

3.5. Органические твердые диэлектрики на основе полимеров

Полимеры - высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся звеньев, соединенных химическими связями. Многие полимеры называют смолами, по аналогии с природными смолами за их способность проявлять клейкость при нагреве.

Полимеры получают из простых веществ путем **полимеризации** или **поликонденсации**. Основа строения полимера - **макромолекула**, в которой различают главную цепь и боковые группы. Макромолекула состоит из одинаковых звеньев, повторяющихся n раз, где n - степень полимеризации. При полимеризации увеличивается **молекулярный вес** полимера, достигая значений от 6000 до 10^7 .

3.5.1. Строение и свойства полимеров

По химическому составу различают органические и элементоорганические полимеры. В **органических полимерах** главная цепь состоит из углерода или комбинации углерода с кислородом, азотом, серой, фосфором, которые образуют с углеродом органические соединения. В **элементоорганических полимерах** главная цепь образована неорганическими соединениями с органическими боковыми группами. Наиболее распространены полисилоксаны, главную цепь которых составляет силоксанная группа $(-\text{Si}-\text{O}-)_n$. Все элементоорганические полимеры синтетические.

По строению макромолекул различают линейные и пространственные полимеры.

В линейных полимерах отношение длины макромолекулы к поперечнику очень велико (1000 и более). Например, длина макромолекулы полиэтилена - $1,5 \cdot 10^{-6}$ м, а поперечное сечение - $1,5 \cdot 10^{-9}$ м, у молекул каучука и целлюлозы длина составляет $(4 \dots 8) \cdot 10^{-7}$ м, сечение - $(3 \dots 7) \cdot 10^{-10}$ м. Отдельные участки макромолекул, называемые сегментами, могут совершать тепловые движения. Сегмент обычно состоит из нескольких звеньев. Чем меньше размер сегментов, спо-

собных к самостоятельному перемещению, тем больше гибкость макромолекул. Сегментная подвижность является одной из причин релаксационных диэлектрических потерь в полимерах.

В зависимости от **степени упорядоченности расположения макромолекул** в полимере различают аморфную и кристаллическую фазы. **Аморфная фаза** характеризуется отсутствием дальнего порядка в расположении макромолекул, **кристаллическая фаза** - упорядоченным расположением макромолекул. Чаще всего в полимере существуют одновременно обе фазы: кристаллическая фаза размещена в аморфной в виде отдельных упорядоченных микроблоков.

Линейные полимеры - термопластичные материалы, их свойства с изменением температуры обратимы. В зависимости от температуры они могут находиться **в трех физических состояниях**:

- **в стеклообразном состоянии** тепловое движение ограничено колебаниями атомов и боковых групп. Под нагрузкой полимер ведет себя как упругое тело, модуль упругости $E=2 \cdot 10^3 \dots 5 \cdot 10^5$ МПа. При нагревании степень свободы элементов макромолекулы полимера возрастает, и полимер переходит в высокоэластичное состояние, при охлаждении - из высокоэластичного состояния в стеклообразное. Температура перехода называется температурой стеклования - $T_{ст}$;
- **в высокоэластичном состоянии** полимер легко меняет свою форму за счет движения звеньев главной и боковых цепей. Ему свойственны большие обратимые высокоэластичные деформации. При снятии нагрузки молекулы постепенно восстанавливают свою равновесную форму. Модуль упругости высокоэластичного состояния $E \approx 10$ МПа;
- **в вязкотекучем состоянии** полимер «течет» под нагрузкой. Линейные молекулы легко скользят относительно друг друга. В этом состоянии при небольших нагрузках полимер проявляет необратимую пластическую деформацию, что используется для его технологической обработки.

