Zeitschrift: Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins

Herausgeber: Schweizerischer Elektrotechnischer Verein ; Verband Schweizerischer Elektrizitätswerke

Band: 34 (1943)

Heft: 26

Artikel: Neuzeitliche Isolierstoffe für die Hochfrequenztechnik

Autor: Stäger, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-1061783

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 08.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

SCHWEIZERISCHER ELEKTROTECHNISCHER VEREIN

BULLETIN

REDAKTION:
Sekretariat des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins
Zürich 8, Seefeldstrasse 301

ADMINISTRATION:
Zürich, Stauffacherquai 36 ◆ Telephon 5 17 42
Postcheck-Konto VIII 8481

Nachdruck von Text oder Figuren ist nur mit Zustimmung der Redaktion und nur mit Quellenangabe gestattet

XXXIV. Jahrgang | N° 26 | Mittwoch, 29. Dezember 1943

Neuzeitliche Isolierstoffe für die Hochfrequenztechnik

Vortrag, gehalten an der 7. Hochfrequenztagung des SEV am 17. Juli 1943 in Fryburg,

von *H. Stäger*, Zürich

621.315.61.029.5

Es wird einleitend ein Ueberblick gegeben über den chemischen Aufbau der anorganischen und organischen Isolierstoffe im allgemeinen. Dann folgt eine Betrachtung über die verschiedenen Beanspruchungsarten bei Verwendung im Nieder- bzw. Hochfrequenzgebiet. Bei den anorganischen Isolierstoffen werden die kristallinen Festkörper (Naturstoffe) und die amorphen Festkörper (Gläser, anorganische Kunststoffe) bezüglich ihrer bessern Eignung für die Verwendung in der Niederfrequenztechnik behandelt. Aehnlich gestaltet sich die Beschreibung der organischen Isolierstoffe, nur mit dem Unterschied, dass hier vorerst die flüssigen organischen Isolierstoffe behandelt werden. Im Gegensatz zu den anorganischen Isolierstoffen fallen im organischen Gebiet die kristallinen Werkstoffe aus, und es werden daher nur die amorphen Festkörper, unterteilt in Polymerisate und Polykondensate, behandelt.

L'auteur présente tout d'abord un aperçu général de la constitution chimique des isolants minéraux et organiques, puis il examine les sollicitations en basse et en haute fréquence. Parmi les isolants d'origine minérale, les solides cristallisés (isolants naturels) et les solides amorphes (verres, isolants artificiels), sont considérés du point de vue de leur emploi en technique à basse fréquence à laquelle ils sont mieux appropriés. Les isolants organiques sont étudiés d'une façon analogue, mais en commençant par les isolants liquides. Contrairement aux isolants d'origine minérale, les matières cristallisées ne se présentent pas parmi les isolants organiques, de sorte que les études ne portent que sur les solides amorphes polymérisés et polycondensés.

1. Allgemeines

Zum Isolieren spannungsführender Teile elektrischer Maschinen und Apparate werden schon seit den ersten Zeiten der Elektrotechnik verschiedene Natur- und Kunststoffe verwendet. Zuerst waren die Naturstoffe (anorganische und organische) vorherrschend. Von den künstlich erzeugten Werkstoffen waren es vor allem gewisse keramische Isolierstoffe, die schon frühzeitig mit Erfolg eingesetzt worden sind. Vorerst waren die dielektrischen Anforderungen nicht sehr hoch. Im Verlaufe der Zeit veränderten sich aber diese Verhältnisse beträchtlich. Die Beanspruchungen waren in gewissen Fällen nicht mehr nur einseitig, sondern vielseitig (dielektrisch und mechanisch gleichzeitig, dielektrisch und chemisch gleichzeitig, usw.). Die Erforschung des werkstofflichen Verhaltens unter den in der Elektrotechnik vorkommenden Bedingungen machte rasche Fortschritte. Mit der Entwicklung der Hochfrequenztechnik kamen wiederum neue Gesichtspunkte hinzu, so dass die Werkstofforscher gezwungen waren, ihre Untersuchungsmethoden immer weiter auszubauen.

Trotz aller Anstrengungen sind wir bis heute noch nicht so weit gekommen, dass eine einheitliche Systematik und Nomenklatur hätte aufgebaut werden können. Aus den obigen Andeutungen wäre es beispielsweise möglich, eine Unterteilung nach den Anwendungsgebieten (Niederfrequenz, Hochfrequenz, Starkstrom, Schwachstrom) vorzunehmen. Damit würden aber die werkstoffkundlichen Gesichtspunkte ausser Acht gelassen. Man hat Unterteilungen nach den Aggregatzuständen (gasförmig, flüssig und fest) vorgeschlagen. Eine solche Systematik setzt gewisse Kenntnisse über das Wesen der Isolierstoffe voraus.

Die neuesten Untersuchungen haben eindeutig erkennen lassen, dass die dielektrischen Eigenschaften in hohem Masse mit dem chemischen Aufbau der Grundmoleküle zusammenhängen. Es empfiehlt sich daher für die folgende Betrachtung, um vor allem die Beanspruchungen und Anforderungen bei Nieder- und Hochfrequenz gut auseinanderhalten zu können, eine Unterteilung in dieser Richtung. Nachdem die Chemie die von ihr untersuchten Stoffe in anorganische und organische Stoffe unterteilt, werden wir auch für unsere Betrachtung die entsprechende Systematik übernehmen. Wie bekannt ist, stammt die Unterscheidung in eine anorganische und eine organische Welt aus früherer Zeit, wo noch die Auffassung vorhanden war, dass organische Verbindungen nur unter der Mitwirkung des Lebenden entstehen können. Nachdem durch die Harnstoffsynthese von E. Wöhler diese Auffassung aufgegeben werden musste, wäre eigentlich die Bezeichnung «organische Chemie» zu verlassen; dies um so mehr, als es sich in der neueren Zeit gezeigt hat, dass eine andere Eigenschaft, nämlich die Biostruktur als Begriff in der früheren Auffassung ihre Geltung verloren hat. Der Begriff organische Stoffe hat aber insofern seine Bedeutung noch beibehalten,

als nur unter Leitung und Steuerung durch das Leben, und nur wenn das Leben als Täter eingreift, sich der Kohlenstoff mit anderen Elementen zu den organischen Molekülen verbindet [1]).

Auf Grund dieser Ueberlegungen werden wir für die weitere Betrachtung die Isolierstoffe in anorganische und organische unterteilen und die massgeblichen Gesichtspunkte, nämlich chemische Zusammensetzung, Aufbau und Gefüge und dielektrisches Verhalten besprechen müssen. Dabei wird kein Unterschied gemacht zwischen natürlichen und künstlichen Werkstoffen. Es soll dadurch ein besserer Ueberblick erreicht werden, insofern als die massgeblichen Gesichtspunkte nicht von der Entstehungs- oder Herstellungsart in erster Linie abhängig sind. Die anorganischen Werkstoffe, die für die Isoliertechnik in Frage kommen, sind niedermolekular und bestehen gewöhnlich aus Gemischen von Oxyden. Die organischen Isolierstoffe sind definitionsgemäss Kohlenstoffverbindungen, die einerseits als niedermolekular, anderseits aber als makromulekular zu bezeichnen sind. (Es wird weiter unten noch eingehender auf die Unterschiede eingegangen.)

Nach dieser grundsätzlichen Kennzeichnung müssen wir uns nun mit dem Aufbau und dem Gefüge befassen. Die anorganischen Isolierstoffe werden vornehmlich als Festkörper gebraucht, wobei wir zwischen amorphen und kristallinen Festkörpern unterscheiden müssen.

Die anorganischen, amorphen Festkörper kommen als Gläser zur Anwendung, die bei hohen Temperaturen in echte Schmelzlösungen übergehen, die ausgesprochenes Ionenleitvermögen und elektrolytische Dissoziation aufweisen. Der Aufbau und das Gefüge der Gläser wird vorerst durch eine Netzbildung bedingt und schliesslich durch Aggregation der in den Netzen zusammengefassten Molekülgruppen. Der Zusammenhalt in den Molekülen wird durch Coulombsche Kräfte bewirkt. Bei der Entstehung der Aggregation können neben den inner- auch noch zwischenmolekulare Kräfte eine Rolle spielen. Die anorganischen Gläser darf man wohl mit Recht als Dispersionskolloide bezeichnen.

Neben den anorganischen, amorphen Festkörpern müssen noch die kristallinen Festkörper erwähnt werden. Der Aufbau erfolgt über Ionengitter oder Gitter mit heteropolarem Gefüge und über Molekülgitter oder Gitter mit homöopolarem Gefüge.

Das Ionengitter besteht aus einem Verbande von Ionen, die durch elektrostatische Coulombsche Kräfte zusammengehalten werden. Die Stabilitätsbedingungen eines solchen Gitters verlangen eine bestimmte geometrisch-symmetrische Anordnung der Ionen im Raum. Es ist gelungen, den Gitterverband elektrostatisch rechnerisch zu erfassen, sowie auch die gesamten elektromagnetischen Eigenschaften des Kristalles elektrodynamisch abzuleiten. Dadurch sind auch die anziehenden und abstossenden Kräfte im Gitter festgelegt worden, und die Betrachtung eines Ionengitters als Potentialgitter ist heute geläufig.

Die homöopolaren Molekülgitter zeigen einen anderen Bindungstypus, und zwar die Valenzbindung. Dabei werden nicht entgegengesetzte Ladungen durch Coulombsche Kräfte gebunden, bzw. durch Abstossungskräfte auseinandergehalten, sondern die Valenzelektronen umkreisen die Kernladungen gemeinsam gekoppelt. Die Gitter werden durch Haupt- und Nebenvalenzkräfte zusammengehalten. In besonderen Fällen muss noch die Koordinationszahl zur Erklärung des Aufbaues der Gitter, vor allem der Silikate, herbeigezogen werden. Die Koordinationszahl ist rein geometrisch zu bewerten und bedeutet die Zahl der um ein Zentralatom in erster Sphäre gebundenen Teilchen. Die räumlich-kristallographische Deutung dieser Zahl führt zur Charakterisierung des Koordinationsschemas [2]).

Bei den organischen Isolierkräften müssen wir vorerst die Flüssigkeiten erwähnen, und zwar handelt es sich gewöhnlich um Flüssigkeitsgemische nieder- bis mittelmolekularer Stoffe. Daneben gewinnen vor allem die amorphen Festkörper mehr und mehr an Bedeutung. Nachdem es in den letzten Jahren gelungen ist, den Aufbau und das Gefüge der makromolekularen Stoffe besser zu erfassen, konnte man sich auch einige brauchbare Vorstellungen über diese Werkstoffe zurechtlegen. Wir haben es vornehmlich mit Molekülgittern zu tun, wobei man bei den makromolekularen Stoffen ein Makromolekülgitter annehmen muss. Auch bei diesen Stoffen werden die Bausteine durch Haupt- und Nebenvalenzkräfte zusammengehalten. Eine wesentliche Rolle spielen dann, wie wir weiter unten noch sehen werden, neben den inner- die zwischenmolekularen Kräfte. Bei den Makromolekülen spielt vor allem die Anordnung der Atome im Molekül und der Moleküle untereinander eine wesentliche Rolle für die Formgebung. Man unterscheidet daher Linear- und Sphäromolekülkolloide.

Das dielektrische Verhalten ist verursacht durch die verschiedenen Bindungsarten der Bausteine. Bei den anorganischen Isolierstoffen wird das dielektrische Verhalten bedingt durch die Ionenbeweglichkeit einerseits und die Beweglichkeit polarer Gruppen andererseits. Bei den organischen Isolierstoffen muss vor allem die Beweglichkeit der polaren Gruppen berücksichtigt werden neben der Kettengliederbeweglichkeit. Die wichtigsten Punkte sind in Tabelle I zusammengestellt *).

[1]) H. Petersen, Physis, Bd. 1 (1943), S. 41.

[2]) Es soll an dieser Stelle nicht auf das überaus umfangreiche Problem Real- und Idealkristall eingegangen werden. Eine kurze Zusammenfassung findet sich bei E. Brandenberger, Schweiz. Arch. f. angew. Wiss. u. Techn., Bd. 1 (1935), S. 13.

*) Anlässlich des Vortrages wurden die verschiedenen Uebersichts- und Eigenschaftstabellen als Diapositive gezeigt. Obschon im Text die einzelnen Eigenschaften und Zusammenhänge beschrieben worden sind, ist es nach Auffassung des Verfassers wohl zulässig, vielleicht sogar erwünscht, eine tabellarische Zusammenfassung, die die wichtigsten Begriffe stichwortartig enthält, beizufügen.

Allgemeiner Ueberblick über die Grundeigenschaften der elektrotechnischen Isolierstoffe

Tabelle I

Anorganische	*Organische*
Chemische Zusammensetzung	
Gemische von Oxyden niedermolekular	Kohlenstoffverbindungen nieder- und makromolekular
Aufbau und Gefüge	
	Flüssigkeiten (Gemische niedermolekularer Kohlenwasserstoffe)
Amorphe Festkörper (Gläser) Netzbildung, Aggregationen, Coulombsche Kräfte, Inner-zwischenmolekulare Kräfte, Dispersionskolloide	Amorphe Festkörper (Organische Gläser, Flüssigkeiten mit fixierter Struktur) Haupt- und Nebenvalenzkräfte, Inner- und zwischenmolekulare Kräfte, Linear-Sphäro-Molekülkolloide, Makromolekülgitter
Kristalline Festkörper Ionen- (heteropolare) Gitter, Coulombsche Kräfte (anziehende, abstossende), Potentialgitter, Koordination, Molekül- (homöopolare) Gitter, Haupt- und Nebenvalenzkräfte, Koordination (Koordinationszahl, Koordinationsschema, Koordinationspolyeder)	
Dielektrisches Verhalten	
Ionenbeweglichkeit Polare Gruppenbeweglichkeit	Polare Gruppenbeweglichkeit Kettengliederbeweglichkeit

Nachdem wir die wesentlichen Unterschiede der anorganischen und der organischen Isolierstoffe besprochen haben, müssen wir unsere Betrachtung der Frage zuwenden, wie sich die Beanspruchungen und damit die Anforderungen der Isolierstoffe bei Nieder- und bei Hochfrequenz unterscheiden. Die massgeblichen Gesichtspunkte sind ohne Berücksichtigung der Art der Isolierstoffe aufzuführen. Zwischen den beiden Verwendungsarten bestehen wesentliche Unterschiede, und zwar verursacht durch das Auftreten des Verschiebungsstromes. In der Niederfrequenztechnik werden die Erscheinungen, die durch den Verschiebungsstrom verursacht werden, nicht beachtet, weil sie hinter den Erscheinungen, die mit dem Leitungsstrom zusammenhängen, vollständig zurücktreten. In der Niederfrequenztechnik werden die spannungsführenden Teile zum Teil so isoliert, dass nur eine dielektrische Beanspruchung auftritt. Vor allem in der neuesten Zeit werden aber zum Teil auch kombinierte Beanspruchungen (dielektrisch-chemisch, dielektrisch-mechanisch, dielektrisch-mechanisch-chemisch) gefordert. In der Hochfrequenztechnik werden die Isolierstoffe entweder als Dielektrikum im Hochfrequenzfeld benützt, oder für die Halterung stromführender Teile. Im ersten Fall muss eine möglichst verlustfreie Führung von Verschiebungsströmen gefordert werden. Das Dielektrikum muss einen geringen Verlustwinkel aufweisen, der ausserdem von der Frequenz nicht und von der Temperatur nur in geringem Masse abhängig ist. Die Dielektrizitätskonstante soll so hoch als möglich liegen und von der Frequenz ebenfalls unabhängig sein. Die Halterung verlangt vor allem gute Formgebungseigenschaften. Die Halterungsteile müssen sehr leicht in die nötigen Formen gebracht werden können. Um eine kapazitätsfreie Halterung der stromführenden Teile zu ermöglichen, darf die Dielektrizitätskonstante nicht zu hoch sein.

