

Тема 3.5 «Полимеры»

Полимеры – высокомолекулярные соединения, являющиеся основами пластических масс, они связывают в единое целое другие компоненты и придают материалу определённые свойства, т. е. полимерное вещество является связующим.

Полимеры – это соединения, в молекулах которых одинаковые звенья повторяются многократно, их получают из мономеров – веществ, каждая молекула которых способна образовывать одно или несколько составных звеньев. Полимерные соединения состоят в основном из углерода и водорода, иногда в их составе имеются атомы кислорода, хлора, азота, кремния, фтора и других элементов.

Структура макромолекул полимера может быть:

- 1) линейной;
- 2) разветвленной;
- 3) сетчатой.

Полимеризация – реакция образования полимера из молекул мономера без выделения низкомолекулярных побочных продуктов. Эта реакция происходит под действием температуры, высокого давления и катализатора. При этом непрочная двойная связь разрывается и молекулы соединяются друг с другом в цепочку. Обычно в результате полимеризации получают линейные полимеры. Они эластичны, могут образовывать гибкие и прочные волокна и плёнки. Легко размягчаются и расплавляются. Благодаря таким свойствам их называют термопластичными (термопластами). Они способны к повторной переработке.

Поликонденсация – реакция образования полимера из мономеров с выделением низкомолекулярных веществ. В результате получают материалы, обладающие большой жесткостью, нерастворимы, расплавляются при высоких температурах, а многие ещё до температуры плавления разрушаются химически, обугливаются или сгорают. Они не способны к образованию волокон и плёнок. Благодаря изменению химических свойств исходного мономера такие материалы называются термореактивными (реактопласты).

Термопласты не склонны к хрупкому разрушению, изготавливаются без наполнителя. Реактопласты хрупкие, поэтому использование наполнителя обязательно. У термореактивных полимеров в процессе их отверждения происходит переход от линейной к сетчатой структуре. Наполнитель – вещество, которое вводят для придания необходимых эксплуатационных свойств (прочности, электропроводности, облегчения переработки, снижения стоимости).

На свойства полимеров влияет не только химический состав, но и физическая структура вещества. Линейные аморфные и кристаллизующиеся полимеры могут находиться в стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем состоянии.

В стеклообразном состоянии полимеры обладают хрупкостью. Температура, при которой полимер приобретает эластичность, называют температурой стеклования.

Полимеры, находящиеся в высокоэластичном состоянии в широком интервале температур, называются эластомерами или каучуками.

Кристаллические полимеры обычно содержат кристаллическую и аморфную фазы. В промышленности иногда наряду с названием полимер используют термин смола.

К числу природных смол, имеющих значение в электроизоляционной технике относят:

1) Шеллак – продукт жизнедеятельности некоторых насекомых на ветвях тропических деревьев. При длительном нагревании переходит в неплавкое и нерастворимое состояние. Применяется в виде спиртового раствора для изготовления клеящих лаков, слюдяной изоляции и лакировки деталей.

2) Канифоль – хрупкая смола, получаемая из смолы хвойных деревьев. Растворяется в спирте, бензине, нефтяных маслах, растворителях. Применяется для изготовления лаков, компаундов, как составная часть электроизоляционных смол. Добавляется к нефтяному маслу для пропитки бумажной изоляции, в качестве флюса при пайке.

3) Янтарь – ископаемая смола растений с температурой плавления выше 300 °С. Применяется в электроизмерительных приборах. Природные смолы представляют собой органические соединения в основном растительного и биогенного происхождения. При нагревании они размягчаются и плавятся.

Полимеризационные синтетические полимеры

Полистирол – твердый прозрачный материал, неполярный диэлектрик с высокими электроизоляционными свойствами. Получают полимеризацией мономерного стирола. По способу получения делятся на блочный и эмульсионный. Температура размягчения $T_r=110-120^{\circ}\text{C}$; теплостойкость $78^{\circ}\dots 80^{\circ}$, водостоек; малое значение $\text{tg } \delta$, устойчив к действию щелочей и ряда кислот. Недостатки: хрупкий при пониженных температурах; склонен к старению с образованием трещин, растворим в бензоле, толуоле, хлороформе, концентрированной кислоте. Полистирол – один из лучших высококачественных диэлектриков. Применяется для изготовления каркасов, корпусов, плат, для изоляции и изготовления полистирольных лаков.

Полиэтилен – твердый белый или светло-серый материал без запаха, неполярный диэлектрик; получают полимеризацией этилена, имеет значительное количество кристаллической фазы. Температура размягчения $110-130^{\circ}\text{C}$, высокая морозостойкость -70°C , высокая влагостойкость, устойчив к действию щелочей, кислот (кроме азотной). Обладает высокой прочностью, хорошими диэлектрическими свойствами, нетоксичен. Полиэтилен низкого давления имеет более высокие механические свойства и более высокую температуру плавления чем полиэтилен высокого давления. Недостатки: тепловое старение, которое приводит к образованию трещин на поверхности

изделий; в сильных электрических полях происходят структурные изменения, снижающие качество изоляции.

