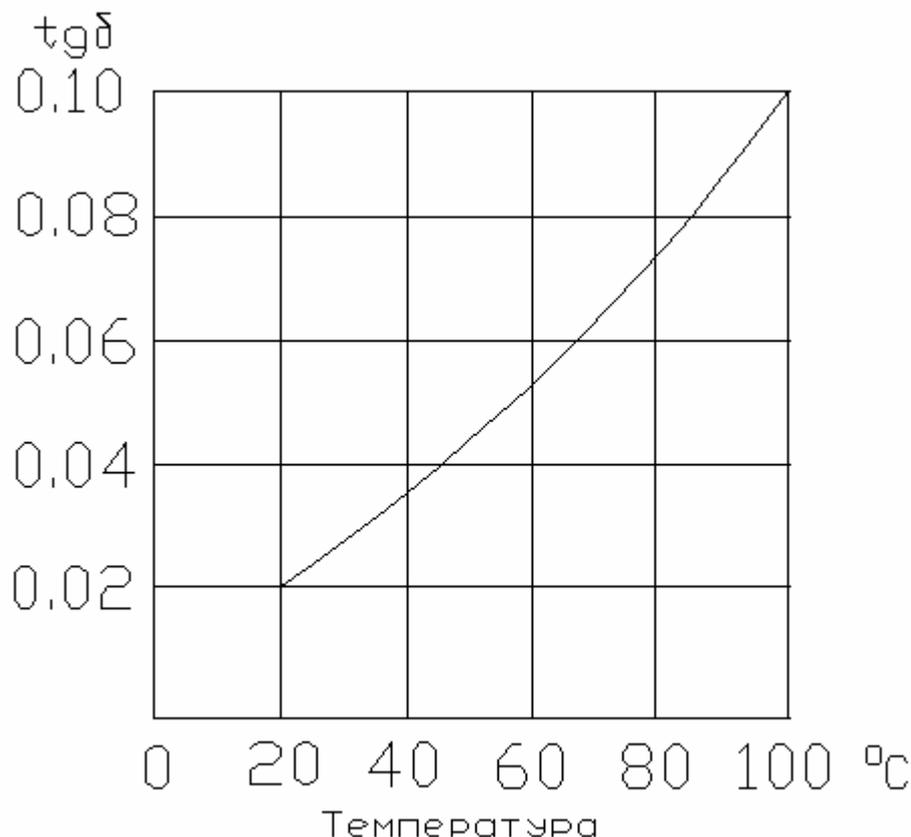


Рис. 4.18. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь эпоксино-полиэфирного компаунда от температуры

Трансформаторы тока заливают также эпоксиной непластифицированной смолой с наполнителем. Чтобы не образовывались трещины при перепадах температур, применяют эластичные прокладки.

Пропиточные эпоксиные компаунды состоят из эпоксиной смолы ЭД-5 (мол. вес 400) или ЭД-6 (мол. вес 500), смешиваемой перед употреблением с отвердителем. Смесь не содержит наполнителей, имеет малую начальную вязкость и обладает хорошей пропитывающей способностью. Таким составом можно пропитать, например, катушки с межслойной бумажной изоляцией.

Большое значение имеет замена высоковольтных керамических изоляторов, предназначенных для работы во внутренних установках, литыми изоляторами из эпоксиных смол.

Примером применения эпоксиных смол в электронной технике является заливка блоков сопротивлений выпрямителей и др.

Благодаря хорошей адгезии эпоксиных смол к стеклу в сочетании с высокими механическими показателями они нашли применение в качестве связующего состава в производстве электротехнического стеклотекстолита. Преимущество стеклотекстолита на эпоксиной смоле перед стеклотекстолитом на фенолформальдегидной смоле подтверждается следующими данными: предел прочности при изгибе  $50,6 \text{ кгс/мм}^2$  против  $22,5 \text{ кгс/мм}^2$ , дугостойкость 17 сек против 10 сек.

Значительный экономический эффект получается при применении эпоксидных компаундов для изготовления кабельных соединительных и концевых муфт вместо чугунных, заливаемых битумными и масло-канифольными составами.

Процесс изготовления эпоксидных муфт прост. Он заключается в заливке эпоксидного компаунда в съемные формы, охватывающие участки соединения токопроводящих жил кабеля или выводных жил. Применяется компаунд, состоящий из эпоксидной смолы ЭД-5 и полиэфира МГФ-9 (диметакрилового эфира этнленгликоля). В него добавляют кварцевый песок (от 50 до 150% к массе смолы в зависимости от окружающей температуры при эксплуатации кабеля). Непосредственно перед монтажом в компаунд вводят отвердитель холодного отверждения — гексаметилендиамин. Компаунд, в состав которого введен отвердитель, можно хранить при комнатной температуре не более 1-1.5 ч.

Для кабельных муфт применяют также эпоксидно-стирольные компаунды, в которые вводят инициатор полимеризации — перекись бензоила. Компаунды для концевых заделок кабелей содержат пластификатор (дибутилфталат), наполнитель (тальк) и летучие растворители: этилцеллозольв для снижения вязкости компаунда и этиловый спирт для растворения отвердителя (гексаметилендиамина). Отверждается такой компаунд также при комнатной температуре.

## Вопросы и ответы для самопроверки знаний

**Вопрос.** На какие классы подразделяют отвердители? Дайте характеристику каждого класса.

**Ответ.** Отвердители подразделяют на два класса: отверждающие на холоде и отверждающие при нагревании. К первым относят в основном амины, ко вторым — кислоты и ангидриды кислот. Эпоксидные смолы совмещаются и вступают во взаимодействие с реакционными группами новолачных, резольных, мочевиноформальдегидных, полиэфирных и полиамидных смол.

**Вопрос.** Расскажите о преимуществах эпоксидных смол в отвержденном состоянии.

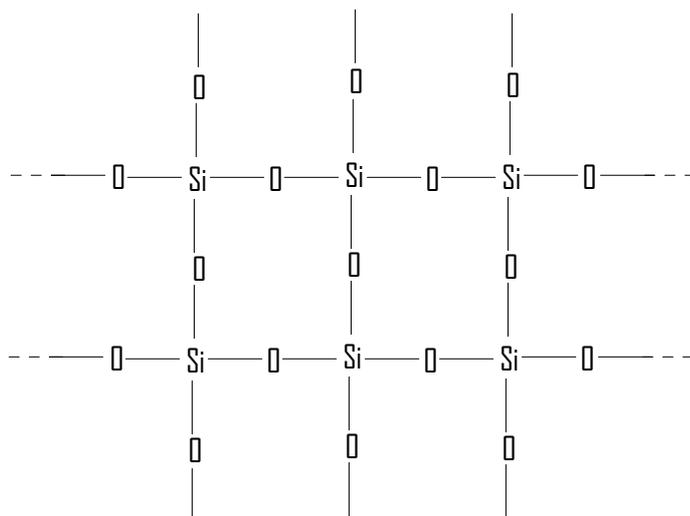
**Ответ.** Преимущество эпоксидных смол в отвержденном состоянии — высокая механическая прочность, водостойкость, высокая электрическая прочность, хорошая адгезия к полярным соединениям, металлам, фарфору, слюде и др. Рис. 4.15 и 4.16 характеризуют влагопоглощаемость и электрическую прочность отвержденных эпоксидных смол. Смеси низкомолекулярных смол с отвердителями в исходном состоянии имеют малую начальную вязкость и обладают хорошей пропитывающей способностью. Существенное достоинство эпоксидных смол — малая усадка при переходе в твердое состояние. Она составляет 0,05-2%, тогда как у полиэфирных компаундов достигает 10%.

Все эти преимущества определили применение эпоксидных смол в электротехнике и радиоэлектронике в качестве пропиточных и заливочных, клеящих и герметизирующих составов. В частности, ими заливают и герметизируют трансформаторы, конденсаторы, блоки сопротивлений, дроссели и другие элементы электрических схем. Из них изготавливают изоляторы, стопорные и концевые муфты кабелей.

**Вопрос.** Зачем в эпоксидные смолы добавляются пластификаторы?





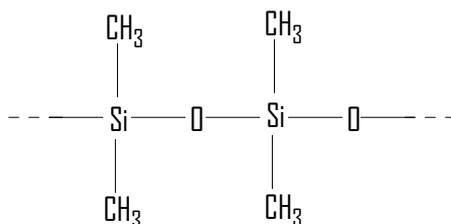


Это есть не что иное, как структура кварца, у которого каждый атом кремния соединен с четырьмя атомами кислорода. Кварц, как известно, исключительно термически устойчив. Плавится при  $1750^{\circ}\text{C}$ . При нагревании до этой температуры не разрушается. Вместе с тем благодаря жесткой структуре кварц — материал неэластичный, хрупкий и нерастворимый.

