

Шуликин Сергей Николаевич
Shulikin Sergey Nikolaevich

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
National Research Tomsk Polytechnic University

Старший преподаватель кафедры
«Электромеханических комплексов и материалов»
Senior Lecturer «Department of Electromechanical Plants and Materials»
E-Mail: hupy@tpu.ru

05.09.02 – Материаловедение в электротехнике и радиоэлектронике

**Кинетика испарения растворителей с учетом их термодинамической
совместимости при термообработке электроизоляционных пропиточных
составов**

Kinetics of evaporation of solvents with their thermodynamic compatibility with
electrical heat treatment preservatives

Аннотация: Рассмотрены вопросы термодинамической совместимости растворителей с электроизоляционными пропиточными составами. Установлена взаимосвязь между растворяющей способностью органических растворителей пропиточных составов и твердостью полимерных пленок, полученных после отверждения. Экспериментально получены кинетические кривые интенсивности испарения растворителя алкидно-меломинового лака МЛ-92 различной вязкости и при различных температурных режимах термообработки.

The Abstract: Questions of thermodynamic compatibility with insulating solvent preservatives. The relationship between the solubility of organic solvent preservatives and hardness of polymer films obtained after curing. Experimentally obtained kinetic curves of evaporation of the solvent alkyd varnish melominovogo ML-92 of different viscosities and at different temperatures of heat treatment.

Ключевые слова: Кинетика испарения, электроизоляционный лак, совместимость, растворитель, испарение.

Keywords: Kinetics of evaporation, insulating varnish, compatibility, solvent evaporation.

Введение

Электроизоляционные пропиточные составы на основе модифицированных синтетических полимеров содержат в качестве растворителей и разбавителей горючие органические растворители. Для получения однородных отвержденных систем изоляции обмоток электрических машин из органорастворимых пленкообразующих композиций особое внимание необходимо уделять подбору растворителей, так как свойства данной системы зависят от термодинамической совместимости растворителей с полимерами и другими компонентами.

В то же время термодинамическая совместимость не является достаточным условием для получения оптимальных однородных структур. Процесс испарения растворителей при термообработке электротехнических изделий, пропитанных лаками, имеет свои особенности, к которым следует отнести непрерывное нагревание изделия и пропиточного состава в про-

цессе сушки; объемный характер испарения растворителей; неопределенность толщины лака и глубины его проникновения; сложность диффузии растворителей пропитанных лаком слоев обмотки и др [6,1].

Материалы и методы исследования

Исследование термодинамической совместимости бинарных комплексов.

Объектами исследования в работе является алкидно-меломиновый пропиточный состав МЛ-92. В качестве летучей части были использованы высококипящие органические растворители: *o*-, *m*-, *n*-ксилолы; уайт-спирит; изобутанол; ароматический растворитель АР-2, представляющий собой сольвент-нафта, толуол [8].

Для данных объектов были определены наиболее вероятные конформации, соответствующие минимальным энтальпиям образования ($\Delta H_{обр1}$) молекул лаковой основы и ряда органических растворителей, а также наиболее вероятные структуры бинарных комплексов: лаковая основа – растворитель; растворитель – растворитель с соответствующими минимальными энтальпиями образования ($\Delta H_{обр2}$) [5]. С помощью программно-вычислительного комплекса «Cantera-1.7.1» произведены расчеты энтальпии межмолекулярных взаимодействий (ММВ) $\Delta H_{ММВ}$ выше перечисленных бинарных комплексов (табл.).

Таблица

Термодинамические свойства растворов и свойства отвержденных систем

Растворитель	$\Delta H_{ММВ}$ «растворитель – растворитель», кДж/моль	$\Delta H_{ММВ}$ «лаковая основа – растворитель», кДж/моль	Константа Хаггинса	Твердость по маятниковому прибору типа М-3
<i>o</i> -ксилол	19,416	19,643	0,208	0,4
<i>m</i> -ксилол	24,160	24,813	0,210	0,4
<i>n</i> -ксилол	27,185	17,594	0,327	0,48
уайт-спирит	25,724	38,265	0,036	0,64
изобутанол	29,024	54,047	0,021	0,58
АР-2	15,361	13,342	0,565	0,36
толуол	26,173	46,782	0,024	0,68

Примечание: энтальпия ММВ бинарного комплекса «лаковая основа – лаковая основа» $\Delta H_{ММВ} = 29,621$ кДж/моль.