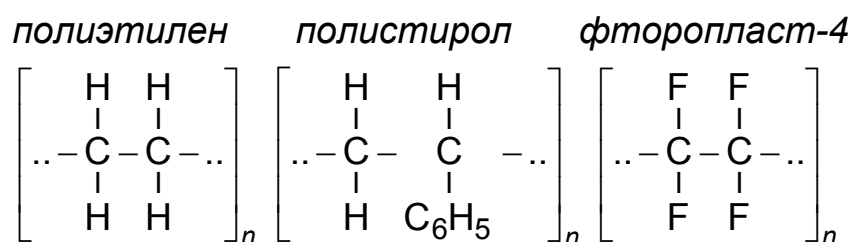
Линейные полимеры из-за слабого межмолекулярного взаимодействия образуют с некоторыми растворителями вязкие растворы, из которых получают прочные пленки и волокна.

В пространственных полимерах макромолекулы связаны в общую пространственную сетку, при этом молекулярный вес резко возрастает. Пространственные полимеры обладают повышенной прочностью, твердостью, высокой температурой плавления. Пространственные полимеры являются термореактивными материалами. Их свойства мало зависят от температуры. Однако при высоких температурах (до $T_{пл.}$) происходят необратимые структурные изменения (растрескивание, обугливание и т.п.) с потерей электроизоляционных свойств. Например, фенолформальдегидная смола в стадии бакелита С, имея высокую механическую прочность, обугливается при воздействии поверхностных электрических разрядов.

Термореактивные полимеры широко используются при производстве композиционных пластмасс.

3.5.2. Высокочастотные линейные полимеры

К высокочастотным диэлектрикам относятся неполярные линейные полимеры с электронной поляризацией: полиэтилен, полистирол, политетрафторэтилен (фторопласт-4):



Они обладают низкими диэлектрическими потерями, высоким удельным сопротивлением (табл. 13), слабой зависимостью свойств от температуры и частоты тока.

Таблица 13

Основные свойства неполярных полимеров

Характеристики	Полиэтилен	Полистирол	Фторопласт-4
ρ , Ом·м	10^{15}	10^{16}	10^{16}
ϵ	2,3...2,4	2,5...2,6	1,9...2,2
$\text{tg}\delta \cdot 10^4$	2...5	2...4	2...3
$E_{пр}$, МВ/м, (* для пленки)	40...150*	20...110*	40...250*
Нагревостойкость, °С	105...130	75...80	~300

Полиэтилен - продукт полимеризации этилена ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Обычно применяют полиэтилен низкого давления, его синтезируют при $p = 0,5$ МПа и $T = 80^\circ\text{C}$. У полученного материала степень кристалличности составляет 80...90%, его механические свойства: $\sigma_{\text{с}}=30$ МПа, $\delta = 50\%$. Полиэтилен обладает высокой стойкостью к кислотам и щелочам, его применяют в виде пленки, литых деталей, прессованных панелей для изоляции высокочастотных кабелей, деталей электро- и радиоаппаратуры.

Полистирол ($-\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5-$) более прочен, чем полиэтилен ($\sigma_{\text{с}}=60$ МПа), склонен к образованию тончайших трещин. Путем ориентированной полимеризации кристаллического полистирола с использованием специальных ионных катализаторов удастся повысить его температуру плавления (от 100°C до 250°C) и механическую прочность. Полистирол имеет высокую прозрачность (95%) и высокий коэффициент преломления ($n = 1,6$), что позволяет его использовать в качестве оптических стекол. Полистирол применяют для изготовления деталей высокочастотной аппаратуры, пленок, лаков и т.д.

Фторопласт Ф-4 ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$) имеет высокую энергию связи C-F (450 кДж/моль), в связи с чем обладает исключительной стойкостью к действию химических реагентов - концентрированных растворов всех известных кислот и щелочей. В этом отношении он превосходит все известные пластмассы и благородные металлы. Фторопласт не горюч, не смачивается водой. Диапазон рабочих температур для изделий из фторопласта составляет от -270°C до 300°C .

Фторопласт имеет линейную структуру ($M = 10^6 \dots 10^7$), отличающуюся высокой степенью кристалличности (93...97%). При температуре 327°C Ф-4 переходит в аморфное состояние, которое может быть зафиксировано быстрым охлаждением. Аморфный Ф-4 более пластичен. Детали из фторопласта изготавливают, главным образом, путем спекания прессованных порошковых заготовок. Ф-4 выпускается также в виде рулонной ленты и пленок. Фторопластовое волокно - полифен, фторлон применяют для изготовления химических и нагревостойких фильтровальных тканей.