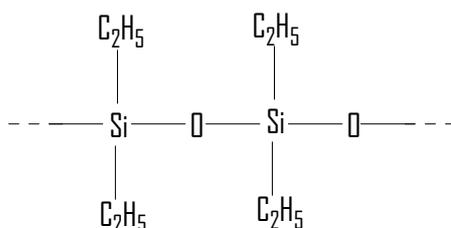
В кремнийорганических полимерах проявляется преимущество силоксановой связи — ее высокая термическая устойчивость. Вместе с тем углеводородные радикалы придают полимерам гибкость, эластичность и способность растворяться в органических жидкостях. Чем больше число органических радикалов, приходящихся на один атом кремния, или чем меньше число поперечных связей, тем выше эластичность полимера. Наиболее эластичны линейные кремнийорганические полимеры, у которых на один атом кремния приходятся два органических радикала. В этом случае полимерные цепи связаны между собой только межмолекулярными силами, дающими возможность цепям, в отличие от химических связей, перемещаться друг относительно друга. Поперечные химические связи повышают твердость и прочность кремнийорганических полимерных веществ. Если число поперечных связей невелико и расположены они редко, то соединения более прочны, чем линейные, и в то же время сохраняют высокую гибкость и эластичность, свойственную резинам. Когда образуются пространственные структуры с частыми поперечными связями, получаются прочные твердые нерастворимые вещества, обладающие различной степенью эластичности в зависимости от числа поперечных связей.

Многообразие структур и свойств кремнийорганических полимеров определяется не только различием в числе поперечных связей, но и тем, что отдельные представители различаются степенью поликонденсации и характером органического радикала.

Кремнийорганические полимеры могут быть построены таким образом, что все атомы кремния связаны с одинаковыми радикалами, например:

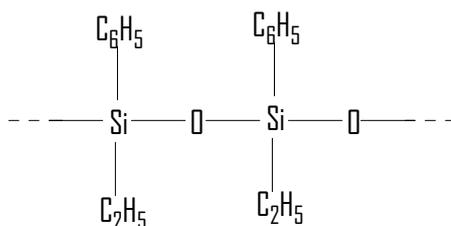


Полидиметилсилоксан



Полидиэтилсилоксан

Возможна также структура полимера, у которого атом кремния связан с различными радикалами:

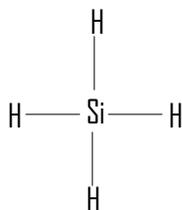


Полиэтилфинилсилоксан

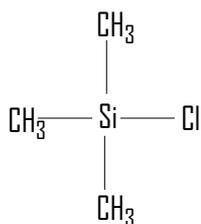
## 4.10.2. Получение кремнийорганических полимеров

Исходные продукты для кремнийорганических полимеров — мономерные кремнийорганические соединения, в которых кремний соединен с органическими радикалами, а также с атомами хлора или с алкоксигруппами — OR (чаще всего с этоксигруппой — CH<sub>3</sub>), способными под действием воды замещаться на гидроксил.

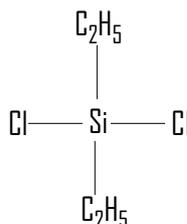
Название этих соединений происходят от названия водородного соединения



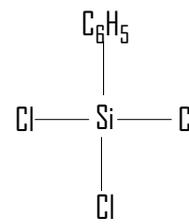
кремния — силана, например:



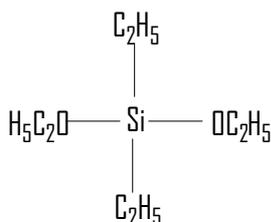
Триметилхлорсилан



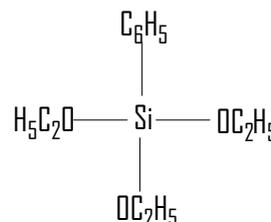
Диэтилдихлорсилан



Фенилтрихлорсилан

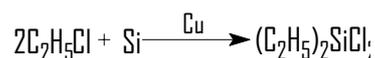
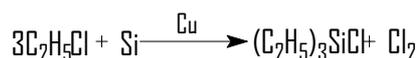


Диэтилдиэтоксисилан



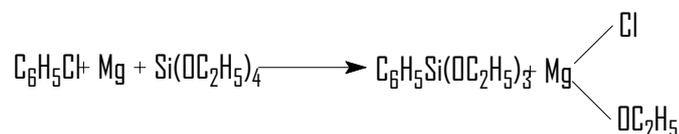
Фенилтриэтоксисилан

Алкилхлорсиланы и арилхлорсиланы получают, действуя алкил- и арилхлоридами на металлический кремний в присутствии меди (катализатор):



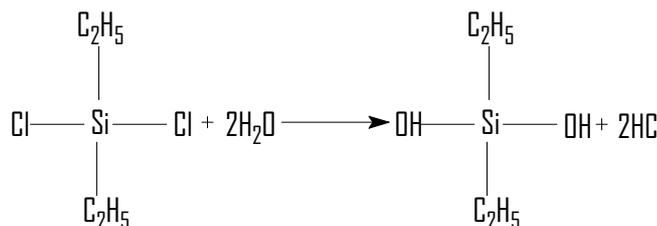
В результате синтеза получают смесь продуктов, которую затем разделяют.

Мономеры, содержащие алкоксигруппы, например фенилтриэтоксисилан, получают через магниорганические соединения по реакции:

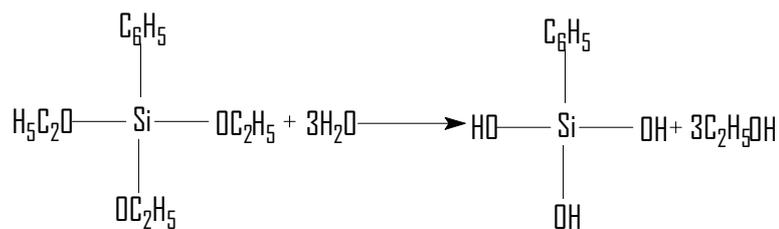


Кремнийорганические полимеры по физическому состоянию и свойствам можно разделить на три группы: 1) жидкие вещества; 2) эластомеры, переходящие в резиноподобные материалы; 3) смолообразные вещества, превращающиеся в твердые и нерастворимые продукты.

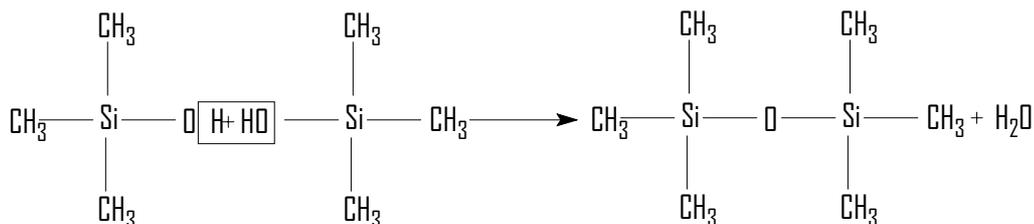
Получение тех или иных продуктов зависит от химического состава исходных веществ и их функциональности. Функциональность мономерных соединений определяется числом атомов хлора или алкоксигрупп, замещающихся при реакции с водой на такое же количество гидроксильных групп. Например, в случае дифункционального соединения:



трифункционального соединения:



