



СПБГЭТУ «ЛЭТИ»
ПЕРВЫЙ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЙ

А. В. Соломонов, В. С. Сорокин,
Б. Л. Антипов, Н. П. Лазарева

Материалы электронной техники

Конспект лекций

СПБГЭТУ «ЛЭТИ», 2021 г.

4.7 ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О СТРОЕНИИ И СВОЙСТВАХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Реакции образования полимеров

Подавляющее большинство органических материалов, используемых для изготовления электрической изоляции, относится к группе полимеров. *Полимерами* называются молекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа структурно повторяющихся звеньев – мономеров. Молекулярная масса полимеров достигает 10^6 , а геометрические размеры молекул могут быть настолько велики, что растворы этих веществ по свойствам приближаются к коллоидным системам.

Полимеры, макромолекулы которых содержат несколько типов элементарных звеньев, называют *сополимерами*. По строению макромолекул сополимеры подразделяются на следующие основные типы:

статистические –	–А – В – А – В – В – А – А – А – В – А –
чередующиеся –	–А – В – А – В – А – В – А – В – А – В –
блок-сополимеры –	–А – А – А – В – В – В – А – А – В – В – В –
привитые –	–А – А – А – А – А – А – А – А – А – А – А – В – В – В – В – В – В – В – В – В –

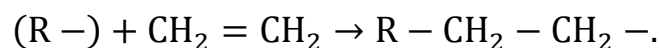
Содержание звеньев каждого из мономеров в макромолекуле определяется соотношением исходных веществ при синтезе сополимера и их реакционной способностью. Свойства сополимеров существенно отличаются от свойств механической смеси отдельных полимеров. Синтез сополимеров с разным составом и строением молекулярных цепей обеспечивает большое многообразие свойств получаемых диэлектриков.

Реакцию образования полимера из мономеров называют *полимеризацией*. В процессе полимеризации вещество может переходить из газообразного или жидкого состояний в состояние весьма густой жидкости или в твердую массу. Реакция полимеризации не сопровождается отщеплением каких-либо низкомолекулярных побочных продуктов, при этой реакции полимер и мономер характеризуются одинаковым элементарным составом. В полимеризацию вступают мономеры, содержащие кратные связи, например связи типа $-C \equiv C -$, $=C=C=$, $=C=O$, $=C=N -$, $-N=C=O$ и др. Как правило, реакция полимеризации протекает по цепному механизму. Для начала цепной реакции необходимо, чтобы в исходной массе зародились активные частицы. В цепных реакциях одна активная частица

вовлекает в реакцию тысячи неактивных молекул, образующих длинную цепь. Первичными активными центрами являются свободные радикалы и ионы.

Радикалы – это части молекулы, образующиеся при разрыве электронной пары и содержащие неспаренный электрон (например, метил CH_3 –, фенил C_6H_5 –, этиловая группа C_2H_5 – и т. д.). Образование первоначальных радикалов и ионов может происходить под действием теплоты, света, различных ионизирующих излучений, специально вводимых катализаторов.

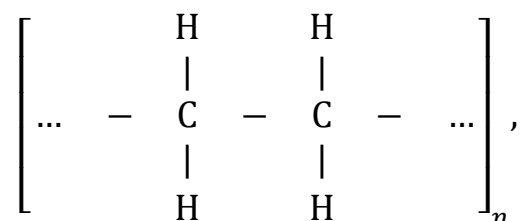
Рассмотрим в качестве примера полимеризацию этилена $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, который в нормальных условиях находится в газообразном состоянии. Предположим, что инициатором полимеризации является некоторый свободный радикал R –, который, имея свободную валентность, обладает большой реакционной способностью. Такой радикал присоединяется к молекуле этилена, раскрывая двойную связь, и тем самым превращает ее в новый радикал со свободной валентной связью на конце:



Образовавшийся комплекс очень активен и, в свою очередь, способен присоединить новую молекулу с образованием более длинного радикала. Реакция полимеризации продолжается до тех пор, пока не произойдет обрыв полимерной цепочки. В реакционной системе вблизи от растущей полимерной цепи может оказаться другой свободный радикал или другая растущая полимерная цепь. Тогда происходит их соединение друг с другом, и полимерная цепь прекращает дальнейший рост:



Структурную формулу полиэтилена можно записать в более компактном виде:



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 $n = 1\,250$ и молекулярной массе $M = 35\,000$ он представляет собой твердый диэлектрик (молекулярная масса мономера C_2H_4 составляет 28).

В реальных условиях полимерные материалы – это смеси веществ с различной степенью полимеризации, так что практически можно говорить лишь о средней степени полимеризации. Степень полимеризации во многом определяет возможности применения полимеров (лаки, пластмассы, пленки, волокна, стекла).

Помимо реакции полимеризации могут быть более сложные случаи образования высокомолекулярных соединений. Такова, например, *поликонденсация* – реакция, связанная с перегруппировкой атомов полимеров и выделением из сферы реакции воды или других низкомолекулярных веществ. Наиболее широко в практике поликонденсационного синтеза применяют мономеры с функциональными группами –ОН, –NH₂, –COOH. Встречаются реакционные системы, в которых взаимодействие функциональных групп не приводит к образованию побочных низкомолекулярных продуктов. К таким системам относится, в частности, эпоксидная смола.

Поликонденсация может протекать как в присутствии, так и в отсутствие катализатора. Полимеры, полученные путем поликонденсации, как правило, обладают пониженными электрическими свойствами по сравнению с материалами, получаемыми 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, которые увеличивают диэлектрические потери и гигроскопичность материала.

Для некоторых сравнительно давно полученных высокомолекулярных соединений при всем разнообразии их происхождения и свойств в обиходе и технической документации сохранилось еще прежнее название *искусственных смол*.

Путем поликонденсации получают фенолоформальдегидные и полиэфирные смолы, а также полиамиды, полиуретаны, поликарбонаты и др. К числу веществ, получаемых по реакции полимеризации, кроме полиэтилена, относятся полистирол, полипропилен, поливинилхлорид, политетрафторэтилен, полиметакрилаты и др.

Линейные и пространственные полимеры

В зависимости от пространственной структуры макромолекул полимеры подразделяются на два основных типа – линейные и пространственные. В *линейных полимерах* макромолекулы представляют собой цепочечные последовательности повторяющихся звеньев. При этом отношение длины макромолекулы к ее

поперечным размерам очень велико и может быть порядка 1 000. Так, молекула полистирола имеет длину около $1,5 \cdot 10^{-6}$ м при поперечных размерах $1,5 \cdot 10^{-9}$ м, а молекулы каучука и целлюлозы имеют длину $(4 \dots 8) \cdot 10^{-7}$ м при поперечных размерах $(3 \dots 7,5) \cdot 10^{-10}$ м. Молекулы линейных полимеров химически инертны по отношению друг к другу и связаны между собой лишь силами Ван-дер-Ваальса.

В *пространственных полимерах* макромолекулы связаны в общую сетку, что приводит к неограниченному возрастанию молекулярной массы, которая характеризует уже не отдельную макромолекулу, а некоторую область полимера. В таких пространственно-структурированных материалах отдельные макромолекулы теряют индивидуальность. Поэтому иногда пространственные полимеры называются полимерными телами.

Между свойствами линейных и пространственных полимеров имеются существенные отличия. Как правило, линейные полимеры сравнительно гибки и эластичны, большинство из них при умеренном повышении температуры легко размягчается и расплавляется. Пространственные полимеры обладают большой жесткостью, расплавление их происходит при высоких температурах, а многие из них до достижения температуры плавления разрушаются химически (сгорают, обугливаются, разлагаются и т. п.).