Im Niederfrequenzgebiet spielt die elektrische Festigkeit eine wesentliche Rolle. Dabei müssen wir unterscheiden zwischen dem elektrischen Durchschlag und dem Wärmedurchschlag. Der elektrische Durchschlag tritt erst bei Feldstärken von 500—1000 kV/cm auf. Der Wärmedurchschlag ist vornehmlich abhängig von der Art der Isolierstoffe und dessen Aufbau (geschichtet—nichtgeschichtet). Im Hochfrequenzgebiet kommt der elektrische Durchschlag wohl kaum in Frage, weil die Durchbruchfeldstärken immer wesentlich niedriger liegen als die dielektrische Festigkeit des Isolierstoffes. Der Wärmedurchschlag kann jedoch im Zusammenhang mit den dielektrischen Verlusten und deren Temperaturabhängigkeit vorkommen. Es ist auch zu beachten, dass die elektrische Festigkeit mit zunehmender Frequenz abnimmt.

Der Oberflächen- und Durchgangswiderstand können je nach der Verwendung im Niederfrequenzgebiet eine beachtliche Rolle spielen. Bei Hochfrequenzbeanspruchung spielt die Oberflächenleitfähigkeit lediglich eine Rolle bei gewissen Anwendungen im Flugwesen (wo tiefe Temperaturen auftreten können). Ein zu geringer Durchgangswiderstand verursacht unter Umständen beträchtliche Leitfähigkeit für Blindströme. Es kann dies bis zum Aufhören der Isolierung führen, vor allem bei hoher Dielektrizitätskonstante.

Bezüglich des Verschiebungsstromes haben wir uns schon weiter oben geäussert, da durch das diesbezügliche Verhalten die Unterschiede ja vor allem bedingt werden.

Der dielektrische Verlustfaktor muss im Niederfrequenzgebiet unter anderem im Zusammenhang mit dem Wärmedurchschlag berücksichtigt werden. Bei Verwendung für Hochfrequenz kann durch einen zu hohen dielektrischen Verlustfaktor beträchtliche Wärme erzeugt werden, womit dann Zerstörungen der Werkstoffe eingeleitet werden können.

Bezüglich der mechanischen Eigenschaften sind wohl die Beanspruchungen im Niederfrequenzgebiet vor allem bei kombinierten Beanspruchungen grösser als üblicherweise bei Hochfrequenzverwendung.

Zufolge gelegentlicher Beanspruchung durch von aussen einstrahlende Wärme oder durch im Isolierstoff erzeugte Wärme muss in beiden Verwendungsbereichen für die Isolierstoffe die nötige Wärmebeständigkeit gefordert werden.

Die Verhältnisse im Niederfrequenzgebiet verlangen schliesslich, dass die Isolierstoffe eine mög-

Vergleich der Anforderungen für Isolierstoffe der Nieder- und Hochfrequenztechnik

Tabelle II.

Niederfrequenz	*Hochfrequenz*
Isolierung spannungsführender Teile (dielektrische Beanspruchung)	Dielektrikum im Hochfrequenzfeld (möglichst verlustfreie Führung von Verschiebungsströmen)
Uebertragung mechanischer Kräfte unter elektrischer Spannung (dielektrische und mechanische Beanspruchung gleichzeitig)	Halterung (möglichst kapazitätsfreie Halterung stromführender Teile)
Dielektrische Festigkeit Elektrischer Durchschlag (500...1000 kV/cm) Wärmedurchschlag	Dielektrische Festigkeit Elektrischer Durchschlag spielt keine Rolle, Durchbruchfeldstärken wesentlich niedriger. Wärmedurchschlag, Durchschlagsfestigkeit nimmt mit zunehmender Frequenz ab
Oberflächen-Durchgangswiderstand	Durchgangswiderstand (unabhängig von andern Isoliereigenschaften, beträchtliche Leitfähigkeit für Blindströme. Aufhören der Isolierung um so mehr, je höher DK)
Verschiebungsstrom kann gegenüber Leitungsstrom vernachlässigt werden	Verschiebungsstromdichte kann Grössenordnungen der normalen Stromdichte in Leitern von Gleichstrom erreichen
Dielektrischer Verlustfaktor (Wärmedurchschlag temperaturabhängig)	Dielektrischer Verlustfaktor ($tg\delta$ der Blindleistung kann beträchtliche Wärme erzeugen)
Mechanische Festigkeit (statisch, wechselnd)	Mechanische Festigkeit
Wärmebeständigkeit	Wärmebeständigkeit
Kriechwegbildung	
Kriechstromfestigkeit	
Kriechstromsicherheit	

Eigenschaften der Hochfrequenz-Isolierstoffe

Tabelle III

Halterung stromführender Leiter	*Dielektrikum*
Leichte Formgebung für die Halterungskonstruktionen, leichtes Anbringen von Metallteilen	Formgebungseigenschaften nicht wichtig
	Vor allem gute dielektrische Eigenschaften, geringer Verlustfaktor, unabhängig von Frequenz und Feldstärke nur wenig abhängig von Temperatur
Nicht zu hohe DK (kleine Halterungskapazität)	Möglichst hohe DK, unabhängig von der Frequenz (gedrängte Bauweise, kurze Leitungsverbindungen, geringe Selbstinduktion)
Geringe Oberflächenleitfähigkeit (Hochfrequenzgeräte für Flugzeuge)	
Verlustfaktor, Überschlagsfestigkeit, Kriechstromsicherheit nicht wichtig	Dielektrische Festigkeit genügend (geringe Dicke des Dielektrikums)

lichst geringe Neigung zur Kriechwegbildung, mit anderen Worten also eine grosse Kriechstromfestigkeit, aufweisen, wobei die Kriechstromfestigkeit als Werkstoffeigenschaft zu betrachten ist. Die Vermeidung von Kriechwegbildung von ganzen Bauteilen wird durch die Kriechstromsicherheit erfasst. Demgemäss ist sie keine Werkstoffeigenschaft, sondern hängt vielmehr mit der Formgebung zusammen. Im Hochfrequenzgebiet spielen diese Gesichtspunkte keine Rolle.

Eine zusammenfassende Gegenüberstellung der gekennzeichneten Eigenschaften geben die Tabellen II und III.

Durch diese gedrängte Betrachtung sind die verschiedenen Beanspruchungen einerseits und die nötigen Anforderungen anderseits umschrieben, und es sollen nun in der weiteren Beschreibung die einzelnen Werkstoffe behandelt werden.

2. Anorganische Isolierstoffe

Zur Systematik in der Werkstoffkunde der Isolierstoffe haben wir im vorangehenden Abschnitt einige Bemerkungen gemacht. Für die vorliegende Betrachtung soll die Einteilung nach dem chemischen Aufbau erfolgen. Demgemäss ist das ganze Gebiet in anorganische und organische Isolierstoffe unterteilt worden. Nach dieser groben Einteilung zeigen sich aber bereits verschiedene Schwierigkeiten für die weitere Betrachtung. In Tabelle I haben wir die Isolierstoffe bezüglich ihres Aufbaues und Gefüges im Sinne der zunehmenden Ordnung (amorphe Festkörper, kristalline Festkörper) erwähnt. In diesem Abschnitt müssen wir dieses Prinzip verlassen und die kristallinen Festkörper vorausnehmen, weil sie zu den ältesten Isolierstoffen gehören und vor allem der Natur entstammen und daher als Naturstoffe zu bezeichnen sind. Zur zweiten Gruppe der anorganischen Isolierstoffe gehören die amorphen Festkörper, die gewöhnlich künstlich hergestellt werden, und schliesslich folgen die gemischt amorph-kristallinen Festkörper, die als keramische Isolierstoffe bekannt sind und ebenfalls künstlich hergestellt werden. Diese Einteilung durchbricht zwar das im ersten Abschnitt angegebene Prinzip, berücksichtigt aber dafür die Entwicklung.

a) *Kristalline Festkörper (Naturstoffe)*

Die beiden wichtigsten zu dieser Gruppe gehörenden Isolierstoffe, nämlich Glimmer und Quarz, werden von der anorganischen Welt zur Verfügung gestellt. Sie gehören zu den ältesten natürlichen Isolierstoffen der Elektrotechnik und würden die Ueberschrift «Neuzeitliche Isolierstoffe» nicht rechtfertigen. Sie sollen an dieser Stelle jedoch trotzdem erwähnt werden, damit der zusammenfassende Ueberblick gewahrt bleibt.

Glimmer: Die Natur stellt verschiedene Glimmersorten zur Verfügung. Sie zeichnen sich alle durch die grosse Spaltbarkeit aus, die für die technische Verwendung von grösstem Vorteil ist. Durch das Spalten des Glimmers wird es möglich, sehr

dünne isolierende Schichten bis hinunter zu 10 μ herzustellen. Es sind dies wohl die dünnsten Isolierschichten, die überhaupt, mit Ausnahme von Lack- und Oxydschichten, zur Anwendung kommen. Zum Vergleich soll erwähnt werden, dass die heute üblichen Kunststoffilme minimale Dicken von 20 μ aufweisen. Im Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung verändern sich na-

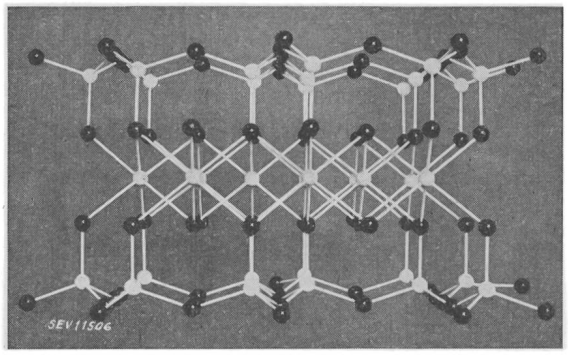


Fig. 1.
Struktur von Glimmer (nach P. Niggli)

türlicherweise auch die dielektrischen Eigenschaften. Ausschlaggebend ist der stereochemische Aufbau der Glimmer, wie er aus Fig. 1 hervorgeht.[3]) Wir haben es mit einer Tripelschicht (tot, Tetraeder-Oktaeder-Tetraeder) als Strukturtyp zu tun. Für die Isoliertechnik können demgemäss nicht alle Glimmersorten in gleichem Masse benutzt werden. Glimmersorten gehören einerseits zu der Gruppe der Alkaliglimmer und anderseits zur Gruppe der Magnesia-Eisenglimmer. Neben den

Uebersicht über die Glimmerarten für die Hochfrequenztechnik

Tabelle IV.

I. Alkali-Glimmer		
Muskovit (Kaliglimmer) $6\,SiO_2 \cdot 3\,Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot 2\,H_2O$	*Paragonit* (Natronglimmer)	*Lepidolith* (Lithiumglimmer)
Beständigkeit gegen atmosphärische Einflüsse gut		
Temperaturbeständigkeit 550...650° C		
dünnste Plättchen 10 μ		
II. Magnesia-(Eisen)Glimmer		
Phlogopit	*Lepidomelan*	*Biotit*
Eisenarmer, magnesiumreicher Glimmer der Biotitreihe		$6\,SiO_2(Al, Fe)_2O_3 \cdot 6(Fe, Mg)O \cdot K_2O \cdot 2\,H_2O$
nicht beständig gegen atmosphärische Einflüsse		unbeständig gegen atmosphärische Einflüsse
temperaturbeständig 750...900° C		temperaturbeständig bis 700° C
Alle Glimmerarten werden durch Mineralöle zerstört		

dielektrischen Eigenschaften hängen natürlich eine Menge anderer Eigenschaften, so die Temperaturbeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit usw. von der Zusammensetzung ab. Die Temperaturbeständigkeit ist bedingt durch den Gehalt an Kristallwasser. Dieses löst sich bei bestimmten Temperaturen aus dem Kristallverband, wodurch der mechanische Zusammenhalt zerstört wird. Die chemische Zusammensetzung und die wichtigsten Eigenschaften sind in Tabelle IV zusammengestellt. Es muss hier noch beigefügt werden, dass alle Glimmersorten von Mineralölen angegriffen werden; demgemäss ist eine solche Kombination von Isolierstoffen nicht zulässig.

In der Hochfrequenztechnik werden die brauchbaren Glimmersorten vor allem als Dielektrikum für Kondensatoren infolge der hohen Dielektrizitätskonstante und der geringen dielektrischen Verluste verwendet. Dafür eignet sich vor allem der rote Muskovit. Wenn der dielektrische Verlustfaktor nicht ausschlaggebend ist, kann auch der grüne Muskovit verwendet werden. Die dielektrischen Verluste sind temperatur- und spannungsabhängig. Die entsprechenden Werte sind bei den verschiedenen Glimmersorten zum Teil beachtlich verschieden. Einige Zahlen sind in Tabelle V zusammengestellt[4]).

Eigenschaften der Glimmerarten für die Hochfrequenztechnik

Tabelle V.

Als Dielektrikum für Kondensatoren (hohe D.K., geringer tg δ), roter Muskovit (wenn tg δ nicht ausschlaggebend auch grüner Muskovit)			
Dielektrizitätskonstante, je nach Art und Farbe			4...9
(für Kondensatoren			6,8)
Temperaturkoeffizient bei 20...80° C			$+ 80 \cdot 10^{-6}$
Ueber 100° C wird der Temperaturkoeffizient negativ.			
Dielektrischer Verlustfaktor, temperaturabhängig, spannungsabhängig			
Muskovit	rot	grün	gelb
20...120 ° C	$3 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	
	$25 \cdot 10^{-4}$	$200 \cdot 10^{-4}$	
20...100 ° C			$40 \cdot 10^{-4}$
			$600 \cdot 10^{-4}$, darüber starker Anstieg bis über $1000 \cdot 10^{-4}$
Oberflächenwiderstand	Muskovit	Phlogopit	Biotit
	10^6	$2 \cdot 10^5$	10^4 MΩ/cm
Isolationswiderstand	20 ° C bis	$30 \cdot 10^{10}$ MΩ/cm	
	100 ° C	$1 \cdot 10^{10}$ MΩ/cm	
Durchschlagsfestigkeit	Muskovit 20 ° C	900...3000 kV/cm	
	300 ° C	675...2200 kV/cm	

Es ist verschiedentlich versucht worden, Glimmer in der Isoliertechnik durch andere natürliche oder künstliche, dünnschichtige Werkstoffe zu ersetzen. Es ist selbstverständlich, dass organische Folien hinsichtlich Temperaturbeständigkeit dem Vergleich mit Glimmer nicht standhalten können. Als anorganische Ausgangsstoffe sind die Bentonite

[3]) P. Niggli, Vierteljahresschrift der Naturforschenden Gesellschaft Zürich, Bd. 88 (1943), S. 5.