3.5.3. Низкочастотные линейные полимеры (полярные термопласты)

К полярным термопластам относятся поливинилхлорид, полиэтилентерефталат, полиметилметакрилат, полиамидные смолы. Для них характерна дипольно-релаксационная поляризация, поэтому они обладают пониженными электроизоляционными свойствами и применяются на низких частотах:

- $\varepsilon = 4...7$;
- $\rho = 10^{10}...10^{13}$ Ом·м;
- $\text{tg}\delta = 0,01...0,1$ (при $f = 10^6$ Гц);
- $E_{\text{пр}} = 15...50$ МВ/м.

Поливинилхлорид (ПВХ) $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$ - продукт полимеризации газообразного винилхлорида $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$. Он обладает высокой химической стойкостью в воде, кислотах и щелочах, бензине, керосине, спирте, озоне, но растворим в дихлорэтане, хлорбензоле, частично в ацетоне, бензоле. Для него характерна невысокая морозостойкость и нагревостойкость от -25°C до 70°C . Непластифицированный полихлорвинил обладает высокой жесткостью и идет на изготовление путем литья под давлением аккумуляторных баков, изоляционных втулок, труб и других деталей. Из него изготавливают изделия, способные работать в химически агрессивных средах.

Поливинилхлорид часто применяют с различными пластификаторами, что позволяет получать пластифицированный хлорвинил (винипласт) различной степени эластичности (от жестких до резиноподобных). Винипласт применяют для изоляции проводов и кабелей низкого напряжения, защитных шлангов, трубок для дополнительной изоляции, липких изоляционных лент, листового и пленочного пластиката. Пластифицированный поливинилхлорид получил широкое применение в производстве монтажных проводов.

Хлорированный полихлорвинил (перхлорвинил) отличается более легкой растворимостью и применяется для изоляционных химически стойких лаков и антикоррозионных покрытий.

Полиэтилентерефталат (лавсан) - это термопластичный полимер, полученный из этиленгликоля и глифталевой кислоты $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$. Он обладает значительной механической прочностью. При повышенных температурах лавсан быстро окисляется на воз-

духе, так что обработку размягченного материала проводят в атмосфере азота. Лавсан применяют в виде волокон, пленок. Пленки из лавсана используют в качестве несущей основы для магнитной ленты. Тонкие пленки используются для межслойной изоляции в обмотках трансформаторов, дросселей и подобных изделий, рассчитанных на рабочую температуру от -60°C до 150°C . Применяют пленки также в конденсаторах.

Полиамидные смолы (капрон, нейлон и др.) отличаются высокой прочностью и эластичностью. Полиамиды, как многие полимеры, стареют при длительном воздействии света, влаги и температуры. Их применяют в виде волокон, пленок и в качестве связующего при производстве пластмасс. Капрон, благодаря хорошим термопластичным свойствам и высокой механической прочности, используют в радиоаппаратуре (корпуса приборов, ручки и кнопки управления, каркасы катушек индуктивности и др.). На основе полиамидов изготавливают эмальлаки, создающие на металлических проводах прочные, эластичные диэлектрические покрытия.

Полиметилметакрилат (органическое стекло) используется, в основном, как декоративный материал в электро- и радиоаппаратуре.

3.5.4. Пластмассы

Пластмассы - это композиционные материалы на основе полимеров, изделия из которых получают пластическим деформированием или литьем под давлением.

Основные компоненты пластмасс: наполнитель и связующее.

Наполнители:

- **порошковые:** каолин, слюда, кварцевый песок, асбестовая мука, древесная мука, тальк и др.;
- **волокнистые:** хлопковое волокно, стекловолокно, углеволокно, асбоволокно;
- **слоистые:** бумага, хлопчатобумажная ткань, стеклоткань, асботкань.

В качестве **связующего** используются линейные или пространственные полимеры - смолы.

