

**Д.Н. Дикерман, В.С. Кунегин**

**Провода и кабели с  
фторопластовой изоляцией**

**Москва  
«Книга по Требованию»**

УДК 621.39  
ББК 32  
Д11

Д11 **Д.Н. Дикерман**  
Провода и кабели с фторопластовой изоляцией / Д.Н. Дикерман, В.С. Кунегин –  
М.: Книга по Требованию, 2013. – 145 с.

**ISBN 978-5-458-35700-5**

**ISBN 978-5-458-35700-5**

© Издание на русском языке, оформление  
«YOYO Media», 2013

© Издание на русском языке, оцифровка,  
«Книга по Требованию», 2013

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

[www.samizday.ru/reprint](http://www.samizday.ru/reprint)



## ГЛАВА ПЕРВАЯ

# СВОЙСТВА И НОМЕНКЛАТУРА ФТОРПОЛИМЕРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В КАБЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

### 1. Структура и свойства фторполимеров

В настоящее время в СССР выпускают более 20 видов и более 40 марок фторполимеров, включая термопластичные материалы, каучуки, пленки, волокна, коррозионно-стойкие покрытия на основе суспензий и т. д. Опытнo-промышленное получение ПТФЭ (фторопласта-4), одного из наиболее распространенных представителей этого типа полимеров, начали в 1949 г., позднее был осуществлен выпуск и других полимеров, на основе фторсодержащих мономеров [1].

В кабельной промышленности применяют 5—6 основных видов фторполимеров и значительное количество марок и разновидностей материалов, в связи с этим необходимо коротко рассмотреть структуру и основные свойства полимеров.

Структура, молекулярная масса, кристалличность — определяют свойства фторполимеров, на основе которых делают выбор того или иного типа для применения в проводах и кабелях. Для обоснованного выбора фторполимеров необходимо знать основные свойства материалов и их поведение в процессе эксплуатации.

*Политетрафторэтилен (ПТФЭ)* имеет структурную формулу  $(-CF_2-CF_2-)_n$  и представляет собой продукт полимеризации газообразного тетрафторэтилена. Его выпускают во всех высокоразвитых странах под следующими фирменными названиями: фторопласт-4 и 4Д (СССР), тефлон, халон (США), сорефлон (Франция), полифлон (Япония), альгофлон (Италия), хостафлон (ФРГ) и флюон (Англия) [1].

ПТФЭ, применяемый в кабельной промышленности в качестве пленки, получают методом суспензионной полимеризации в виде рыхлых гранул диаметром 1—6 мм. Пористость гранул составляет 80%. Для получения пригодных к переработке порошков гранулы измельчают в водной среде и сушат, получая порошок с размером частиц от 50 до 500 мкм, удельной поверхностью до 4 м<sup>2</sup>/г и насыпной плотностью 0,2—0,8 г/см<sup>3</sup>. Методом эмульсионной полимеризации получают такие материалы, как фторопласт-4Д и суспензии фторопласта-4Д, обладающие специфическим строением частиц, средний размер которых равен 0,5 мкм. Фторопласт-4Д перерабатывают методом экструзии, поэтому условия реакции подбирают таким образом, чтобы получить необходимую форму частиц в виде эллипса или сферы. В результате реакции полимеризации образуется дисперсия ПТФЭ с содержанием от 15 до 40% твердых частиц полимера.

Если такую дисперсию разбавить водой до 10%-ной концентрации и скоагулировать механическим перемешиванием, то после операции коагуляции и сушки получают агломераты порошка фторопласта-4Д с удельной поверхностью 10—12 м<sup>2</sup>/г, насыпной плотностью порядка 0,4—0,5 г/см<sup>3</sup> и размером агрегированных частиц до 500 мкм. Для получения суспензий фторопласта-4Д реакционную среду концентрируют до 50—60% и стабилизируют поверхность активными веществами, например ОП-7. Такая суспензия предназначена для пропитки конструктивных элементов проводов и кабелей, выполняемых из стеклянных волокон.