[4]) C. Dannat und S. E. Goodall, J. Inst. Electr. Engrs., London, Bd. 69 (1931), S. 490
A. Keinath, Arch. Techn. Messen 1932, Z. 945-2.
W. Espe, Präzision und Feinmechanik, Bd. 47 (1937), S. 252, 257.
Die Literaturangaben in diesem Aufsatz machen keinen Anspruch auf Vollständigkeit; es werden jeweils lediglich einige nach Ansicht des Verfassers bemerkenswerte Angaben erwähnt.

vorgeschlagen worden [5]). Der Aufbau dieser Silikate geht aus Fig. 2 hervor. Auf der röntgenographischen Aufnahme im unteren Teil des Bildes bedeuten die zwei innersten Ringe das eingelagerte

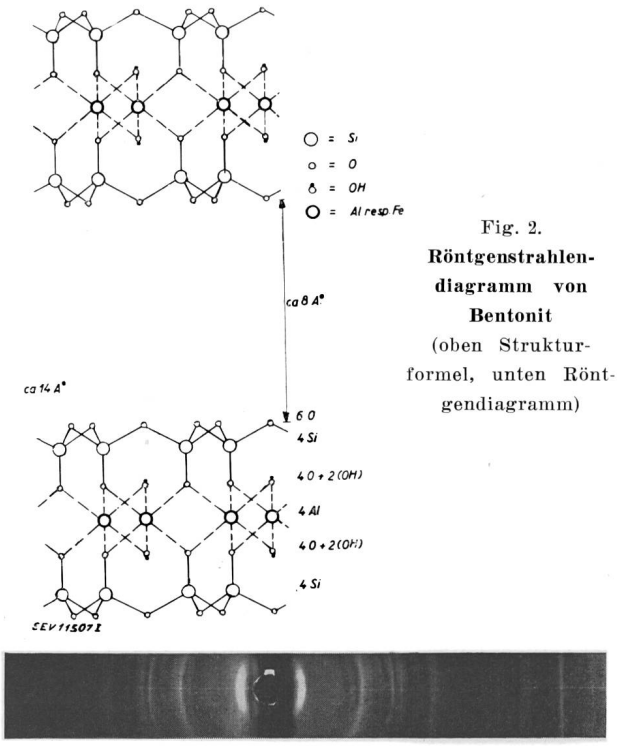


Fig. 2.
Röntgenstrahlendiagramm von Bentonit
(oben Strukturformel, unten Röntgendiagramm)

Wasser, das vor allem die plastischen Eigenschaften bedingt. Die Filmbildungseigenschaften sind von der chemischen Zusammensetzung abhängig, wie Untersuchungen mit dem Elektronenübermikroskop einwandfrei gezeigt haben [6]).

Quarz: Quarz wird in der Hochfrequenztechnik gewöhnlich nicht im natürlichen Ausgangszustand

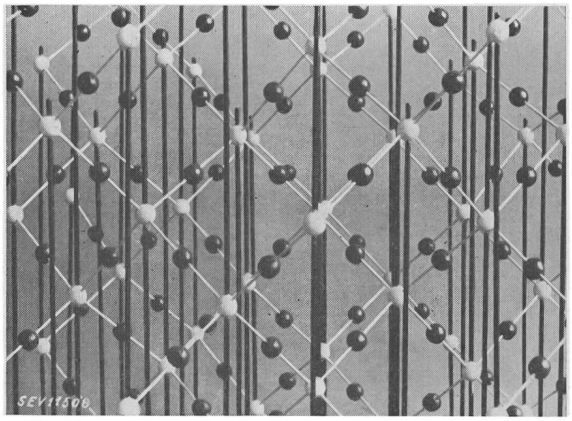


Fig. 3.
Struktur von Cristobalit (nach P. Niggli).

verwendet, obschon der Gefügebau infolge der völligen Absättigung aller Ionenkräfte nach aussen als Prototyp eines elektrischen Isolators bezeichnet werden muss. Fig. 3 zeigt einen Ausschnitt aus der Gerüststruktur des Cristobalites und Fig. 4 veranschaulicht, wie durch schraubenartige Verdrehung der SiO_4-Tretaeder die kompakte Quarzstruktur entsteht. Die äusseren Umrisse bezeichnen die Beziehung der Wachstumsflächen zu den Netzebenen [7]).

Das normalerweise zur Verwendung kommende Quarzglas wird durch Umschmelzen aus Bergkristall (klares Quarzglas) oder reinem Quarzsand (trübes Quarzgut) erhalten. Die beim Schmelzen

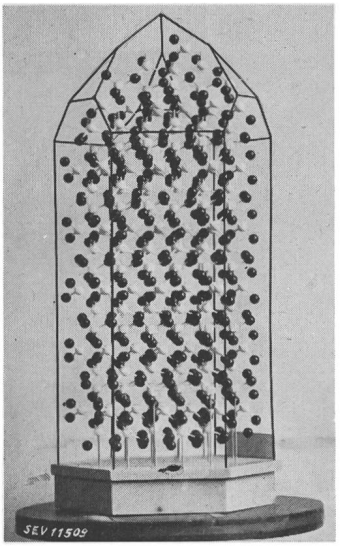


Fig. 4.
Struktur von Quarz (nach P. Niggli)

auftretenden Umwandlungen sind in Tabelle VI zusammengestellt. Bevor die keramischen Sondermassen vorhanden waren und in grösserem Umfange eingesetzt werden konnten, war Quarz ein sehr wichtiger Isolierstoff in der Hochfrequenztechnik, und zwar wurde er vor allem für die Halterung angewendet. Infolge der leichteren Formgebung bei den keramischen Sondermassen wird heute Quarzglas besonders im Röhrenbau gebraucht. Dabei treten vor allem die gute Wärmebeständigkeit (Entglasung erst über 1000° C), das hohe Iso-

Eigenschaften von Quarz für die Hochfrequenztechnik
Tabelle VI.

Prototyp eines elektrischen Isolators (völlige Absättigung aller Ionenkräfte nach aussen)	
normale Temperaturen = β-Quarz	
höchste Temperaturen = Cristobalit, Tridymit	
schmelzen — 1713° C — in zähflüssigem Zustand wie Glas zu verarbeiten	
klares Quarzglas aus reinem Bergkristall	trübes Quarzgut aus reinem Quarzsand
Entglasung 1100° C — amorphes Glas — α-Cristobalit (metastabil) — 220° C β-Cristobalit (Volumenvergrösserung 3...5 %)	
Geringe Wärmeausdehnung $\alpha = 0{,}5 \cdot 10^{-6}$ (0...1000° C)	
Verwendung im Röhrenbau	
Hohes Isolationsvermögen — Isolationswiderstand	
bei 20° C 10^{20} Ohm/cm	bei 600° C 10^{8} Ohm/cm
Dielektrischer Verlustfaktor tg δ bei 10^{8} Hz = 10^{-4}	

[5]) E. A. Hauser und D. S. Le Beau, J. Phys. Chem., Bd. 42 (1938), S. 961, und Bd. 43 (1939), S. 1037.

[6]) V. Middel und Reinhold Reichmann, Wiss. Veröff. aus dem Siemens-Konzern, Werkstoffsonderheft 1940.

[7]) P. Niggli, siehe früher.

lationsvermögen, auch bei höheren Temperaturen. und der geringe Wärmeausdehnungskoeffizient in den Vordergrund. Bei höheren Temperaturen kann Quarzglas warm verpresst werden. Es können so Formpreßstücke in Serienfertigung hergestellt werden.

b) Amorphe Festkörper (Gläser, anorganische Kunststoffe)

Die unter 2a besprochenen anorganischen Isolierstoffe zeichnen sich in Ihrem Aufbau durch die besondere, kristalline Ordnung der Bausteine aus. Die nun zu besprechenden amorphen Festkörper weisen Bauprinzipien auf, die die hohe Ordnungsstufe der kristallinen Festkörper nicht erreichen. Zum weiteren Verständnis, vor allem der dielektrischen Eigenschaften, ist es sehr zweckdienlich, dass wir uns vorerst mit dem Wesen der amorphen Festkörper, die man allgemein als Gläser bezeichnet, befassen. Die flüssige Glasschmelze besteht aus einem Gemisch von Oxyden und stellt eine echte Schmelzlösung mit ausgesprochenem bipolarem Ionenleitvermögen und elektrolytischer Dissoziation dar. Den anorganischen Sauerstoffsalzen in den Gläsern entsprechen im organischen Sektor die amorphen organischen Festkörper, neuerdings auch als organische Gläser bezeichnet. Mit diesen Werkstoffen werden wir uns im 3. Abschnitt zu befassen haben. In dielektrischer Hinsicht vereinigt die Glasschmelze die Eigenschaften der Elektrolyte mit denjenigen der kolloiden Stoffe.

Die Vorgänge, die sich beim Abkühlen der Glasschmelze abspielen und damit von der eben beschriebenen Flüssigkeit zum amorphen Festkörper führen, sind noch nicht vollständig abgeklärt. Das Molekulargefüge der Gläser wird heute durch Polymerisationsvorgänge erklärt. Wir werden weiter unten feststellen können, dass auch bei den organischen Gläsern ähnliche Vorgänge zum amorphen Festkörper führen. Die Kieselsäuresalze bilden durch Aggregation ein viskoses Gemenge kettenförmig verknüpfter Komplexe. Damit hängt die diskontinuierliche Abnahme der Leitfähigkeit zusammen. Der amorphe Festkörper endlich entsteht infolge der Bildung starrer Gerüste von Silikatsalzen mit leichten, beweglichen Ionen ($Na^{\cdot}$). Schliesslich entstehen zum Teil unsymmetrisch gebaute Netze; die Ionenbeweglichkeit tritt stark in den Hintergrund, je nach der Zusammensetzung der Gläser. Die Netze an und für sich stellen mehr oder weniger unpolare Ionenleiter dar (Tab. VII) [8]).

Vorgänge bei der Bildung anorganischer Gläser

Tabelle VII.

Flüssige Schmelze	Echte Schmelzlösung mit ausgesprochenem (bipolarem) Ionenleitvermögen und elektrolytischer Dissoziation — Sauerstoffsalze — Amorphe, organische Festkörper — organische Gläser —. Vereinigt Eigenschaften der Elektrolyte mit denjenigen der kolloiden Stoffe.
abkühlen	Polymerisationsvorgänge — Kieselsäuresalze durch Aggregation, viskoses Gemenge kettenförmig verknüpfter Komplexe. Diskontinuierliche Abnahme des Leitvermögens. Verfestigung durch Bildung eines starren Gerüstes mit leichter beweglichen Ionen ($Na^{\cdot}$).
Amorphe Festkörper	Infolge gehemmter Beweglichkeit unpolarer Ionenleiter. Netzbildung.

Erst die ausgedehnten Untersuchungen der letzten Jahre, sowie vor allem die mit der Entwicklung der Hochfrequenz zusammenhängenden Forderungen, haben zu brauchbaren Vorstellungen über das Wesen der Gläser geführt und die Möglichkeit geschaffen, Gläser so zusammenzusetzen, dass sie für ganz besondere Beanspruchungen geeignet sind. Die Vorgänge bei der Bildung der Gläser führen zu besonderen Eigenschaften gegenüber den kristallinen Festkörpern, die noch kurz erwähnt werden

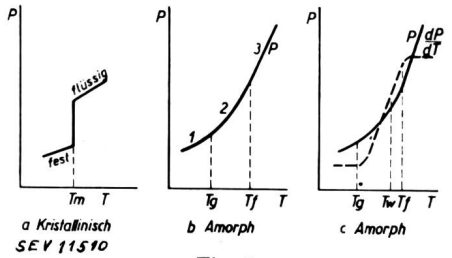


Fig. 5.
Einfluss der Temperatur auf gewisse physikalische Eigenschaften beim kristallinen und amorphen Zustand

müssen. In Fig. 5 ist der Einfluss der Temperatur auf gewisse physikalische Eigenschaften bei kristallinen und amorphen Körpern gezeigt.[9]) Die Aenderungen der physikalischen Eigenschaften nach Fig. 5 werden zusammenfassend mit dem Buchstaben P bezeichnet und als Funktion der Temperatur dargestellt. Solche P—T-Kurven können für verschiedene Eigenschaften, wie Dichte, Refraktion, Viskosität, elektrische Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante, aufgestellt werden. Schon bei oberflächlicher Betrachtung zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen dem Verhalten kristalliner und amorpher Festkörper. So bestehen beim kristallinen Stoff beim Schmelzpunkt T_m die flüssige und die feste Phase nebeneinander. Beim amorphen Festkörper dagegen stellt der Teil *3* der Kurve den flüssigen Zustand dar. Bei der Temperatur T_f (Temperatur des Fadenziehens) beginnt die Flüssigkeit zu erstarren. Dieser Vorgang erstreckt sich über den Bereich T_f—T_g (T_g = Temperatur des Glaszustandes). Die Kurventeile *1* und *3* sind Gerade und durch den gebogenen Teil *2* verbunden. Demzufolge hat die Kurve des ersten abgeleiteten $\frac{dP}{dT}$ einen Wendepunkt bei der Temperatur T_w (Temperatur des Wendepunktes). Teil *2* der Kurve wird heute wohl allgemein als Transformationsgebiet oder Transformationsinter-

[8]) Zusammenfassendes Referat über die Struktur der Gläser siehe bei W. Nowacki, Schweiz. Arch. f. angew. Wiss. u. Techn., Bd. 4 (1938), S. 197.

[9]) G. Tammann, «Der Glaszustand», Leipzig 1933.
E. Jenckel, Naturwissenschaften, Bd. 25 (1937), S. 497.

vall bezeichnet. Die amorphen Festkörper (anorganisch und organisch) sind durch dieses Verhalten von den kristallinen Festkörpern einwandfrei zu unterscheiden. Weitere Erklärungen über die

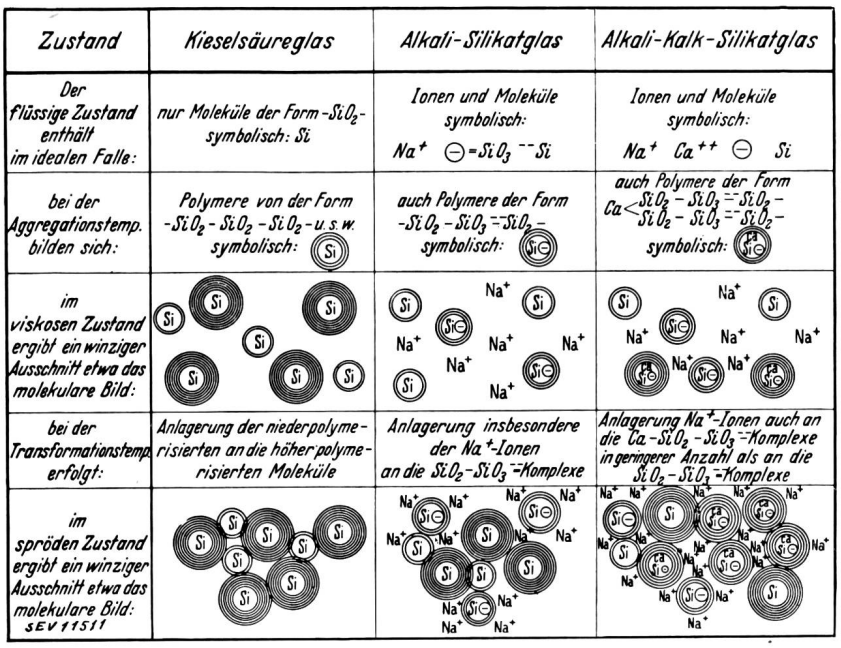


Fig. 6.
Aggregationsvorgänge bei der Abkühlung anorganischer, geschmolzener Gläser
(schematisch, nach E. Berger)

im Transformationsgebiet sich abspielenden Vorgänge können in diesem Zusammenhange nicht gegeben werden. Es sei auf die bereits erwähnte Originalliteratur verwiesen. Durch Fig. 6 sollen jedoch noch einige Vorstellungen über Vorgänge bei der Bildung der anorganischen Gläser vermittelt werden. Die einzelnen Zustände sind unterteilt gemäss Tabelle VII und lassen erkennen, wie man sich die Aggregationsvorgänge beim Abkühlen der Glasschmelze vorzustellen hat. Die Vorgänge im Transformationsgebiet sind ebenfalls beschrieben. Aus den Kolonnen Alkalisilikat- und Alkalikalksilikat-Glas ist ersichtlich, wie die leicht beweglichen Ionen ($Na^{\cdot}$) an die grösseren Komplexe angelagert werden. Je nach der Menge der angelagerten Ionen verhalten sich nun die Aggregate im festen Zustand dielektrisch verschieden.

