



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1436894** **A3**

(51) 4 Н 01 В 3/30, В 32 В 27/20

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

ВСЕСОЮЗНАЯ

13

13

13

- (21) 3480215/24-07
(22) 06.08.82
(31) 290870
(32) 07.08.81
(33) US
(46) 07.11.88. Бюл. № 41
(71) Е.И.Дюпон Де Немур энд Компани (US)
(72) Мортон Катц (US)
(53) 621.315(088,8)
(56) Патент США № 3179614, кл. 161/189, Н 01 В 3/30, 1965.
Патент США № 3179631, кл. 161/189, Н 01 В 3/30, 1965.
Патент США № 3642569, кл. 161/189, Н 01 В 3/30, 1972.

(54) ПЛЕНОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ СО СЛОИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

(57) Изобретение относится к технологии изготовления слоистых пленочных электроизоляционных материалов, используемых в электротехнической промышленности. Цель изобретения -

повышение прочности связей между слоями при тепловом старении при одновременном снижении расхода энергии на термообработку материала. В пленке, содержащей три слоя, из которых внутренний слой образован из полиимид-а, а два прилегающих к нему внешних слоя образованы из фторполимера, в материал внешних слоев введен пигмент с избирательным поглощением в инфракрасной части спектра, в количестве 1-10 мас.%. Для усиления адгезии по границам слоев введен альфа-хлорметилфенилтриалкоксисилан. В качестве пигмента служит графит или двуокись титана. При термообработке слоистой структуры, полученной намоткой пленки, за счет избирательного поглощения в инфракрасной части спектра тепло выделяется преимущественно во фторполимере, благодаря чему снижается расход энергии и повышается прочность связей между слоями при тепловом старении. 2 з.п. ф-лы, 3 табл.

(19) **SU** (11) **1436894** **A3**

Изобретение относится к электротехнике, в частности к слоистым пленочным материалам, в которых основной слой-подложка из полиимида покрывается с обеих сторон термогерметизирующим фторполимером, и может быть использован в качестве изоляционного материала для электрических проводов, предназначенных для работы при высоких температурах.

Цель изобретения - повышение прочности связи между слоями при тепловом старении при одновременном снижении расхода энергии на термообработку материала.

Пленку со слоистой структурой образуют внутренний слой из полиимида и два наружных слоя из фторполимера, который содержит 1-10 мас.% мелкоизмельченного пигментного вещества. Пигментное вещество равномерно распределено в материале наружных слоев и выполняет несколько функций. Предпочтительно пигментами являются сажи.

Пленка предназначена для изоляции электрических проводов и кабелей. Пленка в виде лент наматывается на провод и затем при нагревании герметизируется для получения сплошного покрытия. При таком использовании внутренний полиимидный слой образует электрическую изоляцию с высокой температурной стабильностью, а фторполимерные наружные слои образуют дополнительную электрическую изоляцию и, что более важно, термогерметизирующее покрытие. Пигментация в обоих наружных слоях образует постоянное окрашивание, повышенную прочность термогерметизации при тепловом старении и селективный инфракрасный абсорбер для осуществления термогерметизации с пониженным расходом энергии.

Полиимидом внутреннего слоя являются полипиrolметилимиды бис-(альфа-аминофенилы) простого эфира.

Внутренний слой должен быть достаточно толстым, чтобы обеспечить адекватные электрические свойства изоляции, а также механическую прочность и целостность пленки и, в то же время, иметь толщину, не снижающую гибкость пленки и ее способность плотно наматываться на поверхность изолируемых проводов. В большинстве случаев использования полиимидный слой должен быть толщиной 10-150 мкм.

Для увеличения адгезии между полиимидным внутренним слоем и наружными слоями из фторуглеродполимера может быть добавлено небольшое количество специфического силанового вещества между этими слоями. В качестве силанового соединения используется альфа-хлорметилфенилтриалкоксисилан, содержащий химические группы, которые притягиваются к полиимиду и фторполимеру, вызывая слипание слоев. Силан присутствует как промотор адгезии, однако не образует самостоятельного слоя, который может быть установлен в слоистой структуре пленки. Силан присутствует в концентрации 0,1-0,3 мас.% от массы пленки и 0,5-1,0 мас.% от массы наружных слоев.

Фторполимером наружных слоев предпочтительно является сополимер гексафторпропилена и тетрафторэтилена, в котором 5-50 мас.% гексафторпропилена и 95-50 мас.% тетрафторэтилена. Могут использоваться сополимеры с различными пропорциями, но сумма свойств, обеспечиваемая указанным диапазоном, является наиболее желательной.

Существенным при выборе фторуглеродного полимера для наружных слоев является температура плавления сополимера. Если температура плавления полимера более 300°C, становится возможным температурное разрушение отдельных компонентов провода, в частности разрушение защитных покрытий, в процессе термогерметизации изоляции. Поэтому фторуглеродные полимеры, в частности гомополимеры тетрафторэтилена, имеющие высокую температуру расплава, не пригодны для реализации. Сополимеры тетрафторэтилена с перфторалкилвинилэфиром, как например, перфторпропилвинилэфир или с олефинами, например, этилен, приемлемы для использования при условии, что точка расплава фторполимера не более 300°C.

Фторполимерные наружные слои обеспечивают, в частности, термогерметизацию (изоляцию) за счет спекания слоев при нагреве до температуры расплава материала слоев. Наиболее эффективно термогерметизация осуществляется при толщине наружных слоев от 2 до 50 мкм. При меньшей толщине слоя снижаются силы связи между слоями и в то же время возрастает длительность процесса герметизации.

Пигмент, вводимый в материал наружных слоев, должен быть химически инертен по отношению к фторполимеру и обладать стабильностью при температурах до 700°C. Могут быть использованы такие пигменты, как газовая сажа, графит, двуокись титана, красный кадмий, хромат цинка и т.п. Наиболее предпочтительными являются пигменты с повышенным поглощением в инфракрасной области спектра, такие как графит и газовая сажа. Газовая сажа и двуокись титана дают повышенную прочность спекания после теплового старения.

Для интенсивного окрашивания пигменты должны использоваться в количестве 0,5-10 мас.% от массы пленки. Для большинства пигментов достаточно для целей окрашивания введения 1-5 мас.% пигмента.

Введение пигмента позволяет снизить расход энергии при термообработке по сравнению с расходом энергии при термообработке непигментированной пленки. Пленки в виде лент спирально наматывают на провод или кабель с положительным перекрытием, после чего нагревают излучением. При облучении энергия в инфракрасной части спектра интенсивно поглощается материалом внешних слоев, которые нагреваются при этом до заданной температуры. Пигмент в наружных слоях для селективного поглощения в инфракрасной части спектра не только снижает расход энергии при нагревании, но также позволяет производить спекание при более низкой температуре провода, чем температура спекания изоляции провода из непигментированных лент. Таким образом, использование пигментированной пленки со слоистой структурой позволяет производить изолирование провода с меньшим риском теплового старения компонент изолируемого провода.

Так как поглощение энергии в инфракрасной части спектра зависит от концентрации пигмента, то чем больше пигмента, тем легче плавятся наружные слои и спекаются между собой. Наименьшее количество пигмента 1 мас.% от массы наружных слоев. Концентрация пигмента более 10 мас.% может снизить прочность и тепловую стабильность фторполимерного материала и

мешает адгезии между фторполимером и полиимидом.

Кроме того, когда лента со структурой согласно предлагаемому изобретению наматывается на провод с положительным перекрытием, наружный слой на одной стороне ленты устанавливается напротив наружного слоя на другой стороне ленты. При этом облучение лучевой энергией приводит к расплаву обоих наружных слоев одновременно с одной и той же скоростью. По указанным причинам распределение пигмента в материале наружных слоев должно быть равномерным и в каждом слое должно быть равное количество пигмента.

Наличие пигмента в наружных слоях ведет также к повышенному сохранению прочности связи теплового спекания после теплового старения. Тепловое спекание двух пигментированных пленок сохраняет, как правило, не менее 60% начальной прочности после теплового старения в течение 21 дня при 200°C, тогда как тепловое спекание непигментированных пленок сохраняет не более 50% начальной прочности спекания после теплового старения.