Кроме того, в пластмассы добавляют вспомогательные вещества: отвердители, пластификаторы, стабилизаторы, красители др.

Пластмассы с порошковым наполнителем называют **пресспорошками**, с волокнистым - **волокнистами**, а со слоистым - **слоистыми пластиками**.

Термопластичные пластмассы изготавливают на основе линейных смол (полиамидных, полиуретановых, полиэфирных и др.). Они пластичны, обладают высокой технологичностью. Изделия получают литьем под давлением.

Терморезистивные пластмассы производят на основе смол с пространственной сетчатой структурой (эпоксидных, фенолформальдегидных (бакелит С), анилинформальдегидных, кремнийорганических и др.). Терморезистивные пластмассы отличаются повышенной твердостью и прочностью. Чаще всего изделия изготавливают путем горячего прессования на гидравлических прессах при давлении 10...12 МПа. Исходное сырье тщательно измельчают и перемешивают. Пресс-форма подогревается, так как процесс полимеризации и отверждения пластмассы обычно требует повышенной температуры (более 60°C).

Свойства пластмасс зависят от свойств связующего и наполнителя.

Связующее должно обеспечить хорошие адгезионную и когезионную прочность, влагостойкость, теплостойкость и высокие электрические свойства. Теплостойкость связующего определяет допустимую рабочую температуру пластмасс:

- на эпоксидной смоле - до 200°C;
- на фенолформальдегидной смоле - до 250°C;
- на кремнийорганической смоле - до 370°C.

Кремнийорганическая смола, обладая высокой теплостойкостью, имеет слабую адгезию к наполнителю, поэтому пластмассы на её основе обладают невысокой прочностью.

Высокой термостойкостью и прочностью обладают пластмассы на основе смеси кремнийорганической и фенолформальдегидной или эпоксидной смол. Лучшие электрические характеристики (меньший tgδ, повышенные ρ и электрическая прочность) у пластмасс на основе анилинформальдегидной смолы (аминопласты).

Анилинформальдегидную смолу получают из фенолформальдегидной путем замены фенола (C_6H_5OH) анилином ($C_6H_5NH_2$). Полярные свойства анилинформальдегидной смолы выражены слабее, так как группа ($-NH_2$) менее полярная, чем ($-OH$), что способствует улучшению электрических свойств и уменьшению гигроскопичности. Кроме того, аминопласты можно окрашивать в любой цвет, тогда как фенолформальдегидные пластмассы из-за темно-коричневого цвета самой смолы окрашивают только в коричневый или черный цвет.

Для электротехнических изделий широкое применение нашли **слоистые пластики**:

- **гетинакс** - смола + бумага,
- **текстолит** - смола + х/б ткань,
- **стеклотекстолит** - смола + стеклоткань.

Из смол используют чаще всего фенолформальдегидную, эпоксидную.

Для производства гетинакса используется прочная и нагревостойкая бумага. Ее пропитывают водной суспензией фенолформальдегидной смолы, сушат, собирают в пакеты и прессуют на гидравлических прессах при температуре $160^\circ C$ под давлением 10...12МПа. Во время прессования смола сначала размягчается, заполняет поры между листами и волокнами, а затем затвердевает, переходя в неплавкую стадию (бакелит С). В результате получается прочный монолитный материал. Текстолит и стеклотекстолит производят аналогичным образом из пропитанных смолой хлопчатобумажной ткани или стеклоткани.

Электрические характеристики слоистых пластиков вдоль волокон значительно ниже, чем поперек. Усредненные электрические характеристики гетинакса, текстолита и стеклотекстолита таковы:

- $\varepsilon = 6...8$;
- $\rho = 10^8...10^{11}$ Ом·м;
- $tg\delta = 0,02...0,2$;
- $E_{пр} = 10...20$ МВ/м.

Текстолит и стеклотекстолит используют для изготовления щитков и панелей. Нагревостойкость гетинакса и текстолита составляет $105^\circ C$, стеклотекстолита - $200^\circ C$.