Für die Anwendung der anorganischen Gläser in der Hochfrequenztechnik müssen ganz besondere Eigenschaften gefordert werden. Es sind schon früher Untersuchungen über die dielektrischen Eigenschaften verschiedener Glassorten bekannt, gegeben worden[10]), wobei allerdings zu wenig auf die Zusammenhänge mit dem Aufbau Rücksicht genommen worden ist. In neuerer Zeit sind dann Sonderglassorten entwickelt worden, die besonders für die Hochfrequenztechnik von Bedeutung sind.[11])

Anorganische Gläser für die Hochfrequenztechnik müssen vorerst ein gutes Formgebungsvermögen aufweisen, d. h. in der Flamme oder durch Pressen (Pressglasfüsse) leicht geformt werden können. Mit Einschmelzlegierungen muss sich eine gute Verbindung ergeben. Das Oberflächenisolationsvermögen muss möglichst gross sein, während der dielektrische Verlustfaktor möglichst geringe Werte aufweisen muss. In Tabelle VIII sind die Grenzwerte, die je nach der Zusammensetzung des Glases erreicht werden können, zusammengestellt. Die früheren Forderungen bezüglich der Frequenzunabhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors müssen natürlich auch bei Glas gestellt werden. Die Beanspruchung der Röhrenwandungen aus Glas bei Senderöhren für kurze Wellen sind nicht nur der Wärmestrahlung der Anode und Kathode ausgesetzt, sondern auch den Hochfrequenzstreufeldern. Durch die dielektrischen Verluste wird daher eine zusätzliche Erwärmung erzeugt, die mit zunehmender Temperatur ansteigt.

Eigenschaften der Gläser für die Hochfrequenztechnik
Tabelle VIII

Leichte Formgebung in der Flamme oder durch Pressen (Pressglasfüsse).
Einfache Verbindung mit geeigneten Einschmelzlegierungen.
Glatte Oberfläche — gutes Isolationsvermögen ($T_{K\,100}$ = ° C bei 100 MΩ/cm)

Dielektrischer Verlustfaktor:
für beste Sorten tg δ $10 \cdot 10^{-4}$
für Weichgläser $100...150 \cdot 10^{-4}$
frequenzunabhängig bis Zentimeterwellen (4 cm) ($130 \cdot 10^{-4}$)

Temperaturabhängig (Glas für Senderöhren für kurze Wellen).
Wärmestrahlung Anode-Kathode, Hochfrequenzstreufelder erzeugen zusätzlich dielektrische Verluste. Erwärmung um so grösser, je höher Temperatur.
Wärmegleichgewicht wird labil, Erweichen des Glases.

Dielektrizitätskonstante: DK 5...8
temperaturabhängig, Zunahme mit steigender Temperatur.
Na-Gläser — K-Gläser — Pb-Gläser
→ zunehmende Güte und Eignung.

Wärmebehandlung verbessert die Eigenschaften (tg δ bis 300° C = $11{,}5 \cdot 10^{-4}$)

Wenn das Wärmegleichgewicht labil wird, kann es schliesslich zum Erweichen des Glases kommen. Die Dielektrizitätskonstante ist temperaturabhängig, und zwar steigt sie mit zunehmender Temperatur an.

[10]) E. Schott, Jahrbuch der drahtlosen Telegraphie, Bd. 18 (1921), S. 82.
M. J. O. Strutt, Arch. Elektrotechn., Bd. 25 (1931), S. 715.
M. J. O. Strutt und A. van der Ziel, Physica, Bd. 10 (1943), S. 445.

[11]) O. Zinke und H. Straimer, Arch. Techn. Messen 1936, Z 940-2.

Bei der bildlichen Darstellung der Aggregationsvorgänge (Fig. 6) lässt sich erkennen, dass die dielektrischen Eigenschaften zum Teil auf die Anlagerung und das Verhalten der Ionen zurückzuführen ist. Bezüglich der Eignung muss erwähnt werden, dass in der Reihenfolge Natrium-, Kali-, Bleigläser die Eigenschaften für die Hochfrequenzverwendung besser werden. Neben der Zusammensetzung ist es vor allem auch die Wärmebehandlung, die die dielektrischen Eigenschaften zu verbessern in der Lage ist.

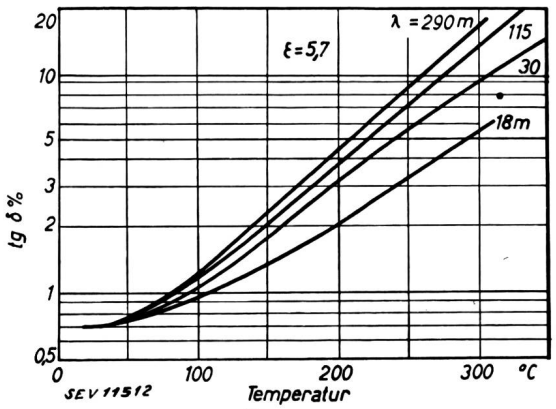


Fig. 7.
Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors von Sonderglas
(nach O. Zinke und H. Straimer)
Zusammensetzung:

über 10 %	unter 10 %
SiO_2	Al_2O_3, B_2O_3, Na_2O, BaO, MgO, As_2O_3

In den Fig. 7, 8 und 9 sind drei verschiedene Sonderglassorten einander gegenübergestellt. Die Kurven sollen die Abhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors von der Temperatur und von der Wellenlänge zeigen. Der Einfluss der Zusammensetzung auf die erwähnten Forderungen geht aus einem Vergleich der drei Figuren deutlich

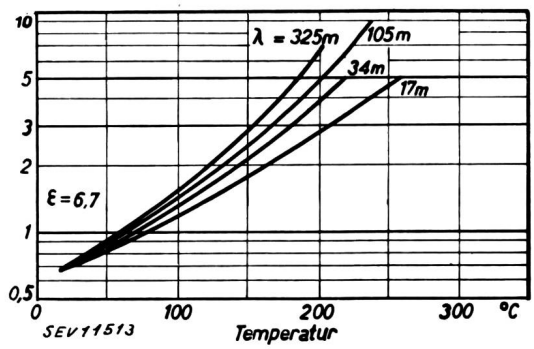


Fig. 8.
(wie Fig. 7)
Zusammensetzung:

über 10 %	unter 10 %
SiO_2, B_2O_3, ZnO	Al_2O_3, Na_2O, K_2O, CaO

hervor. Bei dem Borosilikatglas (Fig. 9) ist der dielektrische Verlustfaktor sehr niedrig und selbst bei hohen Temperaturen (300°) noch wesentlich unter dem Borosilikat-Zinkglas (Fig. 8). Der Vergleich lässt deutlich erkennen, wie durch systematische Werkstoffuntersuchungen die Eigenschaften der Werkstoffe verändert, d. h. so verbessert werden können, dass die erforderlichen Eigenschaften erreicht werden.

Die Verwendung von Glas in der Hochfrequenztechnik hat seit einiger Zeit insofern eine Erweiterung erfahren, als es gelungen ist, hochwertige Formpreßstücke aus geeigneten Gläsern herzustellen. Grundsätzlich neue Gesichtspunkte hinsichtlich der Zusammensetzung und der dadurch bedingten Eigenschaften müssen dabei allerdings nicht erwähnt werden. Eine weitere Anwendung von Glas als Hochfrequenzisolierstoff soll wenig-

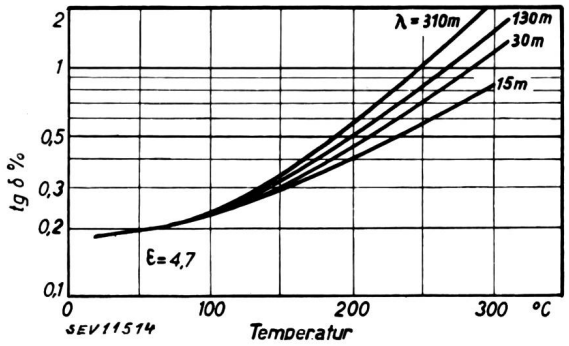


Fig. 9.
(wie Fig. 7)
Zusammensetzung:

über 10 %	unter 10 %
SiO_2, B_2O_3	Na_2O, K_2O, PbO, Sb_2O_3, As_2O_3

stens noch erwähnt werden. Es handelt sich um Glasdurchführungen beim Bau von Hochvakuumkondensatoren, wie dies heute bereits schon in den Vereinigten Staaten von Nordamerika gemacht wird.

c) *Gemischte (amorph-kristalline) und kristalline Festkörper (anorganische Kunststoffe, keramische Isolierstoffe).*

Gewisse Vertreter der keramischen Werkstoffe, beispielsweise Hartporzellan, sind in der Elektrotechnik zur Isolierung spannungsführender Bauteile schon lange im Gebrauch. Die Hochfrequenztechnik verlangt nun aber weitere zusätzliche Eigenschaften, die im Zusammenhange mit dem Aufbau keramischer Werkstoffe nicht ohne weiteres erreicht werden können. Die Keramik hat sich daher seit Jahren bemüht, Sonderwerkstoffe zu erzeugen, die auf Grund geeigneter Zusammensetzung ein Gefüge aufweisen, das für die Verwendung in der Hochfrequenztechnik wertvolle Eigenschaften vermittelt. Da wir es bei diesen Werkstoffen mit künstlich hergestellten Produkten zu tun haben, sind sie im Untertitel als anorganische Kunststoffe bezeichnet worden.

Damit die Zusammenhänge zwischen Aufbau und Eigenschaften der keramischen Hochfrequenz-Isolierstoffe besser verstanden werden können, müssen wir uns vorerst über die Vorgänge bei der Bildung solcher Werkstoffe im klaren sein. Das in der Hochspannungstechnik verwendete Hartporzellan wird hergestellt aus einem Gemisch von Kaolin, Feldspat und Quarz. Bei 1173° C beginnt der Feldspat im Gemisch zu schmelzen und unter

Auflösung von Quarz im flüssigen Feldspat kommt es zur Glasbildung. Daneben entstehen aber auch Mischkristalle, wie Sillimanit und Mullit. Aus dieser kurzen Schilderung ergibt sich für das dielektrische Verhalten eine wichtige Feststellung. Das Gefüge des so gebildeten Hartporzellans ist heterogen, bestehend aus einem glasigen und verschiedenen kristallinen Bestandteilen (über die dielektrischen Eigenschaften der Gläser siehe unter 2b). Die Bestandteile wirken sich im einzelnen günstig aus. Das Grundglas ist kieselsäurereich und hat einen hohen Tonerdegehalt. Je nach der Zusammensetzung des Feldspates treten die früher besprochenen dielektrischen Eigenschaften der Gläser in den Vordergrund. Natriumreicher Feldspat ist sehr schlecht, der dielektrische Verlustfaktor ist ungenügend und kann bei Hochfrequenzbeanspruchung zum Wärmedurchschlag führen. Hartporzellan ermöglicht eine leichte Formgebung, kann aber nur dort im Hochfrequenzgebiet verwendet werden, wo die dielektrischen Eigenschaften nicht ausschlaggebend sind (siehe auch Tabelle IX).

Die keramische Technik hat nun versucht, das Gefüge der von ihr erzeugten Werkstoffe einheitlicher zu machen, was vorerst durch die Herstellung der Steatite erreicht wurde. Diese haben ihren Namen vom hauptsächlichsten Bestandteil, dem Speckstein (auch Steatit genannt). Dieses Mineral tritt an Stelle des bei Hartporzellan verwendeten Feldspat. Ein solches Gemisch verhält sich natürlich beim Brennen anders als das Hartporzellangemisch. Aus dem Speckstein wird vorest das Kristallwasser ausgetrieben, dann findet eine Umkristallisation statt. Die freie Kieselsäure als Glasgrundlage enthält fast keine Alkalien. Daraus ergibt sich ein wesentlich besseres dielektrisches Verhalten als bei Hartporzellan. Für Hochfrequenz können vor allem fast kaolinfreie Steatite verwendet werden, mit niedrigem dielektrischem Verlustfaktor und günstig gelegener Dielektrizitätskonstante. In der Hochfrequenz werden die Steatite vor allem da verwendet, wo eine grosse mechanische Festigkeit — so bei Halterung — verlangt wird. Metallteile lassen sich sehr einfach einstauchen. Metallbeläge können auf der Oberfläche durch Einbrennen aufgebracht werden, die man schliesslich galvanisch verstärken kann, so dass die Metallverbindungen gelötet werden können (siehe auch Tabelle IX).

Seit Jahren hat die Hochfrequenzkeramik beachtliche Fortschritte gemacht, und zwar ist es nicht nur gelungen, die Gefüge der Werkstoffe zu beeinflussen, sondern man hat vollständig neue Werkstoffe auf anderer Grundlage hergestellt.[12]) Vorerst sei die Gruppe der Titanverbindungen erwähnt, die vor allem auf dem Mineral Rutil aufgebaut sind. Der Rutil zeichnet sich durch eine äusserliche Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten aus. Er zeigt ein tetragonales Gitter mit ionengebundenen O-Ti-O-Gruppen (Fig. 10). Die Dielektrizitätskonstante parallel zur Hauptachse ist zu 175 und senkrecht zur Hauptachse zu 89 bestimmt worden. Aus dem in Fig. 10 gezeigten Gitter lässt sich dieses eigenartige Verhalten nicht ohne weiteres erklären. Theoretische Untersuchungen[13]) haben zur Auffassung geführt, dass man es in solchen Fällen mit einem Uebergang von typisch unpolaren zu heteropolaren Umbildungen im Kristallgitter zu tun hat. So kann die dielektrische Verschiebung von schwachpolaren Ionengittern vorkommen, welche eine erhebliche Steigerung der Dielektrizitätskonstante mit sich bringt. Der Rutil ist als keramischer Werkstoff zu spröde und

Eigenschaften von Hartporzellan und Steatit

Tabelle IX

Hartporzellan:	
	Kaolin ($2\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,H_2O$) Feldspat ($6\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O$) Quarz ($SiO_2$)
	1173° C schmelzen des Feldspates → Glasbildung, Lösen von Quarz. Mischkristallbildung (Sillimanit: $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, Mullit: $3\,Al_2O_3 \cdot SiO_2$).
	Dielektrisches Verhalten: Gefüge heterogen, Bestandteile im einzelnen günstig, Grundglas kieselsäurereich, hoher Tonerdegehalt, Ionenleitfähigkeit gering. Na-reicher Feldspat schlecht. Wärmedurchschlag, tg δ ungenügend.
	Verwendung: Einfache Formgebung, grosse mechanische Festigkeit, dielektrische Eigenschaften nicht ausschlaggebend.
Steatite:	
	Speckstein ($4\,SiO_2 \cdot 3\,MgO \cdot H_2O$) statt Feldspat.
	Beim Brennen Wasserabgabe → $4\,SiO_2 \cdot 3\,MgO$ → Umkristallisation → $MgO \cdot SiO_2$ → freie Kieselsäure als Glasgrundmasse, fast keine Alkalien.
	Dielektrisches Verhalten: Wesentlich besser als Hartporzellan, tg δ $15...20 \cdot 10^{-4}$ für Hochfrequenz, fast kaolinfreie Steatite, tg δ $5 \cdot 10^4$, DK 6.
	Verwendung: Grosse mechanische Festigkeit, vor allem für Halterungen, Metallteile einstauchen, Metallbeläge durch Einstauchen, Metallbeläge durch Einbrennen, galvanisch verstärken, Metallverbindungen löten.

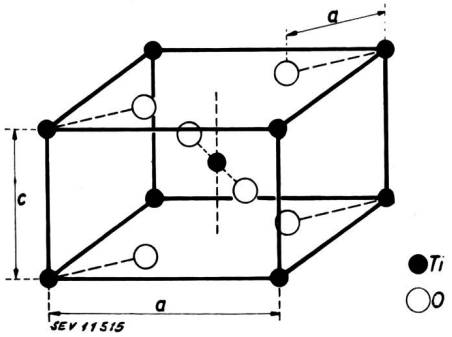


Fig. 10.
Kristallgitter des Rutils
(nach L. Vegard)

[12]) Zusammenfassende Darstellung siehe E. Albers-Schönberg, Hochfrequenzkeramik, Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1939.