В зависимости от способа полимеризации получают полимер с различной молекулярной массой. Для пленочного фторопласта-4 молекулярная масса лежит в пределах от  $4 \cdot 10^5$  до  $10^7$ . Молекулярная масса эмульсионного ПТФЭ — фторопласта-4Д, несколько ниже и достигает  $2,5 \cdot 10^6$ — $3,5 \cdot 10^6$ . Степень кристалличности ПТФЭ после полимеризации очень высока и равна 93—98%. После термообработки степень кристалличности колеблется от 50 до 70% и зависит от молекулярной массы и скорости охлаждения образцов.

В случае закалки получают образцы с минимальной степенью кристалличности, для фторопласта-4Д степень кристалличности спеченных образцов может достигать 70—85%. ПТФЭ является практически одним из наибо-

лее термостойких применяемых в промышленности полимеров. Максимальная температура его эксплуатации равна  $260^{\circ}\text{C}$  [3]. При  $300^{\circ}\text{C}$  потеря массы ПТФЭ составляет всего  $2 \cdot 10^{-4}\%$ /ч; лишь при  $425^{\circ}\text{C}$  наблюдается потеря массы  $0,1\%$ /ч. ПТФЭ сохраняет механические свойства в широком интервале температур: от  $-269$  до  $+260^{\circ}\text{C}$ . Механические и электрические характеристики изоляции зависят как от свойств исходного полимера, так и от методов его переработки.

Резко снижаются прочностные характеристики ПТФЭ при повышении пористости изделий. Таким образом, для достижения высоких эксплуатационных характеристик необходимо понижать степень кристалличности и использовать полимер с максимальной молекулярной массой. Пористость должна быть сведена до минимума за счет условий переработки, а также выбором соответствующего сорта полимера. Пористость резко ухудшает электрическую прочность ПТФЭ.

Диэлектрические свойства полимера: тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  и относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_r$  мало меняются с изменением температуры, давления и частоты.

Подробно свойства ПТФЭ описаны в ряде публикаций [1, 3 и др.].

*Поливинилиденфторид (ПВДФ)* получают в результате полимеризации винилиденфторида ( $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ ). ПВДФ выпускают в СССР под названием фторопласт-2 и фторопласт-2М (модифицированный), в США — кайнар, в Японии — KF-полимер, в ФРГ — видар, во Франции — форафлон [1]. ПВДФ получают способом эмульсионной полимеризации в водной среде или в разбавленных водных растворах низших кетонов, спиртов или простых эфиров [3]. В результате реакции образуется дисперсия, содержащая около 20% твердых частиц полимера размером около 0,2 мкм.

Возможна также суспензионная полимеризация винилиденфторида. Молекулярную массу и степень полидисперсности ПВДФ можно оценивать следующими соотношениями [1]:

$$\eta = 3,77 \cdot 10^{-3} M^{0,5};$$
$$S = 1,35 \cdot 10^{-2} M^{0,5},$$

где  $\eta$  — характеристическая вязкость;  $S$  — коэффициент седиментации;  $M$  — молекулярная масса.

В полимерной цепи ПВДФ преобладает последовательность присоединения звеньев мономера по типу «голова к хвосту», т. е.  $[-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-]$ , возможно расположение звеньев и в другой конфигурации — «голова к голове» или «хвост к хвосту» до 5—10%.

ПВДФ — полимер со степенью кристалличности от 60 до 80% и плотностью 1,77—1,78 г/см<sup>3</sup>. Наличие в цепи чередующихся атомов водорода и фтора придает полимеру ряд свойств, отсутствующих у ПТФЭ. ПВДФ является типичным термопластичным материалом, который плавится при 170—180° С, а перерабатывается при 200—250° С. ПВДФ — наиболее жесткий и самый прочный из всех фторполимеров, обладает значительной стойкостью к продавливающим и истирающим нагрузкам, его механические характеристики при повышенной температуре сохраняются на высоком уровне (табл. 1).

Таблица 1

Параметр	Температура, °С		
	23	100	140
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	55,0	35,0	35,0
Предел текучести при растяжении, МПа	55,0	25,0	17,5
Относительное удлинение при разрыве, %	250	350	450

Модификация ПВДФ — фторопласт-2М отличается от последнего меньшей степенью кристалличности (25—30%), которая практически не изменяется при термообработке и различных режимах охлаждения изделий.