Применяется в электротехнике, радиоэлектронике, кабельной промышленности, для изготовления каркасов, катушек, деталей, работающих в цепях высокой частоты, при изготовлении кабелей и проводов в виде пленок толщиной 0,02...0,2 мм.

Полипропилен – линейный неполярный полимер, получаемый полимеризацией газа пропилена аналогично получения полиэтилена низкого давления. Обладает такими же электроизоляционными свойствами как полиэтилен, имеет температуру размягчения 160-170°C, повышенную температуру плавления, более хорошую холодостойкость и гибкость чем полиэтилен. Применяют как комбинированный бумажно-плёночный диэлектрик в силовых конденсаторах и в обмоточных проводах.

Поливинилхлорид (ПВХ) – белый мелкодисперсный порошок, является линейным полярным полимером; получают полимеризацией газообразного мономера винилхлорида в присутствии эмульгаторов (желатина, поливинилового спирта) и инициаторов (перекиси водорода, перекиси ацетилена). Достоинства: удельное электрическое сопротивление не изменяется при повышении температуры до 90°C; не растворяется в воде, бензине, спирте. Недостатки: набухает в ацетоне, бензоле; растворяется в дихлоретане и метиленхлориде; при нагреве более 140°C разлагается с выделением хлористого водорода. Газ вредно действует на организм человека и вызывает коррозию аппаратуры. Ухудшаются физико-механические свойства.

Латексный поливинилхлорид используют для изготовления прочных пластиков, мягкой пленки, технической пасты и изоляционных изделий.

Суспензионный поливинилхлорид выпускают для кабельного светотермостойкого изоляционного материала, для кабельного пластика и для изготовления винипласта.

Винипласт – твёрдый, не содержащий пластификатора полимер, получаемый горячим прессованием порошкообразного поливинилхлорида. Имеет хорошие электроизоляционные свойства, механическую прочность на удар, до 40°C устойчив к действию концентрированных кислот, щелочей, хлора. Применяется для изоляции водопогруженных электродвигателей, для пленок разделения катодных и анодных пластин, в аккумуляторных батареях и электрической аппаратуре, работающей в условиях повышенной влажности и воздействия кислот; для изготовления гальванических ванн, кислотостойкой посуды.

Полиметилметакрилат (оргстекло) – прозрачный бесцветный материал, полярный диэлектрик, который получают полимеризацией эфиров метакриловой кислоты. Имеет малую гигроскопичность, высокую химическую стойкость, легко склеивается полярными растворителями. Применяют для изготовления корпусов приборов, шкал, линз и в качестве дугогасящего материала.

Фторопласты – кристаллические полимеры фторпроизводных этилена, где атомы водорода замещены фтором, материалом, который прочно связывается с углеродом, что повышает теплостойкость и химическую стойкость. В радиотехнике наиболее часто используют:

1) Фторопласт-4 - белый материал с высокой плотностью. Цифра 4 указывает на число атомов фтора в молекуле мономера. Выпускается также под названием фторлон-4, а за рубежом – под названием тефлон. Рабочий диапазон температур $-250...+250^{\circ}\text{C}$, высокие диэлектрические свойства, химически стойкий, не растворяется ни в одном растворителе, не горит, его устойчивость к химическому воздействию выше, чем у золота, платины, стекла, фарфора; не подвержен действию грибов. Недостатки: выделение ядовитого газообразного фтора при температуре 400°C , низкая радиационная стойкость, сложная технология переработки, высокая стоимость, склонность к хладотекучести. Изготавливают тонкие конденсаторные и электроизоляционные плёнки, химическую посуду; применяют в оснастке для температурных испытаний, так, как хорошо переносит резкую смену температуры.

2) Фторопласт-3 – полимер, имеющий замену в элементарном звене одного атома фтора на атом хлора. Имеет более высокие механические свойства и влагостойкость, чем фторопласт-4; остальные свойства несколько хуже, чем у фторопласта-4, а технология получения проще. Применяют главным образом в виде суспензий для антикоррозионных покрытий.

Кремнийорганические полимеры (полисилоксаны) являются промежуточным звеном между органическими и неорганическими материалами. Могут быть термопластичными с линейным строением и термореактивными с образованием пространственных структур. Способны длительно выдерживать температуру до 200°C и кратковременно до 500°C , имеют высокие электроизоляционные свойства, дугостойкость, не смачиваются водой, устойчивы к грибковой плесени; имеют высокую стоимость. Применяются для получения пластмасс, клеев, лаков, компаундов.