[13]) A. Eucken und A. Büchner, Z. phys. Chem. B., Bd. 27 (1934), S. 321.
H. Rubens, Ber. Berl. Akad. Wiss. 1915, S. 4; 1919, S. 876; 1921, S. 211.

nicht verwendbar. Es werden daher Gemische mit hochplastischem Ton und mit Speckstein (Steatit) gemacht, die eine grosse Variationsbreite der Eigenschaften ermöglichen. Je nach der Zusammensetzung können natürlich auch die dielektrischen Eigenschaften in weitem Umfange beeinflusst werden. So kann bei reinen Rutilmassen die Dielek-

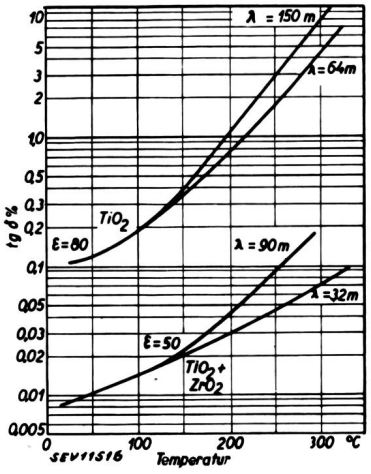


Fig. 11.
Temperaturabhängigkeit des Verlustfaktors von Rutil- und Rutil-Zirkonoxyd-Tonerdemassen
(nach O. Zinke und H. Straimer)

trizitätskonstante von 40 bis 80 variiert werden. Der dielektrische Verlustfaktor ist bei Hochfrequenz sehr niedrig. Mit abnehmender Frequenz nimmt der dielektrische Verlustfaktor zu, wodurch der Wärmedurchschlag begünstigt werden kann. Eine Belastung mit hoher Blindleistung ist nicht möglich. Die Dielektrizitätskonstante weist einen negativen Temperaturkoeffizienten auf. Gemische mit Speckstein haben Dielektrizitätskonstanten von 12...15, wobei kein Temperaturgang der Dielektrizitätskonstante mehr festgestellt wird. Diese wenigen Angaben müssen an dieser Stelle genügen; es soll lediglich nochmals auf die grosse Variationsmöglichkeit hingewiesen werden.

Sehr wertvolle Eigenschaften werden erreicht durch ein Gemisch von Titan- mit Zirkonoxyd. Das Zirkonoxyd wird bis zu 15 % in das Rutilgitter eingebaut. Da der Ionenradius von Zirkon 35 % grösser ist als derjenige von Titan, tritt durch diesen Einbau eine Aufweitung des Gitters ein. Je nach dem Mischungsverhältnis können Dielektrizitätskonstanten zwischen 45 und 75 erreicht werden. Je nach dem Gemisch ist die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors sehr gering (wichtigste Eigenschaften siehe Tabelle X). In Fig. 11 sind einige Messergebnisse an Rutil, bzw. Rutil-Zirkon-Oxyd-Gemischen zusammengestellt.[14]) Ein Vergleich zeigt sofort, dass der dielektrische Verlustfaktor bei Rutil-Zirkonoxyd-Gemischen wesentlich niedriger ist als bei nur rutilhaltigen Isolierstoffen.

Es ist auch noch auf einem anderen Wege gelungen, die Eigenschaften von Rutil für keramische Werkstoffe auszunützen. Gegen basische Oxyde verhält sich Rutil wie Kieselsäure; es bilden sich Salze der Titansäure (Titanate). Vor allem gut

[14]) G. Straimer und O. Zinke, Arch. Techn. Messen 1936, Z. 940-2.

Eigenschaften von keramischen Sondermassen (Rutil- und Rutil-Zirkonoxyd-Gruppe)

Tabelle X

Rutilgruppe:	TiO_2 tetragonal, aussordentliche Anisotropie der DK, ‖ Hauptachse DK 175 ⊥ 89, allein zu spröde, keramische Bindung mit hochplastischem Ton. Durch Gemisch (mit Steatiten) grosse Variationsmöglichkeit der Eigenschaften.
	Dielektrisches Verhalten: Reine Rutilmassen, DK 40...80 tg δ niedrig bei Hochfrequenz; abnehmende Frequenz Zunahme tg δ (Wärmedurchschlag), Belastung mit hoher Blindleistung nicht möglich. Negativer Temperaturkoeffizient der DK. Gemisch mit Steatit DK 12...17. Massen ohne Temperaturgang der DK.
	Verwendung: Kondensatoren.
Rutil-Zirkonoxyd-gruppe:	ZrO_2 wird bis zu 15 % in das Rutilgitter eingelagert. Ionenradius von Zr 36 % grösser als Ti, daher Weitung des Gitters.
	Dielektrisches Verhalten: DK 45...75, tg δ frequenzunabhängig, temperaturunabhängig, je nach Mischung.
	Verwendung: Kondensatoren.

untersucht sind die Magnesiumtitanate, nämlich Magnesium-Orthotitanat ($2MgO \cdot TiO_2$), Magnesium-Metatitanat ($MgO \cdot TiO_2$) und Magnesium-Dititanat ($MgO \cdot 2\,TiO_2$). Diese Verbindungen haben als Werkstoffe gute mechanische Eigenschaften bei allerdings etwas hoher Wärmedehnung. Sie können in transparenten Sorten hergestellt werden, je nach dem Gehalt an Orthotitanat. Die Dielektrizitätskonstante liegt je nach der Zusammensetzung zwischen 10 und 20 und hat einen schwach positiven Temperaturkoeffizienten. Der dielektrische Verlustfaktor liegt unter $1 \cdot 10^{-4}$ und damit an der

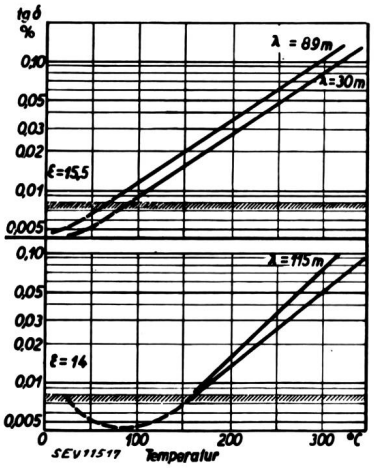


Fig. 12.
Temperaturabhängigkeit des Verlustfaktors von Magnesiumtitanaten
(nach O. Zinke und H. Straimer)

Grenze der Messgenauigkeit (Fig. 12). Schliesslich müssen noch die tonsubstanz-speksteinhaltigen Isolierstoffe erwähnt werden. Sie bestehen aus dem Dreistoffsystem Magnesiumoxyd (MgO) — Tonerde (Al_2O_3) — Quarz (SiO_2). Bei der Herstellung entsteht als wesentlicher Bestandteil der Cordierit

($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$). Infolge der geringen Wärmedehnung dieses Bestandteiles sind diese keramischen Werkstoffe sehr temperaturwechselbeständig. Der dielektrische Verlustfaktor im Hochfrequenzgebiet ist grösser als bei den eben besprochenen Werkstoffgruppen. Während die rutilhaltigen und die rutil-zirkonoxydhaltigen Isolierstoffe vor allem im Kondensatorenbau gebraucht werden, können die Magnesiumtitanate neben Kondensatoren auch für Halterungen gebraucht werden. Die zuletzt erwähnten tonsubstanz-specksteinhaltigen Werkstoffe kommen bei temperaturbeständigen Schaltelementen zum Einsatz (siehe Tabelle XI).

Eigenschaften von keramischen Sondermassen (Magnesiumtitanate und tonsubstanz-specksteinhaltige Sondermassen)

Tabelle XI

Magnesiumtitanate:	Rutil gegen basische Oxyde wie Kieselsäure → Bildung von Salzen der Titansäure, Magnesiumtitanate: $2MgO \cdot TiO_2$ Magnesiumorthotitanat $MgO \cdot TiO_2$ Magnesiummetatitanat $MgO \cdot 2TiO_2$ Magnesiumdittitanat Gute mechanische Festigkeit, hohe Wärmedehnung, Transparenz mit zunehmendem Orthotitanatgehalt Dielektrisches Verhalten: DK 10...20, Temperaturkoeffizient schwach positiv. $tg\,\delta$ unter $1 \cdot 10^{-4}$ (an der Grenze der Messgenauigkeit). Verwendung: Kondensatoren und Halterung.
Tonsubstanz-specksteinhaltige:	Dreistoffsystem $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, wesentlicher Bestandteil $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$, Cordierit, sehr geringe Wärmedehnung ($0{,}89...2{,}34 \cdot 10^{-6}$). Temperaturwechselbeständig. Dielektrisches Verhalten: $tg\,\delta$ $40...70 \cdot 10^{-4}$ im Hochfrequenzgebiet. Verwendung: Temperaturbeständige Schaltelemente.

An dieser Stelle sollen auch noch die reinen Oxyde angeführt werden, die vor allem für die Halterung sehr heisser Teile — zum Beispiel Glühkathoden in Vakuumgefässen — zur Anwendung kommen. Dazu gehören einerseits die reinen, künstlich hergestellten Oxyde und anderseits künstlich hergestellte Oxydverbindungen. Im Zusammenhang mit dem Herstellungsverfahren erhalten wir bei diesen Isolierstoffen ein poröses Gefüge, das insofern einen Einfluss auf die Dielektrizitätskonstante ausübt, als diese nicht einen dem Oxydgehalt entsprechenden Wert aufweist, sondern viel niedriger liegt, je nach dem Porositätsgrad. Die mechanischen Eigenschaften sind nicht so gut, wie beispielsweise bei den Steatiten. Es muss also auf diese Tatsache bei der Verwendung Rücksicht genommen werden. Der dielektrische Verlustfaktor liegt im Hochfrequenzgebiet verhältnismässig günstig. In Tabelle XII sind die wichtigsten Eigenschaften der reinen Oxyde, wie diese in der Hochfrequenztechnik zur Verwendung kommen, zusammengestellt.

Eigenschaften von keramischen Sondermassen (Verbindungen feuerfester Oxyde und reine Oxyde)

Tabelle XII

Verbindungen feuerfester Oxyde:

Sehr reine, künstlich hergestellte Oxyde und Oxydverbindungen, poröses Gefüge; mit spanabhebenden Werkzeugen (Hartmetalle) bearbeitbar. Mechanische Eigenschaften geringer als Steatite.

Dielektrisches Verhalten: DK infolge der Porosität nicht entsprechend den Oxyden, sondern niedriger, je nach Porosität (4,5).
$tg\,\delta$ $3...5 \cdot 10^{-4}$ im Hochfrequenzgebiet.

Verwendung: im Röhrenbau, zur Isolierung von Elektroden im Vakuum.

Reine Oxyde:

Al_2O_3 (Sintertonerde, Sinterkorund), grosse Temperaturwechselbeständigkeit

	Schmelzpunkt	Erweichungspunkt	Verwendbar bis
Al_2O_3	2050° C	1730° C	1950° C
MgO	2800° C	2050° C	2400° C
BeO	2500° C	2150° C	2200° C
ZrO_2	2700° C	—	2500 °C
ThO_2	3000° C	1900° C	2700° C

Verwendung: Halterung sehr heisser Teile (Glühkathoden im Vakuum).

Dem Zwecke des vorliegenden Aufsatzes entsprechend, müssen diese wenigen Ausführungen über die Entwicklung der keramischen Isolierstoffe (anorganische Kunststoffe) genügen. Es darf wohl gesagt werden, dass vorläufig ein gewisser Abschluss erreicht worden ist. Wenn auch bis jetzt schöne Erfolge zu verzeichnen sind, so wird es doch die Aufgabe zukünftiger Forschung sein, die entsprechenden Mehrstoffsysteme weiter zu untersuchen. Es soll lediglich erwähnt werden, dass schon keramische Isolierstoffe mit einer Dielektrizitätskonstante von 300 hergestellt worden sind, ohne aber in den übrigen dielektrischen Eigenschaften zu entsprechen.[15])

3. Organische Isolierstoffe

Während bei den anorganischen Isolierstoffen nur feste Werkstoffe besprochen worden sind, müssen wir in diesem Abschnitt vorerst einige Vertreter flüssiger Isolierstoffe beschreiben.

a) *Flüssige Isolierstoffe*

In der Hochspannungstechnik werden schon seit Jahrzehnten mit grossem Erfolg Mineralöle verwendet, z. B. in Schaltern, Transformatoren, Oelkabeln und Kondensatoren. Es ist auf Grund ausgedehnter Untersuchungen, auf die hier nicht eingetreten werden kann, gelungen, die Eigenschaften der Mineralöle so zu beeinflussen, dass die erfor-

[15]) K. Morita und S. Suzuki, Elektrotechn. J., Bd. 3 (1939), S. 24.

derlichen Eigenschaften in vollem Umfange gewährleistet sind.[16]) Bei den Mineralölen haben wir es mit kompliziert zusammengesetzten Gemischen von Kohlenwasserstoffen zu tun, wobei für die elektrotechnischen Anforderungen vor allem die Naphthenkohlenwasserstoffe von Wichtigkeit

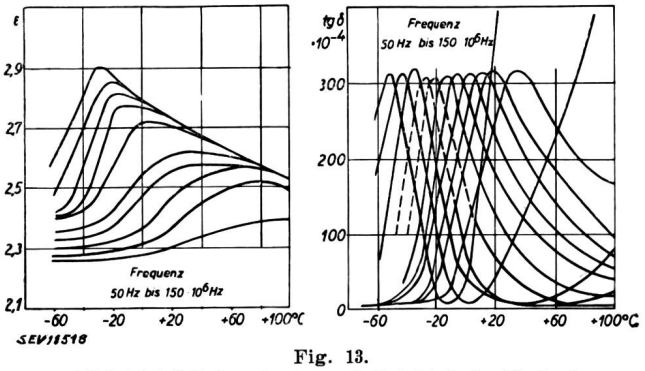


Fig. 13.
Dielektrizitätskonstante und dielektrische Verluste von Isolierölen
(nach H. Rieche)

sind. Es ist gelungen, für die erwähnten Verwendungszwecke einheitliche Anforderungen aufzustellen[17]). Die Beanspruchungen in der Hochfrequenztechnik verlangen noch zusätzliche Eigenschaften, so vor allem hinsichtlich der dielektrischen Verluste und deren Abhängigkeit von der Betriebstemperatur. In dieser Richtung sind bereits eingehende Untersuchungen bekanntgegeben worden.[18]) Aus Fig. 13 sind die Veränderungen der Dielektrizitätskonstante und der dielektrischen Verluste durch die Temperatur und die Frequenz zu

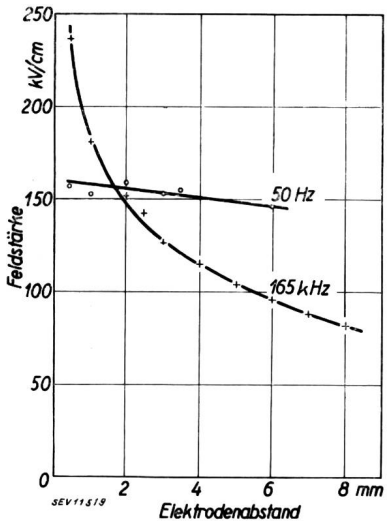


Fig. 14.
Durchbruchfeldstärke in Abhängigkeit von der Frequenz und vom Elektrodenabstand bei Isolierölen
(nach H. Hähnel)

entnehmen. Es ist allerdings nicht weiter angegeben, um welche Art von Mineralölen es sich dabei handelt. Die dielektrische Festigkeit, ausgedrückt als Durchbruchfeldstärke, ist nicht nur abhängig von der Frequenz, sondern auch vom Elektrodenabstand, was Fig. 14 veranschaulicht. Der Einfluss der Temperatur auf die Durchschlagfestigkeit bei verschiedenen Frequenzen ist aus Fig. 15 zu entnehmen. Das Maximum der Durchbruchsspannung liegt sowohl bei 50 Hz als bei 165 kHz im Gebiet

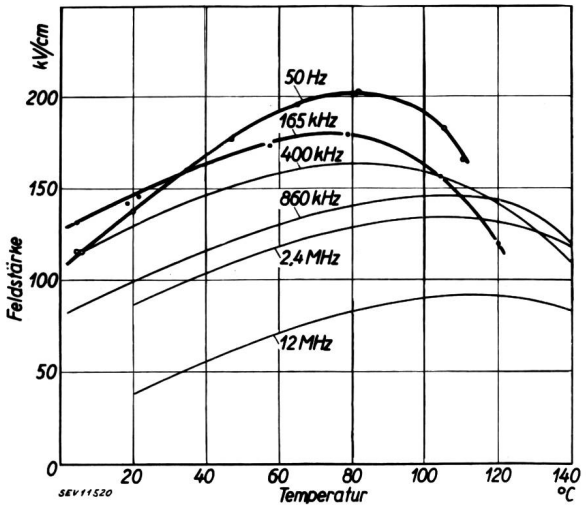


Fig. 15.
Abhängigkeit der Durchschlagfestigkeit von der Frequenz und der Temperatur bei Mineralölen
(nach H. Hähnel)

um etwa 85° C. Der Kurvenverlauf bei Hochfrequenzbeanspruchung ist flacher als bei Niederfrequenzbeanspruchung. Es darf daraus entnommen werden, dass bei hochfrequenter Beanspruchung des Mineralöles mit kleiner werdender Frequenz das Maximum für die dielektrische Festigkeit sich immer deutlicher ausprägt und nach tieferen Temperaturen verschiebt. Dabei ist auch eine Zunahme der dielektrischen Festigkeit ermittelt worden.