В связи с такими свойствами линейные полимеры в практике называются *термопластичными* материалами, а пространственные – *терморективными*. Название последних происходит от высокой реакционной способности макромолекул, которая резко возрастает при нагревании. В таких веществах молекулы активно взаимодействуют не только друг с другом, но и с поверхностями инородных тел. Поэтому терморективные полимеры в отличие от термопластичных обладают высокой адгезионной способностью, что позволяет использовать их в качестве защитных покрытий, клеев и связующих веществ в композиционных пластмассах. В частности, полимерные материалы широко применяют для герметизации изделий электронной техники, а также при создании электроизоляционных и влагозащитных покрытий поверхностей полупроводниковых приборов и интегральных схем.

Благодаря слабому молекулярному 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 пленки и волокна. Пространственные полимеры с трудом поддаются растворению, а значительная часть из них нерастворима. Типичными

пространственными полимерами являются фенолоформальдегидные и эпоксидные смолы, сильно вулканизированный каучук (эбонит, эскапон).

Промежуточными свойствами по отношению к линейным и пространственным структурам обладают разветвленные полимеры. Примерами веществ с разветвленными макромолекулами могут служить привитые сополимеры, полиэтилен, полученный при высоком давлении и др.

Гибкость и химическая связь

Высокая гибкость линейных полимеров определяется двумя одинаково важными факторами: размером макромолекул и природой химической связи между атомами. Например, в полиэтилене, как и в других насыщенных углеводородах, каждый атом углерода образует четыре ковалентные связи, направленные к углам правильного тетраэдра. Равновесное значение валентного угла между углеродными связями равно $109^{\circ}47'$, и поэтому выпрямленная цепь макромолекулы полиэтилена выглядит как змейка (рис. 4.62).

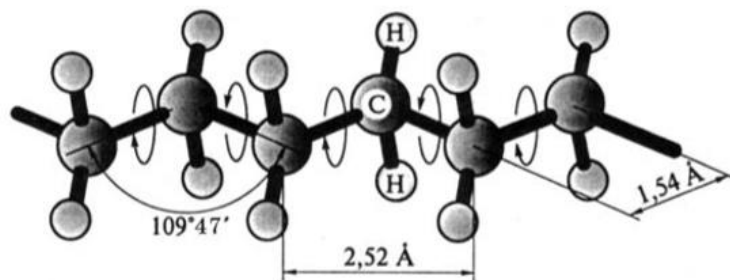


Рисунок 4.62 – Фрагмент макромолекулы полиэтилена

Растянуть такую змейку, не разрушив ее, нельзя, так как ковалентные связи имеют одинаковую длину и направленность. Чтобы изменить валентные углы ($109^{\circ}47'$) или длину связей ($1,54 \text{ \AA}$), нужна весьма большая энергия. Однако ковалентные связи между атомами углерода обладают цилиндрической симметрией: при повороте одной части молекулы относительно другой вокруг оси C – C перекрытие электронных оболочек не изменяется и, следовательно, не изменяется прочность связей. Поэтому молекулярные змейки способны изгибаться благодаря свободному вращению в углеродных узлах («суставах») без изменения валентных углов или длины связей и без затраты энергии. Межмолекулярное взаимодействие ограничивает гибкость полимерных макромолекул.

Тепловые толчки не в состоянии вызвать движение всей макромолекулы в структуре полимера. Однако благодаря гибкости молекулярных цепей в тепловом движении могут участвовать отдельные участки макромолекулы, называемые сег-

ментами. Чем меньше размер сегментов, способных к самостоятельному перемещению, тем больше гибкость макромолекулы. У линейных полимеров сегменты обычно состоят из нескольких десятков звеньев. Сегментальная подвижность молекулярных цепей является одной из причин релаксационных диэлектрических потерь в полимерах.

Структурные формы и физические состояния полимеров

Макромолекулы могут быть регулярными и нерегулярными. Полимер построен регулярно, если соблюдается дальний порядок расположения звеньев по цепи. Гибкие нерегулярные макромолекулы имеют тенденцию сворачиваться в сфероподобные структуры, называемые *глобулами* (рис. 4.63).

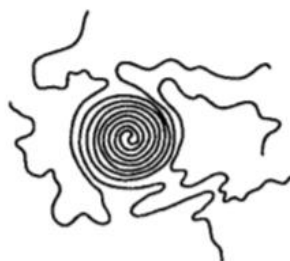


Рисунок 4.63 – Схема глобулярной структуры молекулы линейного полимера

Поверхность глобулы намного меньше поверхности вытянутой макромолекулы, поэтому межмолекулярное взаимодействие при контакте глобул оказывается слабым.

Жестким полимерным цепям трудно сворачиваться в глобулы. За счет сил межмолекулярного взаимодействия несколько соседних макромолекул могут организоваться в *пачки*, представляющие собой пучки параллельных молекул. Полимеры с гибкими макромолекулами обладают способностью кристаллизоваться. В *кристаллической фазе* обычно наблюдается складывание молекулярных цепей, т. е. их изгиб через определенные интервалы под углом 180° и встраивание в плоскости в виде гармошки (рис. 4.64, а).

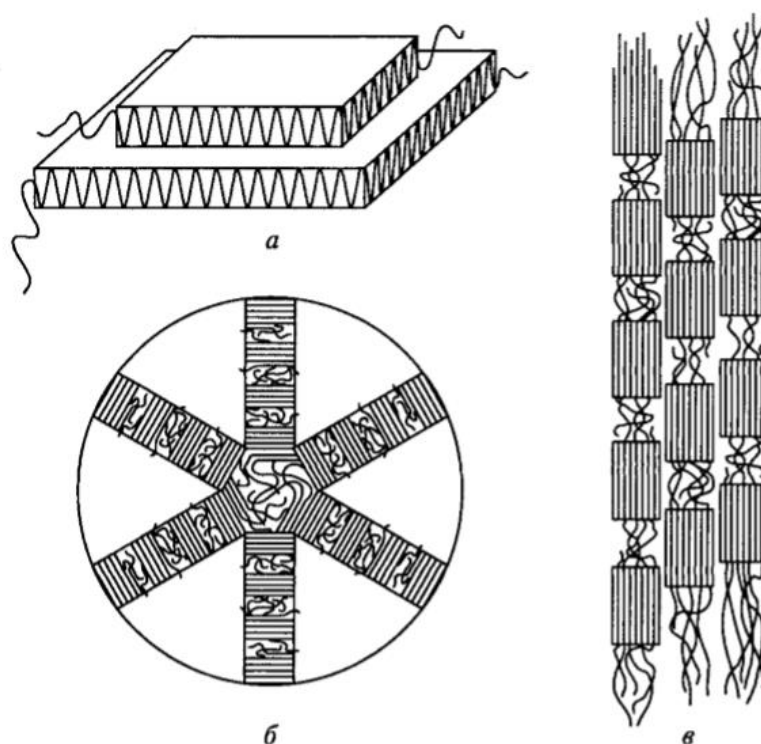


Рисунок 4.64 – Структурные формы кристаллических и аморфно-кристаллических полимеров:

- а – складчатая структура макромолекул в пластинчатом кристалле;*
б – сферолит с радиальной периодичностью в аморфно-кристаллических материалах;
в – схема фибриллярного строения полимеров

При кристаллизации сильно разбавленных растворов можно получить небольшие пластинчатые кристаллы некоторых полимеров с правильной огранкой (например, полиэтилена). В кристаллическом полимере макромолекулы плотно упакованы и им трудно проявлять свою гибкость. Такие полимеры обычно являются жесткими материалами с высоким модулем упругости и малой деформируемостью. Однако на практике чаще образуются более сложные структуры – фибриллы и сферолиты, в которых имеет место чередование кристаллических и аморфных прослоек. Сферолиты представляют собой «сборные молекулярные конструкции» из симметрично расположенных лучей, как показано на рис. 4.64, б. В этом случае молекулярные цепи в кристаллических областях ориентируются перпендикулярно направлению луча, причем многие макромолекулы пронизывают сразу несколько чередующихся прослоек, благодаря чему обеспечивается монолитность вещества в целом.

