## 4.10 Получение и применение полимеров

Полимерами называют высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа структурно повторяющихся звеньев – мономеров. Молекулярная масса полимеров достигает 106. Полимеризацией называют образование полимера из мономеров путём последовательного соединения мономеров в присутствии инициаторов.

Рассмотрим в качестве примера процесс полимеризации этилена СН2 = СН2 с молекулярной массой 28, который в нормальных условиях находится в газообразном состоянии. Структурную формулу *полиэтилена* можно записать в виде [– СН2 – СН2 –]*n*, где *n* – степень полимеризации, т. е. число молекул мономера, объединяющихся в молекулу полимера. По мере увеличения *n* полиэтилен становится все более вязкой жидкостью, а при *n* = 1250 и молекулярной массе 35000 представляет собой твёрдый диэлектрик.

В реальных условиях полимерные материалы – это смеси веществ с различной степенью полимеризации, так что практически можно говорить лишь о средней степени полимеризации. К числу веществ, получаемых путём полимеризации, относятся полистирол, поливинилхлорид, полиизобутилен, полиметилметакрилат и др.

Высокомолекулярные соединения могут быть получены также путём реакции поликонденсации, связанной с взаимодействием функциональных групп мономеров с одновременным выделением воды или других низкомолекулярных веществ.

Полимерные материалы, полученные путём поликонденсации, как правило, обладают пониженными электрическими свойствами по сравнению с материалами, полученными по реакции полимеризации. Основной причиной этого является наличие в поликонденсационных диэлектриках остатков побочных низкомолекулярных веществ (воды, кислот, спирта), которые, распадаясь на ионы, увеличивают проводимость материала. Кроме того, молекулы конденсационных полимеров содержат полярные группы, что повышает их угол диэлектрических потерь и гигроскопичность.

*Линейные и пространственные полимеры.* В зависимости от пространственной структуры макромолекул полимеры делят на три основных типа – линейные, разветвлённые и пространственные. В линейных полимерах макромолекулы представляют собой цепочечные последовательности повторяющихся звеньев. При этом отношение длины молекулы к её поперечным размерам может достигать 1000.

В пространственных полимерах макромолекулы связаны в общую сетку. Типичными пространственными полимерами являются фенолоформальдегидные и эпоксидные смолы, а также сильно вулканизированный каучук (эбонит, эскапон).

Между свойствами линейных и пространственных полимеров имеются существенные различия. Как правило, линейные полимеры сравнительно гибки и эластичны, большинство из них при умеренном повышении температуры легко размягчается и расплавляется. Пространственные полимеры наоборот обладают большой жёсткостью, их расплавление происходит при высоких температурах, а многие из них до достижения температуры плавления разрушаются химически (сгорают, обугливаются и т. п.). В связи с этими свойствами линейные полимеры в практике называют термопластичными материалами, а пространственные – термореактивными.

Благодаря слабому межмолекулярному взаимодействию линейные полимеры в большинстве случаев обладают способностью набухать и растворяться в подходящих по составу растворителях с образованием вязких растворов, из которых затем получают прочные плёнки и волокна. Пространственные полимеры с трудом поддаются растворению, а значительная часть из них нерастворима.

Полимеры с гибкими макромолекулами регулярного строения обладают способностью образовывать кристаллическую фазу, которая характеризуется упорядоченным расположением молекул. В кристалле полимера макромолекулы плотно упакованы и им трудно проявлять свою гибкость. Такие полимеры обычно являются жесткими материалами с высокой прочностью.

Аморфные полимеры характеризуются отсутствием дальнего порядка в расположении макромолекул, хотя и в этом случае полимеры не являются полностью неупорядоченными.

*Состав полимерных цепей.* По химическому составу полимеры можно разделить на органические и элементоорганические. К органическим полимерам относят такие высокомолекулярные соединения, у которых главная цепь состоит из углерода или комбинации углерода с кислородом, азотом, серой и фосфором.

Элементоорганическими называют такие полимеры, главная цепь которых не содержит атомов углерода, но обрамляется органическими группами. Наиболее распространёнными представителями этих материалов являются кремнийорганические соединения (силиконы).

*Электрические свойства.* Строение макромолекул во многом определяет электрические свойства полимеров. Все химические связи углерода с другими элементами в той или иной степени полярны. Если молекула имеет симметричное строение, то дипольные моменты отдельных связей уравновешивают друг друга, благодаря чему в целом вещество практически неполярно, гигроскопичность его ничтожно мала и поэтому оно имеет малое значение тангенса угла диэлектрических потерь и низкую удельную проводимость. Вещества с несимметрично построенными звеньями полимерных молекул полярны и обладают невысокими электрическими характеристиками.