Поликонденсационные смолы

В реакции поликонденсации участвуют не менее двух химических веществ. Образуются полимеры пространственной структуры, из которых получают прочные, теплостойкие термореактивные материалы. Продуктами поликонденсации являются:

1) Фенолоформальдегидные смолы получают поликонденсацией фенола в водном растворе формальдегида при $t=70-90^{\circ}\text{C}$ в присутствии катализатора (кислоты или щелочи). Обладают высокой прочностью, хорошими электроизоляционными свойствами и способностью функционировать в любых климатических условиях. Эти смолы подразделяют на резольные и новолачные.

Если поликонденсация происходит с избытком формальдегида в присутствии щелочи, то получают бакелитовую смолу, которая может находиться в трех стадиях: резол, резитол, резит. Резольные смолы –

термореактивные материалы, полярные диэлектрики. Применяются для изготовления слоистых пластиков (текстолита, гетинакса), для композиционных пресс-материалов (фенопластов), трубок, клеев. Если поликонденсация проходит с избытком фенола в соляной или щавелевой кислоте, то получают твердые, хрупкие прозрачные материалы, называемые наволаками. Они термопластичны, растворяются в спирте, ацетоне и др. органических растворителях; имеют невысокие электроизоляционные свойства и низкую стойкость к искровым разрядам. Применяются для изготовления корпусов, приборов, плат, разъёмов, кнопок, и ручек управления радиоаппаратуры, для изготовления лака и как заменитель шеллака.

2) Полиэфирные смолы получают в результате поликонденсации различных многоатомных спиртов (гликоля, глицерина и др.) и многоосновных кислот. По физическим свойствам близки к природным смолам (канифоль, шеллак). Наибольшее распространение получили: -

Лавсановая смола, ее получают поликонденсацией терефталевой кислоты и этиленгликоля. Может иметь кристаллическое или аморфное строения. Лавсан кристаллического строения применяют для изготовления волокон, пряжи, тканей, тонких изоляционных пленок и используют для изоляции проводов и кабелей. Аморфный лавсан используют для изготовления эмалированных проводов, при производстве электроизоляционных лаков.

- Глифталевая смола, ее получают поликонденсацией трехатомного спирта глицерина и фталевого ангидрида при $t = 150-200^{\circ}\text{C}$ в алюминиевых котлах. Имеют высокую нагревостойкость, гибкость и клеящую способность. Применяют как основу для клеящих, пропиточных и покрывных лаков, пленки которых стойки к нагретому минеральному маслу; для изготовления лаков, пластмасс, клеев.

- Поликарбонаты - это полиэфиры угольной кислоты; имеют хорошие электрические и механические свойства, хорошую химическую стойкость. Применяют для изготовления слоистых пластиков, компаундов, пленок для изоляции в электрических машинах.

3) Кремнийорганические смолы – термореактивные полимеры с пространственной структурой; обладают высокой нагревостойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами, химической инертностью. Применяются для изготовления стеклотекстолита, слюдяной изоляции, компаундов, лаков, эмалей, резиностеклотканей и др.

4) Эпоксидные смолы - получают в результате хлорирования глицеринов с многоатомными фенолами в щелочной среде. В чистом виде термопластичные низкоплавкие жидкие материалы, которые растворяются во многих органических растворителях, длительно хранятся, не меняя свойств. При добавлении отвердителей смолы образуют толстый монолитный слой изоляции без выделения побочных продуктов. Применяют для лаков, клеев, заливочных компаундов. В жидком виде эпоксидные смолы токсичны, а отвердевшие уже не оказывают на человека вредного воздействия.

5) Полиамиды - термопластичные полярные диэлектрики с линейной структурой. Обладают высокой механической прочностью, эластичностью и химической прочностью, не высокими электрическими параметрами. Наиболее распространены: капрон и нейлон, которые применяют для получения синтетического волокна. Из полиамидов изготавливают устойчивые к коррозии изолирующие крепежные винты, гайки, шайбы, детали выключателей.

6) Полиимиды - органические полимеры с высокой нагревостойкостью (длительно выдерживают до 300°C), с очень высокой холодностойкостью (сохраняют работоспособность до -269°C) и с хорошими диэлектрическими свойствами. Полиимидные пленки применяют в конденсаторах, в нагревостойких кабелях, в качестве подложек в микросхемах; полиимидные лаки используют для эмалирования проводов и пропитки катушек, в качестве межслойной изоляции интегральных схем.

7) Полиуретаны – линейные термопластичные материалы, которые после отвердевания превращаются в термореактивные полимеры. Устойчивы к окислению, действию кислот, влаги, большинству органических растворителей. Температура плавления ниже, чем у полиамидов, а электроизоляционные свойства лучше. Применяются для изготовления пряжи, ткани, нитей, лаков, компаундов, клеев, каучуков; для защиты приборов от вибрации, тепла и механических перегрузок.