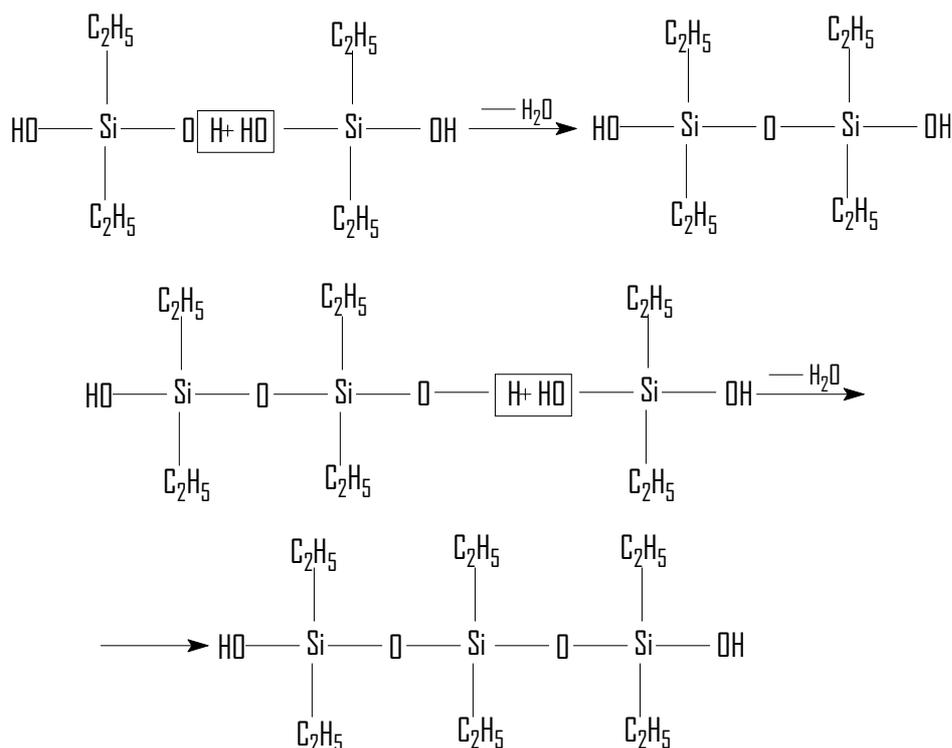
Жидкие кремнийорганические соединения в простейшем случае получают взаимодействием монофункциональных соединений, образующих при гидролизе одну гидроксильную группу. При конденсации таких соединений получается дисилоксан:



Сочетанием монофункциональных соединений с дифункциональными получают низкомолекулярные полимеры, потому что присоединение монофункционального мономера в процессе поликонденсации приостанавливает дальнейший рост цепи.

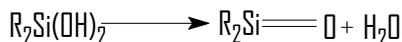
Низкомолекулярные жидкие полимеры обычно содержат 4-7 атомов кремния ( $n=2-5$ ). Для их структуры характерно отсутствие функциональных групп. Благодаря этому воздействие тепла не вызывает дальнейшей поликонденсации, что определяет стабильность их химических и физических свойств.

Полиорганосилоксаны образуются как по реакции поликонденсации, так и полимеризации. Поликонденсация основана на взаимодействии образовавшихся в результате гидролиза гидроксильных производных (силандиолов) с выделением воды. В случае исходных дифункциональных соединений она протекает следующим образом:

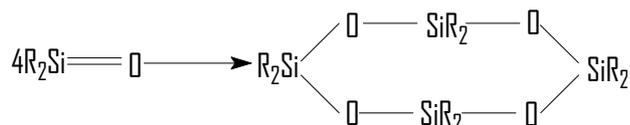


Поликонденсация приводит к образованию больших линейных молекул.

Полимеризация основана на способности алкилсиландиолов отщеплять воду в результате внутримолекулярной дегидратации с образованием соединения, имеющего двойные связи:

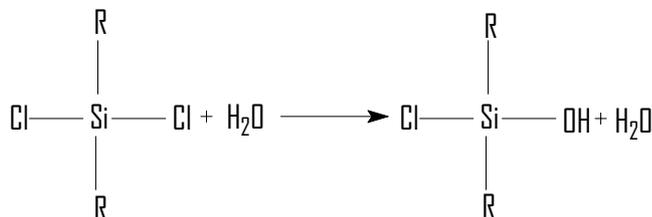


Непредельное окисоединение немедленно полимеризуется, образуя циклические продукты с небольшой степенью поляризации, равной в основном, 3-4 (соответственно соединений из шестичленных, восьмичленных циклов):

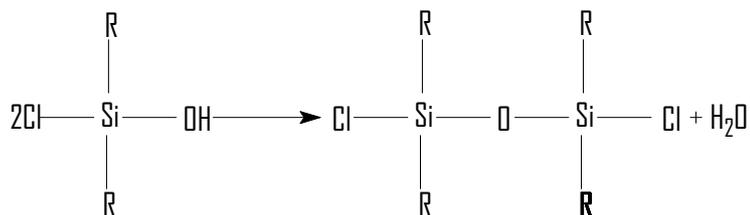


Направление реакции зависит от кислотности среды. В среде минеральных кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) образуются циклические продукты в нейтральной или щелочной среде — преимущественно линейные полимеры. Циклические соединения можно превратить в высокомолекулярные линейные соединения действием концентрированной серной кислоты.

Циклические соединения образуются (наряду с линейными), если реакцию проводят в избытке воды. В этом случае оба атома хлора обмениваются на две гидроксильные группы, способные как к поликонденсации, так и к внутримолекулярной дегидратации. При действии небольшого количества воды на диалкилдихлорсилан наблюдается другая картина, так как образуется одна гидроксильная группа:



Вследствие этого соединение способно только к межмолекулярной конденсации:



Вода, действуя на атом хлора, снова образует гидроксильную группу и вызывает дальнейшую поликонденсацию. Поэтому в результате гидролиза и конденсации дифункциональных соединений в ограниченном количестве воды образуются преимущественно линейные, а не циклические продукты.

Для получения линейных полимеров, обладающих свойствами каучуков, в качестве исходного соединения применяют диметилдихлорсилан. При его гидролизе в спиртовой среде получается циклический тетрамер, который превращают в линейное соединение путем разрыва цикла серной кислотой. Последующее действие воды

вызывает гидролиз кислых концевых групп и поликонденсацию, в результате получается высокомолекулярный продукт. Его тщательно промывают. По другому способу при гидролизе диметилдихлорсилана получают смесь продуктов линейного и циклического строения (выделяющийся HCl нейтрализуют). Смесь полимеризуют при 200<sup>0</sup> С, продувая через нее воздух. Полученный таким путем каучук содержит летучие циклические продукты. Это его недостаток. Молекулярный вес его ниже, чем у каучука, полученного по первому способу.

При получении кремнийорганических каучуков большое значение имеет чистота исходного мономера. Примесь монофункциональных мономеров может понизить молекулярный вес из-за прекращения роста цепи, а трифункциональных,— наоборот, приведет к образованию пространственных макромолекул.

В случае трифункционального соединения вначале в результате гидролиза образуется соединение с тремя гидроксильными группами (алкилсилантриол):  $RS_1(OH)_3$ .

Чтобы получить смолообразные термореактивные продукты, в качестве исходных мономеров берут смесь трифункциональных и дифункциональных соединений. От соотношения их в смеси зависит эластичность получающегося полимера. Чем меньше доля трифункционального соединения, тем меньше число поперечных связей между макромолекулами, тем выше эластичность смол.

В связи с различным назначением смол и лаков на их основе существует много типов и марок этих продуктов. Их можно разделить на следующие группы: полиэтилфенилсилоксановые лаки (ЭФ-3); полиметилфенилсилоксановые немодифицированные лаки (обозначаются буквой К и цифрой, соответствующей тому или иному лаку, например К-40, К-41); полиметилфенилсилоксановые лаки, модифицированные полиэфирами (К-44, К-47, К-48); лаки на основе полиметилфенилсилоксанов и эпоксидных смол.

Смолы первой группы получают из фенилтриэтоксисилана и диэтилдихлорсилана (или диэтилдиэтоксисилана). Сначала через магнийорганическое соединение получают фенилтриэтоксисилан. Его смешивают с дифункциональным мономером. Смесь, распределенную в толуоле, гидролизуют водой, подкисленной соляной кислотой. Толуольный слой, содержащий продукты гидролиза, отделяют от водного слоя, промывают до нейтральной реакции. Удалив растворитель, проводят поликонденсацию при 180<sup>0</sup> С, продувая через продукт воздух.

Предполагается, что в процессе образования смол идет полимеризация низкомолекулярных циклов. Для получения лаков смолы растворяют в толуоле или в смеси бензина со скипидаром (ЭФ-3).

Сущность процесса получения смол второй группы (типа К) заключается в следующем. Совместно гидролизуют фенилтрихлорсилан и диметилдихлорсилан. Для этого смесь мономеров, растворенную в толуоле, постепенно подают в аппарат, наполненный водой (в некоторых случаях аппарат, кроме воды, содержит смесь бутанола и толуола). Толуольный раствор, содержащий продукты гидролиза, отделяют от водяного слоя, промывают и выпаривают. Затем продукты гидролиза подвергают поликонденсации (также продувают воздухом). Готовую смолу растворяют в толуоле.

Лаки, модифицированные полиэфирами, получают аналогично. Только перед поликонденсацией, проводимой при более низкой температуре, в продукт реакции вводят 10-30% полиэфира.

В некоторые лаки добавляют катализаторы. Эти лаки дают более прочные пленки.

