

ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

C. N. Колесов

В настоящее время строение кристаллических полимеров подробно исследовано и показано наличие в них большого многообразия морфологических форм [1—5]. Установлено, что форма и размер надмолекулярной организации оказывают значительное влияние на физико-механические свойства полимеров [6—9] и их электропроводность [10]. Образование глобулярных и крупно-кристаллических структур приводит к ухудшению механических свойств полимеров и наоборот, уменьшение их размеров, а также разворачивание глобул с образованием фибриллярных структур благоприятно влияет на механические свойства полимеров.

Сведения о влиянии формы и размера надмолекулярной организации на электрическую прочность полимеров в литературе отсутствуют, и можно лишь предполагать о наличии такого влияния. Так, было показано, что в случае молекулярной пластификации электрическая прочность полистирола снижается пропорционально количеству введенного пластификатора, а при структурной — только с введением лишь небольшой доли этого пластификатора [11]; увеличение молекулярного веса полиэтилена [12] и полистирола [13] сопровождается возрастанием их электрической прочности. Имеются также сведения, что при кристаллизации полиэтилентерефталата его электрическая прочность претерпевает заметное изменение [14].

В настоящей работе изучено влияние размера сферолитной организации на электрическую прочность изотактического полистирола (ИПС) и полиэтилена низкого давления (ПЭ).

Структуру исследованных полимеров изменяли путем термической обработки; ПЭ, кроме того, растягивали при комнатной температуре до образования «шейки». Режим термической обработки и значения их электрической прочности приведены в таблице. Толщина исследованных пленок была примерно одинаковой и составляла 0,07 мм. Надмолекулярную структуру пленок изучали с помощью оптического поляризационного микроскопа МП-3.

Пробой производили на фронте одиночного стандартного импульса отрицательной полярности с параметрами $\tau_{\phi} / \tau_b = 1,5 / 40$ в среде касторового масла с использованием серебряных электродов (верхний диаметром 1,5—2 мм и нижний — 4,5—5 мм), нанесенных на пленки методом термического распыления серебра в вакууме. Высокое напряжение к образцам подводили с помощью системы электродов, позволяющей одновременно измерять их толщину в месте пробоя [15]. Ошибка измерения толщины образца составляла не более 1,5%, а пробивного напряжения — не более 5,5 %. У каждого образца производили не менее 20 пробоев и на основании статистической обработки экспериментальных данных за величину пробивного напряжения принимали U_{np} , соответствующее вероятности пробоя $\Psi = 90\%$ [16].

Как видно из микрофотографий, приведенных на рис. 1 и 2, структура образцов исследованных полимеров значительно изменяется, в особенности при термической обработке. Измерение электрической прочности показало, что увеличение размера сферолитов, а также их числа и образование ими сферолитных лент (жгутов) приводит к снижению электрической прочности (таблица и рис. 1, см. вклейку к стр. 581).

Растяжение полиэтилена до образования шейки вызывает изменение формы сферолитов: они вытягиваются и утончаются (рис. 2). Известно [5, 17], что процесс растяжения сферолитов связан с коренной перестройкой или с разрушением высших структур при сохранении в значительной мере простейших структурных элементов, при этом средний размер кристаллитов в направлении, перпендикулярном оси вытяжки, значительно уменьшается [18]. Электрическая прочность полиэтилена при растяже-