В полимерах с фибриллярным строением основными элементами надмолекулярных структур являются микрофибриллы, которые похожи на неразветвленные лучи сферолитов, но отличающиеся от них большей длиной и ориентацией

молекулярных цепей в кристаллитах (рис. 4.64, в). Кристаллизующиеся гибкоцепные полимеры, как правило, не бывают полностью кристаллическими. Поэтому их часто называют аморфно-кристаллическими. Степень кристалличности полимера, т. е. объемная доля кристаллических прослоек тем выше, чем более регулярной оказывается структура макромолекул, т. е. чем меньше число разного рода ответвлений.

Деформационные свойства таких материалов определяются аморфными сочленяющими участками, состоящими из сшивающих («проходных») макромолекул. Их доля редко превышает 30 %, а из этих 30 % примерно лишь десятая часть непосредственно реагирует на нагрузку. Именно по этой причине реальная механическая прочность аморфно-кристаллических полимеров намного меньше прочности монокристаллов.

Аморфные полимеры характеризуются отсутствием трехмерного дальнего порядка в расположении макромолекул, хотя и в этом случае полимеры не являются полностью неупорядоченными (например, возможно образование пачек, глобул и других надмолекулярных структур). Элементы упорядоченности в аморфных средах носят флуктуационный характер, т. е. они постоянно разрушаются в одних местах и образуются в других. Время их существования зависит от температуры. Если не учитывать флуктуирующую надмолекулярную структуру, то для аморфных полимеров подходящей оказывается модель хаотически переплетенных молекулярных цепей.

В зависимости от температуры аморфные полимеры могут находиться в трех физических состояниях, существенно различающихся по термомеханическим свойствам. Эти различия можно отчетливо увидеть на рис. 4.65, где представлена стандартная термомеханическая кривая для линейного полимера, отражающая изменение относительной деформации при постоянной нагрузке в процессе нагревания материала.

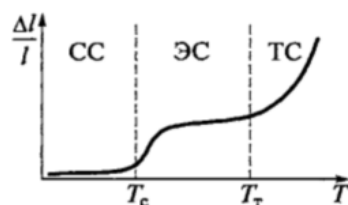


Рисунок 4.65 – Зависимость относительной деформации линейного некристаллического полимера от температуры в условиях фиксированной нагрузки:

СС – стеклообразное состояние; ЭС – высокоэластичное состояние;

ТС – вязкотекучее состояние

С каждым из трех состояний связан определенный комплекс физических свойств, и каждому состоянию соответствует своя область технического и технологического применения.

1. **Стеклообразное состояние.** Материал в этом состоянии имеет внутреннюю структуру жидкости и механические свойства твердого тела. Подобно твердому телу полимер в стеклообразном состоянии обладает устойчивостью формы, жесткостью и хрупкостью. Даже при весьма больших механических напряжениях он лишь незначительно деформируется перед разрушением. Температуру, при которой полимер в процессе нагревания перестает быть стеклообразным или, наоборот, при которой он переходит в стеклообразное состояние, называют температурой стеклования T_c . Ниже температуры стеклования процессы структурной релаксации тормозятся огромной вязкостью среды и малой подвижностью молекул.

2. **Высокоэластичное состояние.** В этом состоянии у полимеров наблюдается большая обратимая деформация при сравнительно небольших механических напряжениях. Высокоэластичная деформация связана с ориентацией и перемещением звеньев гибких цепей при незначительных изменениях межатомных расстояний в молекулах и слабой деформации валентных углов.

Полимеры, которые находятся в высокоэластичном состоянии в условиях их эксплуатации, называются *эластомерами*. Типичными примерами эластомеров являются каучуки и резины. Такие материалы способны восстанавливать свою форму после снятия нагрузки, как это свойственно упругим твердым телам. Как правило, эластомеры обладают небольшим модулем упругости и хорошими амортизирующими свойствами. Каучуки могут удлиняться при растяжении почти в 10 раз.

Состояние высокой эластичности является промежуточным между жидкостью и твердым телом. Перемещение участков цепей под влиянием теплового движения приближает это состояние к жидкому, а связи между молекулами, препятствующие перемещению целых цепочек, роднят его с твердым телом. При нагревании вещества, находящегося в высокоэластичном состоянии, до определенной температуры силы сцепления между макромолекулами исчезают, они получают возможность перемещения друг относительно друга. В результате полимер переходит в состояние текучести. Температура, при которой совершается такой переход, называется температурой текучести T_T .

3. Вязкотекучее состояние. Это одно из структурно-жидких состояний полимеров, при котором воздействие механических сил приводит преимущественно к развитию необратимых (пластических) деформаций. Текучесть системы зависит от вязкости вещества, которая, в свою очередь, характеризует внутреннее трение и сопротивление деформированию среды. При переходе от стеклообразного состояния в текучее или наоборот вязкость различных систем может изменяться на несколько порядков. Необратимость деформаций вязкой среды в состоянии текучести и фиксация формы при последующем охлаждении материала используется в технике при формовке изделий из термопластичных полимеров.

Показанные на рис. 4.65 переходы полимера из одного состояния в другое не связаны с изменением структуры, т. е. не являются фазовыми, а имеют чисто кинетическую (релаксационную) природу. Эти состояния не могут находиться в равновесии друг с другом при одной и той же температуре.

Аморфно-кристаллические полимеры по термомеханическим свойствам во многом подобны аморфным материалам. В частности, они также обладают способностью к большим обратимым деформациям в определенном интервале температур (интервале размягчения). Высокоэластичная деформация таких материалов обусловлена «распрямлением» спутанных молекулярных цепей в аморфных межкристаллитных прослойках, как показано на рис. 4.66.

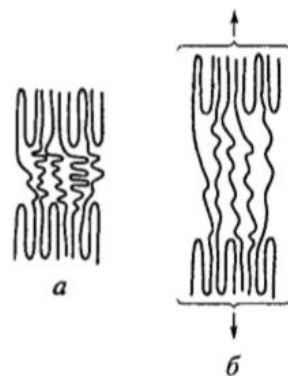


Рисунок 4.66 – Схема деформации молекулярных цепей аморфно-кристаллического полимера в высокоэластичном состоянии:

а – исходное состояние; б – растяжение молекулярных цепей при внешней нагрузке

Вследствие разной длины цепочек наиболее нагруженными при растяжении оказываются самые короткие из них. Именно эта неравномерность распределения нагрузки между молекулярными цепями и является причиной низкой механической прочности линейных полимеров.

С увеличением степени кристалличности полимеров или числа сшивок (поперечных мостиков) между макромолекулами происходит ужесточение цепей и постепенно утрачивается способность к большим необратимым деформациям. Соответственно сглаживаются границы между тремя различными физическими состояниями, отмеченными на рис. 4.65. Пространственные полимеры на высокой стадии полимеризации полностью инертны к изменениям температуры окружающей среды.

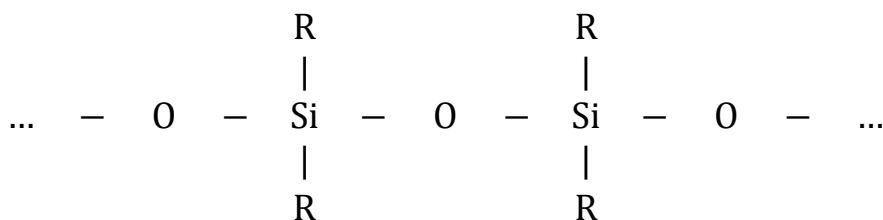
Твердые линейные полимеры обладают еще одной важной особенностью. В отличие от обычных твердых тел они при больших механических напряжениях подвергаются так называемому *холодному течению* или вынужденной эластической деформации, которая приводит к формированию ориентированного состояния полимеров. При деформировании полимеров происходит изменение взаимного расположения молекул, форм надмолекулярной организации. Ориентация элементов структуры в направлении действия силы приводит к появлению анизотропии свойств.