*Нагревостойкость.* Большинство органических полимеров может длительно работать лишь при температурах ниже 100 °С. Выше этой температуры, как правило, происходит быстрое тепловое старение материала. Поэтому основной проблемой химии высокомолекулярных соединений всегда было создание более нагревостойких материалов при сохранении у них гибкости, эластичности и других свойств, характерных для органических веществ. В настоящее время промышленностью производятся и весьма нагревостойкие высокомолекулярные материалы, например, фторсодержащие полимеры, кремнийорганические соединения, полиимиды.

## 4.11 Неполярные полимеры

Из неполярных полимеров наиболее важное техническое значение имеют полиэтилен, полистирол, политетрафторэтилен (фторопласт-4, тефлон).

*Полиэтилен* – основной полимерный материал для высокочастотной и высоковольтной изоляции. Применяя различные катализаторы, получают полиэтилены высокого, среднего и низкого давления, отличающиеся друг от друга степенью кристалличности и механической прочностью. В последнее время всё шире применяется изоляция из сшитого полиэтилена. Сшивание линейных молекул полиэтилена в пространственную структуру происходит при радиоактивном облучении и повышает механическую прочность и нагревостойкость.

*Полипропилен* обладает большей механической и электрической прочностью, а также нагревостойкостью.

*Полистирол* получают из мономера стирола СН2 = СН – С6Н5, который представляет собой легкую бесцветную синтетическую жидкость с характерным запахом.

Стирол легко полимеризуется даже при хранении на холоде. В темноте и при отсутствии катализаторов он постепенно превращается в твёрдую, прозрачную и бесцветную, как стекло, массу. В ряде случаев у изделий из полистирола намечается тенденция к постепенному образованию тончайших трещин. Чтобы предотвратить это явление и уменьшить хрупкость полистирола, к нему иногда добавляют некоторые виды синтетических каучуков.

Основные свойства неполярных диэлектриков приведены в таблице 4.3.

*Политетрафторэтилен* (ПТФЭ, фторопласт-4, тефлон) получают путём полимеризации тетрафторэтилена F2С = СF2 (этилен, в молекуле которого все четыре атома водорода замещены атомами фтора).

Среди всех органических полимеров ПТФЭ выделяется высокой нагревостойкостью (около 300 °С) и очень высокой стойкостью к действию химических реагентов. Так, на него совершенно не действуют серная, соляная, азотная и плавиковая кислоты, щелочи и т. п. По стойкости к химически активным веществам ПТФЭ превосходит золото и платину. Он негорюч, не растворяется ни в одном из известных растворителей, практически негигроскопичен и не смачивается водой и другими жидкостями.

*Таблица 4.3* – **Основные свойства неполярных полимеров**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Свойства полимеров | Полиэтилен | Полистирол | Фторопласт-4 |
| Удельное объёмное сопротивление, Ом·м | 1014 – 1016 | 1014 – 1016 | 1014 – 1016 |
| Относительная диэлектрическая проницаемость | 2,3 – 2,4 | 2,5 – 2,6 | 1,9 – 2,2 |
| Тангенс угла диэлектрических потерь при 106 Гц | 2 – 5·10—4 | 2 – 4·10—4 | 2 – 3·10—4 |
| Электрическая прочность, МВ/м | 40 – 150\* | 20 – 110\* | 40 – 250\* |
| Нагревостойкость, °С | 105…130 | 75…80 | ~300 |
| \*Верхние пределы для материалов в виде плёнки. | | | |

Высокие нагревостойкость и химическую стойкость политетрафторэтилена по сравнению с углеводородами можно объяснить тем, что атомы фтора более крупные, чем атомы водорода. Поэтому они экранируют углеродный скелет молекулы от внешнего воздействия. Сама оболочка из атомов фтора также проявляет инертность по отношению к внешним воздействиям из-за большой энергии связи фтора с углеродом.

При нагревании до температуры 415 °С ПТФЭ разлагается с выделением ядовитого газа – фтора. Но даже при этой температуре полимер не переходит в вязкотекучее состояние. Поэтому обычные методы формовки термопластичных масс для ПТФЭ непригодны. Он перерабатывается в изделия методом спекания. Предварительно из порошка формуют изделие путём прессования, а затем проводят спекание при температуре от 360 до 380 °С.

Благодаря малым потерям неполярные полимеры широко применяют в технике высоких и сверхвысоких частот.