Лак К-58, относящийся к группе блоксополимеров полиметилфенилсилоксанов и эпоксидных смол, получают в виде раствора полиорганосилоксановой и эпоксидной смол в толуоле. Лак К-65 отличается от лака К-58 свободными эпоксидными группами, благодаря которым возможен процесс высыхания лака с помощью отвердителей. Чтобы смолы хорошо взаимодействовали между собой, полиорганосилоксаны должны содержать некоторое число алкоксильных групп ( $\text{OCH}_3$  или  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ).

### 4.10.3. Свойства и применение кремнийорганических полимеров и диэлектриков на их основе

Наиболее существенное достоинство кремнийорганических полимеров — высокая термическая устойчивость (рис. 4.19).

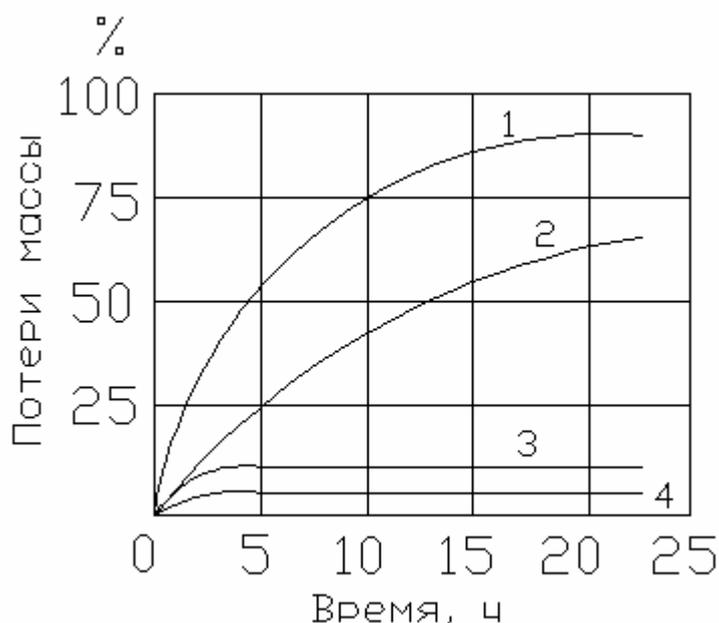


Рис. 4.19. Степень разрушения при 350° С

1 — поливинилформальэтиленовая смола; 2 — фенолформальдегидная смола; 3 — полиметилсилоксановая смола; 4 — полифенилсилоксановая смола

Если термическая устойчивость кремнийорганических полимерных соединений определяется структурой основной цепи, т.е. скелета полимера, то другие практически ценные свойства обусловлены неполярными углеводородными радикалами, обрамляющими этот скелет. Последние являются не только причиной высокой эластичности полимеров, но и высокой морозостойкости, растворимости в неполярных растворителях, водостойкости и хорошим диэлектрическим свойствам. Механическая прочность кремнийорганических полимеров недостаточно велика.

Хотя в основной цепи кремнийорганических полимеров полярность связей значительна, описанные свойства говорят о том, что ведут они себя как неполярные соединения. Это можно объяснить тем, что взаимодействию диполей основных силоксановых цепей препятствуют длинные органические радикалы, обрамляющие

основные цепи и удерживающие их на большом, расстоянии друг от друга. Кроме того, такое поведение объясняется спиралевидной структурой полимерных цепей, благодаря которой взаимодействие диполей разных цепей ослабляется компенсирующим действием диполей, расположенных в разных витках той же цепи.

Электроизоляционные свойства кремнийорганических полимеров показаны на рис. 4.20 и 4.21. На рисунках видно преимущество этих полимеров перед органическими полиэфирными смолами, особенно при высокой температуре.

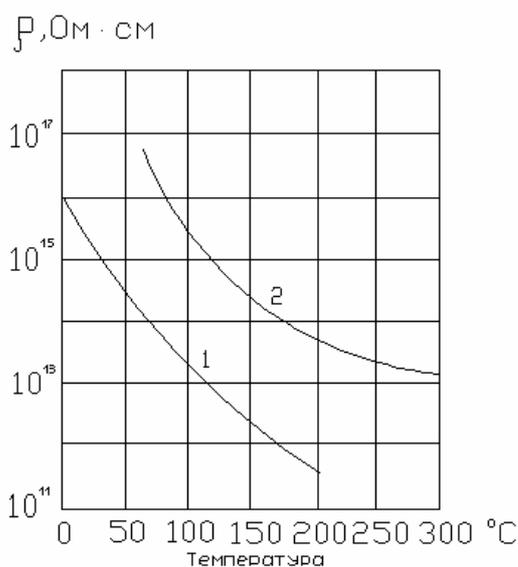


Рис. 4.20. Зависимость удельного объемного сопротивления от температуры

1 — органическая полиэфирная смола;  
2 — полидиметилфенилсилоксановая смола

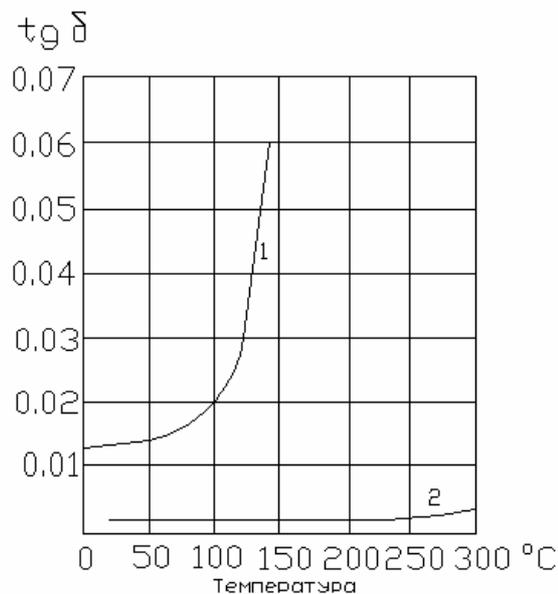


Рис. 4.21. Зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  от температуры

1 — органическая полиэфирная смола; 2 — полидиметилфенилсилоксановая смола

Кремнийорганические жидкости, кроме указанных преимуществ, обладают еще такими достоинствами, как низкая температура замерзания и менее заметное, чем у нефтяных органических масел, уменьшение вязкости при понижении температуры (рис. 4.22). Это объясняется спиралевидной структурой кремнийорганических соединений. Увеличение вязкости жидкостей, в частности углеводородных масел, с понижением температуры вызывается сближением макромолекул и усилением, вследствие этого, межмолекулярного взаимодействия. В случае кремнийорганических соединений следует тоже ожидать такого сближения, но при этом одновременно в большей степени закручиваются спирали, и углеводородный слой становится более плотным. Это усиливает препятствие взаимодействию между диполями, принадлежащими разным молекулам. Таким образом, эффект сближения цепей в некоторой степени уничтожается ослаблением самих межмолекулярных сил.