Одним из основных способов улучшения механических свойств линейных полимеров является их вытяжка, которая может быть одноосной, двухосной, плоскосимметричной и др. Одноосное ориентирование используют для получения высокопрочных полимерных волокон, а плоскосимметричную вытяжку применяют для увеличения механической прочности пленок и мембран.

Состав полимерных цепей

По химическому составу полимеры можно подразделить на органические и элементоорганические. К *органическим* полимерам относят такие высокомолекулярные соединения, у которых главная цепь построена из атомов углерода или представляет собой комбинацию углерода с кислородом, азотом, серой или фосфором. Исключительная способность углерода образовывать молекулярные цепи из собственных атомов обусловлена его одинаковой склонностью к реакциям окисления и восстановления, т. е. одинаковой способностью отдавать или принимать электроны.

Элементоорганическими называются такие полимеры, у которых главная цепь не содержит атомов углерода, но обрамляется органическими группами (CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 и др.) или атомами водорода. Наиболее распространенными представителями этих материалов являются кремнийорганические соединения (полиорганосилоксаны). Основу таких материалов составляет очень устойчивая силоксановая группировка атомов:



Свойства полиорганосилоксанов можно изменять путем изменения степени полимеризации и состава углеводородных радикалов R. При этом могут быть получены жидкие, эластичные или твердые диэлектрики. В зависимости от состава и структуры молекулярных цепей они могут быть как термопластичными, так и терморезистивными материалами. В частности, линейные и разветвленные полиорганосилоксаны с невысокой молекулярной массой в нормальных условиях представляют собой бесцветные жидкости с полярными свойствами.

Электрические свойства

Строение макромолекул во многом определяет электрические свойства полимеров. Все химические связи углерода с другими элементами в той или иной степени полярны из-за различия электроотрицательностей атомов, участвующих в образовании связи. Суммарный дипольный момент молекулы определяется векторной суммой дипольных моментов отдельных связей. Если молекула имеет симметричное строение, то дипольные моменты отдельных связей могут уравновешивать друг друга, благодаря чему суммарный дипольный момент молекулы равен нулю.

Вещества с несимметрично построенными звеньями полимерных молекул являются дипольными и обычно обладают повышенной гигроскопичностью, невысокими или средними электрическими характеристиками. Высокомолекулярные углеводороды с симметрично построенными молекулами практически неполярны или слабополярны, проявляют гидрофобные свойства, отличаются малыми значениями $\text{tg}\delta$ и низкой удельной проводимостью.

Во всех линейных полимерах различают два типа релаксационных потерь: *дипольно-сегментальные* и *дипольно-групповые*. Первый тип отражает существование специфической формы тепловых колебаний, присущих высокомолекулярным веществам. Как уже отмечалось, из-за цепного строения макромолекул в условиях их ослабленного взаимодействия становится возможным взаимообусловленное движение крупномасштабных сегментов, которое можно представить как изгибные колебания основной молекулярной цепи. Размер сегментов может составлять десятки и даже сотни мономерных единиц.

Второй тип релаксационных потерь обусловлен вращением малых полярных групп (радикалов), содержащихся в боковых ветвях макромолекулы. Если в боковой цепи полимера содержатся две различные полярные группы, способные ориентироваться в электрическом поле независимо друг от друга, то на температурной зависимости $\text{tg} \delta$ можно наблюдать два максимума дипольно-групповых потерь.

Сегментальное движение в полимерах проявляется при температурах выше температуры стеклования, так как ниже температуры T_c переход сегмента из одного положения равновесия в другое требует практически бесконечно большого времени. Для большинства полимеров температурный максимум $\text{tg} \delta$ для дипольно-сегментальных потерь превышает его значение для дипольно-групповой релаксации (рис. 4.67). Увеличение длины углеводородных (алкильных) радикалов всегда вызывает смещение максимума дипольно-сегментальных потерь в область более низких температур.

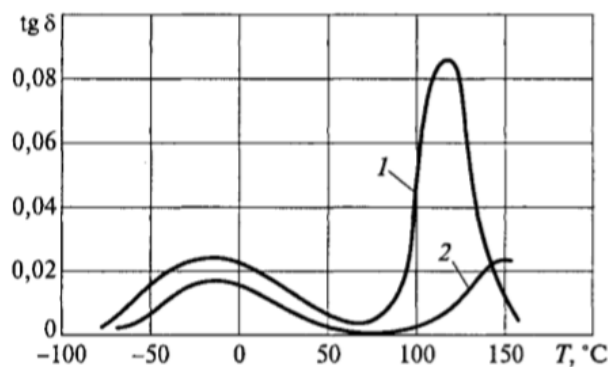


Рисунок 4.67 – Температурная зависимость $\text{tg} \delta$ для полиэтилентерефталата на частоте 10^3 Гц:

1 – аморфно-кристаллическое состояние; 2 – кристаллическое состояние

Кристаллизация полимеров сопровождается заметным уменьшением как диэлектрической проницаемости, так и $\text{tg} \delta$. Однако и в этом случае сохраняется диэлектрическая релаксация двух разновидностей, обусловленных сегментальным движением макромолекул в аморфных прослойках и вращением полярных групп в боковых ветвях.

Как видно из рис. 4.67, уменьшение количества аморфной фазы в кристаллизующемся полиэтилентерефталате приводит к снижению максимума $\text{tg} \delta$, связанного с дипольно-сегментальной релаксацией. Одновременно при кристаллизации наблюдается возрастание удельного сопротивления полимеров, поскольку уменьшается подвижность ионов, участвующих в электропроводности.

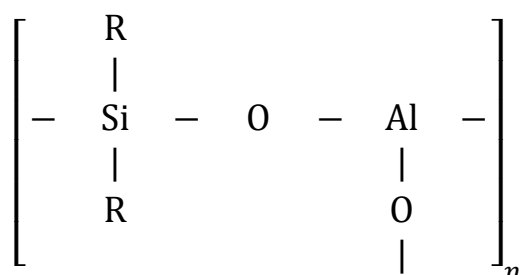
Существенное влияние на релаксационные потери оказывает также пластификация полимеров. С увеличением содержания пластификатора уменьшается структурная вязкость полимера, что приводит к уменьшению времени релаксации и обусловленному этим фактором сдвигу максимума релаксационных потерь в сторону более низких температур.

Теплофизические свойства

Большинство органических полимеров может длительно работать лишь при температурах ниже 100 °С. Выше этой температуры, как правило, происходит быстрое тепловое старение материала, т. е. необратимое ухудшение его свойств. Поэтому одной из важнейших задач химии высокомолекулярных соединений всегда являлась разработка более нагревостойких материалов, сохраняющих одновременно гибкость, эластичность и другие ценные свойства органической изоляции. К полимерам с повышенной нагревостойкостью относятся фторуглероды (см. далее), кремнийорганические соединения, полиимиды.

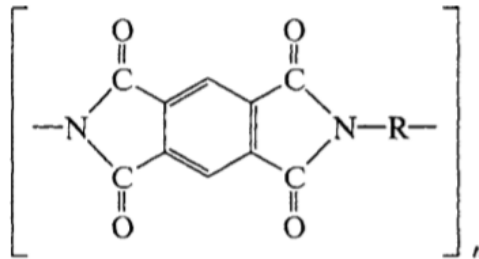
В кремнийорганических соединениях энергия силоксановой связи Si – O значительно больше энергии связи между атомами углерода C – C, что и определяет более высокую нагревостойкость полиорганосилоксанов, достигающую до 250...300 °С. Эти соединения занимают промежуточное положение между органическими веществами и силикатными стеклами. Их отличает высокая устойчивость к действию влаги, химическая инертность, стойкость к окислению, способность противостоять продолжительному воздействию солнечного света. Повышенную стойкость полиорганосилоксанов к окислению объясняют тем обстоятельством, что атомы кремния в полимерной цепи уже связаны с кислородом; атомы же углерода находятся только в боковых ветвях, и поэтому окисление углерода не вызывает разрушения основной молекулярной цепи, как это имеет место в органических полимерах.