Es muss hier noch auf einen weiteren Punkt aufmerksam gemacht werden; es ist dies der Raffinationsgrad. Um die erforderlichen Eigenschaften der Isolieröle zu erreichen, mussten die Erdöle

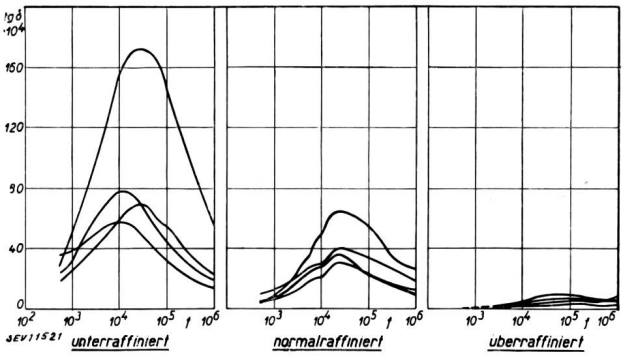


Fig. 16.
Abhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors vom Raffinationszustand
(Gemeinschaftsversuche J.E.C.)

einer besonderen Behandlung unterworfen werden, die durch den Begriff Raffination zusammengefasst werden soll. Durch die Internationale Elektrotechnische Kommission sind schon vor Jahren ausgedehnte Versuche durchgeführt worden, und

[16]) Isolieröle, Praktische und Theoretische Fragen, Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin 1938.
H. Stäger, Elektrotechnische Isoliermaterialien, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H, Stuttgart 1931.

[17]) Normalien des Schweiz. Elektrotechnischen Vereins über Isolieröle.

[18]) H. Rieche, Z. Physik, Bd. 95 (1935), S. 158.
H. Hähnel, Arch. Elektrotechn., Bd. 36 (1942), S. 716.

zwar mit Isolierölen bei verschiedenen Raffinationszuständen, nachdem schon früher nachgewiesen worden war, dass der Raffinationsgrad je nach der Oelart einen wesentlichen Einfluss auf das Verhalten im Betrieb ausüben kann.[19]) Wie stark die dielektrischen Verluste von der Frequenz je nach Raffinationsgrad abhängig sein können, geht aus Fig. 16 hervor. Es sind dort die Messwerte für je vier ausgewählte Isolieröle eingetragen. Unter dem Begriff «unterraffiniert» wird derjenige Raffinationszustand verstanden, in dem die geforderten

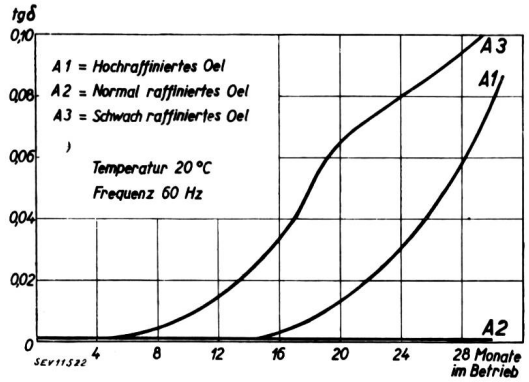


Fig. 17.
Abhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors vom Raffinationszustand nach längerer Betriebszeit (60 Hz)

Eigenschaften noch nicht erreicht sind. Unter «überraffiniert» wird derjenige Raffinationszustand verstanden, bei dem im betriebsmässigen Verhalten bereits unstatthafte Zersetzungen stattfinden. Zwischen diesen beiden Grenzzuständen liegt der als «normalraffiniert» bezeichnete Zustand. Bei den Mineralölen, die in der Isoliertechnik gebraucht werden, muss der Einfluss des Luftsauerstoffes, vor allem bei höheren Temperaturen, berücksichtigt werden. Unter deren Einwirkung entstehen Reaktionsprodukte, die das dielektrische Verhalten

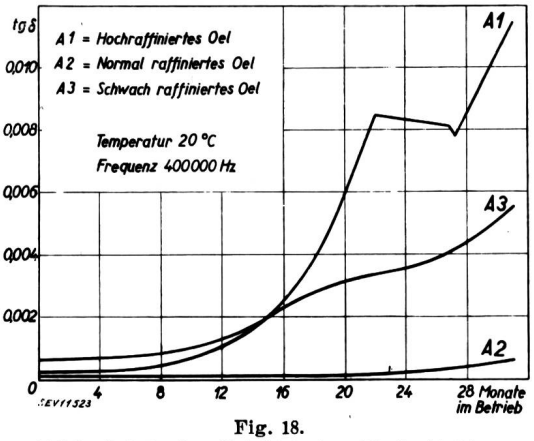


Fig. 18.
Abhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors vom Raffinationszustand nach längerer Betriebszeit ($4 \cdot 10^5$ Hz)

sehr stark beeinflussen können, und zwar je nach dem Raffinationszustand in verschiedener Weise. Ein Vergleich der Fig. 17 und 18 lässt dies deutlich erkennen. Bei unterraffinierten Oelen entstehen Reaktionsprodukte von höherem Molekulargewicht, die polare Gruppen enthalten und dementsprechend bei niederen Frequenzen die dielektrischen Verluste stark erhöhen. Bei höheren Frequenzen vermögen diese grösseren Moleküle nicht mehr die gleiche Wirkung auszuüben; dagegen sind es jetzt die niedermolekularen Verbindungen mit polaren Gruppen, die sich bei den überraffinierten Oelen bilden können, die die dielektrischen Verluste erhöhen. Die Reaktionsprodukte, die bei richtig raffinierten Isolierölen beobachtet werden, haben weder bei Nieder- noch bei Hochfrequenz einen grossen Einfluss auf die dielektrischen Verluste. Es ist schon verschiedentlich vorgeschlagen worden, mit Hilfe von Oxydationsverfahren das Verhalten der Isolieröle im Betrieb vorauszusagen und damit eine Begutachtung zum vorneherein zu erreichen.[20]) Auf Grund der bereits erwähnten Arbeiten und anderer neuerer Untersuchungen[21]) ist der Beweis erbracht worden, dass auf diesem Wege keine Anhaltspunkte über das dielektrische Verhalten von Isolierölen im Betrieb gewonnen werden können. Für die Begutachtung der Mineralöle für die Hochfrequenztechnik sind die erwähnten Verfahren auszuschliessen.

An dieser Stelle muss noch das Paraffin erwähnt werden, das zwar nicht als Flüssigkeit, sondern gewöhnlich als fester Körper Verwendung findet, aber als Mineralölabkömmling der Vollständigkeit halber erwähnt werden soll. Neuerdings wird es mit verschiedenen Kunststoffen, die weiter unten besprochen werden sollen, angewendet, so in Verbindung mit Polyvinyläthern als Tränk- und Vergussmassen.[22]) Da die Mineralöle infolge ihrer Zusammensetzung eine gewisse Feuergefährlichkeit in sich schliessen, sind in der Hochspannungstechnik die chlorierten Kohlenwasserstoffe eingeführt worden, die je nach der Zusammensetzung flüssig bis fest sein können. In der Hochfrequenztechnik haben sie bis jetzt infolge ihrer mehr oder weniger hohen dielektrischen Verluste noch keinen Eingang gefunden. Da es sich um Gemische verschiedener Chlorierungsstufen handelt, ist der dielektrische Verlustfaktor sehr stark abhängig von den stereochemischen Verhältnissen in den Molekülen und vor allem vom Chlorgehalt. Die bis jetzt vorliegenden Untersuchungen lassen vermuten, dass es möglich sein sollte, auch in dieser Richtung Isolierstoffe zu erzeugen, die den Anforderungen der Hochfrequenztechnik genügen können.[23])

b) *Amorphe Festkörper (organische Gläser, organische Kunststoffe)*

Die unter 2c besprochenen keramischen Sonderisolierstoffe, die wir als anorganische Kunststoffe bezeichnet haben, unterscheiden sich von den or-

[19]) H. Stäger, siehe Fussnote [15]).

[20]) F. Evers, Isolieröle, Praktische und theoretische Fragen. Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin 1938.
W. Boller, Bull. SEV, Bd. 33 (1942), S. 363.

[21]) P. O. Schupp, Wiss. Veröffentlichungen Siemens-Konzern, Werkstoffsonderheft 1940.

[22]) Wallraff, Kunststofftechnik, Bd. 13 (1943), S. 4.

[23]) H. Stäger, W. Bédert und B. Frischmuth, Schweiz. Arch. f. angew. Wiss. u. Techn., Bd. 9 (1943), S. 261.

ganischen Kunststoffen vor allem durch den Ordnungszustand der Moleküle. Es wurde in Tabelle I schon darauf hingewiesen, dass die anorganischen amorphen Festkörper als Gläser bezeichnet werden. Unter 2b wurden deren Eigenschaften etwas ausführlicher behandelt. Um das Bild zu vervollständigen, ist es erforderlich, sich vorerst über den Ordnungszustand der amorphen organischen Festkörper, der organischen Gläser, eine Vorstellung zu machen. In der jüngsten Zeit sind in dieser Hinsicht ausgedehnte Untersuchungen durchgeführt worden, die im folgenden nur angedeutet werden können.[24]) Zur Erklärung der Unterschiede zwischen einem kristallisierten und einem amorphen Festkörper soll Fig. 19 herangezogen werden. Es

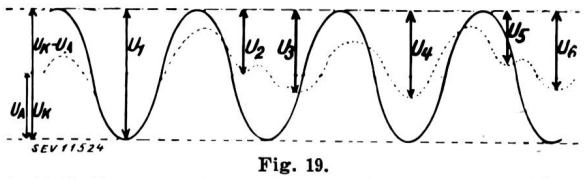


Fig. 19.
Potentielle Energie bei kristallinen und amorphen Festkörpern in Abhängigkeit vom Molekülabstand

——— Kristall
····· Amorpher Festkörper.
U_k Mindestenergie zum Platzwechsel im Kristall.
U_A Im amorphen Festkörper.
$U_k - U_A$ Unterkühlbarkeitsgrenze.

sind darin die entsprechenden Potentialdiagramme eingezeichnet. Der Ordnungszustand beider Arten lässt sich durch die Form der Potentialberge deutlich darstellen. Beim kristallisierten Körper sind die Schwellenwerte der Mindestenergie U_K zum Ueberschreiten der Potentialberge in allen Richtungen konstant, abgesehen natürlich von den bekannten Störstellen (Ideal- und Realkristall). Bei den amorphen Festkörpern dagegen sind die Potentialberge sehr verschieden (U_1, U_2, U_3, U_4, U_5 usw.). Wenn man das Mittel bei n verschiedenen Energiestufen zwischen U_1 und U_n feststellt, ergibt sich der Mittelwert U_A als der Energiewert, welcher zum Platzwechsel im amorphen Körper erforderlich ist. Die Grössenordnung von U_A bestimmt die Lage des Einfriergebietes. Darunter versteht man das Temperaturgebiet, in dem der amorphe Festkörper in Erscheinung tritt. Je grösser U_A, um so höher die Einfriertemperatur.

Die Zahl n der verschiedenen Schwellenwerte beeinflusst die Ausdehnung des Einfriergebietes. Bei den anorganischen Gläsern wurde bereits der Begriff des Transformationsgebietes eingeführt, der bei den organischen amorphen Festkörpern zum Teil dem Begriff des Einfriergebietes entspricht. Ein grosses n bedeutet ein grosses Einfrierintervall. Ein Vergleich der absoluten Höhe der Potentialschwellenwerte beim kristallinen und beim amorphen Festkörper zeigt, dass U_K immer grösser ist als U_A. Die Differenz $U_K - U_A = U_{AK}$ bedeutet den Temperaturbetrag, um welchen eine Flüssigkeit im Höchstfall unterkühlt werden kann, bis sie zum amorphen Festkörper wird. Die hier kurz geschilderten Ordnungszustände lassen den Unterschied zwischen den kristallinen und den amorphen Festkörpern deutlich erkennen. Wir müssen aber noch einige weitere neue Anschauungen erwähnen, um den Zusammenhang mit den dielektrischen Eigenschaften besser zu verstehen.

Die amorphen organischen Festkörper bestehen aus Makromolekülen. Das damit zusammenhängende dielektrische Verhalten wurde schon in Tabelle I angedeutet. Es wurden dort auch schon die Begriffe inner- und zwischenmolekulare Kräfte erwähnt. In Fig. 20 soll dieses Verhalten anschaulich gemacht werden. In der schematischen Darstellung, links, sind die Mikromoleküle dargestellt, die die Makromoleküle aufbauen können. Diese sind in bezug auf ihre Nachbarn völlig gleichwertig. Das Molekül bildet die energetische Einheit. Das Bild in der Mitte bedeutet einen geringen Polymerisationsgrad, der durch Zusammenlegung von freien Mikromolekülen zu Kettenglie-

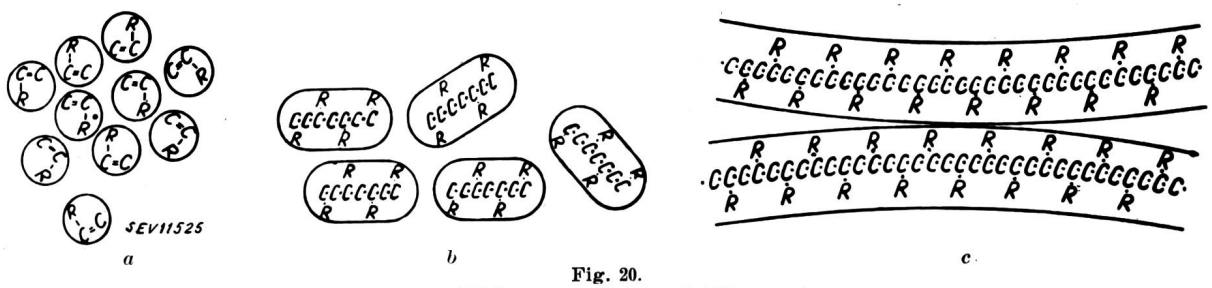


Fig. 20.
Bildung von Makromolekülen
(nach K. Ueberreiter)

a Schema von Mikromolekülen einer polymerisier- oder kondensierbaren Flüssigkeit. Gleichwertigkeit aller Nachbaren.