На основе расчетных результатов моделирования все выбранные для лака МЛ-92 растворители в первом приближении классифицированы на «хорошие» и «плохие» (в термодинамическом смысле). К хорошим растворителям можно отнести Уайт-спирит, толуол и изобутанол (табл.), так как для данных растворителей преобладают ММВ «лаковая основа – растворитель» над ММВ «растворитель – растворитель». Напротив, преобладающее межмолекулярное взаимодействие «растворитель – растворитель» при использовании растворителей *o*-, *m*-, *n*-ксилолов, а также АР-2 указывает на плохую их растворяющую способность лаковой основы пропиточного состава МЛ-92. Так же необходимо отметить, что растворяющая способность растворителя зависит от энтальпии ММВ лаковой основы (для пропиточного состава МЛ-92 модифицированная глифталевая и меламиноформальдегидная смолы), чем больше разница $\Delta H_{ММВ}$ «растворитель – растворитель», «лаковая основа – растворитель», «лаковая основа – лаковая основа» тем выше растворяющая способность растворителя.

Используя данные по термодинамической совместимости лаковой основы с выбранными высококипящими органическими растворителями, были составлены пленкообразующие

системы, получены адгезированные полимерные пленки на алюминиевой подложке и изучена твердость полимерных покрытий (табл.). Пленкообразующие системы состояли из 70 % лаковой части и 30 % высококипящих органических растворителей. Адгезированные пленки получали на алюминиевой подложке: лак наносился двумя слоями – первый перед повторным окунанием и второй перед горячей сушкой выдерживался при температуре (20 ± 2) °С в течение 15 – 20 мин, покрытие отверждалось при температуре 115 – 120 °С в течение 6 ч. Твердость оценивалась по числу колебаний маятника (маятниковый прибор типа М-3), установленному на покрытие, нанесенное на алюминиевую подложку [3].

С целью практической оценки термодинамической совместимости бинарных систем «лаковая основа – растворитель» были изучены их реологические свойства. Вискозиметрические исследования проводили в вискозиметре Уббелоде (автоматический минивискозиметр miniAV).

Известно, что величина вязкости раствора полимеров зависит от природы полимера и термодинамического качества растворителя и соответственно формы и размера макромолекулы. Для случая разбавленных растворов применяется уравнение Хаггинса, позволяющее определить вискозиметрическую константу Хаггинса K_x , являющуюся мерой взаимодействия полимера с растворителем [2]:

$$\eta_{\text{уд}}/C = [\eta] + K_x \cdot C \cdot [\eta]^2$$

где $\eta_{\text{уд}}/C$ – приведенная удельная вязкость раствора, η – относительная вязкость раствора, C – концентрация растворителя, K_x - вискозиметрическая константа Хаггинса.

Величина K_x зависит от молекулярной массы и свойств системы полимер – растворитель и может служить характеристикой интенсивности взаимодействия полимера с растворителем. Значение K_x возрастает с ухудшением термодинамического качества растворителя и уменьшается с понижением температуры.

Методом вискозиметрии были определены константы Хаггинса (табл.) для выше перечисленных бинарных систем. Почти во всех случаях наблюдается хорошее согласование рассчитанных и экспериментально полученных данных. «Хорошие» в термодинамическом смысле растворители для пропиточного состава МЛ-92, выявленные при использовании расчетного метода имеют, как правило, низкие значения констант Хаггинса (толуол, Уайт-спирит). Теоретически «плохие» растворители ограничено растворяют лаковую основу.

При изучении твердости адгезированных полимерных пленок, полученных на основе исследованных композиций, установлена корреляция между растворяющей способностью органических растворителей и твердостью полимерных пленок. Выше твердость в пленках, полученных при использовании в качестве летучей части «хороших» растворителей. Использование «плохих» растворителей, например, ароматического растворителя АР-2, *o*-ксилола приводит к уменьшению твердости покрытия (табл.), что обусловлено ухудшением термодинамической совместимости пленкообразующей системы в процессе испарения растворителей и перераспределением компонентов лаковой основы.

