

НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Диангидрид трициклодецентетракбон кислотанын негизинде полимердин негизги касиеттери аныкталган.

Описаны основные диэлектрические свойства полиимидов на основе диангидридов трициклодецентетракбоновых кислот, показано влияние различных физических и химических факторов.

Basic dielectric properties of polyimide on the basis of dianhydrides of tricyclocenthetrakbone acids are described, influence of different physical and chemical properties factors.

1. Полиимиды алициклического строения – термостойкий, высоковольтный электроизоляционный материал

Реализация Стратегии индустриально-инновационного развития Казахстана предусматривает дальнейшее развитие электротехнической промышленности для обеспечения растущих нужд промышленности Казахстана в электротехническом оборудовании. Создание новых типов электрооборудования или реконструкция старых не могут быть реализованы без применения надежных изоляционных систем с высокими показателями по нагревостойкости, электрической прочности и долговечности, так как срок службы электрооборудования зависит от срока службы изоляции. В связи с этим ставится задача создания электрооборудования с использованием новых изоляционных материалов, которые должны обеспечить надежную работу электротехнического оборудования

В настоящее время материалы для электротехнического производства в основном завозятся из стран дальнего зарубежья и СНГ. В связи с этим разработка и организация производства новых электротехнических материалов, а именно, изоляционных, способных выдержать конкуренцию на мировом рынке и удовлетворять современным требованиям, является актуальной задачей. К таким перспективным изоляционным материалам относятся так называемые полиимиды, которые по своему строению бывают

ароматические, алифатические и алициклические. Во всех развитых зарубежных странах наиболее широко применяются полиимиды ароматического строения, т.е. разработаны и промышленно производятся полиимидные лаки и пленки ароматического строения на основе пиромеллитового диангида (полипиромеллитимиды) типа Kapton различных модификаций, П/ПМ/180/КО, Элмикаимид, ПМФА-352, ПМ и др. /1-4/. По всем электрофизическим показателям эти полиимиды являются самыми перспективными из всех известных полимерных материалов. Но есть и недостатки, которые заключаются в трудности их переработки и получения готового изделия, в дороговизне исходного сырья, невозможности получения монолитной изоляции больших размеров и толщин.

В Казахстане также разработана электрическая изоляция на основе полиимидов, но алициклического строения – на основе диангидридов трициклодеценттетракарбоновых кислот и различных диаминов (под предварительной маркой – АБимид), которая по электроизоляционным свойствам не уступает зарубежным аналогам, а по некоторым характеристикам превосходит их. Полиимиды алициклического строения удовлетворяют всем техническим требованиям, предъявляемым к полиимидам ароматического строения. На их основе можно производить широкий круг изделий: эмалированные провода, изоляционные пленки, литые композиции. Определяющими факторами при реализации данного направления явились доступность, простота получения исходных соединений и полимеров на их основе, низкая энергоемкость этих процессов, тем более что один из исходных мономеров производится с помощью солнечной энергии.

Из этого полиимида путем оптимизации состава по механическим характеристикам, не снижая электрических свойств, можно получить электрическую изоляцию высокого класса нагревостойкости и электрической прочности. Изменяя диаминную компоненту, можно регулировать такую характеристику, как диэлектрическая проницаемость, что немаловажно при применении в изоляции кабелей или в конденсаторах.

Исследования электрических свойств дают возможность использования их в качестве пленочной и витковой изоляции для электромеханических преобразователей энергии (ЭМП) с повышенным сроком службы за счет повышения ресурса работы изоляции, для проводов и кабелей, работающих в экстремальных условиях и т.д. взамен или наряду с полипиромеллитимидами /2/.

2. Электрические свойства полиимидов алициклического строения

Как известно, к электрическим свойствам изоляции относятся такие характеристики, как диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, удельные электрические сопротивления по поверхности и по объему и электрическая прочность диэлектриков в зависимости от формы электрического поля. На все эти параметры оказывают влияние различные внешние и внутренние факторы. Если к внешним факторам можем отнести температуру, перенапряжения, механические воздействия и т.д., то к внутренним – изменения структуры полимера введением различных совместимых ингредиентов.

В процессе изучения электрических свойств алициклических полиимидов на примере пленочной изоляции было показано, что они характеризуются высоким уровнем диэлектрических показателей. В табл. 1 приведены электрофизические свойства ПИ на основе фотоаддукта бензола с малеиновым ангидридом (АБ) и ДАДФЭ.