По сравнению с кремнийорганическими соединениями еще более высокой нагревостойкостью обладают *полиалюмоорганосилоксаны*, у которых основная цепь построена из чередующихся атомов кремния, кислорода и алюминия:



Такие полимеры способны выдерживать температуры до 500 °С, могут переходить в нерастворимое неплавкое состояние.

К числу наиболее нагревостойких органических полимеров относятся *полиимиды*, замечательные свойства которых во многом определяются ароматической природой молекул:



Полиимидная пленка работоспособна при температуре 300 °С в течение 1 000 часов. Даже при 500 °С ее кратковременная прочность вдвое превосходит прочность пленки из полиэтилена при 20 °С. Благодаря химической и тепловой стабильности полиимидные пленки применяются в качестве гибких печатных плат, шлейфов и подложек гибридных интегральных схем, а также в конденсаторах, нагревостойких кабельных изделиях, в изоляции электрических машин.

Наряду с высокой нагревостойкостью полиимиды обладают исключительной холодостойкостью. Критерием устойчивости к холоду для полимеров является отсутствие хрупкости и сохранение эластичных свойств. Для повышения холодостойкости полимеров, эксплуатируемых в стеклообразном состоянии, их часто подвергают пластификации. У полиимидов механические свойства практически не изменяются вплоть до криогенных температур.

Характеризуя теплофизические свойства полимеров, необходимо отметить, что все эти материалы отличаются малой теплопроводностью. У линейных полимеров она обычно составляет 0,1...0,3 Вт/(м·К), что примерно на три порядка величины меньше, чем у металлов. Поэтому полимеры являются хорошими теплоизоляторами. Вследствие относительной подвижности цепей и смены конформаций (способов укладки макромолекул) при нагревании полимеры имеют относительно высокий температурный коэффициент линейного расширения ($10^{-5} \dots 10^{-4} \text{ K}^{-1}$). Однако высокая эластичность линейных полимеров позволяет сопрягать их с поверхностью любого твердого тела.

Для многих линейных полимеров характерна химическая инертность по отношению к неорганическим веществам и гораздо меньшая химическая устойчи-

вость при контакте с органическими реактивами. В принципе все полимеры неустойчивы в средах, обладающих резко выраженными окислительными свойствами. Особенность полимеров состоит еще и в том, что по своей природе они не являются вакуумплотными материалами. Молекулы газообразных и жидких веществ, особенно воды, могут проникать в микропустоты, образующиеся при движении отдельных сегментов. Таким образом, герметизирующие возможности полимеров ограничены, а пассивирующее их действие не универсально. Поэтому полимерная пассивация применяется в неответственных случаях. Вместе с тем для полимерных покрытий характерны отсутствие макропористости и хорошая адгезия к материалу основы.

Деструкция полимеров

Этим термином объединяют совокупность химических процессов, приводящих к необратимому изменению структуры и молекулярной массы полимеров, ухудшению их механических, электрических, теплофизических и других свойств. Деструкция может происходить как в процессе изготовления изделий, так и при их эксплуатации под воздействием нагревания, облучения, ультразвука, химических агрессивных сред, микроорганизмов и др. Вследствие ухудшения эксплуатационных свойств сокращается ресурс работы полимеров, что может привести к выходу изделий из строя.

В зависимости от природы воздействия различают разные виды деструкции: термическую, термоокислительную, световую, радиационную, механическую, биологическую и др. Наиболее распространенный ее вид – термоокислительная деструкция – происходит под действием окислителей при повышенной температуре. Для борьбы с деструкцией в состав полимеров вводят различные стабилизаторы, в частности антиоксиданты, которые замедляют термоокислительные реакции. Иногда деструкция применяется для частичного уменьшения молекулярной массы полимеров в целях облегчения их переработки.

ЛИНЕЙНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

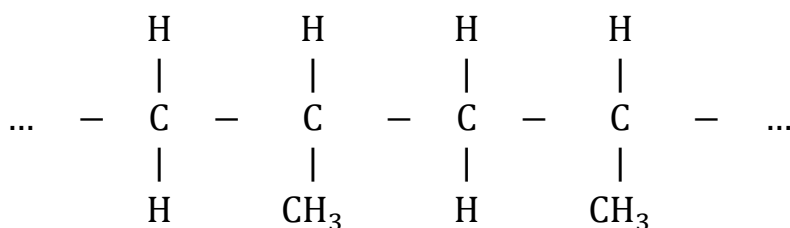
Материалы с малыми диэлектрическими потерями (неполярные)

К неполярным относятся такие полимеры, у которых мономерные звенья макромолекул не обладают дипольным моментом. Из материалов этой группы наиболее важное техническое значение имеют полиэтилен, полипропилен, полистирол, политетрафторэтилен. Их основные электрические свойства приведены в Приложении 3.

Полиэтилен, рассмотренный ранее, является продуктом полимеризации этилена в присутствии катализаторов. В промышленных условиях полимеризацию проводят при низком (около 1 МПа), среднем (3...4 МПа) и высоком (порядка 200 МПа) давлениях этилена. Повышение давления одновременно сопровождается повышением температуры процесса с 80 до 200...300 °С. Материалы, получаемые в различных условиях, обладают разной степенью кристалличности, различной механической прочностью и пластичностью. Так, если у полиэтилена высокого давления предел прочности на растяжение в среднем составляет около 14 МПа, а относительное удлинение при разрыве близко к 600 %, то у полиэтилена среднего и низкого давления они равны соответственно 30 МПа и 400 %. Таким образом, полиэтилен высокого давления оказывается материалом более эластичным, но менее прочным. С понижением давления при полимеризации увеличивается доля кристаллической фазы (до 80...90 %), плотность и молекулярная масса полиэтилена, повышается его химическая стойкость, уменьшается газо- и влагопроницаемость.

Полиэтилен практически безвреден и при эксплуатации не выделяет в окружающую среду веществ, вредных для здоровья человека. Вредное действие могут оказывать лишь продукты его разложения. Для всех видов полиэтилена характерно слабое изменение свойств в широком диапазоне температур и частот. Свойства полиэтилена можно модифицировать смешиванием его с другими полимерами или сополимерами. Одним из наиболее прогрессивных методов обработки полиэтилена является радиационное сшивание его цепей, происходящее под действием пучков ускоренных электронов. Облучение полиэтилена приводит к заметному повышению его механической прочности, модуля упругости, термостойкости, а также химической стойкости к растворителям.

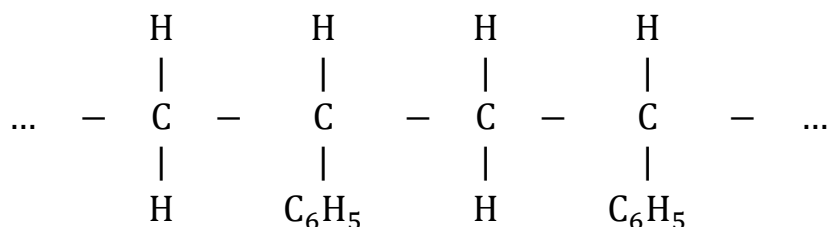
Полипропилен относится к числу линейных термопластичных полимеров изотактического типа, которые отличаются регулярностью строения молекулярных цепей. В изотактическом полипропилене все органические радикалы CH_3 расположены по одну сторону от плоскости основной углеродной цепи:



В молекуле метана CH_4 вследствие симметричности ее строения электрический момент метильной группы CH_3 уравнивается электрическим моментом углеводородной связи CH . Именно поэтому в молекуле пропилена $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$ происходит компенсация дипольных моментов отдельных связей несмотря на отсутствие строгой симметрии в расположении атомов.