Полиэтилен используют в качестве изоляции и оболочек телефонных, телевизионных и высоковольтных силовых кабелей. Полистирол и фторопласт используют как высокочастотные конструкционные материалы. Тонкие плёнки из полипропилена, полистирола и политетрафторэтилена применяют для изготовления высокочастотных конденсаторов и кабелей. Ценным свойством таких плёнок является высокая электрическая прочность (200–250 МВ/м). Ударопрочный полистирол используют для изготовления корпусов электронных устройств.

## 4.12 Полярные полимеры

У полярных линейных полимеров из-за асимметрии строения молекул сильно выражена дипольно-релаксационная поляризация. Поэтому они обладают пониженными электроизоляционными свойствами по сравнению с неполярными полимерами, особенно на высоких частотах. Наиболее распространёнными материалами этой группы являются поливинилхлорид, полиэтилентерефталат (лавсан), полиметилметакрилат (органическое стекло) и полиамиды.

Изоляционные свойства полярных линейных полимеров можно охарактеризовать следующими усредненными параметрами:

– диэлектрическая проницаемость – от 3 до 6;

– удельное объёмное сопротивление от 1011 до1014 Ом·м;

– tgδ на частоте 106 Гц – от 0,01 до 0,06;

– электрическая прочность – от 15 до 50 МВ/м.

*Поливинилхлорид (ПВХ)* – твёрдый продукт полимеризации газа винилхлорида Н2С=СН-Сl, представляющего собой этилен, в молекуле которого один атом водорода замещен атомом хлора.

Благодаря сильным межмолекулярным взаимодействиям поливинилхлорид является материалом жестким и негибким. Для придания эластичности к ПВХ добавляют пластификаторы – органические полярные жидкости с высокой точкой кипения. Введение полярного пластификатора ухудшает электрические свойства полимера.

*Полиэтилентерефталат (лавсан)* – это термопластичный полимер, полученный из этиленгликоля и терефталевой кислоты. Он обладает значительной механической прочностью и достаточно высокой температурой размягчения.

Этот полярный диэлектрик применяют в виде волокон и плёнок.

*Полиметилметакрилат (органическое стекло, плексиглас)* при действии электрической дуги выделяет газы, помогающие её гашению.

*Полиамиды* отличаются особой прочностью и эластичностью. Особенно известен капрон, применяемый в виде волокон, тканей и литых изделий.

*Полиимиды (каптон)* используются для гибких печатных плат, а также изоляции электропроводки.

*Поликарбонаты* – особо прочные, твёрдые и прозрачные – применяют как основу лазерных дисков.

Полярные полимеры, по сравнению с неполярными, характеризуются примерно на два порядка большими потерями и проводимостью. Поэтому они используются как изоляционные и конструкционные материалы в основном на промышленной частоте. На повышенных и высоких частотах (например, в технике связи) их применение ограничено из-за повышенного затухания электрических сигналов.

Поливинилхлоридный пластикат получил широкое применение в производстве монтажных проводов и силовых кабелей благодаря гибкости, достаточной прочности и высокой производительности наложения изоляции. Плёнки из лавсана используют в качестве несущей основы при изготовлении ленты и дискет для магнитной записи, а также для межслойной изоляции в обмотках трансформаторов и дросселей, рассчитанных на рабочую температуру до 150 °С. Конденсаторы из таких плёнок, по сравнению с бумажными, обладают большей рабочей температурой и меньшими размерами. Органическое стекло в основном применяется как декоративный материал в электро- и радиоаппаратуре. Капрон, благодаря хорошим термопластичным свойствам и высокой механической прочности, используют в производстве различных конструкционных деталей радиоаппаратуры (корпусы приборов, ручки и кнопки управления, клавиши переключения диапазонов, каркасы индуктивных катушек и т. п.). На основе полиамидов изготавливают эмальлаки, образующие прочные эластичные диэлектрические покрытия на металлических проводах.

Полимерные плёнки из-за упорядоченного расположения молекул обладают особо хорошими механическими и электрическими свойствами. Плёнки используют как основу магнитных носителей информации, а также для изоляции конденсаторов, обмоток высоковольтных машин, жил кабелей сверхвысокого напряжения и высокочастотных кабелей связи. Многие плёнки чувствительны к надрыву, поэтому наклеиваются на бумажные подложки.

## 4.13 Волокнистые изоляционные материалы

Большинство применяемых в электротехнике волокнистых материалов состоят из органического полимера – целлюлозы. Это дерево, бумага, картон и хлопчатобумажные ткани. Диэлектрическая проницаемость целлюлозы ε ≈ 6,6; tgδ ≈ 0,02. Кроме целлюлозы в изоляционных целях используются материалы из шёлковых, искусственных, синтетических, стеклянных и асбестовых волокон. Благодаря упорядоченному строению волокно обладает особой прочностью и гибкостью. Общим недостатком волокнистых материалов является большая гигроскопичность. Поэтому в большинстве случаев волокнистая изоляция пропитана жидкими диэлектриками либо совместно с полимерами образует композиционные материалы.

*Дерево* применяют для изготовления штанг, рукояток, опорных и крепежных деталей масляных трансформаторов, опор линий электропередачи и связи.

Для изготовления электротехнических *бумаг* и *картонов* используют щелочную целлюлозу желтоватого цвета, имеющую большую прочность, чем белая кислотная. Выпускают следующие разновидности бумаг: кабельную – для изоляции жил силовых кабелей, телефонную – для кабелей связи, пропиточную – для изготовления гетинакса, конденсаторную, микалентную – для подложки микаленты. Картоны отличаются от бумаг большей толщиной.

*Фибру* изготавливают из слоёв бумаги, пропитанной раствором хлористого цинка. Применяют в качестве конструкционного дугогасящего материала.

Текстильные материалы применяют для изоляции обмоточных проводов и шин, а также для изготовления лакотканей и текстолитов.

## 4.14 Электроизоляционные лаки и компаунды

*Лаки* это растворы смол, битумов и высыхающих масел в летучих растворителях. При сушке лака растворитель улетучивается, а лаковая основа полимеризуется, образуя лаковую плёнку. По назначению лаки подразделяют на: пропиточные, покровные и клеящие.

*Пропиточные лаки* служат для увеличения электрической и механической прочности, а также теплопроводности волокнистой изоляции. Путём пропитки лаком изготавливают лакоткани и лакобумаги.

*Покровные лаки* образуют механически прочную, гладкую, влагостойкую изоляционную плёнку на поверхности диэлектрика или металла. В полупроводящие лаки, применяемые для выравнивания электрического поля, добавляют сажу.

*Клеящие лаки* используют, например, для склеивания между собой листочков расщеплённой слюды при изготовлении миканитов или для приклеивания их к бумажным подложкам микаленты.

По составу различают лаки: бакелитовые, глифталевые, кремнийорганические, поливинилхлоридные, нитроцеллюлозные, масляные, битумные и другие.

*Компаундами* называют смеси различных изоляционных веществ (смол, битумов и т. д.), которые переходят из жидкого состояния в твёрдое при остывании или благодаря вводимым в них отвердителям. В составе компаунда могут быть пластификаторы, наполнители, разбавители и т. д. По назначению компаунды делят на две основные группы: пропиточные и заливочные. Первыми пропитывают волокнистую изоляцию, а вторые используют для заполнения сравнительно больших полостей и промежутков между различным деталями с целью: защиты изоляции от увлажнения; увеличения пробивного напряжения; улучшения отвода тепла; повышения механической прочности.

Различают термопластичные и термореактивные компаунды.

*Термопластичные компаунды* размягчаются при нагревании и отвердевают при охлаждении. К их числу относятся битумные компаунды, которые представляют собой сложные смеси углеводородов.

*Термореактивные компаунды* необратимо отверждаются в результате химических реакций. Они, как правило, обладают более высокой нагревостойкостью по сравнению с термопластичными компаундами, так как при нагревании уже не размягчаются. Однако заливка термореактивным компаундом практически исключает возможность ремонта детали или прибора в случае их повреждения. К числу термореактивных относятся компаунды на основе полиэфирных, кремнийорганических и эпоксидных смол. Эпоксидные компаунды обладают малой усадкой при затвердевании, исключительной прочностью и весьма высокими влагозащитными свойствами. После добавления в эпоксидную смолу полиэтиленполиамина в соотношении 1:10 и перемешивания она застывает с небольшим нагревом.

Компаунды широко применяют для пропитки и заливки отдельных узлов электро- и радиоаппаратуры: трансформаторов, дросселей, конденсаторов. Их используют также для герметизации и опрессовки дискретных полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. Некоторые разновидности эпоксидных компаундов обладают высокой оптической однородностью и прозрачностью к излучению в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, благодаря чему находят применение в качестве корпусов светодиодов.

## 4.15 Композиционные пластмассы и слоистые пластики

Композиционные пластмассы, предназначенные для изготовления изделий методом горячего прессования или литья под давлением, состоят из связующего вещества – полимера и наполнителей (древесная мука, очёсы хлопчатника, каолин, кварцевый песок, асбестовое или стеклянное волокно и т. д.), а также красителей и пластификаторов. Исходное сырьё тщательно измельчается и перемешивается. Прессование изделий из пластмасс обычно производят на гидравлических прессах, обеспечивающих создание достаточно большого давления. Если требуется одновременно нагрев и давление, то пластины пресса или сама пресс-форма снабжаются электронагревательным устройством. Изделия из термореактивных пластмасс формуются путём прессования, для получения изделий из термопластичных пластмасс применяют литье под давлением.

В качестве связующего вещества используют соединения фенола, крезола, анилина, карбамида и меламина с формальдегидом, а также кремнийорганические и другие смолы.

Использование кремнийорганических смол позволяет получить пластмассы с нагревостойкостью 300 °С и более.

На основе различных смол с разными наполнителями выпускают десятки марок порошков для производства деталей радиоэлектронной аппаратуры. Наполнитель удешевляет пластмассу, и в то же время улучшает механические характеристики изделия. В ряде случаев при введении наполнителя (например, кварцевой муки, талька и др.) наблюдается улучшение электрических свойств диэлектриков.

Широкое применение для изготовления изоляционных плат, в том числе и для печатного монтажа, нашли слоистые пластики – гетинакс и текстолит.

*Гетинакс* изготавливают из слоёв бумаги, пропитанной спиртовым или водно-спиртовым раствором резольной фенолформальдегидной смолы. Пропитанные листы бумаги сушат, собирают в пакеты и прессуют при температуре 150–160 °С, затем охлаждают под давлением. Слоистое строение гетинакса приводит к анизотропии свойств. Вдоль слоёв удельное объёмное сопротивление гетинакса в 50–100 раз, а электрическая прочность в 5–8 раз ниже, чем поперек. Перпендикулярно слоям электрическая прочность составляет около 30 МВ/м, ε = 6–7, а tgδ = 0,04–0,08 (на частоте 106 Гц). Гетинакс относится к числу сильнополярных диэлектриков, так как волокнистая основа и пропитка обладают полярными свойствами.

*Текстолит* – слоистый пластик, аналогичный гетинаксу, но при его изготавлении используют хлопчатобумажную ткань, либо ткани из синтетических волокон. Если в качестве наполнителя использовать ткань из стеклянных волокон, то получим материал под названием стеклотекстолит, а если асбест – асботекстолит. Связующим веществом в этих материалах служат эпоксидные или полиэфирные смолы.

Для изготовления печатных плат на гетинакс и текстолит (стеклотекстолит) с одной или с двух сторон приклеивают тонкие слои медной фольги толщиной 0,035–0,05 мм. Требуемый рисунок печатной схемы получают путём её травления в растворе хлорного железа.

## 4.16 Эластомеры

*Эластомеры* – это материалы на основе каучука (натурального или синтетического). Чистый каучук практически неполярен, его удельное сопротивление ρ ≈ 1014 Ом٠м, ε = 2,4, tgδ = 0,002. При добавлении серы и нагревании происходит вулканизация каучука. Если серы 1–3 % получают мягкую резину, если 30 % и более – эбонит. Резины применяют для изоляции гибких проводов, шнуров и кабелей, а также для защитных перчаток, галош, ковриков.

У обычных электроизоляционных резин, диэлектрическая проницаемость ε = 3–7, tgδ = 0,02–0,1, ρ ≈ 1013 Ом٠м, *Е*пр = 20–30 МВ/м. Для защиты от старения под действием света в состав резины вводят сажу, что ухудшает её электрические свойства, однако защищает от разрушающего воздействия солнечных лучей. Чёрная резина применяется для оболочек кабелей.

Из бутадиенового каучука, при нагреве до 200–300 °С без добавки вулканизирующих веществ получают эскапон (синтетический каучук Пономарёва), который имеет высокие электроизоляционные свойства: ρ ≈ 1015 Ом٠м; ε = 2,7–3; tgδ = 0,0005.

Хлоропреновый каучук (наирит, неопрен), отличается стойкостью к действию масла, бензина, озона и других окислителей, а также не поддерживает горения. Он используется для защитных оболочек кабелей.

Кремнийорганические (силиконовые) каучуки отличаются высокой нагревостойкостью (до 250 °С), устойчивостью к дуге и скользящим разрядам. Применяются для покрытия стеклопластиковых изоляторов. Недостатками силиконовых каучуков являются горючесть и невысокая механическая прочность.