

Тенденции усовершенствования лаков для производства эмалированных проводов

В.В. Трезвов, канд. хим. наук,
зав. лаб. ОАО "ВНИИКП"

Технология производства эмалированных проводов постоянно совершенствуется. Стремление увеличить производительность оборудования и снизить себестоимость изготовления, а также повысить качество эмалированных проводов привели к созданию нового поколения эмальагрегатов с $VD=100$ и выше (V - скорость эмалирования в м/мин., D - диаметр провода в мм), что в свою очередь вызвало необходимость разработки нового поколения лаков для эмалированных проводов (эмальлаков).

Высокие температуры в эмальпечи и скорости движения проволоки через всю систему эмальагрегата определяют новые дополнительные требования к эмальлакам.

При нанесении эмальлаков с помощью калибров необходимая толщина слоя достигается за счет отсекаания избытка эмальлака при прохождении проволоки с захваченным слоем эмальлака через калиброванное отверстие. При этом в канале калибра создается поток жидкости. Расчеты показывают, что критерий Рейнольдса для этого потока в условиях эмалирования весьма мал ($Re=0,1-10$), то есть имеет место ламинарное течение.

В работе [1] была получена зависимость возникающей в калибре силы трения от скорости движения проволоки, вязкости эмальлака и геометрических параметров калибра:

$$F = \frac{\pi \eta V n p x}{R_1 - R_2} \left\{ \frac{13 + R^2}{2} \ln \frac{R_1 - 1}{R_2 - 1} - 3(R_2^2 - 1) \left[0,5 \ln \frac{R_1 + 1}{R_2 + 1} + \left(\frac{1}{R_2 - 1} - \frac{1}{R_1 - 1} \right) \right] \right\}$$

где η - вязкость ЭИМ, Па.с
 x - длина канала калибра, м
 F - сила трения, Н

Как следует из приведенного уравнения, сила трения прямо пропорциональна вязкости эмальлака, скорости движения проволоки и длине калибра.

Очевидно, что при больших значениях вязкости эмальлака и скорости движения проволоки сила трения может быть настолько большой, что будет оказывать влияние на проволоку, приводя, например, к вытяжке. Предел текучести отожженной медной проволоки равен 3 МПа. Чтобы избежать нежелательных изменений характеристик медной проволоки, необходимо ограничить возникающее напряжение величиной 0,1 МПа [1]. При этом необходимо также учитывать, что при прохождении проволоки через эмальровочную ванну возникают дополнительные напряжения, например в местах уплотнения, и др. Дополнительные напряжения оцениваются в 75 - 100 КПа для эмальагрегатов с $VD=30$ и 200 - 300 КПа - для эмаль-

агрегатов с $VD=100$. Расчеты показывают, что предельно допустимая вязкость лака соответственно составляет 8,26 и 0,885 Па.с. Другими словами, ориентировочная предельная молекулярная масса олигоэфиримида, используемого для изготовления полиэфиримидного эмальлака 30%-концентрации с применением крезола в качестве растворителя, равна 5 000±2 000. Эти значения изменяются в зависимости от применяемого растворителя и желательной концентрации эмальлака. Кроме того, увеличение числа проходов при эмалировании вызывает необходимость нанесения особо тонких покрытий, что возможно при использовании эмальлаков с очень хорошей растекаемостью и высокой степенью чистоты.

В процессе термообработки проволоки с нанесенным слоем эмальлака происходит образование покрытия, что обусловлено не только удалением растворителя, но и взаимодействием реакционноспособных групп компонентов пленкообразователя и протеканием окислительно-деструкционных процессов.

Пленкообразование при удалении растворителей условно можно разделить на две стадии [2]. На первой стадии происходит испарение растворителей со свободной поверхности жидкого слоя и возникновение в нем градиента концентраций. Это приводит к диффузии растворителя из глубинных слоев к наружным. После образования поверхностного слоя вязкого

геля молекулы растворителя вынуждены дополнительно преодолевать сопротивление этого слоя, плотность которого постоянно возрастает.

Вторая стадия процесса связана с удалением остаточного растворителя. Эта стадия более продолжительна, чем первая, так как остаточный растворитель в покрытии достаточно прочно ассоциирован с молекулами пленкообразователя. Чем сложнее химическое строение пленкообразующих веществ (разветвленность, длина полимерной цепи и т. д.), тем медленнее протекает эта стадия пленкообразования и тем больше растворителя остается в слое покрытия. Одним из основных условий пленкообразования при удалении растворителя должно быть медленное нарастание вязкости системы. При быстром удалении растворителя в сформированном покрытии возможно не только возникновение поверхностных дефектов, но и снижение его физико-механических и диэлектрических свойств по причине наличия микропор в пленке.

Процесс пленкообразования при химическом взаимодействии реакционноспособных компонентов является более сложным, чем описано выше, так как наряду с физическим удалением растворителя протекают

химических реакции с выделением низкомолекулярных продуктов, приводящие к формированию пространственной сетки. Пленкообразование таких систем принято рассматривать как процесс превращения реакционноспособных олигомеров в шитый полимер, сетка которого образována ковалентными связями.