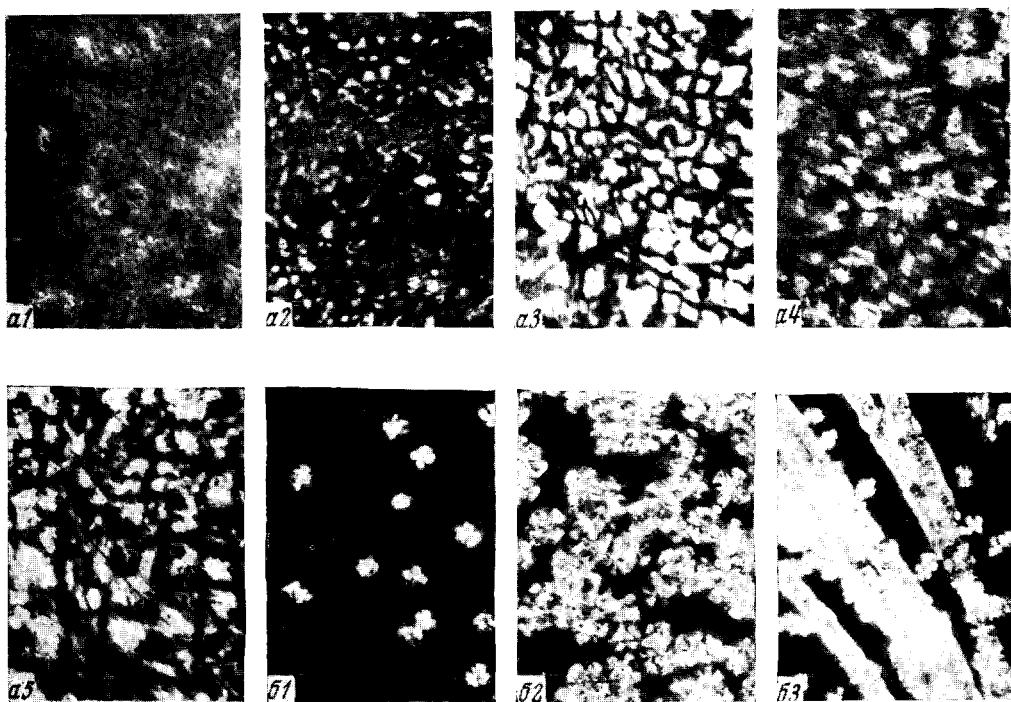


Рис. 1. Микрофотографии образцов ПЭ (а) и ИПС (б) после термообработки ($\times 680$).
(Номера фотографий соответствуют номерам образцов таблицы.)

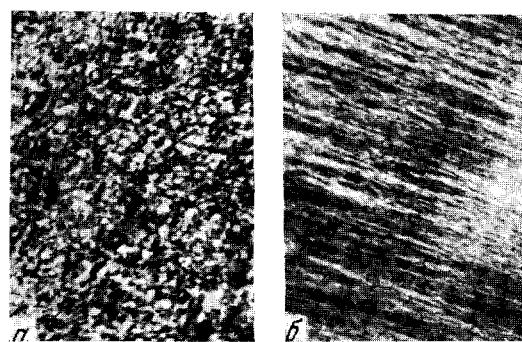


Рис. 2. Микрофотографии образцов ПЭ, полученных горячим прессованием (а) и растяжением до образования шейки (б) ($\times 680$)

Условия структурообразования полимеров и их электрическая прочность

Образец №	Температура нагрева, °С	Продолжительность нагрева, мин.	Режим охлаждения образцов	Электрическая прочность, кв/мм
ПЭ (рис. 1, а)				
1 (исходный)				470
2	220	3	При комнатной температуре	420
3	220	5	До 80° в течение 2,5 час.	360
4	240	15	То же	370
5	260	1	» »	310
ИПС (рис. 1, б)				
1	230	10	При комнатной температуре	520
2	230	10	До 80° в течение 2,5 час.	430
3	230	20	То же	370

ний возрастает (электрическая прочность в шейке равнялась 510 кв/мм, а у образца, полученного горячим прессованием, — 460 кв/мм).

Полученные экспериментальные данные позволяют заключить, что снижение электрической прочности полимеров при укрупнении их сферолитов наблюдается в результате нарушения сплошности материала и возрастаания рыхлости упаковки в межсферолитном пространстве, которые в свою очередь и приводят к увеличению неоднородности электрического поля в образце и длины свободного пробега электронов.

Снижение электрической прочности полимеров при укрупнении сферолитов также имеет место вследствие образования между крупными сферолитами (и внутри них) трещин и усиления тем самым краевого эффекта.

Автор благодарен П. В. Козлову и Г. А. Воробьеву за ценные советы при обсуждении результатов исследования.

Выводы

1. Впервые показано влияние размера и формы надмолекулярной организации на электрическую прочность полимеров. Установлено, что увеличение размера сферолитов и образование сферолитных лент приводит к снижению электрической прочности, а их растяжение (пробой в шейке) — к возрастанию.

2. Дано объяснение причинам, приводящим к изменению электрической прочности полимеров вследствие изменения размера и формы сферолитов.

Ташкентский электротехнический
институт связи

Поступила в редакцию
26 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каargin, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
2. В. А. Каargin, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., 19, 133, 1957.
3. Л. Макарук, П. В. Козлов, В. А. Каargin, Высокомолек. соед., 2, 931, 1960.
4. А. Келлер, Химия и технол. полимеров, 1959, № 7, 3.
5. В. А. Каargin, Успехи химии, 35, 1006, 1966.
6. А. В. Ермолина, Л. А. Игонин, Л. А. Носова, Н. И. Фарберова, К. И. Власова, Докл. АН СССР, 138, 614, 1961.
7. В. А. Каargin, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Высокомолек. соед., 5, 1809, 1963.

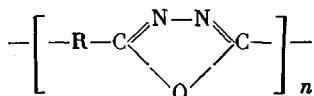
8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшили, Высокомолек. соед., 6, 169, 1272, 1964.
9. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5.
10. В. А. Каргин, Н. Г. Подосенова, Г. П. Анидианова, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., А9, 295, 1967.
11. С. Н. Колесов, Изв. Высш. учебн. заведений, Физика, 1967, № 1, 12.
12. R. A. Fava, Proc. IEE, 112, 819, 1965.
13. С. Н. Колесов, Ю. П. Ваулина, Л. Н. Херасков. Докл. АН УзССР, 1967, № 5, 19.
14. J. Arthauer, J. Griač, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 205, 162, 1965.
15. С. Н. Колесов, Заводск. лаб., 31, 1152, 1965.
16. Г. А. Воробьев, Диссертация, 1956.
17. В. А. Каргин, В. И. Селихова, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., 7, 1495, 1965.
18. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 353, 1967.

УДК 541.64 : 678.86

СИНТЕЗ ПОЛИКАРБОРАНИЛОКСАДИАЗОЛОВ

*В. В. Коршак, М. В. Соболевский, А. Ф. Жигач,
И. Г. Сариишили, З. М. Фролова, Г. С. Гольдин,
Л. С. Батурина*

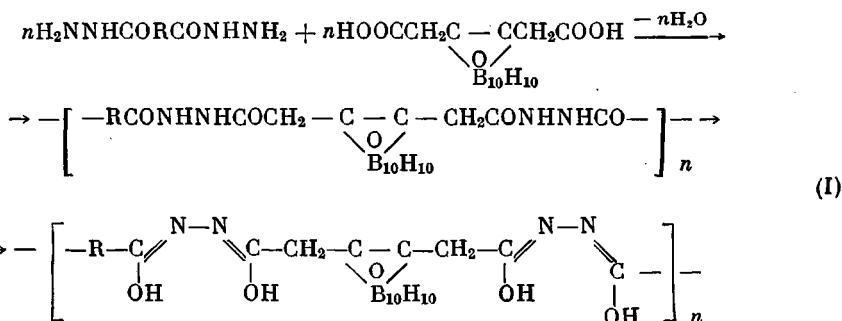
В связи с поисками новых типов термостойких полимеров и новых путей их получения нами [1] была осуществлена реакция полигетероциклизации, приводящая к образованию полимеров, включающих в цепь пятичленные N-содержащие оксадиазольные циклы, общей формулы:



Представляло интерес распространить эту реакцию и на другие объекты и, в частности, получить поликарборанилоксадиазолы — полимеры с чередующимися карборановыми и оксадиазольными группами в цепи.

Получение поликарборанилоксадиазолов осуществлялось нами двухстадийным синтезом.

Стадия I, включающая реакцию поликонденсации между дикарбоксиметилкарбораном и дигидразидами полиметилендикарбоновых кислот, приводила к образованию поликарборанилгидразидов по следующей схеме реакции:



Реакцию проводили в диметилформамиде при 100—120°.