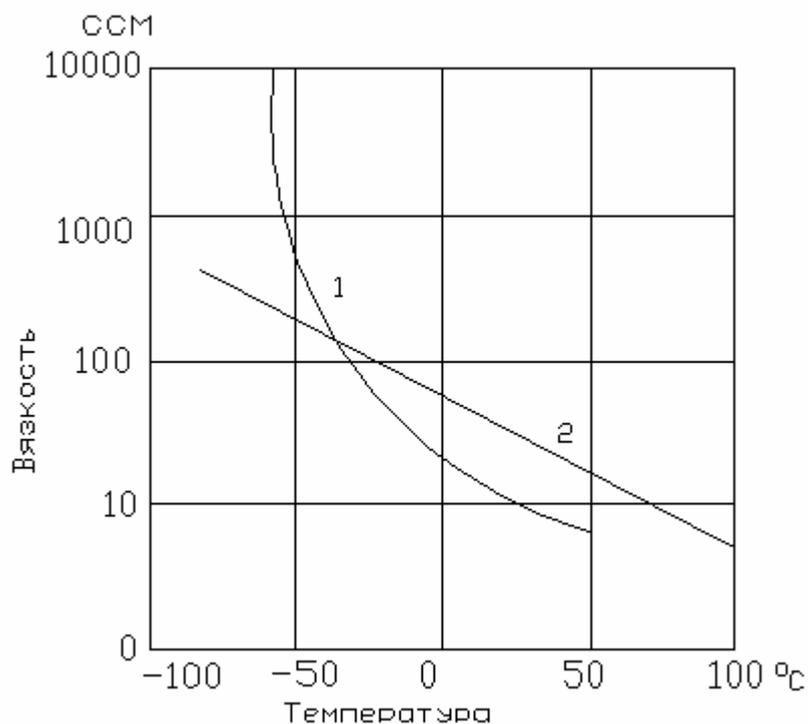


Рис. 4.22. Зависимость вязкости от температуры

1 — нефтяное масло; 2 — полиметилсилоксановая жидкость

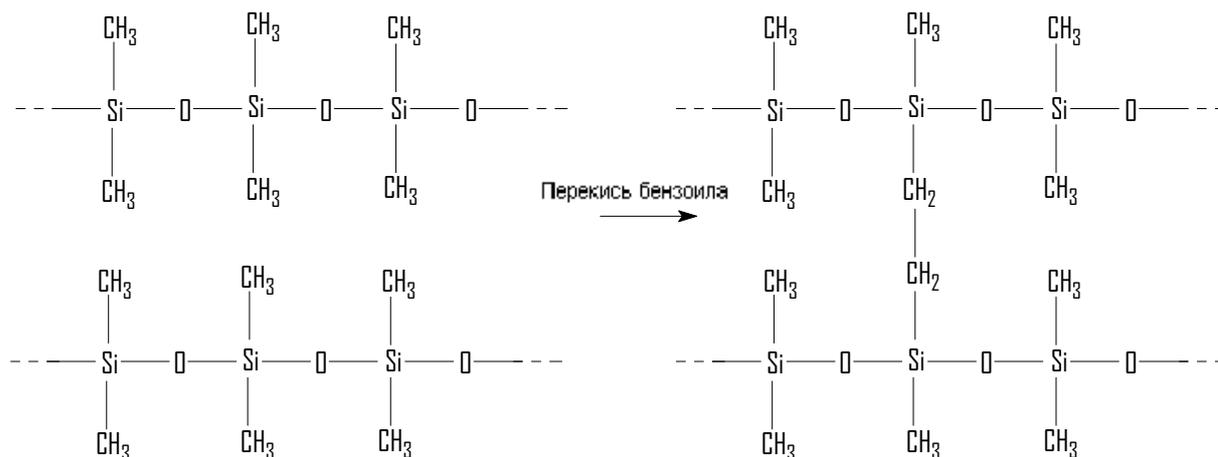
Благодаря гидрофобности углеводородных радикалов, керамика, бумага, ткани, покрытые тончайшим слоем низкомолекулярных кремнийорганических соединений, приобретают водоотталкивающие свойства, т.е. теряют способность смачиваться водой. Особенно эффективны в этом отношении мономерные соединения, например алкилхлорсиланы. В этом случае хлор взаимодействует с гидроксильными группами целлюлозы с тончайшим слоем воды, удерживаемой на поверхности керамики, мрамора и др. (выделяя HCl), а углеводородные радикалы располагаются, выступая на поверхности материала и в его порах. В тех случаях, когда нежелательно выделение хлористого водорода, разрушающе действующего на материал, применяют алкиламиносиланы или алкилзамещенные эфиры ортокремневой кислоты. Гидрофобизация материалов повышает их удельное поверхностное сопротивление.

Кремнийорганическими жидкостями пропитывают конденсаторы, предназначенные для работы при повышенной температуре, заполняют выключатели, где выгодно используется высокая теплостойкость и дугостойкость этих жидкостей. Физические свойства кремнийорганических жидкостей (температура кипения, температура затвердевания, вязкость, плотность, вес и др.) зависят от степени поликонденсации и рода органического радикала. Введение фенильных радикалов в структуру молекулы повышает нагревостойкость жидкостей. Пределы рабочих температур при длительной эксплуатации для полиметилсилоксановых жидкостей от  $-70^{\circ}\text{C}$  до  $130^{\circ}\text{C}$ , для полиэтилсилоксановых жидкостей — от  $-40$  до  $180^{\circ}\text{C}$ . Полиметилфенилсилоксановые жидкости допускают ограниченный срок эксплуатации (до 1500 ч) до  $250^{\circ}\text{C}$ .

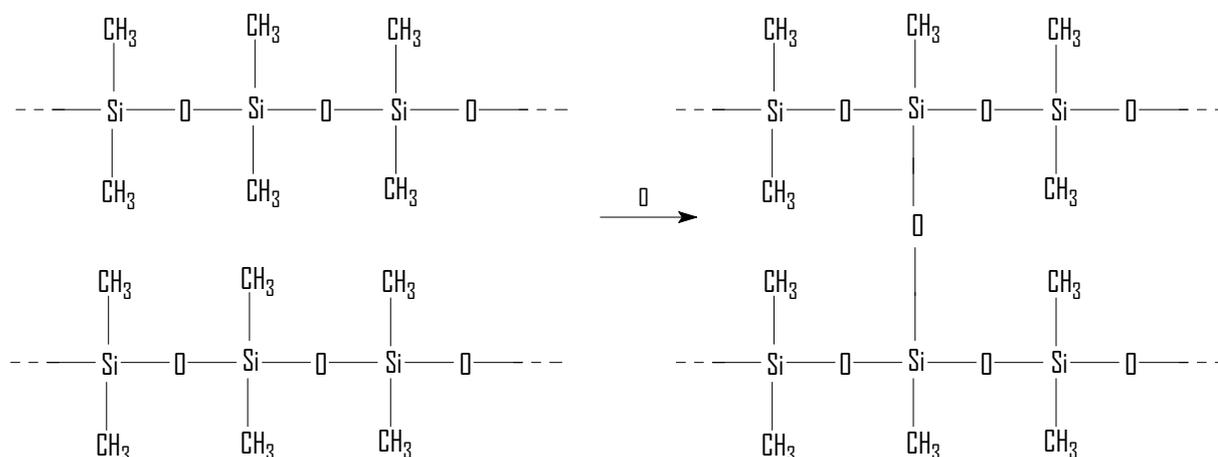
Кремнийорганические эластомеры — это линейные полимеры с большим молекулярным весом (200000-600000). После вулканизации они приобретают

механические свойства, присущие резинам. Кремнийорганические резины могут эксплуатироваться в температурном интервале от  $-90$  до  $250^{\circ}\text{C}$ . Наиболее распространена резина на основе полидиметилсилоксана. Отечественный каучук на этой основе выпускается под маркой СКТ. Температура его стеклования  $-64^{\circ}\text{C}$ . Каучук, содержащий 5% звеньев с фенильными группами (СКТФ-5), имеет более низкую температуру стеклования:  $-109^{\circ}\text{C}$ .

Вулканизация кремнийорганических эластомеров сводится к превращению линейного полиорганосилоксана в сетчатый полимер с помощью органических перекисных соединений. Последние превращаясь в свободные радикалы, отрывают водород от метальных групп, благодаря чему цепи сшиваются по схеме:



В результате распада перекиси выделяется кислород, который образует в небольшом количестве мостики по схеме:



За последнее время разработаны метилвинилполисилоксановые каучуки (СКТВ), которые наряду с метильными группами имеют непредельные винильные группы. Благодаря им ускоряется вулканизация и уменьшается расход перекиси.

Резиновые смеси состоят из кремнийорганического полимера, вулканизирующего агента (обычно перекись бензоила) и наполнителей. В качестве наполнителей применяют двуокись кремния (белую сажу) и двуокись титана. Они намного улучшают механические свойства резин. Предел прочности при растяжении резин, наполненных

двуокисью титана, 15-20 кгс/см<sup>2</sup>, двуокисью кремния — 45-50кгс/см<sup>2</sup>, а ненаполненных каучуков 2-3 кгс/см<sup>2</sup>. Предпочтение отдают двуокиси кремния.

Белая сажа «аэросил» — это химически чистая двуокись кремния, получаемая из четыреххлористого кремния действием на него при высокой температуре кислорода и водорода. Частицы аэросила очень малы — 15-25 мкм; удельная поверхность 175-200 м<sup>2</sup>/г.

Вулканизуют резиновые смеси, обычно повышая температуру в несколько этапов. После вулканизации при 100-150<sup>0</sup> С в паровой среде дополнительно прогревают изделия при 200<sup>0</sup> С. Термическая обработка более полно удаляет летучие (воду и продукты разложения вулканизирующего агента).

Наполнители ухудшают электроизоляционные свойства полимеров. Удельное объемное сопротивление резин колеблется в пределах 10<sup>12</sup>-10<sup>14</sup> Ом·см. Электрическая прочность при 20<sup>0</sup> С 12-15 кВ/мм, при 200<sup>0</sup> С 10 кВ/мм.