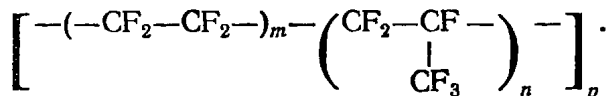
Фторопласт-2М более технологичен в переработке по сравнению с немодифицированными сортами. Диэлектрические свойства ПВДФ не позволяют применять его в качестве высокочастотного диэлектрика, однако он обладает достаточно высоким значением электрической прочности порядка 180 кВ/мм, что делает его пригодным для использования в качестве изоляции монтажных проводов.

При совместной полимеризации различных по химическому составу фтормономеров получают сополимеры, зачастую по своим свойствам превосходящие гомополи-



меры — полимеры, полученные из мономеров одного химического состава.

Сополимер тетрафторэтилена (ТФЭ) с гексафторпропиленом (ГФП) является *фторированным этиленпропиленом (ФЭП)*. Формула такого сополимера может быть представлена в следующем виде:



Сополимер ФЭП в СССР носит название фторопласт-4МБ, в США — тефлон FER, в Японии — неофлон [1].

Для получения сополимера ФЭП применяют эмульсионный способ сополимеризации. Продукт получают в виде водной дисперсии с содержанием твердых частиц до 18%, размер частиц колеблется от 0,1 до 0,25 мкм. У различных марок сополимера молярное содержание ГФП колеблется от 15 до 40%.

Молекулярная масса сополимера может быть оценена вязкостью расплава; в промышленности применяются сополимеры с вязкостью расплава  $10^3$ — $10^4$  Па·с.

Сополимеризация разных мономеров в данном случае привела к тому, что сополимер обладает свойствами, близкими к ПТФЭ, и приобретает способность к переработке экструзией и литьем из расплава. ФЭП превосходит по нагревостойкости все остальные фторорганические полимеры, кроме ПТФЭ и ПФА. Рабочая температура его равна 200°С, при 230°С наблюдается крайне незначительная потеря массы  $4 \times 10^{-4}$ %/ч, однако при 370°С потеря массы составляет уже 0,3 %/ч. По диэлектрическим характеристикам ФЭП несколько уступает ПТФЭ, но его с успехом можно использовать в качестве изоляции радиочастотных кабелей. Его диэлектрические характеристики подробно рассмотрены в отечественной литературе. В кабельной промышленности нашли применение в виде порошка или гранул фторопласт-4МБ-2 и в виде суспензии фторопласт-4МД.

*Сополимер этилена и тетрафторэтилена (ЭТФЭ)* имеет следующее строение:  $[-CF_2-CF_2-CH_2-CH_2-]_n$  и находит широкое применение в кабельной промышленности.

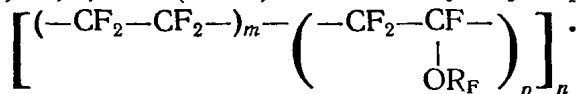
В СССР его выпускают под названием фторопласт-40, в США — тефзел, в Японии — афлон КОП, в ФРГ — хостафлон ЕТ [1]. ЭТФЭ обычно получают водноэмульсионной сополимеризацией эквимольных количеств мономеров, в результате образуется дисперсия с содержанием твердой фазы 23,3%. Молекулярное строение сополимера можно рассматривать как структуру типа «голова к голове» или «хвост к хвосту». Степень кристалличности сополимера зависит от чередования звеньев и процентного содержания того или иного мономера. Степень кристалличности меняется от 40 до 60%, наиболее совершенную кристаллическую решетку имеет сополимер с регулярным повторением звеньев мономеров в цепи. Такой сополимер имеет более высокую температуру плавления, около 310°С, а с нерегулярным чередованием 275—285°С.

ЭТФЭ по своим диэлектрическим свойствам уступает ПТФЭ и ФЭП, но имеет высокие механические характеристики, повышенную твердость, жесткость, стойкость к истиранию, значительную радиационную стойкость. Нагревостойкость сополимера на 50—70°С ниже, чем ПТФЭ, что объясняется наличием двойных связей в цепи. При прогреве ЭТФЭ в вакууме наблюдают значительное структурирование, а на воздухе происходит термоокислительная деструкция, сопровождающаяся разрывом цепей и понижением вязкости материала. Рабочая температура длительной эксплуатации равна 180°С. ЭТФЭ — один из наиболее радиационно-стойких изоляционных фторсодержащих материалов. Характерной особенностью является то, что сополимер не изменяет своей прочности при разрыве вплоть до поглощенной дозы 5 МДж/кг, однако относительное удлинение снижается.