Таблица 1

Электрофизические характеристики ПИ_{АБ} и ДАДФЭ

Параметры	20 °С	200 °С	250 °С	275 °С
Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (1 кГц)	0,001-0,003	0,003-0,005	0,005-0,007	0,007–0,01
Диэлектрическая проницаемость ϵ'	2,1-2,4	2.0-2.2	1,6-1,8	2,0-2,1
Удельное объемное сопротивление ρ_v , Ом М	$(1-3) \cdot 10^{15}$	$(3-4) \cdot 10^{13}$	$(2- 4) 10^{12}$	$(1 -3) \cdot 10^{11}$
Удельное поверхностное сопротивление ρ_s , Ом	$(2-5) \cdot 10^{14}$	$(2-6) \cdot 10^{12}$	$(1 -3) 10^{11}$	$(2-5) \cdot 10^{11}$
Электрическая прочность E_n , В/м	200-220	140-150	90-100	70-90

Из таблицы видно, что не только $\text{tg}\delta$, но и другие параметры зависят от температуры. Как следует из данных таблицы, электрофизические параметры полимера зависят от температуры, с повышением которой $\text{tg}\delta$ незначительно увеличивается, что можно объяснить некоторым повышением подвижности макромолекул, облегчающей движение диполей, их ориентацией в пространстве под действием поля /5/. Отмеченный факт наблюдается до температур 250–275 °С, когда $\text{tg}\delta$ достигает минимума, при котором ориентация происходит практически без трения. При сравнительно невысоких

температурах (от -25 до $+25$ °С) ориентация макромолекул затруднена силами взаимодействия между ними /3/, вследствие чего $\text{tg}\delta$ имеет небольшие значения. Установлено, что зависимость $\text{tg}\delta$ от температуры характеризуется временными релаксационными максимумами: первый максимум располагается в области (отрицательных температур (от -50 до -100 °С) с максимальным отклонением $\text{tg}\delta$ до $0,007$ при -75 °С, второй и третий максимумы находятся в области $(50-150)$ и $(200-280)$ °С. Начиная с $370-375$ °С отмечается резкий рост потерь проводимости за счет выделения низкомолекулярных продуктов деструкции, увеличивающих концентрацию диполей в системе /4/.

Изменение частоты приложенного электрического поля также влияет на свойства полиимидов. При переходе от 1 к 20 кГц абсолютное значение $\text{tg}\delta$ не меняется, но происходит сдвиг максимумов в сторону более высоких температур – на $12-15$ °С при увеличении частоты на каждые $7-8$ кГц. Кроме того, важное значение имеет возвращение параметров $\text{tg}\delta$ после незначительных отклонений к своим первоначальным значениям вплоть до температур $275-300$ °С, что свидетельствует о стабильности этого параметра в довольно широком интервале температур. В интервале температур -100 °С... $+300$ °С полиимиды на основе диангидридов трициклодецентетракарбоновых кислот имеют характер диэлектрических потерь, аналогичный известным полиимидам ароматического строения, но меньшие значения энергий активации релаксационных максимумов свидетельствуют о более быстрых переходах в алициклических полиимидах, что может быть обусловлено, прежде всего, пространственным строением диангидридных фрагментов, их гибкостью; скорости таких переходов выше для полиимидов на основе фотоаддукта фторбензола и малеинового ангидрида.

На диэлектрические параметры полиимидов существенное влияние оказывают не только физические, но и химические факторы. Например, диаминная и диангидридная составляющие, природа использовавшегося для синтеза растворителя, полнота превращения форполимера в имидную форму, в целом режим термической обработки полимеров и т.д. /5/. В случае замены атома водорода в эндоэтиленовой группе на атомы фтора и хлора положение максимумов диэлектрических потерь не меняется, влияние галоидных заместителей сказывается на величине диэлектрической проницаемости, являющейся весьма чувствительным параметром /3/. Присутствие фтора вызывает понижение ϵ' от $2,4...-2,6$ до значений $1,8...-2,1$, что является положительным фактором, учитываемым при изготовлении диэлектриков с низким уровнем потерь и оптически прозрачных материалов.