С изоляцией из кремнийорганической резины изготовляют нагревостойкие провода для длительной работы при 180<sup>0</sup> С. Провода, кроме того, отличаются высокой озоно- и короностойкостью. Большое значение кремнийорганические резины имеют в качестве уплотняющих прокладочных материалов в электрической аппаратуре, работающей при высокой температуре.

Кремнийорганические смолы — продукты поликонденсации трифункциональных соединений с дифункциональными. При нагревании они переходят в нерастворимые, неплавкие продукты. При растворении исходных смол в органических растворителях получают кремнийорганические лаки.

Лаки на основе кремнийорганических смол применяют в качестве связующих различных электротехнических изделий. Электроизоляционные материалы, пропитанные кремнийорганическими лаками, могут длительно работать при 180<sup>0</sup> С (класс изоляции Н). Лаковые пленки из полиорганосилоксанов устойчивы к действию влаги, химически инертны, противостоят длительному действию солнечного света. По сравнению с лаками на основе органических полимеров кремнийорганические лаки высыхают более продолжительное время и при более высоких температурах.

Клеящие лаки используются при изготовлении нагревостойких гибких материалов из слюды, слюдинитовой бумаги, стеклослюдяных и стеклослюдинитовых лент в производстве формовочного и прокладочного слюдинитов (лак К-40). Кремнийорганические лаки (например, К-41) применяют в качестве связующих в производстве намоточных изделий стеклотекстолита.

Большое значение имеет применение пропиточных компаундов и лаков на основе кремнийорганических смол для пропитки обмоток электрических машин (компаунд 43, лаки ЭФ-3, К-47, К-57). Если применять пропиточные лаки К-57, то электрические машины могут в течение ограниченного срока работать при 250-300<sup>0</sup> С и продолжительно в условиях повышенной влажности при 180—200<sup>0</sup> С.

Кремнийорганическими лаками, модифицированными полиэфирами, эмалируют провода и подклеивают стекловолокно в проводах с однослойной стекловолокнистой изоляцией марки ПЭТКСО (лак К-47). Этими же лаками подклеивают и пропитывают обмоточные провода с двойкой стекловолокнистой изоляцией (марки ПСДК). Благодаря кремнийорганическим связующим, можно эксплуатировать такие провода длительно при 180<sup>0</sup> С.

Вводя в кремнийорганические лаки пигменты (15-30%), получают эмали. Пленки из эмалей с алюминиевой пудрой выдерживают нагрев  $550^{\circ}\text{C}$  в течение нескольких часов, а при  $250^{\circ}\text{C}$  не обнаруживают трещин за 2800 ч. Кремнийорганическими эмалями покрывают лобовые части обмоток электрических машин, рассчитанных на работу при высокой температуре.

### Вопросы и ответы для самопроверки знаний

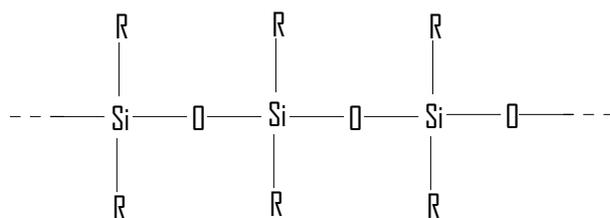
**Вопрос.** Дайте определение кремнийорганических полимеров.

**Ответ.** Кремнийорганические полимеры — это класс высокомолекулярных соединений, отличающийся от всех ранее рассмотренных тем, что в построении главной цепи полимера участвует атом кремния.

**Вопрос.** Какие виды структуры полимерной кремнийорганической макромолекулы вы знаете?

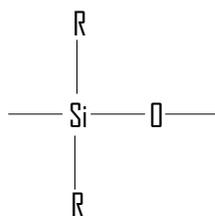
**Ответ.** Структура полимерной кремнийорганической макромолекулы может быть линейной и пространственной.

Структура линейного полиорганосилоксана:

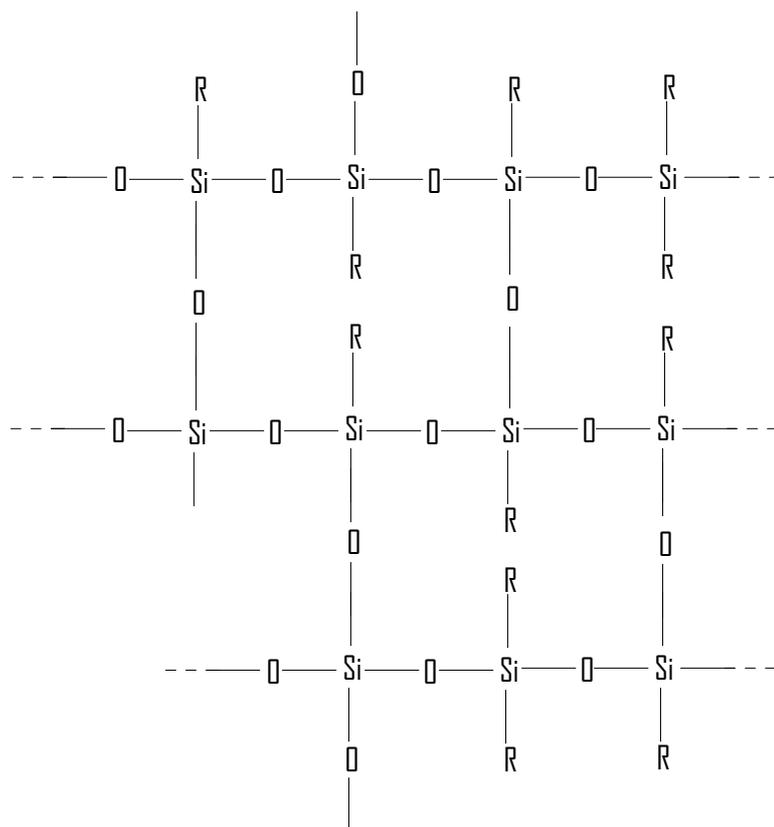


где R — органические радикалы:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  и др.

Повторяющееся звено в этом полимере:



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



**Вопрос.** В чем состоит различие структур полимеров?

**Ответ.** По сравнению с линейными пространственные полимеры содержат меньшее число органических радикалов, приходящихся в среднем на один атом кремния, за счет увеличения содержания кислорода. По мере повышения числа поперечных связей содержание органических радикалов уменьшается и повышается число кислородных мостиков. В пределе при максимальном числе поперечных связей структура вещества будет следующая

**Вопрос.** На какие группы можно разделить кремнийорганические полимеры по физическому состоянию и свойствам?

**Ответ.** Кремнийорганические полимеры по физическому состоянию и свойствам можно разделить на три группы: 1) жидкие вещества; 2) эластомеры, переходящие в резиноподобные материалы; 3) смолообразные вещества, превращающиеся в твердые и нерастворимые продукты.

## 5. Экология производства, применения и утилизации диэлектриков

На предприятиях электротехнической промышленности, занимающихся изготовлением и переработкой электроизоляционных материалов, образуются механические и химические отходы, загрязняющие биосферу.

Механические загрязнения — аэрозоли, твердые частицы в воде и почве. Среди токсичных и химических выбросов можно отметить фенолы, крезолы, ксиленолы, органические растворители, альдегиды, углеводороды, а также твердые отходы переработки электроизоляционных пластмасс.

Идеальным вариантом является создание безотходных технологических процессов. В связи с этим на действующих предприятиях актуальна проблема усовершенствования очистных сооружений и утилизационных установок. Химические отходы образуются в основном за счет примесей в сырье или неполноты протекания химических реакций, побочных реакций. Снижение отходов ведет одновременно к интенсификации процессов, улучшению экономических показателей.

Уменьшению количества отходов в виде сточных вод способствует создание водооборотных циклов, комплексное использование воды, применение воздушного охлаждения вместо водяного. Создание замкнутых водооборотных циклов с локальной очисткой, приводит к уменьшению норм водопотребления и сброса сточных вод.

Среди способов, применяемых для очистки сточных вод, можно отметить: биологический, адсорбционный, окислительный и мембранный.

Биологическая очистка моделирует природные процессы утилизации примесей микроорганизмами, бактериями, относится к наиболее экономичным видам очистки. Биологическая очистка нередко сочетается с химической, заключающейся в обработке биомассы кислородом. При этом уменьшается время биоразложения отходов, сокращаются площади очистных сооружений, уменьшается стоимость процесса очистки. Обычно процесс биохимической очистки водных сред осуществляется в биофильтрах и аэроостенках с активным илом. Для интенсификации биохимической очистки воды применяется также предварительная магнитная обработка стоков или обработка активного ила химическими мутагенами, повышающими уровень активности микроорганизмов. При биохимической очистке за счет интенсификации микроорганизмами процессов окисления образуется биомасса (активный ил) и нейтральные продукты окисления (азот, вода, диоксид углерода).