Фольгированный гетинакс используют для изготовления печатных схем низкочастотных цепей радиоаппаратуры. Для этой цели гетинакс облицовывают медной фольгой толщиной 0,035...0,05 мм. Требуемый рисунок получают путем избирательного травления.

Пресспорошки широко применяют в радиоэлектронике. Из них изготавливают корпуса радиоприемников, телевизоров, измерительных приборов, наушники, ламповые панели, штепсельные разъемы, рукоятки, кнопки и др.

3.5.5. Электроизоляционные компаунды. Лаки

Компаунды - смеси полимеров: смол, битумов, эфиров целлюлозы, иногда с добавлением минеральных наполнителей (кварцевой или слюдяной муки, стекловолокна) для повышения прочности и нагревостойкости. Кроме смолы и отвердителя в состав компаундов входят пластификаторы, наполнители и др. Компаундами в жидком или полужидком состоянии пропитывают, обмазывают, заливают элементы радиоэлектронной аппаратуры, после чего они отвердевают. Компаунды защищают элементы аппаратуры от атмосферной влаги, повышают электрическую и механическую прочность, т.е. обеспечивают высокую надежность. Компаунды могут быть термопластичные и терморезистивные.

Термопластичные компаунды - смеси на основе линейных (аморфных) смол: полиамидных, полиуретановых, полиэфирных и др., а также битумные компаунды. **Битумы** - нефтяные аморфные, термопластичные смеси углеводородов. Термопластичные компаунды при нагревании размягчаются до вязкотекучего состояния (для пропитки или заливки), а при охлаждении - отвердевают. Их применяют для заливки катушек трансформаторов высокого напряжения, отклоняющих и фокусирующих устройств, полупроводниковых выпрямителей и других деталей радиоэлектронной аппаратуры.

Терморезистивные компаунды - материалы на основе эпоксидных, фенолформальдегидных и кремнийорганических смол. Терморезистивные компаунды после заливки необратимо отвердевают, при повторном нагреве уже не размягчаются, возможность ремонта детали или прибора исключается.

Наиболее широкое распространение в электронной технике получили эпоксидные компаунды, отличающиеся низкой усадкой, влаго- и водостойкостью, высокой прочностью, нагревостойкостью до 200°C и хорошими электроизоляционными свойствами. Например, компаунд К-168 холодного отверждения ($T_{\text{отв}} < 60^\circ\text{C}$) и К-293 горячего отверждения ($T_{\text{отв}} = 80 \dots 160^\circ\text{C}$).

Высокой нагревостойкостью (до 370°C) отличаются компаунды на основе кремнийорганических смол, например К-43. Их применяют для пропитки подвижных частей электрических машин, работающих в условиях повышенной температуры и влажности.

Лаки - растворы полимеров в летучих растворителях. При сушке растворитель улетучивается, а лаковая основа переходит в твердое состояние, образуя пленку.

Лаки применяют в качестве пропиточных, покровных и клеящих электроизоляционных материалов. Их электрические свойства:

- $\varepsilon = 2,5 \dots 4$;
- $\rho = 10^9 \dots 10^{12}$ Ом·м;
- $\text{tg}\delta = (10 \dots 100) \cdot 10^{-4}$;
- $E_{\text{пр}} = 10 \dots 20$ МВ/м.

В зависимости от материала пленкообразователя различают лаки масляные, смоляные, нитроцеллюлозные (нитролаки).

В основе **масляных лаков** содержатся высыхающие масла (льняное, тунговое и др.), в качестве растворителей используются скипидар и лаковый керосин (уайт-спирит). Эти лаки применяют для пропитки обмоток электрических машин, покрытия листов магнитопроводов.

Смоляные лаки - это растворы синтетических смол (бакелитовой, глифталевой, перхлорвиниловой, полистирольной, кремнийорганической и др.) в растворителях - толуоле, ксилоле, дихлорэтане. Глифталевые лаки обладают высокой клеящей способностью. Кремнийорганические лаки образуют нагрево- и влагостойкие пленки. Перхлорвиниловые лаки весьма стойки к действию бензина, масла и других химически активных веществ. Они применяются как покровные лаки для защиты изоляции. Полистирольный лак образует пленку с высокими электроизоляционными свойствами, используется в высокочастотной аппаратуре.