Выполнение вышеуказанных требований привело к созданию эмальлаков с относительно высокой концентрацией и с пониженной вязкостью (в сравнении с традиционными при одной и той же концентрации).

Следующая проблема, возникающая при эмалировании на высокоскоростных эмальагрегатах - потеря массы полимера, так называемые stack-loss. Смолы, используемые в качестве основы большинства современных эмальлаков, имеют в своем составе низкомолекулярные примеси. При высоких температурах (на 200 - 300°C выше, чем в традиционных эмальагрегатах) и высоких скоростях нагретого воздуха эти низкомолекулярные примеси легко окисляются и уносятся с потоком воздуха. Экспериментальные исследования, проведенные в ОАО "ВНИИКТ", показывают, что потери массы могут достигать величины до 10% от сухого остатка.

Ниже представлены данные определения содержания низкомолекулярных фракций в смолах - основа эмальлаков и потери массы этих же эмальлаков при эмалировании.

Содержание низкомолекулярных фракций в смолах

Эмальлак	Содержание низкомолекулярной фракции, %
1 595/36	10,5
1 529/36	3,4
810/35X	9,8
19 902/LC-36	2,8

Потери массы при эмалировании

Лак	Провод	Потери массы при эмалировании, %
1 595	Скорость эмалирования 34 м/мин	7,1
1 595	Скорость эмалирования 25 м/мин	9,2
1 529	-	3

В силу указанных причин реальный расход эмальлака оказывается более высоким, чем это следует из материального баланса, связанного с содержанием сухого остатка в лаке.

Снижение потерь массы при эмалировании требует изменения технологии изготовления смол.

Адгезия пары "эмаль-медь" является ключевым параметром, который может влиять на большой комплекс свойств, таких как электрическая прочность, эластичность, механическая прочность, химическая стойкость и т.д. Адгезия - это комплекс явлений, относящихся к физическим эффектам и химическим реакциям на поверхности раздела. Силы адгезии возникают по мере того как эмальлак отверждается в процессе эмалирования. Величина этих сил зависит от природы поверхности меди и наносимого материала. Они могут быть, в общем, классифицированы на два типа, а именно: основные силы, соответствующие ковалентным связям в энергетическом диапа-

зоне 15 - 170 Кдж, и вторичные силы, включающие водородную связь, дисперсионные, дипольные и индукционные силы с гораздо более низкой энергией - в диапазоне 0,5 - 12 Кдж. В работе [3] показано, что введение промоторов в состав лака увеличивает адгезию эмальпленки к меди в исходном состоянии примерно на 10% и способствует сохранению адгезии при термическом старении вплоть до температуры разложения полимера. При температурах выше 180°C адгезия нарушается за счет окисления меди. На поверхности меди образуется слой Cu_2O в виде пирамидальных форм, который дает шероховатость до 40 нм. в начале процесса и увеличивается с повышением температуры и времени теплового старения. Авторами экспериментально показано, что промоторы замедляют процесс окисления меди на поверхности контакта медь/эмаль и действуют как ингибиторы коррозии. С другой стороны, адгезионный промотор может не улучшать адгезионную прочность напрямую, но ограничивает величину оксидного слоя между эмальпленкой и медью.

Развитие производства инверторных электрических машин требует создания эмалированных проводов с изоляцией на основе новых полимеров, обладающих высокой стойкостью к электрической дуге и коронному разряду.

Таким образом, развитие традиционных эмальлаков в ближайшее время будет идти по пути совершенствования методов синтеза основы эмальлаков (смола) с целью снижения средневесовой и среднечисленной молекулярной массы для снижения вязкости лака и повышения его сухого остатка, а также для снижения содержания низкомолекулярных примесей в смоле с целью уменьшения потерь массы при эмалировании. Композиционный состав эмальлаков будет значительно усложнен введением специальных добавок, одновременно улучшающих технологические свойства эмальлаков и эксплуатационные свойства эмалированных проводов.

Интенсификация традиционной технологии производства эмалированных проводов практически достигла своего предела. Поэтому можно ожидать появления эмальлаков с измененным составом растворителей, а также эмальлаков, структурирование которых протекает по реакции полиприсоединения как более быстрой реакции. Это, например, происходит в полиуретановых лаках вместо реакции поликонденсации. Кроме того, необходимо отметить, что в настоящее время ведутся интенсивные работы по разработке технологии, и соответственно, новых композиций, в которых структурирование состава происходит по реакции полимеризации под действием ультрафиолетового излучения [4].

Такая технология уже применяется в кабельной промышленности для отверждения покрытий оптических волокон. Возможно, ее можно будет в будущем применить и для производства эмалированных проводов.

Список литературы

1. Шварцбург Е.Я. Труды ВНИИКТ - М.: Энергия, 1966, вып. 10. С. 16.
2. Каркина М.Н. в кн. Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий. М.: Химия, 1980. С.29.
3. J. Fournier, L. Daniel, C. Boullanger, J.P. Chapel. Understanding the Adhesion Mechanisms of Enamel on Copper in Winding Wires. Wire and Cable Technology, January, 2001.
4. H. Aigner. MAG-Soft Wire Symposium. April. 2000. Graz.