Адсорбционный способ очистки сточных вод основан на молекулярном взаимодействии растворенных газов и органических последних применяются активированный уголь, молекулярные сита, силикагели. Обычно этот способ используется для доочистки воды перед ее повторным использованием или сбрасыванием в естественные водоемы.

Из групп окислительных способов очистки сточных вод наиболее часто встречается озонирование, заключающееся в обработке их озоном.

При мембранном способе используются пористые полимерные пленки (мембраны), способные селективно пропускать те или иные вещества.

Мембранный способ упрощает технологию в тех случаях, когда вместо нейтрализации химикатами ( $H^+$ ,  $OH^-$ ) используются полимерные мембраны. Отпадают операции утилизации минеральных солей. Практический интерес вызывает мембранный метод выделения фенола из воды с последующей его регенерацией. Мембранная очистка может быть использована для удаления из воды бионеразлагаемых примесей. Мембранные способы регулирования кислотности водных растворов еще на ранних технологических стадиях предотвращают образование сточных вод с трудноутилизуемыми солями. Например, большое количество кислот и щелочей расходуется на операции нейтрализации. При этом образуются минеральные соли, неподдающимися утилизации вышеперечисленными способами очистки. Внедрение мембранных методов в химическую технологию позволяет экономить химикаты и уменьшает загрязненность промышленных стоков.

При получении и переработке эпоксидных олигомеров в электрическую изоляцию образуются сточные воды, содержащие до 0,5% эпихлоргидрина, до 2% глицерина, до 0,05% толуола, остатки отвердителей. На первой стадии очистки производится обработка щелочами для перевода эпихлоргидрина в глицерин, разрушение эпоксидных групп с последующим многократным разбавлением водой (10-15 раз). Далее стоки подвергаются биохимической очистке с предварительной обработкой активного ила химическими мутагенами. При необходимости окончательная очистка воды может производиться адсорбционным способом.

При синтезе и переработке кремнийорганических олигомеров сточные воды в своем составе могут иметь до 15% хлористого водорода, до 6% спиртов, до 0,5% толуола, а также кремнийорганические соединения. Вначале производится нейтрализация стоков водным раствором щелочи, на второй стадии очистки производится ректификация с целью удаления утилизируемых кремнийорганических и части органических соединений. Водные растворы подвергаются последовательно биохимической и адсорбционной очистке (активированный уголь).

К основным способам очистки отходящих газов электроизоляционных и кабельных производств можно отнести адсорбционный, каталитическую очистку или сжигание, а также адсорбционно-каталитический. В последнем случае создаются оптимальные условия для утилизации вторичного тепла. По биологическому способу газы пропускаются через биологически активную среду с последующей очисткой образовавшихся сточных вод.

Проблема утилизации твердых отходов с каждым годом приобретает все большее актуальное значение. Одним из критериев перспективности электроизоляционных материалов является их возможность утилизации после выработки ресурса эксплуатации. В мировой практике известны способы разделения смесей на индивидуальные полимеры с последующей их переработкой. По технологии вторичной переработки можно получить конструкционные композиционные материалы с использованием виброизмельченных полимерных отходов в качестве наполнителей. Твердые полимеры при этом измельчаются в дезинтеграторах до определенной дисперсности и как наполнители могут применяться для порошков, строительных материалов, вторичных пластмасс культурно-бытового назначения с введением в них дополнительных количеств стабилизаторов.

Для реактопластов существуют способы виброизмельчения до нескольких микрон с последующим использованием в прессопорошках. Стоимость вторичных порошков в два-три раза меньше стоимости первичных. Существуют технологии производства строительных материалов из отходов пластмасс и песка, а также отходов

термопластов и цемента. Для некоторых полимеров (полистирола, полиметилметакрила, полиэтилена) хорошие результаты дает термический пиролиз с получением исходных мономеров, димеров, жидких олигомеров.

На заводах МПБО (механизованная переработка бытовых отходов) смесь пластмасс, резин, кожи, дерева подвергается пиролизу в бескислородной среде с получением трех основных продуктов: пирокарбона (углеводородного твердого остатка), газа и жидкой смолы. Пирокарбон используется в качестве наполнителя для полупроводящих материалов, остальные два продукта пиролиза — в качестве газообразного и жидкого топлива.

Для разрушения полимерных отходов часто применяется процесс фотодеструкции. В некоторых случаях к полимерам с ограниченным сроком службы добавляются сенсбилизаторы, ускоряющие процесс естественной деструкции. Однако при этом могут образовываться продукты деструкции, в свою очередь также загрязняющие биосферу. Поэтому наиболее экологически приемлемым способом утилизации пластмасс является их искусственная деструкция с использованием полученных низкомолекулярных соединений в качестве сырья химической и нефтехимической промышленности.

Перспективным направлением при производстве полимерных диэлектриков является увеличение доли полимеров из растительного сырья (в частности целлюлозных), способных к деструкции без загрязнения окружающей среды. Кроме того, в мировой практике отмечается тенденция замены лаков на органических растворителях на компаунды, водоземulsionные и порошкообразные материалы.

## Словарь

<b>адгезия</b>	(от лат. <i>adhaesio</i> - прилипание), сцепление поверхностей разнородных тел. Благодаря адгезии возможны нанесение гальванических и лакокрасочных покрытий, склеивание, сварка и др., а также образование поверхностных пленок (напр., оксидных).
<b>аморфный полимер</b>	полимер, который при всех условиях находится в аморфном состоянии и не содержит кристаллической фазы.
<b>ацеталирование</b>	реакция взаимодействия спиртов с альдегидами
<b>блок-сополимер</b>	специальными методами может быть получен сополимер, построенный так, что в молекулярной цепи чередуются длинные участки звеньев одного состава, с длинными участками звеньев другого состава. Каждый такой участок называется блоком.
<b>гетерополиконденсация</b>	поликонденсация, в которой участвуют разнородные молекулы
<b>гетероцепной полимер</b>	полимерное соединение, молекулярные цепи которого содержат, кроме атомов углерода, другие атомы (чаще всего кислорода, азота, серы)
<b>гидролиз</b>	(гидро- + греч. <i>lysis</i> растворение, распад, разрушение) — реакция разложения вещества с участием воды
<b>глобула</b>	шарообразные клубки, в которые сворачиваются макромолекулы если силы внутримолекулярного взаимодействия больше межмолекулярных сил.
<b>гомогенизация</b>	(от греч. <i>homogenes</i> — однородный) в металлургии, создание однородной (гомогенной) структуры
<b>гомополиконденсация</b>	поликонденсация, в которой участвуют однородные молекулы
<b>гомополимер</b>	полимер, построенный из одинаковых структурных звеньев
<b>гомополимеризация</b>	реакция соединения нескольких (n) молекул одного мономера.
<b>дегидратация</b>	отщепление воды от молекулы
<b>дисперсность</b>	характеристика размера частиц в дисперсных системах. Мера дисперсности - отношение общей поверхности всех частиц к их суммарному объему или массе. Полидисперсность определяется функцией распределения частиц по размерам или массам.
<b>ингибиторы</b>	(от лат. <i>inhibeo</i> - удерживаю), вещества, снижающие скорость химических, в т. ч. ферментативных, реакций или подавляющие их. Применяют для предотвращения или замедления нежелательных процессов: коррозии металлов, старения полимеров, окисления топлив и смазочных масел,