По своим физическим и химическим свойствам полипропилен очень близок к полиэтилену, но в сравнении с ним обладает меньшей теплопроводностью, несколько большей нагревостойкостью, хуже переносит низкие температуры, более стоек, чем полиэтилен, к истиранию и многократным изгибам. Наряду с этим он отличается от полиэтилена большей стойкостью к органическим растворителям (особенно к углеводородным) и более высокой чувствительностью к действию кислорода, особенно при повышенных температурах. Поэтому в процессе переработки полипропилена в него надо обязательно добавлять стабилизаторы.

Полистирол получают из мономера стирола $\text{CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_5$, который представляет собой легкую бесцветную синтетическую жидкость с характерным запахом. Полистирол легко перерабатывается в изделия обычными методами, характерными для термопластов, но наиболее широко – литьем под давлением. Строение макромолекул полистирола отражает следующая химическая формула:



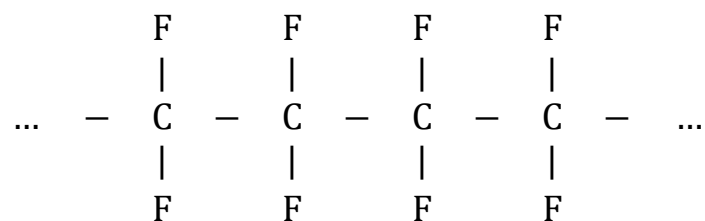
В зависимости от условий полимеризации молекулярная масса M может достигать до 600 000. Наибольшее применение находят полимеры с M в диапазонах 30 000...70 000 (основа для лаков) и 200 000...300 000 (пластмассы). С уменьшением M понижаются механическая прочность и нагревостойкость материала, но одновременно уменьшается хрупкость и увеличивается текучесть.

Стирол может самопроизвольно полимеризоваться при комнатной температуре во время хранения. Чтобы исключить этот нежелательный процесс, в жидкую массу добавляют специальные вещества, замедляющие реакцию полимеризации. Такие вещества получили название ингибиторов. Неравномерная полимеризация вызывает появление внутренних напряжений в материале. Поэтому у изделий из полистирола может наблюдаться образование тончайших трещин. Чтобы предотвратить это явление и уменьшить хрупкость полистирола, к нему

иногда добавляют некоторые виды синтетических каучуков. Еще одним недостатком полистирола является низкая устойчивость к действию органических растворителей. Толуол, бензол, четыреххлористый углерод легко растворяют этот полимер. Этот недостаток удается существенно ослабить путем синтеза сополимера стирола с мономерами виниловой группы.

Несмотря на то что молекула стирола имеет несимметричное строение, она тем не менее почти неполярна, поскольку дипольный момент углеводородной связи уравнивается дипольным моментом фенильной группы C_6H_5 . Подобная ситуация является следствием симметрии молекулы бензола C_6H_6 .

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) в отечественной практике часто называют фторопластом-4. Широкое распространение получило также американское название тефлон. Этот полимер получают эмульсионной полимеризацией тетрафторэтилена $F_2C = CF_2$ в присутствии инициаторов. Макромолекула ПТФЭ имеет регулярное симметричное строение



Такие регулярность и симметрия в расположении звеньев молекулярной цепи обеспечивают неполярные электрические свойства и высокую степень кристалличности получаемого полимера (до 90 %). Для технических целей используют ПТФЭ с молекулярной массой от нескольких сотен тысяч до 10 млн. Среди всех органических полимеров ПТФЭ выделяется высокой нагревостойкостью (около 300 °С) и очень высокой стойкостью к действию химических реактивов. Так, на него не действуют концентрированные серная, соляная, азотная и плавиковые кислоты, щелочи, сильные окислители и другие агрессивные среды. Он устойчив к длительному воздействию морского тумана, солнечной радиации, плесневых грибков, тропического климата. Некоторое действие на него оказывают лишь расплавленные щелочные металлы и атомарный фтор при повышенных температурах. По стойкости к химически активным веществам ПТФЭ превосходит золото и платину.

Он негорюч на воздухе, при нагреве в вакууме не выделяет газообразных продуктов, не растворяется ни в одном из известных растворителей, практически негигроскопичен и не смачивается водой и другими жидкостями.

Высокие нагревостойкость и химическую стойкость фторопласта по сравнению с углеводородами можно объяснить тем, что атомы фтора более крупные, чем атомы водорода. Поэтому они создают сильное поле, экранирующее углеродный скелет от внешнего воздействия. Сама оболочка из атомов фтора также проявляет инертность по отношению к внешним воздействиям из-за большой энергии связи С – F.

Фторопласт обладает также высокой радиационной стойкостью и применяется для изготовления проводов, используемых на атомных электростанциях. Такие провода не боятся попадания масел, керосина и гидравлических жидкостей даже при повышенных температурах. Поэтому их широко применяют для изоляции бортовых кабелей.

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 определенной формы путем прессования, а затем проводят спекание при температуре 360...380 °С.

К недостаткам ПТФЭ следует отнести плохую адгезию к различным материалам, низкую коррозийную стойкость, а также его ползучесть при сравнительно небольших механических нагрузках даже при комнатной температуре. Механические свойства удается улучшить путем радиационного модифицирования или введением специальных наполнителей.

Все неполярные полимеры характеризуются небольшой диэлектрической проницаемостью, малыми диэлектрическими потерями в диапазоне радиочастот, высокой электрической прочностью и весьма высоким удельным сопротивлением. Диэлектрическая проницаемость неполярных полимеров в основном определяется *электронной поляризацией*. Поэтому значение ϵ не зависит от частоты и слабо уменьшается с повышением температуры (рис. 4.68), что находится в соответствии с уменьшением плотности полимера при нагревании. Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости неполярных полимеров отрицателен по знаку и близок по численному значению удвоенному коэффициенту линейного расширения.

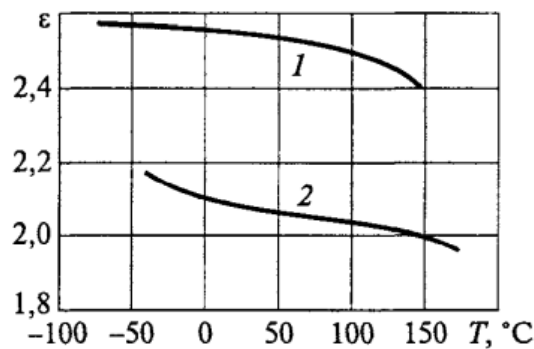


Рисунок 4.68 – Зависимости диэлектрической проницаемости неполярных полимеров от температуры:
 1 – полистирол; 2 – политетрафторэтилен

Благодаря высокому удельному сопротивлению потери на электропроводность в рассматриваемых материалах при нормальных условиях играют далеко не главную роль. Расчет потерь на электропроводность по формуле (4.69) с использованием значений ϵ и ρ из Приложения 3 дает для частоты 10^6 Гц $\text{tg}\delta = 10^{-10} \dots 10^{-12}$, что ничтожно мало по сравнению с экспериментальными значениями этого параметра. Отсюда можно сделать вывод, что даже в неполярных полимерах главными являются релаксационные потери, хотя они и малы.

На рис. 4.69 приведена температурная зависимость $\text{tg}\delta$ для ПТФЭ, на которой отчетливо проявляются два релаксационных максимума, связанных с дипольно-сегментальными и дипольно-групповыми потерями.