Диэлектрическая проницаемость алициклических ПИ имеет невысокие относительно других полиимидов значения. Если для алициклических полиимидов ϵ' находится на уровне 1,8-2,4 (5,8 получена при использовании серосодержащих диаминов), то для полипиромеллитимидов и других ароматических полигетероциклов, ϵ' находится в пределах 2,5...3,5, то есть у синтезированных нами полигетероциклов диэлектрическая постоянная значительно ниже и приближается к полимерам полимеризационного типа. Значения ρ_v алициклических полиимидов составляют $(2-4) \cdot 10^{15}$ Ом·М и мало отличаются от характеристик ароматических полиимидов /3/.

Электрическая прочность E_n алициклических полиимидов находится на уровне 140...220 МВ/м. Пробивное напряжение пленочного диэлектрика зависит от толщины изоляции. Для полиимидов алициклического строения при толщине пленок 25...30 мк E_n составляет 98...100 МВ/м, увеличиваясь до значений 180...220 МВ/м при толщине 50...69 мк.

В процессе эксплуатации электрическая изоляция может подвергаться действию низких температур. В этой связи для полиимидов алициклического строения проведены исследования электрофизических параметров при температуре жидкого азота. Установлено, что через 4 ч выдерживания при этой температуре прочность полиимидных пленок снижается на 70...80 %, в то время как электрофизические параметры теряют всего 40...50 % от своих первоначальных значений. По устойчивости к воздействию сверхнизких температур полиимиды на основе трициклодеценттетракарбоновых кислот превосходят полипиромеллитимиды.

Известно, что в последние годы среди композиционных материалов материалы на основе высокомолекулярных соединений смеси полимеров занимают одно из ведущих мест, это обусловлено их преимуществом, связанным со свойствами, превосходящими характеристики исходных компонентов. Нами также были получены новые двух- и трехкомпонентные композиции состава: полиимид+полианилин и полиимид-полиуретан+полианилин. Электрические характеристики таких систем существенно отличаются от индивидуальных полимеров. Из табл. 2 для полиимида из фотоаддукта бензола и ДАДФЭ видно, что величина ρ_v в присутствии электропроводящего полимера изменяется на два порядка.

Таблица 2

Электрические свойства полимерных композиций на основе алициклического полиимида и полианилина

Полимер	$\text{tg}\delta$	ϵ	ρ_v Ом·М
---------	-------------------	------------	---------------

ПИ	0,001	2,82	$(1-3) \cdot 10^{15}$
ПИ+0.5%ПАНи	0,003	1,30	$(2-4) \cdot 10^{15}$
ПИ+1.0%ПАНи	0,009	1,33	$(2-3) \cdot 10^{14}$
ПИ+1.5%ПАНи	0,020	1,32	$(2-3) \cdot 10^{14}$
ПИ+2.0%ПАНи	0,024	1,28	$(2-4) \cdot 10^{13}$
ПИ+2.5%ПАНи	0,030	1,30	$(2-4) \cdot 10^{13}$
ПАНи	0,25-12*	1,40	222

Выводы

Таким образом, для полиимидов на основе диангидридов трициклодецентетракарбоновых кислот изучены основные электрические свойства, показано, что они являются диэлектриками с высоким уровнем соответствующих характеристик, обеспечивающих перспективность их использования в качестве надежной электрической изоляции.

Список литературы

1. Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Бекмагамбетова К.Х. Новые полимерные системы на основе алициклических полиимидов //М., Прикладная химия. – 2006. – Т. 79. – Вып 11. – С. 1890-1891.
2. Бессонов М.И., Котон ММ., Кудрявцев В.В., Лайус ЛА. Полиимиды – класс термостойких полимеров. – Л.: Наука, 1983. – 328 с.
3. Березинец Н.И., Украинский Ю.М., Рыбалко БЕ., Пак В.М. Оценка надежности систем на основе полиимидных пленок отечественного производства и фирмы «Дюпон де Немур» //М, Электротехника. – 2006. – № 1. – С. 37-39.
4. Жубанов БА., Кравцова В., Бекмагамбетова К.Х., Ахметгаев Д.Д. Полиимидные лаки для обмоточной эмалевой изоляции //М., Электротехника. – 1998. – № 11. – С. 57-60.
5. Жубанов БА., Кравцова В.Д., Алмабеков О.А., Бекмагамбетова К.Х. Галогенсодержащие полиимиды. – Алматы, ТОО «Эверо», 2004. – 220 с.