Исследование интенсивности испарения летучих компонентов из бинарных комплексов.

С целью рассмотрения кинетики испарения растворителей из пропиточного состава были проведены массаометрические исследования.

Исследования проводились на макетах, имитирующих паз реального электродвигателя, конструкция которых позволяет создать условия проникновения пропиточного состава, как в реальной обмотке электрической машины, и учитывает особенности испарения растворителей

из глубинных слоев. Макет представляет собой стеклянную трубку, в которую помещены между собой пары эмалированных проводов.

Растворитель – толуол, пропиточный состав – МЛ-92 с различной условной вязкостью. Пропитка осуществлялась капельно-струйным методом с предварительным подогревом макетов до температуры 50 °С в течение 15 мин, термообработка осуществлялась при температуре 80, 100, 120°С в течение 3 ч.

Определение изменения массы пропиточного состава в процессе термообработки проводилось до момента времени, при котором наблюдается стабилизация значения массы при помощи специальных аналитических весов типа CAUW 120D с момента установки образца с пропиточным составом в термощкаф.

По результатам экспериментов были получены зависимости изменения массы пропиточного состава различной вязкости (ΔP) от времени при различных режимах термообработки. Результаты эксперимента представлены на рисунках 1–3.

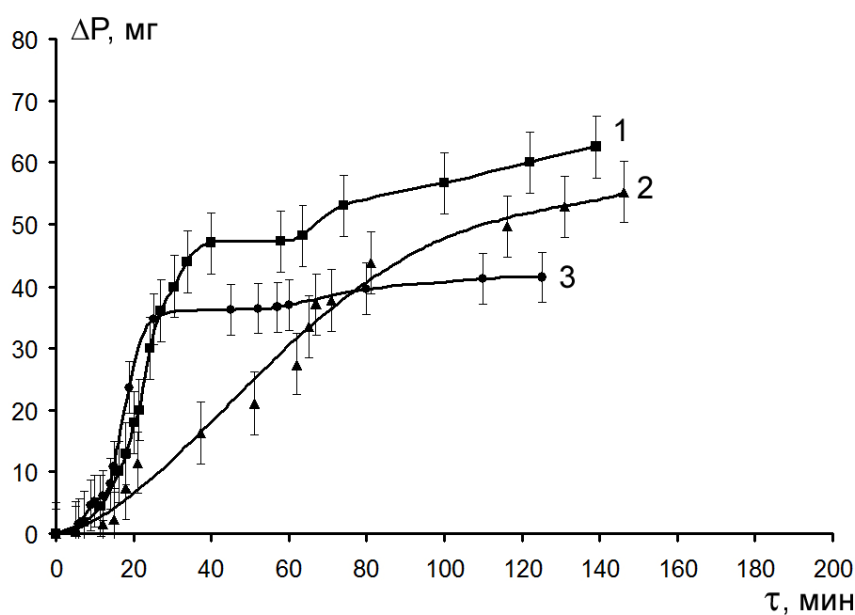


Рис. 1. Изменение массы макетов, пропитанных лаком МЛ-92 условной вязкости 21 с (по ВЗ-246), от времени термообработки при различных температурах:
1) 100 °С, 2) 80 °С, 3) 120 °С