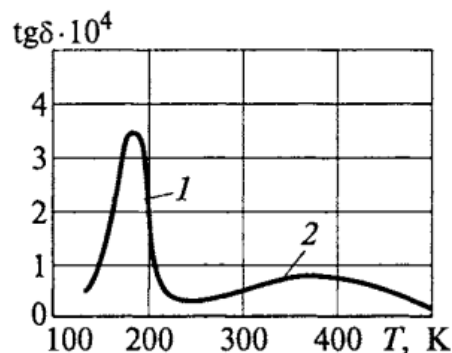


Рисунок 4.69 – Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры для политетрафторэтилена на частоте 200 Гц:

1 – дипольно-групповые потери; 2 – дипольно-сегментальные потери

Положение этих максимумов зависит от частоты и структурной вязкости материала. Кроме того, диэлектрические потери в неполярных полимерах очень чувствительны к полярным примесям, таким как гидроксильные (ОН) или карбонильные (СО) группы, которые всегда присутствуют в технических материалах вслед-

ствие частичного окисления, захвата катализатора полимеризации, молекул растворителя и других причин. Тщательной очисткой материала удается снизить релаксационные потери и достигнуть значений $\text{tg}\delta \approx 10^{-4}$.

Благодаря малым потерям неполярные полимеры широко применяются в технике высоких и сверхвысоких частот. Примерно 20 % производства полиэтилена потребляет кабельная промышленность. Его используют для изоляции силовых кабелей с напряжением от 220 до 3 000 В, а также для изоляции радиочастотных, телевизионных, подводных кабелей, кабелей телефонной связи. Полиэтилен хорошо зарекомендовал себя в качестве материала для влагозащитных кабельных оболочек. В кабельной промышленности применяется главным образом полиэтилен высокого давления благодаря своей более высокой эластичности.

Тонкие пленки из полистирола и политетрафторэтилена применяются для изготовления термостабильных высокочастотных конденсаторов с достаточно большой емкостью и весьма высоким сопротивлением изоляции. Ценным свойством таких пленок является высокая электрическая прочность, достигающая 200...250 МВ/м.

Полиэтилен благодаря химической инертности используется как вспомогательный материал в технологии полупроводников. В частности, из него изготавливают соединительные шланги в установках для очистки различных газов, трубопроводы для подачи и разлива особо чистой воды. Широко распространена полиэтиленовая посуда для хранения чистых химических реактивов.

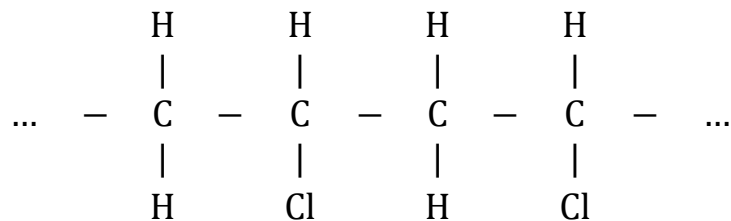
Материалы с повышенными диэлектрическими потерями (полярные)

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 распространенными материалами этой группы являются поливинилхлорид, полиэтилентерефталат и полиамидные смолы. Их свойства можно охарактеризовать следующими усредненными параметрами:

относительная диэлектрическая проницаемость	3...6
удельное объемное сопротивление	$10^{11} \dots 10^{14}$ Ом·м
тангенс угла диэлектрических потерь ($f = 10^6$ Гц)	0,01...0,06
электрическая прочность	15...80 МВ/м

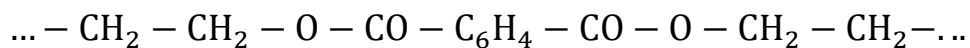
Поливинилхлорид (ПВХ) – твердый продукт полимеризации газообразного винилхлорида $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{Cl}$, представляющего собой этилен, в молекуле которого один атом Н замещен атомом Cl. Название *винилхлорид* от слова «винил» для группы атомов $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} -$ (по этой логике стирол может быть назван *винилбензолом*).

Поливинилхлорид имеет состав $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$ и следующее строение:



Из-за сильных полярных межмолекулярных связей, прочно сцепляющих молекулярные цепи, поливинилхлорид является материалом жестким и негибким. Температура текучести ПВХ тем выше, чем ниже температура полимеризации. Для придания пластичности к ПВХ добавляют пластификаторы, в качестве которых используют органические полярные жидкости с высокой температурой кипения. Пластификатор раздвигает молекулярные цепи, ослабляет взаимодействие между ними, благодаря чему макромолекулы приобретают возможность перемещаться друг относительно друга; иными словами, пластификатор играет роль своеобразной «молекулярной смазки». Введение полярного пластификатора приводит к значительному снижению удельного сопротивления и возрастанию диэлектрических потерь. В зависимости от количества введенного пластификатора и характера переработки ПВХ из него получают винилпласты, пластикаты, пенопласты или электроизоляционные лаки.

Полиэтилентерефталат (лавсан) – это термопластичный полимер, получаемый из этиленгликоля и терефталевой кислоты и имеющий строение



при молекулярной массе M около 30 000. Он обладает значительной механической прочностью и относительно высокой температурой размягчения. По электрическим свойствам лавсан относится к группе дипольных диэлектриков. Он применяется для изготовления волокон, пленок и для других целей. При повышенных температурах лавсан быстро окисляется на воздухе, так что обработку размягченного разогревом материала производят в атмосфере нейтрального газа (азота).

Полиамидные смолы также имеют линейное строение молекул и являются термопластичными веществами. Они отличаются высокой механической прочностью и эластичностью, растворимы лишь в незначительном числе растворителей (в частности, в крезоле и расплавленном феноле). Эти смолы применяются для изготовления искусственных волокон и пластических масс. Из этих смол особенно распространен капрон, строение которого выражается формулой



Полиамиды стареют под действием света, влаги, температурных изменений. Это проявляется в ухудшении пластичности, снижении механической прочности. Полиамидам присуща относительно высокая гигроскопичность, легкая деформируемость при повышенных температурах.

У всех полярных полимеров диэлектрическая проницаемость уменьшается с ростом частоты и сложным образом зависит от температуры. Диэлектрические потери определяются процессами *дипольно-сегментальной* и *дипольно-групповой релаксации*, следствием чего является наличие максимумов в температурной зависимости $\text{tg}\delta$ (см. рис. 4.67). При повышенных температурах, когда полимер находится в пластичном состоянии, существенную роль начинают играть потери, обусловленные электропроводностью.

Полярные полимеры, по сравнению с неполярными, характеризуются примерно на два порядка большим значением $\text{tg}\delta$ и заметно меньшим удельным объемным сопротивлением. Поэтому они используются в основном как изоляционные и конструкционные материалы в диапазоне относительно низких частот. Следствием полярности является сильная зависимость удельного поверхностного сопротивления от влажности окружающей среды.

Поливинилхлоридный пластикат получил широкое применение в производстве монтажных проводов благодаря гибкости, достаточной прочности и высокой производительности наложения изоляции. Из непластифицированного ПВХ изготавливают изделия, способные работать в химически агрессивных средах. Пленки из полиэтилентерефталата (лавсана) используются в качестве несущей основы при изготовлении ленты магнитной записи. Из этого материала можно получать тонкие пленки для межслойной изоляции в обмотках трансформаторов, дросселей и других подобных изделий, рассчитанных на рабочую температуру от -60 до $+150$ °С. Конденсаторы на основе лавсановых пленок обладают более высокими предельными температурами (до 150 °С) по сравнению с бумажными конденсаторами и меньше последних по размерам.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОРОШКОВЫЕ ПЛАСТМАССЫ И СЛОИСТЫЕ ПЛАСТИКИ

Композиционные порошковые пластмассы

Они предназначены для изготовления изделий методом горячего прессования или литья под давлением, состоят из связующего вещества (искусственные смолы – пространственные или линейные полимеры) и наполнителей (древесная мука, кварцевый песок, бумага, слюдяная крошка, каолин, асбестовое или стеклянное волокно и т. д.). Кроме того, в пластмассу добавляют красители, стабилизаторы и пластификаторы.