	пищевых жиров и др.
<b>инициатор</b>	вещество, способное само распадаться на свободные радикалы.
<b>инициированная радикальная полимеризация</b>	полимеризация при участии инициаторов. Простейший инициатор – перекись бензоина:
<b>карбоцепной полимер</b>	полимерное соединение, молекулярные цепи которого построены только из атомов углерода
<b>кинетическая цепь</b>	число элементарных актов присоединения молекул мономера, приходящихся на один свободный радикал, образовавшийся при иницировании.
<b>коагуляция</b>	(от латинского <i>coagulatio</i> - свертывание, сгущение) - слипание твердых частиц в дисперсных системах при их соприкосновении. Слияние капель жидкости или газовых пузырьков называется коалесценцией. Коагуляция и коалесценция используются при очистке природных и сточных вод, извлечении ценных продуктов из отходов производства, нанесении покрытий, получении лекарственных препаратов, пищевых продуктов.
<b>когезия</b>	(от лат. <i>cohaesus</i> - связанный, сцепленный), сцепление друг с другом частей одного и того же тела (жидкого или твердого). Обусловлена химической связью и межмолекулярным взаимодействием. Сцепление разнородных тел называется адгезией.
<b>конформация</b>	(от лат. <i>conformatio</i> — форма, построение, расположение) молекул, геометрические формы, которые могут принимать молекулы органических соединений при вращении атомов или групп атомов (заместителей) вокруг простых связей при сохранении неизменными порядка химической связи атомов (химического строения), длины связей и валентных углов.
<b>конформация, форма</b>	расположение атомов и групп друг относительно друга, и основная цепь может принимать различные формы
<b>крекинг</b>	термическая обработка остаточных продуктов после отгонки бензиновых фракций с целью получения дополнительных ресурсов бензина.
<b>кристаллический полимер</b>	полимер, который в определенных условиях обладает кристаллической фазой. Он двухфазен, так как одновременно содержит как кристаллическую, так и аморфную фазу.
<b>материальная цепь</b>	число составных звеньев (или степень полимеризации) присоединения молекул мономера, приходящихся на один свободный радикал, образовавшийся при иницировании.
<b>мономеры</b>	низкомолекулярные соединения, из которых образуются полимеры

<b>мягчители</b>	нелетучие продукты, применяемые в производстве резины, пластмасс, лакокрасочных материалов.
<b>олигомер</b>	веществ с молекулами из нескольких структурных звеньев. К олигомерам относятся димеры, тримеры, полученные присоединением двух, трех молекул.
<b>омыление</b>	гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот. В промышленности омылением жиров и растительных масел получают глицерин, жирные карбоновые кислоты и их соли, т. н. мыла (отсюда название). Омылением часто называют также гидролиз нитрилов, амидов и других производных кислот.
<b>пероксидное сшивание</b>	химическая реакция между макрорадикалами, образующимися вследствие взаимодействия молекул полимера с продуктами распада термически-неустойчивых органических примесей.
<b>пластификатор</b>	низкомолекулярное нелетучее соединение с низкой температурой застывания.
<b>пластификаторы</b>	(от греч. <i>plásōs</i> — лепной, пластичный и лат. <i>facio</i> — делаю), вещества, повышающие пластичность и (или) эластичность полимеров при их переработке и (или) эксплуатации.
<b>поликонденсация</b>	процесс образования высокомолекулярных соединений, протекающий по механизму замещения и сопровождающийся выделением побочных низкомолекулярных продуктов.
<b>полимер аморфный</b>	полимер, который при всех условиях находится в аморфном состоянии и не содержит кристаллической фазы.
<b>полимер гетероцепной</b>	полимерное соединение, молекулярные цепи которого содержат, кроме атомов углерода, другие атомы (чаще всего кислорода, азота, серы)
<b>полимер карбоцепной</b>	полимерное соединение, молекулярные цепи которого построены только из атомов углерода
<b>полимер кристаллический</b>	полимер, который в определенных условиях обладает кристаллической фазой. Он двухфазен, так как одновременно содержит как кристаллическую, так и аморфную фазу.
<b>полимер сетчатый</b>	полимер с редким расположением поперечных связей.
<b>полимер термопластичный</b>	такой полимер, который от нагревания размягчается, переходит в вязкотекучее состояние или состояние пластического течения, а при охлаждении вновь отвердевает, приобретая первоначальные свойства.
<b>полимер терморезистивный</b>	такой полимер, который при нагревании становится пластичным, но затем переходит необратимо в твердое состояние, характеризующееся потерей плавкости и

	растворимости.
<b>полимеризация</b>	реакция соединения нескольких молекул, протекающая без выделения побочных продуктов и без изменения элементарного состава реагирующих веществ.
<b>полимерное соединение, полимер</b>	вещество, молекулы которого образованы многократно повторяющимися группами (структурными звеньями), соединенными ковалентными связями. Полимерное соединение — это вещество с очень широким диапазоном молекулярных весов.
<b>полиолефины</b>	наиболее распространенные термопластичные полимеры, применяемые в самых различных областях техники.
<b>порофоры</b>	техническое название группы азосоединений, разлагающихся при нагревании с выделением азота и применяемых в производстве пеноматериалов.
<b>радиационная радикальная полимеризация</b>	полимеризация под воздействием ионизирующих излучений.
<b>рекомбинация свободных радикалов</b>	образование ковалентной связи путем обобществления двух неспаренных электронов, принадлежащих разным частицам.
<b>ректификация</b>	(от лат. <i>rectus</i> - прямой, простой и ...фикация), разделение многокомпонентных жидких смесей на отдельные компоненты. Ректификация основана на многократной дистилляции. В промышленности осуществляют в ректификационных колоннах.
<b>сетчатый полимер</b>	полимер с редким расположением поперечных связей.
<b>силанольное сшивание</b>	химическая реакция между привитыми к макромолекулам силаносодержащих групп.
<b>сополимер, совместный полимер</b>	полимер, полученный из нескольких мономеров, содержит неодинаковые структурные звенья
<b>сополимеризация</b>	реакция, в которой участвуют молекулы двух (или более) мономеров и образуется статический или блок-сополимер.
<b>термическая радикальная полимеризация</b>	полимеризация, в которой активные центры образуются под действием тепла.
<b>термопластичность</b>	способность вещества многократно переходить в пластичное состояние при нагревании и в стеклообразное – при охлаждении
<b>термопластичный полимер</b>	такой полимер, который от нагревания размягчается, переходит в вязкотекучее состояние или состояние пластического течения, а при охлаждении вновь отвердевает, приобретая первоначальные свойства.
<b>терморективность</b>	способность вещества при нагревании образовывать трехмерную структуру, сохраняющуюся после охлаждения и разрушающуюся при повторном нагревании.

<b>термореактивный полимер</b>	такой полимер, который при нагревании становится пластичным, но затем переходит необратимо в твердое состояние, характеризующееся потерей плавкости и растворимости.
<b>фотохимическая радикальная полимеризация</b>	полимеризация, спровоцированная квантами света.
<b>цепная реакция</b>	это быстро развивающаяся реакция, начинающаяся в результате образования активных частиц (активных центров), способных вовлечь в реакцию сотни и тысячи неактивных молекул, образуя длинную цепь.
<b>эластомер, каучук</b>	материал, находящийся в высокоэластическом состоянии при нормальной температуре и сохраняющий это состояние в широком интервале температур.
<b>электролитическая диссоциация</b>	распад вещества на ионы при растворении. Электролитическая диссоциация происходит вследствие взаимодействия растворённого вещества с растворителем; по данным спектроскопических методов, это взаимодействие носит в значительной мере химический характер.
<b>эмульгатор</b>	вещество, облегчающее получение эмульсии. Эмульгаторами служат мыла, белки (казеин, альбумин и др.), углеводы (декстрин) и т. д.

## Список используемой литературы

1. Тугов И.И., Кострыкина Г.Н. Химия и физика полимеров. –М.: Химия, 1989. –432 с.
2. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Физика и химия полимеров. –М.: Высш. шк., 1988. –432 с.
3. Технология пластических масс /Под ред. В.В. Коршака. –М.: Химия, 1985. 560 с.
4. Павлов В.П., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. –М.: Высш. шк. 2000. –494 с.
5. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. –СПб., Изд-во «Лань», 2001. –368 с.
6. Духовской В.П., Бобылев С.В., Черкасов А.П. Поликонденсационные диэлектрики.–М.: Моск. энерг. ин-т, 1997. –40 с.
7. Духовской В.П. Полимеризационные диэлектрики. –М.: Моск. энерг. ин-т, 1993. –40 с.
8. Духовской В.П. Технология производства композиционных материалов.–М.: Моск. энерг. ин-т, 1983. –51 с.
9. Майофис И.М. Химия диэлектриков. –М.: Химия, 1981. –247 с.
10. Технология производства электроизоляционных материалов и изделий /О.В. Бобылев, Н.В. Никулин, П.В. Русаков, В.И. Циганов. –М.: Энергия, 1977. –431 с.
11. Электротехнический справочник. В 4-х томах. 8-е издание, исправленное и дополненное. Т. 1. Общие вопросы. Электротехнические материалы. /Под общ. ред. профессоров МЭИ В.Г. Герасимова и др.). –М.: Изд-во МЭИ, 1995. –440 с.
12. Духовской В.П. Технология производства электроизоляционных материалов.–М.: Моск. энерг. ин-т, 1978. –77 с.