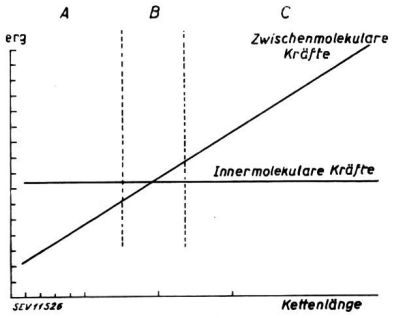
b Geringe Kettenlänge. Unterscheidung von zwischen- und innermolekularen Kräften.

c Hohe Kettenlänge. Zwischenmolekulare Kräfte überwiegen bei weitem die innermolekularen. «Stoff mit fixierter Struktur».

dern erreicht worden ist. Die Dichte nimmt dabei zu, da die Moleküle durch Hauptvalenzbindung enger zusammenrücken. Es ist sofort ersichtlich, dass jetzt nicht mehr alle Moleküle als gleichwertig zu betrachten sind. Die durch Hauptvalenzen einander nähergerückten Kettenglieder beeinflussen sich weitaus stärker als die durch Nebenvalenzkräfte mit ihnen verbundenen Mikromoleküle. Zu den zwischenmolekularen Kräften treten jetzt die innermolekularen Kräfte der Kettenglieder untereinander. Für die Eigenschaften wird also

[24]) E. Jenckel, Naturwissenschaften, Bd. 25 (1937), S. 497.
E. Jenckel und K. Ueberreiter, Z. Phys. Chem. A., Bd. 182 (1938), S. 361.
K. Ueberreiter, Koll. Z., Bd. 102 (1943), S. 272.

die Ueberlagerung der einzelnen Kräfte von Bedeutung sein. Während die zwischenmolekularen Kräfte sich addieren und mit wachsender Kettenlänge ansteigen, bleiben die innermolekularen Kräfte unverändert und unabhängig von der Kettenlänge. Die beiden Kräfte bedingen nun das Verhalten, nämlich ob bei thermischer Anregung das Makromolekül als starr, d. h. als kinetische Einheit aufgefasst werden kann, oder ob schon eine Bewegung der Kettenglieder gegeneinander möglich ist, während das Makromolekül in seiner Gesamtheit noch festliegt. Rechts im Schema Fig. 20 sind bereits lange Ketten gebildet worden. Die zwischenmolekularen Kräfte sind dabei den innermolekularen Kräften überlegen, so dass die Kettenglieder leichter bewegt werden können als das grosse Molekül in seiner gesamten Ausdehnung. Wenn wir auf



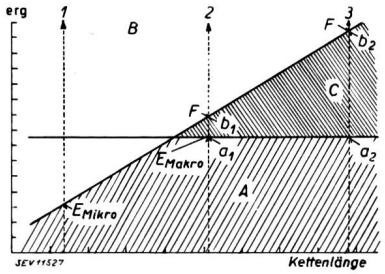
A Mikromolekulares Gebiet, Molekül kinetische Einheit.
B Uebergangsgebiet, Molekülstücke als kinetische Einheit.
C Makromolekulares Gebiet, Kettenglieder als kinetische Einheit.

Fig. 21.
Zusammenhang zwischen der Kettenlänge und den inner- und zwischenmolekularen Kräften
(nach K. Ueberreiter)

Tabelle I zurückgreifen, so können wir dort feststellen, dass das dielektrische Verhalten ebenfalls auf diese Verhältnisse zurückzuführen ist. Fig. 21 gibt einen schematischen Ueberblick über die Zusammenhänge zwischen den innermolekularen und den zwischenmolekularen Kräften.

Durch die geschilderten Verhältnisse werden die Zustandsgebiete der makromolekularen Stoffe bedingt (siehe Fig. 22). Der Festkörper (amorph oder kristallin) ist durch das Gebiet *A* gekennzeichnet. Die thermische Energie der Makromoleküle oder ihrer Kettenglieder ist geringer als die Potentialschwellenwerte der zwischenmolekularen Kräfte im mikromolekularen und der innermolekularen Kräfte im makromolekularen Gebiet. Ein Ortswechsel der Moleküle ist nicht möglich. Im flüssigen Zustand (*B*) können Mikro- und Makromoleküle Ortswechsel vornehmen. Das Gebiet *C* umschreibt den Zustand, der neuerdings mit dem Begriff «Flüssigkeit mit fixierter Struktur» benannt wird. Wir haben dort einen grossen Unterschied zwischen innermolekularen und zwischenmolekularen Kräften.

Die neuen Erkenntnisse führen unter Berücksichtigung der Kettenlänge und der inner- und zwischenmolekularen Kräfte zu drei verschiedenen Arten von Systemen, nämlich zu den kautschukartigen Polymeren, den Thermoplasten und den thermisch nicht erweichbaren, auch härtbare Stoffe, genannt. In Fig. 23 sind die entsprechenden Verhältnisse schematisch dargestellt. Die drei erwähnten Zustände sind auch massgebend für die weiter unten zu besprechenden molekularen Isolierstoffe. Nicht nur die mechanischen Eigenschaften sind durch diese Schemata umschrieben, sondern zum Teil auch die dielektrischen Eigenschaften. Es wird sich zeigen, dass die mechanischen und die dielektrischen Eigenschaften ganz bestimmte Zusammenhänge aufweisen.



A Amorpher Festkörper.
B Flüssiger Zustand.
C Flüssigkeit mit fixierter Struktur.
E_{Mikr} Einfriertemperatur der Mikromoleküle.
E_{Makro} Einfriertemperatur der Makromolekülkettenglieder.
F Fliesstemperatur.

Fig. 22.
Zustandsgebiete bei makromolekularen Stoffen in Abhängigkeit von der Kettenlänge
(nach K. Ueberreiter)

Die makromolekularen Isolierstoffe lassen sich nicht mehr nach den bekannten Synthesegrundsätzen der organischen Chemie erzeugen. Es sind vor allem zwei Reaktionsgruppen zu erwähnen, die zu solchen Werkstoffen führen, nämlich die Polymerisation und die Polykondensation. In Tabelle XIII sind die beiden Reaktionsarten beschrieben; auch sind verschiedene Angaben über die Verarbeitung enthalten.

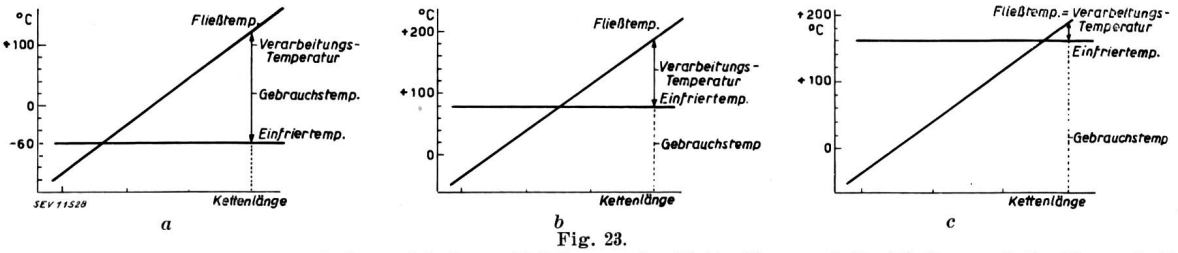


Fig. 23.
Abhängigkeit der inner- und zwischenmolekularen Kräfte von der Kettenlänge und ihr Einfluss auf die Eigenschaften makromolekularer Werkstoffe
(nach K. Ueberreiter)

a Kettenlängenabhängigkeit von zwischen- und innermolekularen Kräften bei kautschukartigen Makromolekülen.
b Kettenlängenabhängigkeit von zwischen- und innermolekularen Kräften bei kautschukartigen Makromolekülen.
c Kettenlängenabhängigkeit von thermisch nicht erweichbaren Stoffen.

Verfahren zur Herstellung makromolekularer Werkstoffe Tabelle XIII

Polymerisation	*Polykondensation*
Zusammenschluss gleich- oder verschiedenartiger kleiner Moleküle zu grossen, ohne Abspaltung von Reaktionszwischenprodukten. Verhältnismässige Zusammensetzung der Ausgangsstoffe bleibt erhalten $C_x H_y \longrightarrow (C_x H_y)_n$ Ein-Zweidimensionale Makromoleküle (Faden-Filmbildung) Reaktionsprodukte: Polymerisate gleichartig: Isopolymerisate verschiedenartig: Heteropolymerisate nicht härtbar, Thermoplaste, zum Teil schweissbar. Spanlose Formgebung Spritzgiessen Strangpressen Formpressen mit oder ohne Zusatzstoffe Spanabhebende Formgebung: Schleifen, Bohren, Fräsen, Drehen, Sägen	Reaktion gleich- oder verschiedenartiger kleiner Moleküle unter Abspaltung von Reaktionsprodukten (H_2 H_2O NH_3) = Kondensation Nachträglich Polymerisation = Polykondensation Endprodukte andere Zusammensetzung als Ausgangsstoffe $C_x H_y O_z + C_{x1} H_{y1} O_{z1} \longrightarrow C_{(x+x1)} H_{(y+y1)-2} O_{(z+z1)-1} + H_2 O$ Zwei-Dreidimensionale Vernetzung Filmbildung, kugelige Makromoleküle, Sphärokolloide Reaktionsprodukte: Polykondensate gleichartig: Isopolykondensate verschiedenartig: Heteropolykondensate härtbar, nicht schweissbar Spanlose Formgebung Giessen, Spritzpressgiessen Strangpressen, Formpressen mit Zusatzstoffen ausgenommen beim Giessen. Zusatzstoffe: Pulverförmige: anorganische (Gesteinmehl, Asbestmehl) organische (Textilschnitzel, Papierschnitzel) Blattförmige: anorganische: Asbestgewebe, Glasgewebe organische: Textilgewebe Holzfourniere Papier Spanabhebende Formgebung: Schleifen, Bohren, Drehen, Sägen

b_1) Polymerisate.

In Tabelle I wurde angegeben, dass das dielektrische Verhalten der organischen amorphen Festkörper einerseits durch die Beweglichkeit der polaren Gruppen und anderseits durch die Beweglichkeit der Kettenglieder in dem oben geschilderten Sinne bedingt sei. Erst in den letzten Jahren hat man sich die Mühe gegeben, die Polymerisate in dielektrischer Hinsicht eingehender zu untersuchen. Die wenigen Bemerkungen bezüglich des dielektrischen Verhaltens sind in verschiedenen Fällen bereits als richtig festgestellt worden. Im allgemeinen können diese Vorstellungen lediglich als Arbeitshypothese bezeichnet werden. Da wir es bei den makromolekularen organischen Isolierstoffen nicht mit einheitlichen chemischen Individuen, sondern mit polymolekularen Gemischen zu tun haben, ist es sehr schwierig, die einzelnen Einflüsse einwandfrei in ihrer phänomenologischen Auswirkung zu trennen.

Rücksprunghöhe h einiger Werkstoffe für eine aus 500 mm Höhe herabfallende Stahlkugel, daraus errechnet Verlustwinkel δ

Tabelle XIV

Werkstoff	*h* in mm	*δ*
Eiche	83,8	$133 \cdot 10^{-3}$
Weissbuche	128,3	$118 \cdot 10^{-3}$
Marmor	199,7	$96 \cdot 10^{-3}$
Weichgummi	206,0	$94 \cdot 10^{-3}$
Kalkspat	280,5	$70 \cdot 10^{-3}$
Spiegelglas	314,1	$59 \cdot 10^{-3}$
Galalith	334,2	$53 \cdot 10^{-3}$
Porzellan	398,0	$48 \cdot 10^{-3}$

Zusammenhänge zwischen den mechanischen Eigenschaften und dem dielektrischen Verhalten sind schon verschiedentlich erwähnt und beschrieben worden. So können aus Tabelle XIV die Zusammenhänge zwischen der Rücksprunghöhe *h* einiger Werkstoffe für eine aus 500 mm Höhe herabfallende Stahlkugel entnommen werden, sowie der daraus errechnete dielektrische Verlustwinkel[25]).

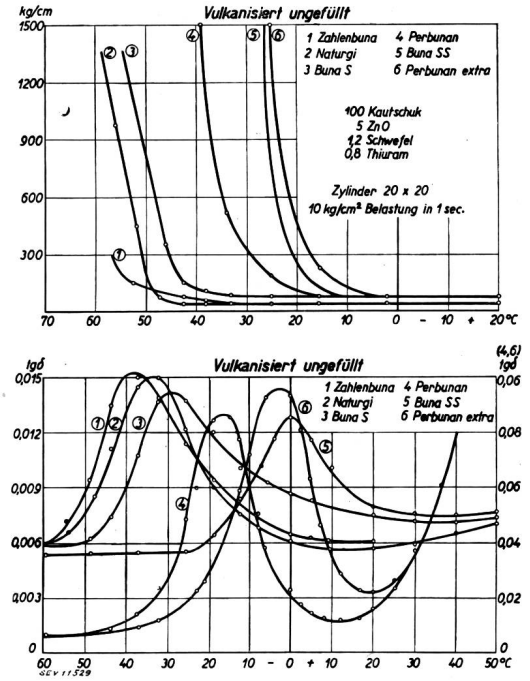


Fig. 24.
Federkonstante und dielektrischer Verlustfaktor von künstlichen Kautschuken
(nach H. Roelig)

Aehnliche Zusammenhänge lassen sich aus Fig. 24 entnehmen. Es sind dort in der oberen Hälfte die Federkonstanten verschiedener künstlicher Kaut-

[25]) P. Stöcklin, Kautschuk, Bd. 18 (1942), S. 151; Bd. 19 (1943), S. 3.

schuksorten und unten die Werte für den entsprechenden dielektrischen Verlustfaktor eingetragen. Es zeigt sich, dass eine sehr gute Uebereinstimmung zwischen dem mechanischen und dem dielektrischen Verhalten besteht. Die Maxima des dielektrischen Verlustfaktors liegen nahezu bei der gleichen Temperatur, bei der die Einfriererscheinungen sich bemerkbar machen. Wenn man berücksichtigt, dass man es bei den künstlichen Kautschuken mit poly-

		DK			$tg\delta \cdot 10^{-4}$		
		50 Hz	$8 \cdot 10^2$	10^6	50 Hz	$8 \cdot 10^2$	10^6
Mischpolymerisat, Vinylchlorid + Metacrylsäuremethylester $-CH_2-\underset{Cl}{CH}-CH_2-\underset{Cl}{CH}-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{COOCH_3}{C}}-CH_2-$		3	35		100	100	150
Polyvinylcarbazol $-CH_2-\underset{N}{CH}-CH_2-\underset{N}{CH}-CH_2-\underset{N}{CH}-$	100	3	3		7	10	
	125	3	3		9	10	
	150	3	3		10	10	
Polystyrol $-\underset{C_6H_5}{CH}-CH_2-\underset{C_6H_5}{CH}-CH_2-\underset{C_6H_5}{CH}-CH_2-$		2,6	2,6	2,6	2	2	2
Polyisobutylen $CH_2 \diagdown C(CH_3)_2 \diagup CH_2 \diagdown C(CH_3)_2 \diagup CH_2 \diagdown C(CH_3)_2 \diagup$				2,3		4	1

SEV 11530

Fig. 25.
Dielektrische Eigenschaften einiger Polymerisate

molekularen Gemischen zu tun hat, ist die Uebereinstimmung als gut zu bezeichnen [26]). Wir werden weiter unten bei den Polykondensaten einen ähnlichen Zusammenhang aus eigenen Untersuchungen nachweisen können.