Наполнитель удешевляет пластмассу, улучшает ее механические (а иногда и электрические) свойства. Стабилизаторы повышают ее стойкость к термоокислительным процессам, воздействию излучений и микроорганизмов, а пластификаторы уменьшают хрупкость изделий, способствуют улучшению технологических параметров формуемой композиции. При массовом производстве изделий одинаковой формы и размеров применение пластических масс позволяет обеспечить высокую производительность труда.

В качестве связующих веществ используются фенолоформальдегидные, анилиноформальдегидные, крезолоформальдегидные, карбамидоформальдегидные, меламиноформальдегидные, кремнийорганические и другие смолы. Изделия на основе фенолоформальдегидных смол часто называются фенопластами. В зависимости от соотношения между компонентами и условий синтеза могут быть получены пластмассы как с термопластичными, так и с термореактивными свойствами (термопласты и реактопласты).

Фенолоформальдегидные смолы синтезируют путем реакции поликонденсации, происходящей при взаимодействии водного раствора фенола C_6H_5OH с формалином (т. е. водным раствором формальдегида CH_2O) в присутствии катализатора. Если в ходе реакции обеспечивается избыток формальдегида, то получается термореактивная смола, называемая бакелитом. Последний имеет несколько стадий полимеризации, причем в начальной стадии, называемой резолом, бакелит еще обладает плавкостью и легко растворяется в спирте.

При дальнейшем нагревании резол подвергается дополнительной полимеризации и переходит в неплавкую стадию – резит. В этой стадии полимеризации бакелит обладает пространственной структурой, повышенной механической прочностью, улучшенными электроизоляционными свойствами, практически нерастворим ни в воде, ни в спирту, ни в каких-либо органических растворителях.

В электронике фенолоформальдегидные смолы широко применяются для изготовления слоистых пластиков и электроизоляционных покрытий. Все разновидности бакелита относятся к сильнополярным диэлектрикам из-за наличия в макромолекулах гидроксильных групп $-\text{OH}$. Для бакелита в стадии резита среднее значение удельного сопротивления составляет около 10^{10} Ом·м, при этом на частоте 1 МГц диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 4,5 \dots 5,0$, а $\text{tg}\delta = 0,01 \dots 0,02$.

При замене фенола (в реакции с формальдегидом) анилином $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ получают анилиноформальдегидные смолы (аминопласты). Их полярные свойства выражены менее сильно в сравнении с фенопластами, так как аминная группа $-\text{NH}_2$ обладает меньшим дипольным моментом, нежели гидроксильные комплексы $-\text{OH}$. Благодаря меньшей полярности аминопласты выделяются улучшенными электрическими свойствами среди прочих композиционных пластмасс. Они также ценны еще и тем, что позволяют придавать изделиям любую яркую окраску, тогда как фенопласты из-за темно-коричневого цвета самой фенолоформальдегидной смолы могут принимать только темные цвета.

Использование кремнийорганических смол позволяет получать пластмассы с нагревостойкостью до 300°C и более. Как уже отмечалось ранее, эти вещества отличаются повышенной химической стойкостью, малой гигроскопичностью, они практически не смачиваются водой. Однако кремнийорганические материалы сравнительно дороги, кроме того, они, как правило, имеют невысокую механическую прочность.

Тип связующего вещества определяет особенности технологии изготовления изделий из пластических масс. Исходное сырье тщательно измельчается и перемешивается. Изготовленный таким образом пресс-порошок идет на формовку изделий. Формование термореактивных пластмасс обычно проводят путем прессования в стальных пресс-формах с помощью гидравлических прессов. Если требуется одновременно нагрев и давление, то пластины пресса или сама пресс-форма снабжаются электронагревательным устройством.

Литье под давлением применяется для получения изделий из термопластичных пластмасс. В этом случае исходную композицию подогревают и размягчают вне пресс-формы и затем вдавливают в нее с помощью плунжера. Для фиксации формы изделия литьевая масса должна охладиться непосредственно в пресс-форме до снятия давления.

Композиционные пластмассы широко применяются в качестве электроизоляционных и конструкционных материалов. В частности, из них изготовляют корпуса радиоприемников, телевизоров, музыкальных центров, компьютерных мониторов, телефонов, а также клавиатуры, штепсельные разъемы, разного рода выключатели и ручки управления и др. Изготовление таких изделий обычной механической обработкой было бы весьма трудоемко, а формование из пластмассы позволяет получать их за одну технологическую операцию.

Слоистые пластики

Разновидностью композиционных пластмасс являются *слоистые пластики*, в которых в качестве наполнителя используют листовые волокнистые материалы. К слоистым пластикам относят гетинакс, текстолит и стеклотекстолит.

Гетинакс получают горячей прессовкой бумаги, пропитанной фенолоформальдегидной смолой в стадии резолы или другими смолами этого же типа. Для производства используется прочная и нагревостойкая пропиточная бумага. Пропитку производят с помощью водной суспензии формальдегидной смолы. Листы бакелизированной бумаги после их сушки собирают в пакеты и эти пакеты прессуют на гидравлических прессах при температуре 160 °С под давлением 10...12 МПа. Во время прессования смола сначала размягчается, заполняя поры между листами и волокнами, а затем затвердевает, переходя в неплавкую стадию резита. В результате волокнистая основа связывается в прочный монолитный материал.

Гетинакс относится к числу сильнополярных диэлектриков, так как и связующее вещество (бакелит), и наполнитель (целлюлоза) обладают полярными свойствами. Слоистое строение гетинакса приводит к анизотропии свойств. Так, его удельное объемное сопротивление ρ_V поперек слоев в 50...100 раз выше, чем ρ_V в продольном направлении. Перпендикулярно плоскости слоев наблюдаются также более высокая электрическая прочность и меньшие диэлектрические потери ($E_{пр} = 30$ МВ/м, $\text{tg}\delta = 0,04...0,08$ на частоте 1 МГц).

Гетинакс используется для изготовления наиболее дешевых печатных плат. Последние являются типовыми несущими конструкциями радиоэлектронной аппаратуры. В состав печатной платы входит диэлектрическое основание и печатные проводники из тонкой медной фольги толщиной от 30 до 100 мкм. Требуемый рисунок печатной схемы получают путем избирательного травления.

Текстолит во многом аналогичен гетинаксу, но его получают из пропитанной хлопчатобумажной ткани. Он обладает худшими электрическими свойствами, чем гетинакс, к тому же в 5-6 раз дороже гетинакса, поскольку стоимость ткани существенно выше стоимости бумаги. Однако текстолит отличается повышенной стойкостью к истиранию и хорошо переносит ударные нагрузки. Поэтому текстолит применяют также в качестве конструкционного материала (крепежные планки, щитки, панели). Соответственно, его выпускают не только в виде листов, но и плит толщиной до 50 мм.

Стеклотекстолит представляет собой листовой материал с повышенной нагревостойкостью и механической прочностью, который изготавливают путем прессования бесщелочной стеклянной ткани, пропитанной терморезистивным связующим. Благодаря ценным свойствам наполнителя стеклотекстолит обладает минимальным влагопоглощением, имеет лучшую стабильность формы и размеров, а его электрические свойства остаются достаточно хорошими даже во влажной среде (например, на частоте 1 МГц $\text{tg}\delta$ не превышает 0,04). Поэтому стеклотекстолит является одним из лучших материалов для оснований печатных плат.

В качестве связующих веществ при изготовлении слоистых пластиков помимо фенолоформальдегидных смол применяются также эпоксидные и кремнийорганические смолы. Замена связующего не изменяет название пластика, а лишь определяет его промышленную марку. Введение эпоксидных или кремнийорганических смол способствует улучшению теплофизических и электрических свойств слоистых композиций.