ЭТФЭ обладает высокой механической прочностью как при нормальной, так и при повышенной температуре, а относительное удлинение при разрыве при 120°С достигает 800%. По своим диэлектрическим свойствам он уступает как ПТФЭ, так и ФЭП:  $\epsilon_r = 2,5 \div 2,6$   $\operatorname{tg} \delta = 0,004 \div 0,007$  при  $10^6$  Гц, т. е. на порядок больше, чем у ПТФЭ.

ЭТФЭ не рекомендуют применять в качестве высокочастотного диэлектрика, но его успешно применяют для изоляции монтажных проводов, геофизических кабелей и т. д. [2].

Сополимер тетрафторэтилена с перфтор-(алкилвиниловыми) эфирами (ПФА) имеет следующую формулу:



В США указанный сополимер начали выпускать с 1973 г. под названием тефлон ПФА, в СССР сополимер выпускают в опытных условиях [1]. Сополимеризацию осуществляют эмульсионным способом в водной среде, содержание эфира по массе не превышает 2—3%. Присоединение перфтор-(алкилвиниловых) эфиров посредством кислородных мостиков не ухудшает нагревостойкость сополимера, которая близка к нагревостойкости ПТФЭ; в то же время сополимер обладает типичными свойствами термопластичного материала. Это дает возможность перерабатывать его методом экструзии, литья и т. д. Температура плавления сополимера равна 300—310° С, а рабочая температура близка к рабочей температуре ПТФЭ [4].

ПФА более стоек к радиационному облучению, чем ПТФЭ и ФЭП. Он способен выдерживать на воздухе облучение до дозы 0,03 МДж/кг, однако при 0,1 МДж/кг происходит разрушение образцов полимерного материала. По механическим свойствам при высоких температурах ПФА превосходит ПТФЭ; так, при температуре 250° С он на 40% прочнее и в 2 раза жестче, чем ПТФЭ. Диэлектрические свойства полимера достаточно высоки, что позволяет применять его в качестве высокочастотного диэлектрика.

Сополимер ПФА может вытеснить в кабельной промышленности сополимер ФЭП.

Сополимер трифторхлорэтилена с этиленом (ЭТФХЭ) имеет следующую формулу  $\left[ -\text{CF}_2-\text{CFCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \right]_n$ . В СССР сополимер выпускают под названием фторопласт-30, в США — халар [1]. Получают его методом суспензионной полимеризации в водной или органической среде. Чередование звеньев трифторхлорэтилена и этилена в цепи зависит от условий полимеризации и молярного состава исходной смеси. Степень кристалличности сополимера колеблется от 35 до 60%.

Температура эксплуатации сополимера составляет 160—170° С. ЭТФХЭ обладает высокой стойкостью к радиационному воздействию, после облучения до дозы 5 МДж/кг его разрывная прочность сохраняет 56%

Параметр	ПТФЭ	ФЭП
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,12—2,28	2,12—2,17
Температура, °С:		
плавления	327	265—290
стеклования	—100÷—120	—90
Деформации по ASTM D-648 при нагрузке, МПа:		
1,8	55	51
0,5	121	70
Теплоемкость, Дж/г	1,04	1,1
Теплопроводность, Вт/(м·°С)	0,252	0,25
Температурный коэф- фициент линейного рас- ширения, °С <sup>-1</sup> ·10 <sup>-5</sup>	8—25	8,3—10,5
Рабочая температура, °С:		
минимальная	—270	—180÷—200
максимальная (дли- тельно)	260	200
Водопоглощение за 24 ч, %	0,00	0,01
Предел прочности при растяжении, МПа, при:		
25°С	14,5—35,0	16,0—30,0
100°С	11,0—20,0	8,0—10,0
200°С	4,0—6,0	2,5—3,0 (при 230°)
Предел прочности при сжатии, МПа	12,0	15,4
Модуль упругости при сжатии, МПа, при:		
25°С	700,0	—
100°С	170,0	—
Модуль упругости при изгибе, МПа, при:		
+25°С	470—850	550—670
—60°С	1300—2800	960
+200°С	—	42
Твердость, МПа:		
по Бринеллю	30—40	30—50
по Роквеллу	58	25
по Шору (шкала Д)	50—65	57
Истираемость по Арм- стронгу	0,6	0,174
Удельное объемное электрическое сопротив- ление, Ом·см	10 <sup>16</sup> —10 <sup>20</sup>	10 <sup>16</sup> —10 <sup>18</sup>