Wie sich der chemische Aufbau solcher makromolekularen organischen Isolierstoffe auf den dielektrischen Verlustfaktor auswirkt, ist in Fig. 25 darzustellen versucht worden. Zuerst ist ein Mischpolymerisat aufgeführt, das polare Gruppen enthält und dementsprechend auch hohe Werte für den dielektrischen Verlustfaktor (Mischpolymerisat Vinylchlorid mit Metakrylsäuremethylester. Das folgende Polyvinylcarbazol wird mit verschiedenen Wärmebeständigkeitsstufen für 100, 125 und 150° zur Verfügung gestellt. Es enthält keine polaren Gruppen; dementsprechend ist auch der dielektrische Verlustfaktor wesentlich geringer als bei dem voranstehenden Mischpolymerisat. Es lässt sich aber doch der Einfluss der Kettengliederbeweglichkeit erkennen, indem mit zunehmender Temperaturbeständigkeit, d. h. mit zunehmendem Polymerisationsgrad der dielektrische Verlustfaktor bei bestimmten Frequenzen ansteigt. Schliesslich sind noch zwei Polymerisate angeführt, nämlich Polystyrol und Polyisobutylen, die infolge ihres unpolaren Aufbaues sehr niedrige Werte für den dielektrischen Verlustfaktor aufweisen. Leider ist die Abhängigkeit von der Kettengliederzahl noch nicht genau untersucht.

Die Polymerisate haben alle eine nur beschränkte Temperaturbeständigkeit. Infolge der ein- oder zweidimensionalen Verkettung der Bausteine entstehen fibrilläre oder laminare Bildungsformen, wobei die Ordnung im amorphen Festkörper von der Lage der Einfrierungstemperatur abhängig ist (Fig. 23). Die Thermoplaste können aus diesen Gründen nur bis zu beschränkten Temperaturgrenzen als Isolierstoffe gebraucht werden.

b_2) Polykondensate.

Der eben erwähnte Nachteil kann beseitigt werden, wenn es gelingt, eine starrere Vernetzung der Makromoleküle zu erreichen. Dies ist zum Teil erreicht bei den Polykondensaten. Es bilden sich bei der Polykondensation dreidimensionale Makromoleküle, die auch als Sphärokolloide bezeichnet werden. Durch Fig. 23 ist das grundsätzlich andere Verhalten gegenüber den kautschukartigen und den thermoplastischen Makromolekülen gekennzeichnet.

In der Isoliertechnik werden schon seit langer Zeit Werkstoffe aus dieser Gruppe verwendet. Die bekanntesten gehören zu den Phenol- und Kresolabkömmlingen (Phenoplaste). Im Gegensatz zu den unter b_1 besprochenen Polymerisaten sind die dreidimensional vernetzten Phenoplaste härtbar, d. h. sie können durch geeignete Wärmebehandlung in den unlöslichen und unschmelzbaren Zustand übergeführt werden. Bezüglich des dielektrischen Verhaltens müssen wir vorerst den Aufbau des Makro-

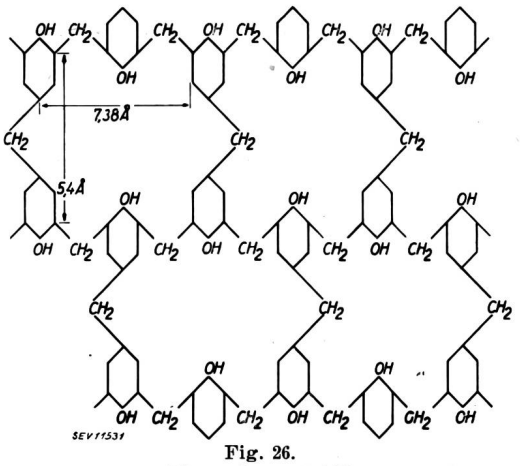


Fig. 26.
Phenoplastmolekül

moleküles, wie er aus Fig. 26 zu ersehen ist, besprechen. Es zeigt sich, dass in dem Phenoplastmolekül frei bewegliche Hydroxylgruppen (— OH) vorhanden sind. Gemäss Tabelle I wissen wir, dass das dielektrische Verhalten durch die Beweglichkeit solcher polaren Gruppen beeinflusst wird. Dass tatsächlich die Dipolmomente von der Konstitution abhängig sind, geht aus Fig. 27 hervor. Die Hydroxylgruppe ist eine freie, drehbare Gruppe, die sich um ihre Bindung an den Molekülrumpf frei oder fast frei drehen kann [27]). Die Drehachse in Fig. 27 ist der CO-Valenzstrich und das Dipolmoment des Radikals, das auf der CO-Richtung beinahe senkrecht steht, ist relativ zum Molekülrumpf nicht an seine Lage fixiert, sondern kann nahezu gleich gut alle Stellungen auf dem angedeuteten Kegel-

[26]) H. Roelig, Kautschuk, Bd. 17 (1941), S. 139.

[27]) F. Horst-Müller, ETZ, Bd. 59 (1938), Hefte 43 und 44.

mantel einnehmen. Untersuchungen über die dielektrischen Momente haben erkennen lassen, dass die Winkelung durch Einführung anderer Molekülgruppen geändert werden kann, was ebenfalls aus Fig. 27 hervorgeht. Für das dielektrische Verhalten

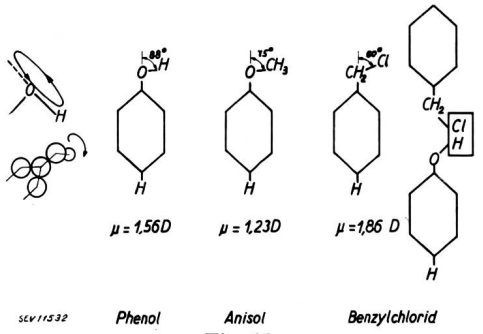


Fig. 27.
Dipolmomente von Phenolabkömmlingen

ist nach unserer Auffassung vorerst die Beweglichkeit der polaren Hydroxylgruppe massgeblich, während die Kettengliederbeweglichkeit infolge der dreidimensionalen Vernetzung bei diesen Isolierstoffen wohl kaum in Erscheinung treten wird.

Durch ausgedehnte Versuche sollte der nachteilige Einfluss der polaren Gruppe herabgemindert werden. Es ist dies gelungen durch verschiedene Massnahmen, wie Veresterung und Verätherung [28]) (siehe Fig. 28). Der dielektrische Verlustfaktor zeigt bei den üblichen Phenoplasten eine beträchtliche Frequenz- und Temperaturabhängigkeit. Aus diesen Gründen ist eine ausgedehnte Verwendung in der Hochfrequenztechnik bis jetzt nicht möglich gewesen. Durch entsprechende Verätherung ist es gelungen, härtbare Phenoplaste zu erzeugen, bei denen der dielektrische Verlustfaktor praktisch keine Frequenz- und keine Temperaturabhängigkeit bis 100° C aufweist, wie aus Fig. 29 hervorgeht.

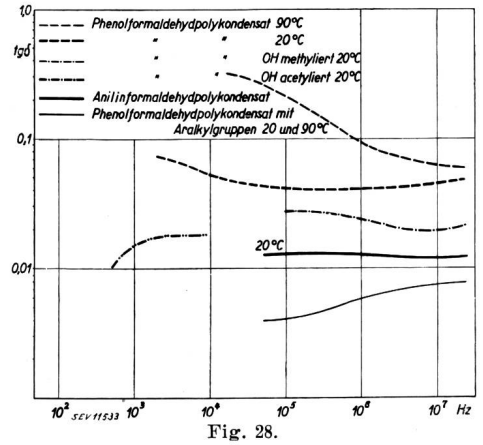


Fig. 28.
Veresterung, Verätherung und dielektrischer Verlustfaktor bei Phenoplasten

Bei der Besprechung der Polymerisate wurde darauf aufmerksam gemacht, dass neuerdings die Zusammenhänge zwischen den mechanischen und

[28]) H. Stäger, W. Bédert und B. Frischmuth, Schweiz. Arch. f. angew. Wiss. u. Techn., Bd. 9 (1943), S. 261.

den dielektrischen Eigenschaften untersucht werden. Aehnliche Arbeiten sind auch bei uns ausgeführt worden und Fig. 30 zeigt die Auswertung solcher Versuchsreihen, nämlich den Zusammenhang zwischen der Schlagbiegefestigkeit, der Biege-

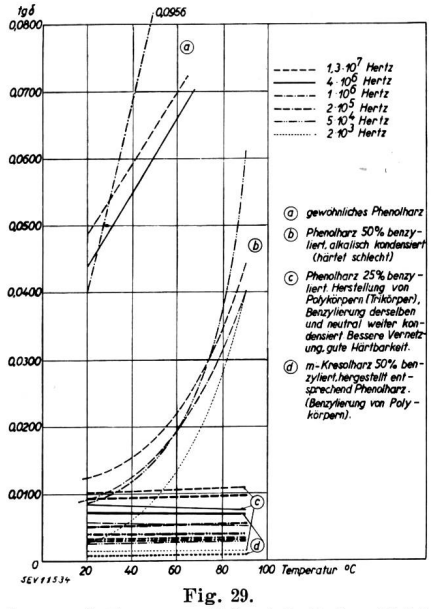


Fig. 29.
Temperatur- und Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors bei verschiedenen Phenoplasten

festigkeit und dem dielektrischen Verlustfaktor in Abhängigkeit vom Verätherungsgrad, d. h. von der Festlegung der frei beweglichen polaren OH-Gruppen. Die Werte für den dielektrischen Verlustfaktor sind in dem Gebiet entnommen worden (90° C), in dem die Frequenzabhängigkeit am deutlichsten

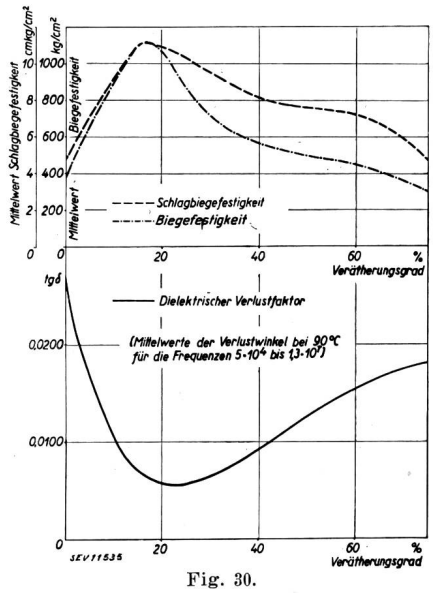


Fig. 30.
Mechanischen Eigenschaften und dielektrischer Verlustfaktor verschiedener Phenolabkömmlinge

zum Ausdruck kommt. Auch in diesem Falle zeigt sich der Zusammenhang zwischen den mechanischen Eigenschaften und dem dielektrischen Verhalten. Die Sonderharze aus der Phenoplastreihe lassen sich als Reinharze in der Hochfrequenz-

technik mit Vorteil verwenden, im Gegensatz zu den Polymerisaten dort, wo eine bestimmte Temperaturabhängigkeit erforderlich ist.

Die härtbaren Polykondensate, so vor allem die Phenoplaste, sind besonders geeignet zur Herstellung geschichteter Isolierstoffe (Hartpapierplatten und Rohre). Infolge der starken Frequenzabhängigkeit der üblichen Phenoplaste kann der dielektrische Verlustfaktor nicht genügend herabgedrückt werden, so dass der Verwendung in der Hochfrequenztechnik gewisse Beschränkung auferlegt ist. Fig. 31 lässt erkennen, dass durch die Verwendung der Sonderharze auch in dieser Richtung Verbesserungen möglich sind. Dabei muss immer wieder darauf hingewiesen werden, dass die in den verwendeten Papieren enthaltenen Zusatzstoffe (Leim), sowie die Zellulose, polare Gruppen enthalten (die Zellulose drei Hydroxylgruppen je Grundmolekül), die ebenfalls einen bestimmten Anteil an den dielektrischen Verlusten verursachen.

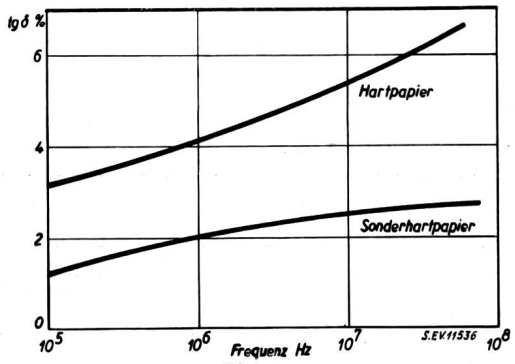


Fig. 31.
Abhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors von der Frequenz bei verschiedenen Hartpapieren

Solange solche Stoffe verwendet werden müssen, wird es nicht gelingen, die dielektrischen Verluste unter den diesbezüglichen Grenzwert hinabzudrücken.

Es soll an dieser Stelle noch ein weiterer Vertreter der Polykondensate, der in der Hochfreqrenztechnik Anwendung findet, besprochen werden. Es sind dies die Anilinformaldehydpolykondensate. Im Vergleich zu Fig. 26 können wir bei Betrachtung der Formel für Anilinformaldehydpolykondensate nach Fig. 32 vererst feststellen, dass die frei beweglichen Hydroxylgruppen, die den dielektrischen Verlustfaktor nachteilig zu beeinflussen vermögen, bei diesen Makromolekülen vollständig fehlen. Die Vernetzung ist allerdings geringer als bei den Phenoplasten, womit eine grössere Kettengliederbeweglichkeit und geringere Temperaturbeständigkeit verbunden ist. Der dielektrische Verlustfaktor, der bei den Anilinformaldehydpolykondensaten festgestellt worden ist, muss daher auf die Kettengliederbeweglichkeit zurückgeführt werden. Es geht dies auch daraus hervor, dass die

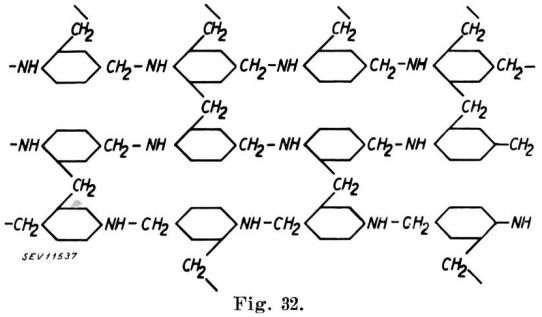


Fig. 32.
Formel von Anilinformaldehydpolykondensaten

Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors verhältnismässig gering ist gegenüber denjenigen Polykondensaten, die freie polare Gruppen enthalten (Fig. 33).

Es ist vorstehend versucht worden, einige Gedanken zusammenzufassen, die nach Auffassung des Verfassers für die Gesamtbetrachtung des Isolationsproblemes in der Hochfrequenztechnik anregend sein können. Es wird für zukünftige Unter-

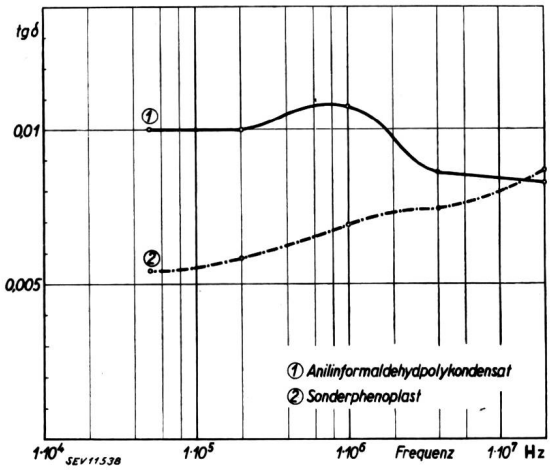


Fig. 33.
Abhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors von der Frequenz bei Anilinformaldehydpolykondensaten und Sonderphenoplasten

suchungen von Vorteil sein, jeweils nicht nur ein Teilproblem herauszugreifen, sondern den Zusammenhang mit der ganzen Aufgabe nicht zu vergessen. Es ist selbstverständlich, dass in der vorliegenden Zusammenfassung nur Andeutungen gemacht werden konnten und daher keineswegs der Anspruch auf Vollständigkeit erhoben werden kann.