В **нитроцеллюлозных лаках** основой служат растворы нитроцеллюлозы, растворители - ацетон, этилацетат, бутилацетат. Это лаки холодной сушки. Пленки нитролаков механически прочны, влагонепроницаемы, однако плохо прилипают к металлам. Нитролаки применяют для пропитки хлопчатобумажной изоляции, для защиты резины от влияния озона, масла, бензина.

3.5.6. Резина

Резина - это вулканизированный каучук. Каучуки и материалы на их основе за способность к большим высокоэластичным деформациям называют **эластомерами**.

Каучук - линейный полимер, высокомолекулярный непредельный углеводород C_5H_8 . Он обладает низкой прочностью, но высокой эластичностью, растворяется в органических жидкостях, как конструкционный материал не пригоден. Каучук получают синтетическим путем - полимеризацией бутадиена и его производных: изопрена, хлорпрена или смеси бутадиена со стиролом, изобутиленом и другими соединениями.

Вулканизация каучука проводится при температуре 120...150°C и давлении 5,0 МПа. Время выдержки - от нескольких минут до нескольких часов (в зависимости от размеров изделия). Процесс вулканизации заключается в присоединении к каучуку атомов серы в местах двойных связей молекулы каучука. В результате вулканизации линейная молекула каучука приобретает пространственную структуру с редкими поперечными связями в виде серных мостиков. По количеству введенной серы различают:

- мягкую резину (1...3%S) с небольшой прочностью, но высокой эластичностью: $\sigma_g = 5...20$ МПа, δ до 1000%,
- твердую резину - эбонит (30...35%S) с более высокой прочностью и низкой пластичностью: $\sigma_g = 60...80$ МПа, $\delta = 5...6\%$.

При хорошей прочности, водо- и газонепроницаемости, резина сохраняет высокую эластичность каучука. Резина из хлорпренового, тиокольного, бутадиен-нитрильного и фторкаучуков отличается повышенной керосино-, бензо-, маслостойкостью. Теплостойкие резины изготавливаются на основе кремнийорганического, фторорганиче-

ского и бутилкаучука. Морозостойкие резины изготавливают на основе бутадиенстирольного кремнийорганического и бутилкаучука.

Для придания резине заданных свойств и снижения стоимости в нее добавляют наполнители - сажу, каолин, кварцевый песок, тальк, мел и вспомогательные вещества - стабилизаторы, пластификаторы, красители.

Существенный недостаток резины, как и многих пластмасс - склонность к старению. В процессе старения происходит деструкция макромолекул и окисление резины. Свойства падают вплоть до полной потери прочности, эластичности и электроизоляционных свойств. Процесс старения усиливается за счет воздействия тепла и света, особенно ультрафиолетовых лучей. Деформация также способствует старению. Для сохранения структуры и свойств в состав резины вводят **стабилизаторы** - органические вещества, замедляющие старение. Например, парафин и воск, введенные в резину легко мигрируют на поверхность и образуют пленку, которая препятствует проникновению кислорода внутрь изделия. Защита резины от прямого действия солнечного света достигается увеличением отражательной способности введением в ее состав алюминиевой пудры или наполнителей белого цвета.

Резина - низкочастотный диэлектрик:

- $\varepsilon = 3 \dots 7$;
- $\operatorname{tg} \delta = 0,01 \dots 0,1$;
- $\rho = 10^{12} \dots 10^{14} \text{ Ом} \cdot \text{м}$;
- $E_{\text{пр}} = 20 \dots 40 \text{ МВ/м}$.

Наиболее высокие характеристики свойственны эбониту. Мягкая резина применяется для изоляции проводов, кабелей, шланговой изоляции, электроизоляционных резиновых ковриков, перчаток, эбонит - для изготовления панелей, аккумуляторных баков и различных деталей электроаппаратуры.