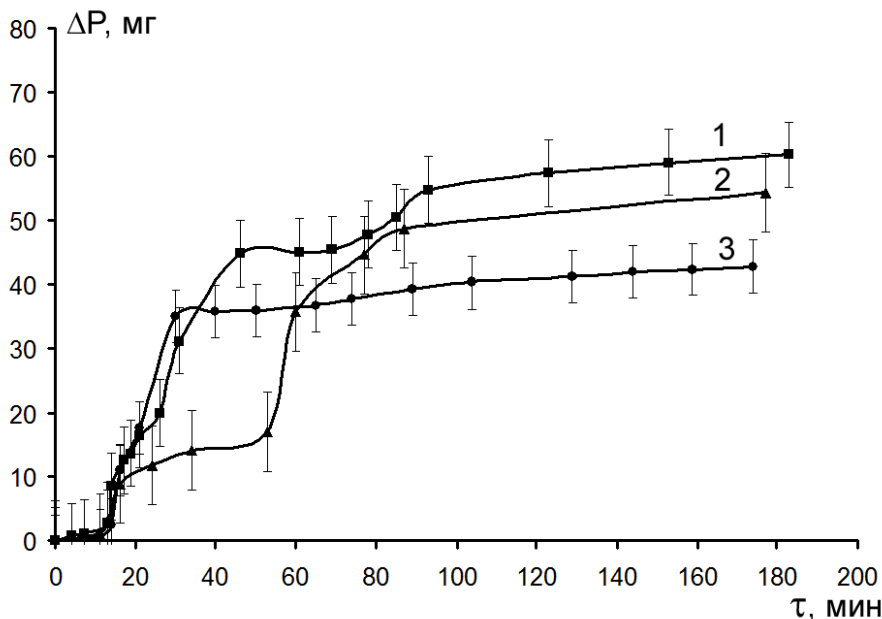


Рис. 2. Изменение массы макетов, пропитанных лаком МЛ-92 условной вязкости 34 с (по ВЗ-246), от времени термообработки при различных температурах:
1) 100 °С, 2) 80 °С, 3) 120 °С

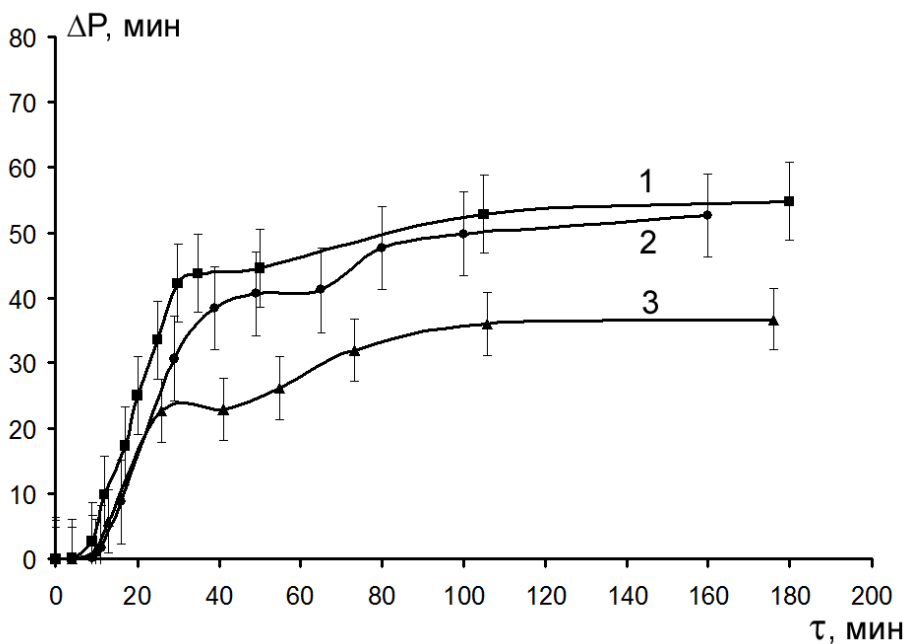


Рис. 3. Изменение массы макетов, пропитанных лаком МЛ-92 условной вязкости 50 с (по ВЗ-246), от времени термообработки при различных температурах:
1) 100 °С, 2) 80 °С, 3) 120 °С

На графиках (рис. 1–3) видно, что изменение массы пропиточного состава МЛ-92 в процессе термообработки идет по нелинейному закону. В первый момент времени идет наиболее интенсивное снижение массы (увеличения ΔP) пропиточного состава из-за наибольшей концентрации растворителя. Далее наблюдается наиболее плавное снижение массы пропиточного состава, обусловленное увеличением концентрации пленкообразователя у поверхности и, следовательно, плотности поверхностного слоя. Вязкость системы постепенно увеличивается, что замедляет процесс испарения растворителя. Далее система теряет текучесть сначала

ла у поверхности, а затем глубже; возникает градиент температур. Этот момент можно считать началом пленкообразования (полимеризации) раствора.