Таблица 2

ЭТФЭ	ЭТФКЭ	ПВДФ	ПФА
1,65—1,70	1,67—1,69	1,70—1,80	2,12—2,17
260—275 —100	215—245 —	160—180 —33÷—38	302—310 —
71 104 1,9 0,23	77 116 — 0,20	91 149 1,4 0,35	— — — —
4,2—14	8—10	8—12	6,7—20
—100 200	—195 170	—60 150	—200 260
0,1	0,01	0,04	0,03
27,0—50,0 17,0—20,0 3,5—6,0 —	35,0—50,0 28,0 — —	39,0—60,0 21,0 — 61,0	28,2—32,0 24,0 10,5—14,3 (при 250° С) —
650,0—750,0 —	— —	2800,0 840,0	— —
800—1400 1500—1800 —	1400—1700 1800—1900 —	1000—1700 4000 —	660—710 — 56,7—71,0 (при 250° С)
58—63 50 75 —	60—80 93 75 0,3	70—130 109 78 0,3	— — 55—60 —
10 <sup>16</sup>	10 <sup>15</sup> —10 <sup>17</sup>	2·10 <sup>14</sup> —10 <sup>12</sup>	10 <sup>18</sup>

Параметр	ПТФЭ	ФЭП
Относительная диэлектрическая проницаемость при:		
50 Гц	1,9—2,2	1,9—2,1
10 <sup>3</sup> Гц	1,9—2,2	1,9—2,1
10 <sup>6</sup> Гц	1,9—2,2	1,9—2,1
Тангенс угла диэлектрических потерь при:		
50 Гц	2·10 <sup>-4</sup>	2—3·10 <sup>-4</sup>
10 <sup>3</sup> Гц	2·10 <sup>-4</sup>	2—3·10 <sup>-4</sup>
10 <sup>6</sup> Гц	2·10 <sup>-4</sup>	3—8·10 <sup>-4</sup>
Электрическая прочность, кВ/мм, при толщине, мм:		
3—4	20—27	20—25
1	—	36
0,1—0,3	40—80	50—100
0,005—0,02	200—300	150
Дугостойкость, с	260—700	160—300
Теплота сгорания, 10 <sup>6</sup> Дж/кг	5	5—7,5
Кислородный индекс	96	95
Поведение в пламени	Обугливается	Плавится
Воспламеняемость по UL-94	94V-0	94V-0

от исходной, а относительное удлинение падает до 10%. Физико-механические характеристики полимерного материала достаточно высоки, что обеспечивает ему интервал работоспособности от  $-196$  до  $+(165 \div 180)^\circ \text{C}$ .

Недостатком сополимера, впрочем как и других сополимеров, за исключением ПФА, является его склонность к растрескиванию при воздействии повышенных температур. В зависимости от молекулярной массы стойкость к растрескиванию лежит в интервале от  $140$  до  $180^\circ \text{C}$ , причем полимеры с меньшей молекулярной массой растрескиваются при меньшей температуре.

Стойкость к растрескиванию может быть повышена путем облучения сополимеров за счет сшивания молекулярных цепей. При этом температура эксплуатации сополимера достигает  $200^\circ \text{C}$ . ЭТФХЭ обладает высокими электроизоляционными свойствами,  $\epsilon_r \leq 2,8$ , а  $\text{tg } \delta = 0,013 \div 0,015$  при  $10^6$  Гц.

Сочетание высокой механической прочности и радиационной стойкости с относительно высокими диэлектри-