Предпочтительная концентрация пигмента во фторполимере для сохранения прочности спекания при тепловом старении составляет 2-7 мас.% от массы наружных фторполимерных слоев. При концентрации более 8 мас.% увеличение прочности после старения не наблюдается.

Установлено, что форма структуры пленки более важна, чем способ ее изготовления. Изготовление предлагаемой пленки производится путем нанесения покрытий из дисперсий на пробную пленку полиимида. Пленка со слоистой структурой может быть получена также совместной экструзией внутреннего и наружных слоев или путем сослаивания вместе отдельно полученных пленок.

Несколько кусков полиимидной пленки толщиной 25 мкм покрыты различными водными дисперсиями фторполимера, пигментированного согласно предлагаемому изобретению и непигментированного для получения контрольной пленки.

Наружные слои из фторуглеродного полимера наносят на внутренний слой путем нанесения покрытия водными дисперсиями фторполимера с последующим

высушиванием покрытия и коалесценцией частиц фторполимера для получения непрерывного (сплошного) покрытия.

Водные дисперсии готовят следующим образом.

Дисперсия А - это исходная дисперсия для всех последующих вариантов покрытия. Дисперсия А составляет 20 мас.% дисперсии сополимера, 7-27 мас.% гексафторпропилена и 93-73 мас.% тетрафторэтилена в дистиллированной воде.

Дисперсия В - это дисперсия, содержащая дополнительно вещества для повышения адгезии и равномерного покрытия пленки слоем дисперсии. Раствор получают из 0,8 г поверхностно-активного вещества, в частности поливинилкарбоксимовой кислоты, в 27 г дистиллированной воды при регулировании pH на уровне 9 с помощью гидроокиси аммония. Этот раствор смешивают с 214 г дисперсии А. Могут быть использованы и другие поверхностно-активные вещества, которые позволяют получить более однородный продукт, однако не является обязательным для реализации данного изобретения.

Дисперсия С - это дисперсия полученная введением в дисперсию В специфического силоанового промотора адгезии. Получают раствор, содержащий 0,04 г альфа-хлорметилфенилтриметоксисилана, одну каплю уксусной кислоты, 1,78 г воды и 1,78 г изопропилового спирта. Этот раствор смешивают с дисперсией В.

Пример 1. В наружные слои вводят графит. Для получения графитовой дисперсии 8,8 г графита и 400 г дисперсии В помещают в галечную мельницу. Графит имеет средний размер частиц 0,56-0,62 мкм и чистоту 99,6%. В галечной мельнице смесь обрабатывают в течение 16 ч. Для получения состава наружных слоев 60 г смеси дисперсии В с графитом смешивают с 83 г дисперсии В.

Графито-фторполимерный состав покрытия наносят в виде мокрого слоя, толщиной 25 мкм на полиимидные листы. Покрытая пленка подвешивается в вертикальном положении до высыхания, после чего покрытие коалесцируется в печи с циркуляцией воздуха при 400°C в течение 4 мин. Поскольку только одна сторона пробных полос использовалась для испытаний на тепловое старение прочности связи спекания,

то для такого испытания требовалось наносить покрытие только на одну сторону пленки. При использовании пленок со слоистой структурой в качестве изоляции проводов или кабелей необходимо и важно, чтобы обе стороны полиимидного листа были покрыты фторполимером.

Из листов полиимида, покрытых фторполимером, нарезают ленты, шириной 2,5 см. Ленты размещают вплотную покрытыми сторонами и подвергают воздействию температуры 350°C при 138 кПа в течение 20 с. Тепловое старение запеченных пленок проводят в печи с циркуляцией воздуха при 200°C. После теплового старения ленты расщепляют с измерением усилия расщепления. Тепловое старение проводят при нескольких значениях длительности старения с целью определения зависимости прочности связи от времени старения.

Пример 2. Наружные слои содержат ламповую сажу в той же концентрации, что и графит в примере 1. Основную дисперсию ламповой сажи получают измельчением в галечной мельнице в течение 16 ч смеси 300 г дисперсии В с 6,6 г ламповой сажи. Ламповая сажа имеет средний размер частиц 0,1-0,4 мкм и чистоту 97,9%. Состав покрытия готовят путем смешения 60 г указанной основной дисперсии сажи с 80 г дисперсии В.

Покрытие листов полиимида фторполимером, разрезание на ленты, спекание и испытания проводят по примеру 1.

Пример 3. В качестве пигмента используют двуокись титана со средним размером частиц 0,2 мкм при чистоте 94%. Основную дисперсию двуокиси титана получают измельчением в галечной мельнице 300 г дисперсии В, 30 г двуокиси титана и 0,045 г триполифосфата калия в качестве поверхностно-активного вещества в течение 16 ч. Состав покрытия получают путем смешения 10 г полученной основной дисперсии двуокиси титана с 94 г дисперсии В.

Покрытие листов, разрезание на ленты, спекание и испытания проводят по примеру 1.

Пример 4. В качестве пигмента используют графит в той же концентрации, что и в примере 1. Однако в качестве дисперсии фторполимера используют дисперсию С. Измельчение в галеч-

ной мельнице, смешение, покрытие листов, разрезание на ленты, спекание и испытания проводят по примеру 1.

П р и м е р 4а (сравнительный). Листы полиимида покрывают дисперсией В без пигмента. Режимы покрытия, сушки, коалесцирования и всепоследующие операции выполняют по примеру 1. Результаты испытаний приведены в табл. 1.10

П р и м е р 4в (сравнительный). Листы полиимида покрывают дисперсией С без пигмента. Режимы покрытия и последующие операции выполняют по примеру 1.

Результаты приведены в табл. 1.

Из сравнения результатов в примерах 1-3 с результатами примера 4а следует, что старение при наличии пигмента происходит замедленно по сравнению с покрытием без пигмента: прочность связей после 21 сут старения на 16-24% выше. Сравнение результатов испытания в примере 4б с примером 6 показывает, что при использовании 25 силанового промотора адгезии прочность связи спекания при наличии пигмента сохраняется при тепловом старении в большей степени, хотя абсолютные величины прочности связи остаются в случае отсутствия пигмента несколько выше.

П р и м е р 5. Покрытие листов из полиимида выполняют по тем же режимам и из тех же материалов, что и в примере 1, но с различной концентрацией пигмента: а - концентрация пигмента (графит) 4,6 мас.% от количества фторполимера; б - концентрация пигмента 7 мас.% при размере частиц 1 мкм; в - концентрация пигмента 7 мас.% при размере частиц 1 мкм; д - концентрация пигмента 7 мас.% при размере частиц 0,25-3,0 мкм; е - концентрация пигмента 3,5 мас.% при размере частиц 0,25-3,0 мкм. 40

Результаты испытаний приведены в табл. 2.

П р и м е р 6. Полиимидную пленку (из примера 1) покрывают с обеих сторон путем погружения ее в дисперсию (из примера 5е), содержащую дополнительно 1 мас.% силанового промотора адгезии, как в примере 4. После высушивания и коалесцирования пленку разрезают на ленты шириной 0,63 см. Наружные слои имеют толщину 2,5 мкм. Ленты спирально наматывают на медную проволоку диаметром 0,81 мм с 50%

перекрытием кромок. На первую обмотку наносят вторую обмотку из той же пленки, но с противоположным направлением намотки. В качестве контрольного образца используют спиральную обмотку, которую наносят на проволоку из лент с той же структурой, но без пигмента.

Оба провода обрабатывают в печи в среде воздуха при 495°C в течение 24 с.

Изоляция, образованная из предлагаемых пленок, имеет блестящий черный цвет. Так как полиимидная пленка имеет темный цвет, близкий к цвету меди, то визуально отличить изоляцию из пленок с пигментом от изоляции из пленок без пигмента трудно.

Образцы подвергают тепловому старению в течение 26 сут при 230°C. После старения изоляцию, снятую в виде трубки с проволоки, подвергают растяжению до разрыва.

Результаты испытаний приведены в табл. 3.

П р и м е р 7. Ленты готовят по примеру 6, но шириной 1,25 см, используются для спиральной намотки на кабель. В качестве кабеля используют коаксиальный кабель снижения. Кабель имеет однопроволочную токопроводящую жилу, поверх которой расположена полиэтиленовая изоляция, затем обмотка из алюминия, поверх алюминиевой обмотки проволочную оплетку и обмотку из стекловолокна. Ленты со слоистой структурой на основе полиимида согласно наматывают спирально поверх обмотки из стеклянных нитей. 30

В качестве контрольного образца взят тот же кабель, но с обмоткой поверх стеклообмотки из непигментированных лент со слоистой структурой. Образцы кабелей помещают в печь с лучевым нагревом. Измеряют потребляемую мощность печи, необходимую для спекания намотанных лент. Оболочка из пигментированных лент спекается при установке мощности печи на уровне 4 кВт, в то время как оболочка из непигментированных лент спекается при установке на 7 кВт. Так как введение пигмента не изменяет точку плавления, то снижение потребляемой мощности может быть объяснено только более интенсивным поглощением лучистой энергии пигментированным материалом покрытия. При этом хорошее ка-

чество спекания может быть получено только при введении пигмента в оба наружных слоя в равном количестве, так как имеет место равномерное выделение тепла в обоих контактирующих слоях и их одновременное расплавление и спекание, при одинаковой минимальной мощности излучателя.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Пленочный материал со слоистой структурой, содержащий внутренний слой из полиимида и два внешних слоя из фторполимера, отличающийся тем, что, с целью повышения

прочности связи между слоями при тепловом старении при одновременном снижении расхода энергии на термообработку материала, в каждый из внешних слоев введен неорганический пигмент, обладающий повышенным поглощением в инфракрасной части спектра, в количестве 1-10 мас.%.
5

2. Материал по п.1, отличающийся тем, что по границам слоев введен альфа-хлорметилфенилтриалкоксисилан.
10

3. Материал по пп.1 и 2, отличающийся тем, что в качестве пигмента использован графит или двуокись титана.

Т а б л и ц а 1

Пример	Содержание пигмента, мас.% от массы фторполимера	Усилие расщепления, г/см				Усилие расщепления после 21 сут старения, % от начальной величины
		Время старения, сут				
		0	3	12	21	
1	Графит 4,6	394	327	287	228	58
2	Ламповая сажа 4,6	338	248	220	224	66
3	Двуокись титана 4,4	386	366	272	252	65
4	Графит* 4,6	315	276	342	275	87
4а	Без пигмента	378	311	189	157	42
4б	То же*	441	476	402	283	64

* Содержит 1,0 мас.% к массе фторполимера альфа-хлорфенилметилтриметоксисилан в качестве промотора адгезии.

Т а б л и ц а 2

Пример 5	Концентрация пигмента, мас.% к массе фтор- полимера	Усилие расщепления, г/см				Снижение проч- ности связи пос- ле 21 сут, % от начальной вели- чины
		Длительность старения, сут				
		0	7	14	21	
а	4,6	248	354	280	252	102
б	7,0	334	311	405	236	71

Пример 5	Концентрация пигмента, мас. % к массе фтор- полимера	Усилие расщепления, г/см				Снижение проч- ности связи пос- ле 21 сут, % от начальной вели- чины
		Длительность старения, сут				
		0	7	14	21	
с	7,0	260	374	216	106	41
д	7,0	209	122	157	153	74
е	3,5	406	347	275	343	84
Контрольный образец	0	568	181	204	157	28

Т а б л и ц а 3

Пример	Прочность на разрыв, Мн/м ²		Прочность, % к начальному назначению
	Старение, сут		
	0	26	
6	193	200	103
Контроль- ный об- разец	186	158	85

Редактор Н.Рогулич

Составитель Л.Бибергаль

Техред М.Дидык

Корректор М.Демчик

Заказ 5664/59

Тираж 746

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4