В процессе термообработки на первой стадии испарение растворителя происходит из жидкой пленки пропиточного состава (наиболее интенсивное испарение), а на второй стадии (пленкообразования), растворитель удаляется уже из частично сформировавшегося покрытия. На второй стадии пленкообразования удаление растворителя из формирующегося покрытия определяется диффузией. В этот момент идет более медленное изменение массы пропиточного состава.

Максимальное удаление летучих происходит при температуре 100 °С. Это обусловлено конструкцией макета, имитирующего паз электродвигателя и связанными с этим особенностями испарения растворителя из глубинных слоев моделируемой обмотки. При повышенной температуре термообработки пропиточного состава происходит частичное «запекание» поверхностной пленки, препятствующее выходу оставшегося растворителя.

В [1,4] показано, что максимальная скорость испарения растворителей наблюдается при температуре 120 °С. Отличие результатов обусловлено тем, что в данных работах пропиточный состав наносился тонким слоем на металлическую подложку, испарение растворителя в основном происходило с поверхности, температура термообработки (120 °С) незначительно превышает температуру кипения растворителей (толуол – 109.5÷110.6 °С [7]), обеспечивая тем самым максимальное удаление летучих.

Выводы

1. Установлено, что органические растворители, обладающие «хорошей» (в термодинамическом смысле) растворяющей способностью (толуол, уайт-спирит, изобутанол) лаковой основы пропиточного состава (МЛ-92), позволяют создавать отвержденные изоляционные системы большей твердости и однородности, чем растворители «плохой» растворяющей способностью.

2. Совместимость растворителей с лаковой основой пропиточного состава целесообразно определять расчетным путем через определение энтальпии межмолекулярных взаимодействий бинарных систем «растворитель – растворитель», «растворитель – лаковая основа».

3. На основе экспериментальных результатов определено, что оценку завершенности процессов сушки необходимо производить по стабилизации весовой характеристики, т.е. при термообработке изоляции обмоток электрических машин среднюю продолжительность сушки при 100 °С и 120 °С принимать 40-60 мин. Выбор температуры обусловлен температурой кипения растворителя и классом нагревостойкости системы изоляции обмотки электрической машины.

4. Установлено, что существенная скорость испарения растворителей наблюдается в начальный момент сушки при температурах 50-70 °С и скорости подъема до 4 °С/мин.

5. При исследовании системы изоляции обмоток электрических машин установлено, что вязкость не влияет на скорость испарения растворителя, а лишь определяет его начальную концентрацию в объеме пропиточного состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волощук А.Я., Кошмаров Ю.А., Андреев В.В., Поповский В.И. Влияние содержания растворителей в лаках на интенсивность их испарения при сушке пропитанных электроизделий // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1997. – №6. – С. 97-99.
 2. Геллер Б.Э., Геллер А.А., Чиртулов В.Г. Практическое руководство по физикохимии волоконобразующих полимеров. – М.: Химия. – 1996. – 432 с.
 3. ГОСТ 13526-79 Лаки и эмали электроизоляционные. Методы испытаний.
 4. Кошмаров Ю.А. Теоретические основы расчета взрывобезопасности электропечей периодического действия при сушке пропиточных лаков // Электротехника. – 1981. – №10. – С. 53-56.
 5. Кудинкина И.А., Ильин А.А., Индейкин Е.А., Ладинин М.Е. Отверждение полиэфирных композиций в присутствии различных растворителей // Химия и химическая технология. – 2009. – Том 52. – №8. – С. 53-55.
 6. Кузнецов Н.Л. Надежность электрических машин: учебное пособие. – М.: Издательский дом МЭИ, 2006. – 432 с.
 7. Справочник по электротехническим материалам под ред. Корицкого Ю.В., Пасынкова В.В., Тареева Б.М., том 1. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 367с.
 8. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.
- Рецензент:** Троян Павел Ефимович, Заведующий кафедрой Физической электроники, профессор, доктор технических наук, Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники