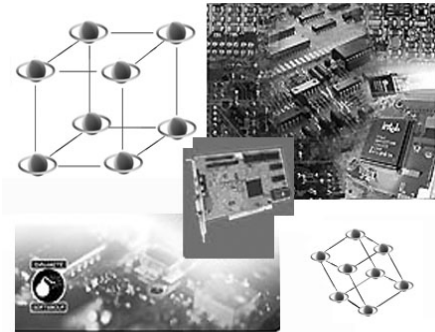


Розділ 3 ДІЕЛЕКТРИКИ



ТЕМА № 7

ПАСИВНІ ДІЕЛЕКТРИКИ

- 7.1. Класифікація діелектриків
- 7.2. Основні відомості про будову і властивості полімерів
- 7.3. Лінійні полімери
- 7.4. Композиційні порошкові пластмаси і шаруваті пластики
- 7.5. Електроізоляційні компаунди
- 7.6. Неорганічні стекла
- 7.7. Ситали
- 7.8. Кераміка
 - 7.8.1. Загальні відомості
 - 7.8.2. Класифікація і властивості керамічних матеріалів

7.1. Класифікація діелектриків

У електронній техніці застосовують безліч різних діелектриків. За функціями, що вони виконують в апаратурі і приладах, їх можна підрозділити на електроізоляційні і конденсаторні матеріали (пасивні діелектрики) і керовані матеріали (активні діелектрики).

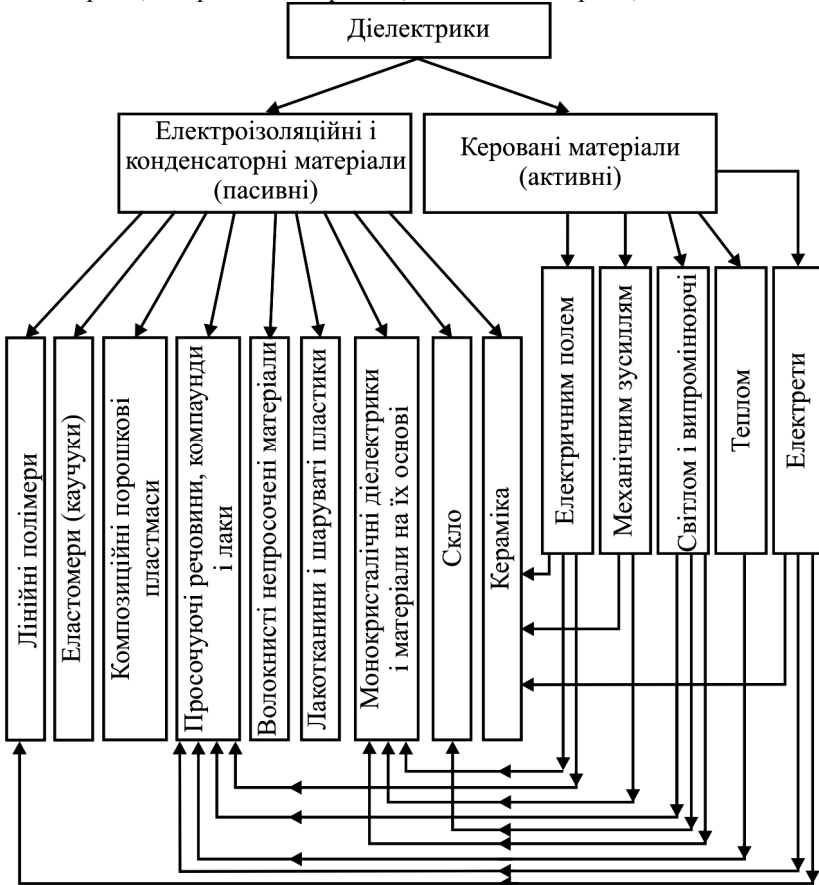


Рис. 3.1. Класифікація діелектриків

Електроізоляційні матеріали використовують для створення електричної ізоляції, яка відокремлює один від одного елементи схеми, що знаходяться під різними електричними потенціалами.

Застосування діелектриків в конденсаторах дозволяє набувати необхідних значень ємності, а в деяких випадках забезпечує певний

характер залежності цієї ємності від зовнішніх чинників. Діелектрик конденсатора може запасати, а потім віддавати в мережу електричну енергію. Іноді конденсатор використовують для розділення кіл постійного і змінного струмів і т.д.

Деякі діелектрики застосовують як для створення електричної ізоляції, так і як конденсаторні матеріали (наприклад, слюда, кераміка, скло, полістирольні і інші плівки). Проте вимоги до електроізоляційних і конденсаторних матеріалів істотно відрізняються. Якщо від електроізоляційного матеріалу потрібна невисока відносна діелектрична проникність і великий питомий опір, то діелектрик конденсатора повинен мати високе значення ϵ і мале значення $tg\delta$. Роль діелектрика в конденсаторі також не можна вважати активною, але конденсатор уже є функціональним елементом в електричній схемі.

Конденсатори з активними діелектриками можуть використовуватись для підсилення сигналів за потужністю, датчиків ряду фізичних процесів і генерації коливачь. В кваліфікаційній схемі рис. 3.1 активні діелектрики у свою чергу поділяють за принципом управління.

Класифікацію діелектричних матеріалів здійснюють на основі особливостей їх будови і того стану в якому їх застосовують на практиці, а отже, на основі особливостей їх властивостей. До таких особливостей відносяться: інертна високополімерна структура пластичних у технології матеріалів – пластмас, високоеластичний стан інших полімерних матеріалів – еластомерів, волокниста структура, монокристалічність, полікристалічність, склоподібний стан або багатофазність. Із-за різноманітності застосування на практиці діелектриків, різноманітності їх властивостей і деяких традицій поділу матеріалів, що склалися історично, таку класифікацію не завжди вдається точно витримати.

7.2. Основні відомості про будову і властивості полімерів

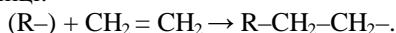
Реакції утворення полімерів. Переважна більшість органічних матеріалів, що використовуються для виготовлення електричної ізоляції, відносяться до групи полімерів. Полімерами називають високомолекулярні сполуки, молекули яких складаються з великого числа ланок, що повторюються – мономерів. Молекулярна маса полімера досягає 10^6 , а геометричні розміри молекул можуть бути настільки великі, що розчини цих речовин за властивостями наближаються до колоїдних систем.

Реакцію утворення полімеру з мономеру називають полімеризацією. В процесі полімеризації речовина може переходити із газоподібного або рідкого стану в стан досить густої рідини або твердий стан. Реакція полімеризації не супроводжується відщепленням яких-небудь

молекулярних побічних продуктів; при цій реакції полімер і мономер характеризуються однаковим елементним складом. Полімеризація сполук з подвійними зв'язками, як правило, протікає за ланцюговим механізмом. Для початку ланцюгової реакції необхідно, щоб в вихідній інертній масі зародилися активні частинки. У ланцюгових реакціях одна активна частинка залучає в реакцію тисячі неактивних молекул. Первинними активними центрами є вільні радикали і йони.

Радикали – це частини молекули, що утворюються при розриві електронної пари і містять неспарений електрон (наприклад, метил $\text{CH}_3\cdot$, феніл $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ і т. д.). Утворення первинних радикалів та йонів може відбуватися під дією теплоти, світла, різних йонізуючих випромінювань, спеціальних каталізаторів.

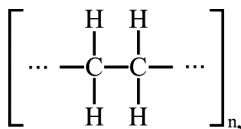
Розглянемо як приклад полімеризацію етилену ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), який в нормальних умовах знаходиться в газоподібному стані. Припустимо, що ініціатором полімеризації є деякий вільний радикал $\text{R}\cdot$, який маючи вільну валентність, володіє великою реакційною здатністю. Такий радикал приєднується до молекули етилену, розриває подвійний зв'язок, і цим самим перетворює її на новий радикал з вільним валентним зв'язком на кінці:



Комплекс, що утворився, дуже активний, і у свою чергу, здатний приєднати нову молекулу з утворенням довшого радикала. Реакція полімеризації продовжується до тих пір, поки не відбудеться обрив полімерного ланцюжка. У реакційній системі поблизу від полімерного ланцюга, що росте, може опинитися інший вільний радикал або другий полімерний ланцюг, що росте. Тоді відбувається їх з'єднання один з одним, і полімерний ланцюг припиняє подальше зростання:



Структурну формулу поліетилену можна записати в компактнішому вигляді:



де n – ступінь полімеризації, тобто число молекул мономера, які об'єднуються в молекулу полімеру. У міру збільшення n поліетилен стає все більш в'язкою рідиною, а при $n = 1250$ і молекулярній масі 35000 він представляє собою твердий діелектрик (молекулярна маса мономера C_2H_4 складає 28).

У реальних умовах полімерні матеріали – це суміші речовин з різним ступенем полімеризації, так що практично можна говорити ли-

ше про середній ступінь полімеризації. Ступінь полімеризації багато в чому визначає можливості застосування полімерів (лаки, пластмаси, плівки, волокна, стекла).

Окрім реакції полімеризації можуть бути складніші випадки утворенні високомолекулярної сполуки. Наприклад, поліконденсація – реакція, пов’язана з перегруповуванням атомів полімерів і виділенням із сфери реакції води або іншої низькомолекулярної речовини.

Полімери, отримані шляхом поліконденсації, як правило, володіють заниженими електричними властивостями в порівнянні з матеріалами, отриманими за реакціями полімеризації. Основною причиною цього являється наявність в поліконденсаційних діелектриках залишків побічних низькомолекулярних речовин (води, кислот, спирту), які, розпадаючись на йони, збільшують провідність матеріалу. Крім того, молекули конденсаційних полімерів містять полярні групи, що підвищує їх кут діелектричних втрат і гігроскопічність.

Для деяких, порівняно давно одержаних високомолекулярних сполук, при всій різноманітності їх властивостей, в ужитку і технічній документації збереглася ще колишня назва штучних смол.

Шляхом поліконденсації отримують, наприклад, фенолоформальдегідні і поліефірні смоли. До речовин, які одержують за реакцією полімеризації, окрім поліетилену, відносять полістирол, полівінілхлорид, поліізобутилен, поліметилматрилат і ін.

Лінійні і просторові полімери. В залежності від просторової структури макромолекул полімери ділять на два основні типи – лінійні і просторові. У лінійних полімерах макромолекули являють собою ланцюгові послідовності ланок, які повторюються. При цьому відношення довжини молекули до її поперечних розмірів дуже велике і може бути близько 1000; так, молекула полістиролу має довжину $1,5 \cdot 10^{-6}$ м, а в діаметрі $1,5 \cdot 10^{-9}$ м; молекули каучуку і целюлози мають довжину $(4 \div 8) \cdot 10^{-7}$ м, а в діаметрі $(3 \div 7,5) \cdot 10^{-10}$ м.

У просторових полімерах макромолекули зв’язані в загальну сітку, що призводить до необмеженого зростання молекулярної маси, яка характеризує вже не окрему макромолекулу, а деяку область полімеру. В таких просторово-структурованих матеріалах окремі макромолекули втрачають індивідуальність. Тому іноді просторові полімери називають полімерними тілами.

Між властивостями лінійних і просторових полімерів є істотні відмінності.

Як правило, лінійні полімери порівняно гнучкі і еластичні, більшість з них при помірному підвищенні температури легко розм’якшується і розплавляється. Просторові полімери володіють ве-

ликою жорсткістю, розплавлення відбувається при високих температурах, а багато з них до досягнення температури плавлення руйнуються хімічно (згорають, обвуглюються і т. д.).

У зв'язку з цими властивостями лінійні полімери називають термопластичними матеріалами, а просторові – термореактивними.

Завдяки слабкій міжмолекулярній взаємодії лінійні полімери в більшості випадків володіють здатністю набухати і розчинятися у відповідних за складом розчинниках з утворенням в'язких розчинів, з яких потім отримують міцні плівки і волокна. Просторові полімери малорозчинні, а значна частина з них нерозчинна взагалі. Типовими просторовими полімерами є феноло-формальдегідні і епоксидні смоли, сильно вулканізований каучук (ебоніт).

Гнучкість і хімічний зв'язок. Висока гнучкість лінійних полімерів визначається двома однаково важливими чинниками – розміром макромолекул і природою хімічного зв'язку між атомами. Наприклад, в поліетилені, як і в інших насичених вуглеводнях, кожен атом вуглецю утворює чотири ковалентні зв'язки, направлені до кутів правильного тетраедра. Нормальний тетраедричний кут між зв'язками дорівнює $109^{\circ}28'$, і тому випрямлений ланцюг макромолекули поліетилену

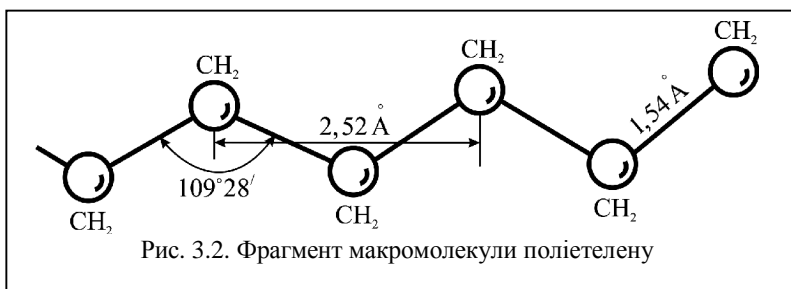


Рис. 3.2. Фрагмент макромолекули поліетилену

виглядає як змійка (рис. 3.2). Розтягнути таку змійку, не зруйнувавши її, не можна, оскільки ковалентні зв'язки мають певну довжину і спрямованість. Щоб змінити валентні кути ($109^{\circ}28'$) або довжину зв'язків ($0,154 \text{ нм}$), потрібна досить висока енергія. Проте ковалентні зв'язки між атомами вуглецю володіють циліндричною симетрією; при повороті однієї частини молекули відносно іншої навколо осі C–C перекриття електронних оболонок не змінюється, отже, не змінюється міцність зв'язків. Тому молекулярні “змійки” можуть згинатися за рахунок вільного обертання у вуглецевих вузлах без зміни валентних кутів чи довжини зв'язків і без затрати енергії. Міжмолекулярна взаємодія обмежує гнучкість полімерних макромолекул.

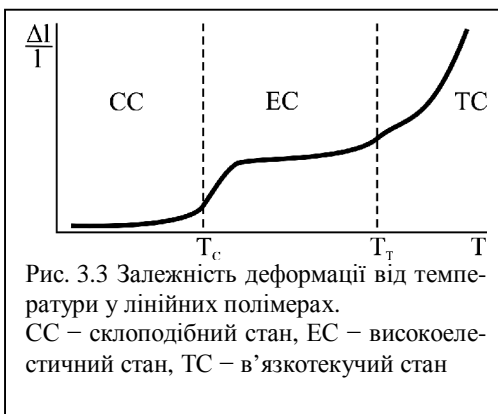
Теплові поштовхи не в стані викликати рух всієї макромолекули в структурі полімеру. Проте завдяки гнучкості молекулярних ланцюгів в тепловому русі можуть брати участь окремі ділянки макромолекули, які називають сегментами. Чим менший розмір сегментів, здатних до самостійного переміщення, тим більша гнучкість макромолекули. У лінійних полімерів сегменти зазвичай складаються з декількох десятків ланок. Сегментальна рухливість молекулярних ланцюгів є однією з причин релаксаційних діелектричних втрат у полімерах.

Структурні форми і фізичні стани полімерів. Макромолекули можуть бути регулярними і нерегулярними. Полімер побудований регулярно, якщо спостерігається дальній порядок в розташуванні ланок ланцюга. Гнучкі нерегулярні макромолекули мають тенденцію згортатися в сфероподібні структури, які називають *глобулами*. Поверхня глобули набагато менша поверхні витягнутої макромолекули, тому міжмолекулярна взаємодія при контакті глобул виявляється слабкою. Глобулярною структурою пояснюється низька міцність деяких органічних полімерів.

Жорстким полімерним ланцюгам важко згортатися в глобули. За рахунок сил міжмолекулярної взаємодії декілька сусідніх макромолекул можуть організуватися в пачки (пучки паралельних молекул). Полімери з гнучкими макромолекулами регулярної будови володіють здатністю утворювати кристалічну фазу, яка характеризується упорядкованим розташуванням молекул. У кристалічній фазі, зазвичай, спостерігається складання молекулярних ланцюгів, тобто їх вигин через певні інтервали під кутом 180° і вбудовування в площині у вигляді гармошки. При кристалізації сильно розведених розчинів можна отримати невеликі пластинчасті кристали деяких полімерів (наприклад, поліетилену).

У кристалічному полімері макромолекули щільно упаковані і їм важко проявляти свою гнучкість. Такі полімери зазвичай є жорсткими матеріалами з високим модулем пружності та низькою здатністю до деформацій.

Аморфні полімери характеризуються відсутністю тривимірного дальнього порядку в роз-



ташуванні макромолекул, хоч і в цьому випадку полімери не є повністю нерегульованими (наприклад, можливе утворення пачок або інших надмолекулярних структур). Залежно від температури аморфні полімери можуть знаходитися в трьох фізичних станах (рис. 3.3).

1. Склоподібний стан. Матеріал в цьому стані володіє крихкістю і при досить великих механічних напругах він лиш незначно деформується перед руйнуванням. Температуру, при якій полімер в процесі нагрівання перестає бути склоподібним і набуває високої еластичності або, навпаки, при якій в процесі охолодження він переходить в склоподібний стан, називають температурою склування (T_c).

2. Високоеластичний стан. У цьому стані матеріали при порівняно невеликій механічній нарузі володіють вельми великою пружною деформацією. Так, каучуки можуть розтягуватися майже в 10 разів. При подальшому нагріванні і досягненні температури T_T полімер переходить в стан текучості.

3. В'язкотекучий стан. Матеріал в цьому стані під впливом невеликих зусиль проявляє незворотню пластичну деформацію, що може бути використано для його технологічної обробки.

При пониженні температури лінійні полімери знов проходять через всі перераховані стадії. Перебування в тій або іншій стадії обумовлене зміною структури речовини і силами зчеплення між макромолекулами лінійних полімерів.

Просторові полімери на високій стадії полімеризації повністю інертні до змін температури навколишнього середовища.

Склад полімерних ланцюгів. За хімічним складом полімери можна розділити на органічні і елементоорганічні. До органічних полімерів відносять такі високомолекулярні сполуки, у яких головний ланцюг складається з вуглецю або комбінації вуглецю з киснем, азотом, сіркою і фосфором.

Елементоорганічними називають такі полімери, головний ланцюг яких не містить атомів вуглецю, але оточується органічними групами. Найбільш поширеними представниками цих матеріалів є кремнійорганічні сполуки.

Електричні властивості. Будова макромолекул багато в чому визначає електричні властивості полімерів. Всі хімічні зв'язки вуглецю з іншими елементами в тій чи іншій мірі полярні із-за відмінності атомів, що беруть участь у зв'язку. Сумарний дипольний момент молекули визначається векторною сумою дипольних моментів окремих зв'язків. Якщо молекула має симетричну будову, то дипольні моменти окремих зв'язків можуть врівноважувати один одного, завдяки чому сумарний дипольний момент дорівнює нулю.

Речовини з несиметрично побудованими ланками полімерних молекул є дипольними і зазвичай володіють гігроскопічністю, невисокими чи середніми електричними характеристиками. Високомолекулярні вуглеводні з симетрично побудованими молекулами практично неполярні або слабо полярні, гігроскопічність їх мізерно мала, тому вони мають мале значення тангенса кута діелектричних втрат і низьку питому провідність.

Нагрівостійкість. Більшість органічних полімерів можуть тривало працювати лише при температурах нижче 100°C. Вище за цю температуру, як правило, відбувається швидке теплове старіння матеріалу. Тому основною проблемою хімії високомолекулярних сполук завжди було створення більш нагрівостійких матеріалів при збереженні у них гнучкості, еластичності і інших характерних для органічних речовин властивостей. В даний час промисловістю випускаються досить нагрівостійкі високомолекулярні матеріали, наприклад, фторвмістні полімери, кремнійорганічні сполуки, полііміди.

7.3. Лінійні полімери

Матеріали з малими діелектричними втратами (неполярні).

До неполярних відносяться такі полімери, у яких мономерні ланки макромолекул не володіють дипольним моментом. Із матеріалів цієї групи найбільш важливе технічне значення мають поліетилен, полістирол, політетрафторетилен. Їх основні властивості наведені в табл. 3.1.

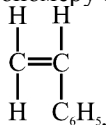
Таблиця 3.1. Основні властивості неполярних полімерів

Властивості	Поліетилен	Полістирол	Фторпласт-4
Питомий об'ємний опір, Ом·м	10^{14} – 10^{15}	10^{14} – 10^{16}	10^{14} – 10^{16}
Відносна діелектрична проникність	2,3–2,4	2,5–2,6	1,9–2,2
Тангенс кута діелектричних втрат при 10^6 Гц	0,0002–0,0005	0,0002–0,0004	0,0002–0,0003
Електрична міцність, МВ/м	40–150*	20–110*	40–250*
Нагрівостійкість, °С	105–130	75–80	≈300
*верхні границі для матеріалу у вигляді плівки.			

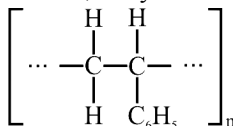
Поліетилен є продуктом полімеризації етилену у присутності каталізаторів. При полімеризації отримують поліетилени високого,

середнього і низького тиску, що відрізняються один від одного ступенем кристалічності і механічною міцністю. Так, якщо межа міцності при розтягуванні першого дорівнює в середньому 14 МПа, то другого і третього приблизно 30 МПа, відносні видовження при розриві відповідно 600 і 400%. Останнє показує, що поліетилен володіє порівняно великою еластичністю. Його відрізняє висока стійкість до дії кислот і лугів.

Полістирол отримують із мономеру стирулу:

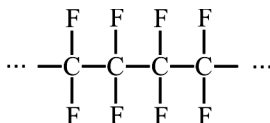


який є легкою безбарвною синтетичною рідиною з характерним запахом. Стирол легко полімеризується навіть при зберіганні на холоді. У темноті і за відсутності каталізаторів він поступово перетворюється на тверду, прозору і безбарвну, як скло, масу. Полістирол має будову:



Для полістиролу середнє значення n може досягати 6000. З метою запобігання небажаній мимовільній полімеризації стирулу під час зберігання до нього додають спеціальні речовини, що уповільнюють реакцію полімеризації. Такі речовини отримали назву інгібіторів. Нерівномірна полімеризація викликає появу внутрішньої механічної напруги в матеріалі. Тому в ряді випадків у виробів з полістиролу спостерігається тенденція до поступового утворення якнайтонших тріщин. Щоб запобігти цьому явищу і зменшити крихкість полістиролу, до нього іноді додають деякі види синтетичних каучуків.

Політетрафторетилен (ПТФЕ) називають фторопластом-4 (фторлоном-4). Його отримують шляхом полімеризації тетрафторетилену $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ (етилен, в молекулі якого всі чотири атоми водню заміщено атомами фтору). Макромолекула ПТФЕ має регулярну симетричну будову



Серед всіх органічних полімерів ПТФЕ виділяється високою нагрівостійкістю (біля 300 °С) і дуже високою стійкістю до дії хімічних реагентів. Так, на нього абсолютно не діють сірчана, соляна, азотна і

плавикова кислоти і т.п. Деяку дію на нього чинять лише розплавлені лужні метали і атомарний фтор при підвищених температурах. По стійкості до хімічно активних речовин ПТФЕ перевершує золото і платину. Він негорючий, не розчиняється ні в одному з відомих розчинників, практично негігроскопічний і не змочується водою й іншими рідинами.

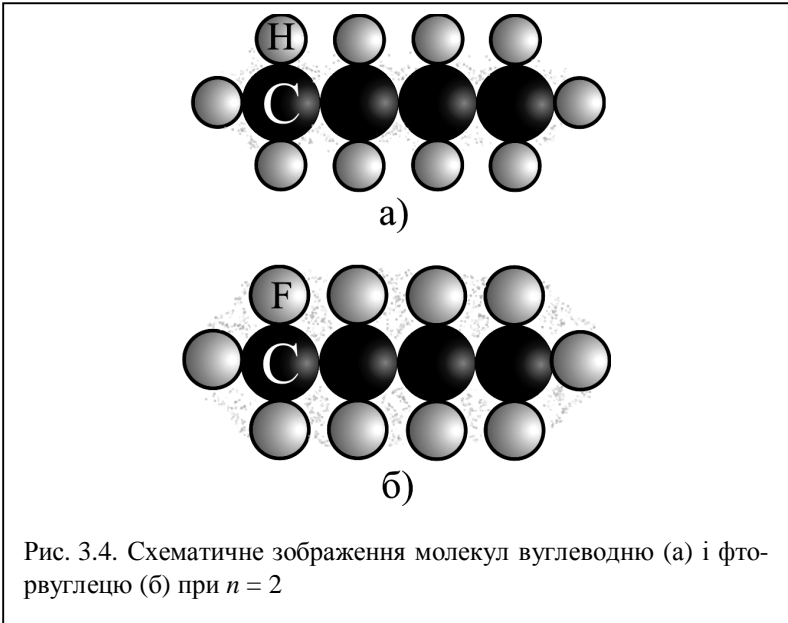


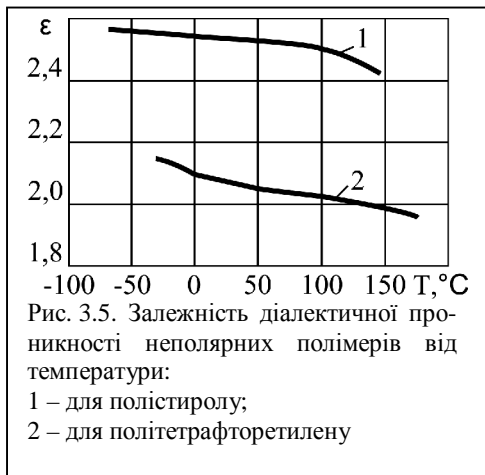
Рис. 3.4. Схематичне зображення молекул вуглеводню (а) і фторвуглецю (б) при $n = 2$

Високу нагрівостійкість і хімічну стійкість політетрафторетилену можна пояснити тим, що атоми фтору більші, ніж атоми водню. Тому вони створюють сильне поле, яке екранує вуглецевий скелет молекули від зовнішньої дії (рис. 3.4). Сама оболонка з атомів фтору також проявляє інертність по відношенню до зовнішніх дій із-за великої енергії зв'язку C–F.

При нагріванні до температури 415 °С ПТФЕ розкладається з виділенням отруйного газу – фтору. Але навіть при цій температурі полімер не переходить у в'язкотекучий стан. Тому звичайні методи формування термопластичних мас для ПТФЕ непридатні. Заздалегідь з порошку формують виріб певної форми шляхом пресування, а потім проводять спікання при температурі 360–380 °С.

Як видно з табл. 3.1, всі неполярні полімери характеризуються невеликою діелектричною проникністю, малими електричними втратами в діапазоні радіочастот, високою електричною міцністю і вельми

високим опором. Діелектрична проникність неполярних полімерів в основному визначається електронною поляризацією. Тому значення ϵ не залежить від частоти і слабо зменшується з підвищенням температури (рис. 3.5), що відповідає зменшенню густини полімеру при нагріванні. Температурний коефіцієнт діелектричної проникності неполярних



них полімерів приблизно дорівнює подвоєному коефіцієнту лінійного розширення.

Завдяки високому питомому опору втрати на електропровідність у даних матеріалах за нормальних умов відіграють не основну роль. Розрахунок втрат на електропровідність дає для частоти 10^6 Гц $tg\delta = 10^{-10} \div 10^{-12}$, що дуже мало в порівнянні з експериментальними значеннями цього параметра. Звідси можна зробити ви-

сненок, що навіть в неполярних полімерах головними є релаксаційні втрати, хоча і вони малі.

У всіх лінійних полімерах розрізняють два типи релаксаційних втрат: дипольно-сегментальні і дипольно-групові. Перший тип відображає існування специфічної форми теплових коливань, властивих високомолекулярним речовинам – взаємообумовлений рух великошартичних сегментів, який можна представити як вигинаючі коливання основного молекулярного ланцюга. Другий тип релаксацій обумовлений обертанням малих полярних груп, які містяться в бокових вітках макромолекул.

Діелектричні втрати в неполярних полімерах дуже чутливі до полярних домішок, таких як гідроксильні або карбонільні (CO) групи, які завжди присутні в технічних матеріалах в результаті часткового окиснення, захоплення каталізатора полімеризації та інших причин. Ретельним очищенням матеріалу вдається понизити релаксаційні втрати і досягти значень $tg\delta \approx 10^{-4}$.

Завдяки малим втратам неполярні полімери широко застосовуються в техніці високих і надвисоких частот. Поліетилен використовують в якості ізоляції телевізійних і радіочастотних кабелів.

Тонкі плівки з полістиролу і політетрафторетилену застосовують для виготовлення термостабільних високочастотних конденсаторів з високою ємністю і досить високим опором ізоляції. Цінною властивістю таких плівок є висока електрична міцність, що досягає 200–550 МВ/м.

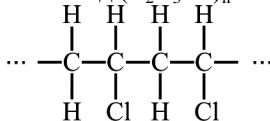
Поліетилен, завдяки хімічній інертності, використовується як допоміжний матеріал в технології напівпровідників. Зокрема, з нього виготовляють сполучні шланги в установках для очищення різних газів, трубопроводи для подачі і розливу особливо чистої води. Широко застосовується поліетиленовий посуд для зберігання чистих хімічних реактивів.

Матеріали з підвищеними діелектричними втратами (полярні). У полярних лінійних полімерів із-за асиметрії будови молекул сильно виражена дипольно-релаксаційна поляризація. Тому вони володіють пониженими електроізоляційними властивостями в порівнянні з неполярними полімерами, особливо на високих частотах. Найбільш поширеними матеріалами цієї групи є полівінілхлорид, поліетилентерефталат, поліметилметакрилат і поліамідні смоли. Їх властивості можна охарактеризувати наступними усередненими параметрами:

відносна діелектрична проникність	3–6
граничний об'ємний опір	10^{11} – 10^{14} Ом·м;
тангенс кута діелектричних втрат на частоті 10^6 Гц	0,01–0,06;
електрична міцність	15–50 МВ/м.

Полівінілхлорид (ПВХ) – твердий продукт полімеризації газоподібного вінілхлориду $H_2C=CH-Cl$, що є етиленом, в молекулі якого один атом Н заміщений атомом Cl. Назва вінілхлорид походить від слова «вініл» для групи атомів $H_2C=CH-$ (стирол може бути названий вінілбензолом).

Полівінілхлорид має склад $(C_2H_3Cl)_n$ і таку будову:

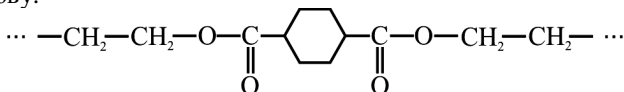


Завдяки сильним полярним молекулярним зв'язкам, що міцно зчіплюють молекулярні ланцюги, полівінілхлорид є твердим і негнучким матеріалом.

Для збільшення еластичності до ПВХ додають пластифікатори, в якості яких використовують органічні полярні рідини з високою точкою кипіння. Пластифікатор розсуває молекулярні ланцюги, ослаблює взаємодію між ними, завдяки чому макромолекули набувають можли-

вості перемішатися одна відносно іншої; іншими словами, пластифікатор відіграє роль своєрідного “молекулярного мастила”. Введення полярного пластифікатора погіршує електричні властивості полімеру.

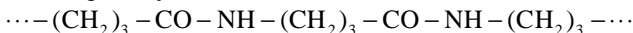
Поліетилентерефталат (лавсан) – це термопластичний полімер, отриманий з етиленгліколю і терефталевої кислоти $C_6H_4(COOH)_2$, що має будову:



при молекулярній масі близько 30000. Він володіє значною механічною міцністю і достатньо високою температурою розм'якшення. Це – дипольний діелектрик.

Лавсан застосовують для виготовлення волокон, плівок і для інших цілей. При підвищених температурах він швидко окиснюється на повітрі, так що обробку розм'якшеного нагрівом матеріалу проводять в атмосфері нейтрального газу (азоту).

Поліамідні смоли також мають лінійну будову молекул і є термопластичними речовинами. Вони відрізняються високою механічною міцністю і еластичністю, розчинні лише в незначному числі розчинників (зокрема, в крезолі і розплавленому фенолі). Застосовують їх для виготовлення штучних волокон і пластичних мас. З цих смол особливо поширений капрон, будова якого:



Поліаміди старіють під дією світла, вологи, температурних змін. Це виявляється в погіршенні пластичності, зниженні механічної міцності. Поліамідам властива відносно висока гігроскопічність, легка реформованість при підвищених температурах.

Полярні полімери в порівнянні з неполярними характеризуються приблизно на два порядки більшим значенням $tg\delta$ і помітно меншим питомим об'ємним опором. Тому вони використовуються в основному як ізоляційні і конструкційні матеріали в діапазоні низьких частот. Наслідком полярності є сильна залежність питомого поверхневого опору від вологості навколишнього середовища.

Полівінілхлоридний пластикат отримав широке застосування у виробництві монтажних проводів завдяки гнучкості, достатній міцності і високій продуктивності накладання ізоляції. З неластифікованого ПВХ виготовляють вироби, здатні працювати в хімічно агресивних середовищах. Плівки з поліетилентерефталату (лавсану) використовують як несучу основу при виготовленні стрічки магнітного запису. З цього матеріалу можна отримувати тонкі плівки для ізоляції в обмотках трансформаторів, дроселів і подібних виробів, розрахованих на

робочу температуру $-60 \div +150^\circ\text{C}$. Плівки з лавсану з найбільш високою механічною міцністю мають товщину близько 6,5 мкм. Конденсатори з таких плівок володіють більшою робочою температурою (до 150°C) в порівнянні з паперовими і менші останні за розмірами.

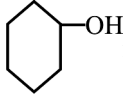
Органічне скло в основному застосовується як декоративний матеріал в електро-радіоапаратурі. Капрон, завдяки добрим термопластичним властивостям і високій механічній міцності, використовують у виробництві різних конструкційних деталей радіоапаратури (корпуси приладів, ручки і кнопки управління, клавіші перемикачів діапазонів, каркаси індуктивних котушок і т. п.). На основі поліамідів виготовляють емальлаки, що створюють міцні еластичні діелектричні покриття на металевих проводах.

7.4. Композиційні порошкові пластмаси і шаруваті пластики

Композиційні порошкові пластмаси, призначені для виготовлення виробів методом гарячого пресування або лиття під тиском, складаються із зв'язуючої речовини (штучні смоли – просторові і лінійні полімери) і наповнювачів (деревна мука, каолін, кварцовий пісок, азбестове або скляне волокно і т. д.). Крім того, в масу додають фарбники і для отримання якнайкращих технологічних властивостей – пластифікатори.

Наповнювач здешевлює пластмасу і в той же час покращує механічні характеристики виробу. У ряді випадків при введенні наповнювача (наприклад, кварцової муки, тальку і ін.) спостерігається поліпшення електричних властивостей діелектриків. При масовому виробництві виробів однакової форми і розмірів застосування пластичних мас забезпечує високу продуктивність праці.

Як зв'язуючу речовину використовують феноло-формальдегідні, крезол-формальдегідні, карбамідо-формальдегідні, меламіно-формальдегідні, фурфурольні, кремнійорганічні і інші смоли. На основі цих смол з різними наповнювачами промисловість випускає більше 60 марок порошоків для виробництва деталей радіоелектронної апаратури.

Феноло-формальдегідні смоли отримують за допомогою нагрівання в закритому казані водяного розчину фенолу  і форма-

льдегіду $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ в присутності каталізатора. В результаті реакції по-

ліконденсації виділяється і осідає на дні котла коричнева маса, яка і є синтетичною смолою.

Феноло-формальдегідні смоли можуть бути виготовлені як терморективними, так і термопластичними. Якщо в реакції бере участь не менше одного моля формальдегіду на моль фенолу, виходить терморективна смола – бакеліт. При виготовленні бакеліту використовують лужний каталізатор, як правило аміак. В результаті в смоліварильному котлі з фенолу і формальдегіду виходить бакеліт в стадії А (резол); він володіє плавкістю (температура розм'якшення 55–80°C) і легко розчиняється в спирті.

При нагріванні резол піддається додатковій полімеризації і через стадію В (резитол), що володіє проміжними властивостями, переходить в кінцеву стадію С (резит). Для переходу із стадії А в стадію С необхідна температура не нижче 110–140°C. На відміну від бакеліту в стадії А, бакеліт в стадії С неплавкий (при нагріванні до високої температури він може лише обвуглитися і згоріти) і не розчиняється ні в спирті, ні в інших розчинах. Отже, бакеліт є типовою терморективною речовиною.

Бакеліт С володіє підвищеною механічною міцністю. Проте він мало еластичний і не відрізняється високою стійкістю до дії води. Негативною властивістю його є схильність до обвуглювання – утворення на поверхні слідів, які проводять електричний струм при дії поверхневих електричних розрядів. Бакеліт широко використовують при виготовленні композиційних пластмас.

Феноло-формальдегідні смоли, завдяки наявності в їх молекулах гідроксильних груп –ОН, полярні. Електричні властивості бакеліту в стадії А невисокі (ρ порядку 10^6 Ом·м). При запіканні смоли вони поліпшуються – для бакеліту в стадії С значення ρ складає близько 10^{11} Ом·м; $\epsilon = 4,5$; $tg\delta = 0,01$.

Крезоло-формальдегідні смоли ($CH_3-C_6H_4-OH$) мають менш виражені полярні властивості в порівнянні з феноловими.

При заміні фенолу (у реакції з формальдегідом) аніліном $C_6H_5NH_2$ отримують аніліно-формальдегідні смоли. Їх полярні властивості виражені ще слабше, оскільки група $-NH_2$ менш полярна, ніж група $-OH$; це сприяє зменшенню гігроскопічності.

Окрім перерахованих смол для виготовлення композиційних пластмас застосовують багато інших, у тому числі і кремнійорганічні смоли. Використання останніх дозволяє отримати пластмаси з нагріво-стійкістю 300°C і більше.

Пресування виробів з пластмас зазвичай проводять на гідравлічних пресах, що забезпечують створення достатньо великого тиску.

Якщо потрібний одночасно нагрів і тиск, то пластини преса або сама прес-форма забезпечуються електронагрівальним приладом.

Формування шляхом пресування використовується зазвичай при виготовленні виробів з термореактивних пластмас.

Лиття під тиском застосовують для отримання виробів з термопластичних пластмас. Матеріал підігрівають і розм'якшують поза прес-формою і потім вдавлюють в неї. Цей спосіб допустимий і для термореактивних матеріалів при малих кількостях прес-порошку, що засипається в бункер.

Найкращими електричними властивостями серед композиційних пластмас володіють матеріали на основі аніліно-формальдегідної смоли. Амінопласти цінні тим, що дозволяють надавати їм будь-яке яскраве забарвлення, тоді як феноло-формальдегідні пластмаси із-за темно-коричневого кольору самої смоли фарбують тільки в коричневий або чорний колір. Коричневий фарбник вводять, як правило, в прес-порошки з підвищеними електричними характеристиками.

Застосування композиційних пластмас в радіоелектроніці як електроізоляційні і чисто конструкційні матеріали дуже широке: з них виготовляють корпуси радіоприймачів, телевізорів, вимірювальних приладів, навушники, лампові панельки, головки кнопок, рукоятки, штепсельні роз'єми. Виготовлення таких виробів звичайною механічною обробкою було б вельми трудомістке, пресування з пластмаси дозволяє отримати їх за одну технологічну операцію.

Різновидом композиційних пластмас є шаруваті пластики, в яких у якості наповнювача використовують листові волокнисті матеріали. До шаруватих пластиків відносяться гетинакс і текстоліт.

Гетинакс отримують гарячим пресуванням паперу, просоченого феноло-формальдегідною смолою в стадії А або іншими смолами цього ж типу. Для виробництва використовується міцний і нагрівостійкий папір. Просочення проводять за допомогою водної суспензії формальдегідної смоли. Листи обробленого паперу після їх сушки збирають в пакети, і ці пакети пресують на гідравлічних пресах при температурі 160°C під тиском 10–12 МПа. Під час пресування смола спочатку розм'якшується, заповнюючи пори між листами і волокнами, а потім твердне, переходячи в неплавку стадію резиту. В результаті волокниста основа зв'язується в міцний монолітний матеріал.

Шарувата будова гетинаксу призводить до анізотропних властивостей. Так, питомий об'ємний опір гетинаксу уздовж шарів в 50–100 разів нижчий, ніж упоперек; електрична міцність уздовж шарів в 5–8 разів нижча, ніж упоперек.

Гетинакс належить до сильно полярних діелектриків, оскільки волокниста основа і просочуюча речовина володіють полярними властивостями. Його електрична міцність (перпендикулярно до шарів) складає близько 30 МВ/м, $\epsilon = 6\div 7$, а $\text{tg}\delta = 0,04\div 0,08$ (на частоті 10^6 Гц).

Для виготовлення друкованих схем низькочастотних кіл радіоапаратури використовують фольгований гетинакс. Промисловістю випускається близько десяти марок такого матеріалу. Його облицьовують з одного або з двох боків електричною червоно-мідною фольгою за товшки 0,035–0,05 мм.

Текстоліт – пластик, аналогічний гетинаксу, але його виготовляють з просоченої бавовняної тканини.

7.5. Електроізоляційні компаунди

Компаундами називають суміші різних ізоляційних речовин (смола, ефірів, целюлози), які переводять в рідкий стан найчастіше шляхом розігрівання до достатньо високої температури; твердіння відбувається при охолодженні розплавленого компаунда. Такі компаунди часто називають термокомпаундами.

Для електронної апаратури, що складається з елементів, чутливих до дії підвищеної температури, великого значення набули компаунди, що тверднуть при кімнатній або дещо вищій температурі внаслідок полімеризації, що протікає завдяки спеціальним затверджувачам, що вводяться в їх склад.

За призначенням розрізняють дві основні групи компаундів: просочувальні та заливні. Останні використовують для заповнення порівняно великих порожнин, проміжків між різними деталями, захисту ізоляції від зволоження, збільшення пробивної напруги, поліпшення тепловідводу, підвищення механічної міцності і т.д.

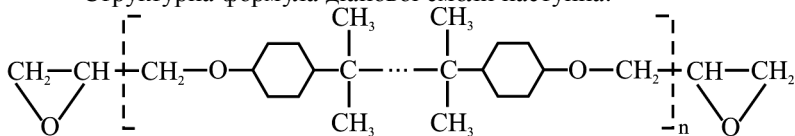
За властивостями компаунди підрозділяють на термопластичні та термореактивні. Термопластичні компаунди розм'якшуються при нагріванні (для просочення або заливки) і тверднуть при охолодженні. До їх числа відносяться бітумні компаунди. Бітумами називають групу нафтових аморфних термопластичних матеріалів, які є складними сумішами вуглеводнів.

Термореактивні компаунди необоротно тверднуть в результаті хімічних реакцій, що відбуваються в рідкому стані. Вони, як правило, володіють вищою нагрівостійкістю в порівнянні з термопластичними компаундами, оскільки при нагріванні вже не розм'якшуються. Проте заливка термореактивним компаундом практично виключає можливість ремонту деталі або приладу у разі їх пошкодження. До термореактивних належать компаунди на основі поліефірних, кремнійорганіч-

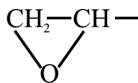
них і епоксидних смол. Найбільш широкого поширення в електронній техніці набули епоксидні компаунди, що відрізняються високою механічною міцністю, високою нагрівостійкістю, а також хорошими електричними властивостями. Ці компаунди є композиції на основі епоксидних смол і затверджувачів (різних хімічних сполук, що вступають в реакцію з функціональними групами епоксидних смол або є каталізаторами тверднення). Окрім смоли і затверджувача, в компаундах можуть бути пластифікатори, наповнювачі і т.д. В залежності від складу є компаунди, що затвердівають при кімнатній температурі або при підігріві.

Епоксидні смоли є продуктами поліконденсації хлорованих гліцеринів з двоатомними фенолами в лужному середовищі. Найбільш поширена смола, що отримується при взаємодії епіхлоргідрину гліцерину з дефенілопропаном (діаном), яку зазвичай називають діановою.

Структурна формула діанової смоли наступна:



Кінцеві групи:

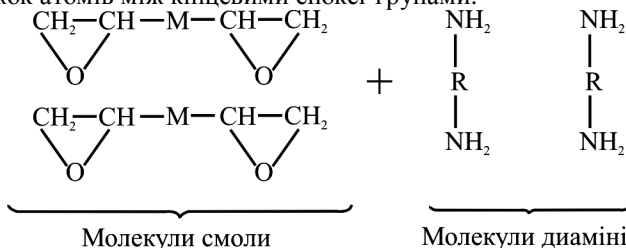


які називають епоксі-групами, характерні для будь-якого різновиду епоксидної смоли. В залежності від кількісного співвідношення реагуючих компонентів і умов проведення реакції смоли, що утворюються, представляють собою забарвлені рідкі або густов'язкі продукти різної молекулярної маси.

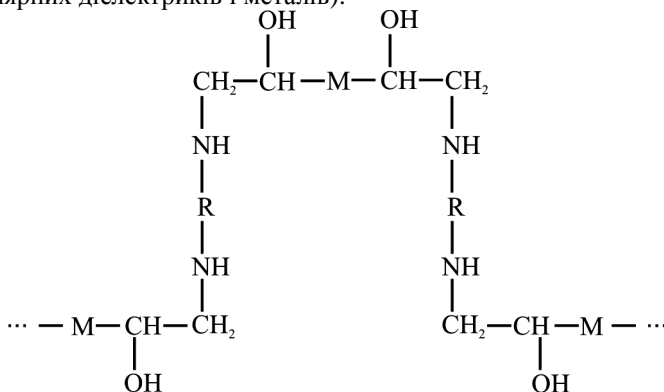
Епоксидна смола як така не володіє технічно необхідними властивостями і тому нецікава для практичного використання. Під впливом затверджувачів на холоді або при нагріванні епоксидні смоли зазнають таких хімічних змін, які робить їх цінними для практичного застосування.

Як затверджувачі зазвичай застосовують аміни або ангідриди кислот. Найбільш поширеними затверджувачами з амінів є гексаметилендіамін, поліаміни, метафенілендіамін і ін.; з ангідридів – малеїновий і фталевий. У разі застосування амінів тверднення епоксидної смоли протікає при нижчих температурах, тоді як використання ангідридів кислот вимагає нагрівання до температури вище 100°C.

Як приклад розглянемо процес тверднення при додаванні до епоксидної смоли діамінів, молекули яких містять по дві аміногрупи NH_2 . Спростимо структурну формулу смоли, позначивши через M весь ланцюжок атомів між кінцевими епоксі-групами:



Тверднення проходить з відщеплюванням водню від діамінів, «розкриття» кільця в епоксі-групах і появою у твердого компаунда гідроксильних груп $-\text{OH}$, що забезпечують значний захват (адгезію його до полярних діелектриків і металів):



Епоксидні компаунди володіють малим осіданням при твердненні, винятковою міцністю і вельми високими вологозахисними властивостями.

Компаунди широко застосовують для просочення і заливки окремих вузлів електро- і радіоапаратури, трансформаторів, дроселів, конденсаторів. Їх використовують також для герметизації і опресовування дискретних напівпровідникових приладів і інтегральних мікросхем. Деякі різновиди епоксидних компаундів володіють високою оптичною однорідністю і прозорістю до випромінювання у видимій і ближній інфрачервоній областях спектра. Завдяки цим властивостям вони знаходять застосування як оптичні імерсійні середовища при виведенні випромінювання з світлодіодів.