

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1969

Том (A) ХI

№ 10

УДК 678.01:(53+54):678.746

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНИЗАЦИОННОГО СТАРЕНИЯ  
ПОЛИСТИРОЛЬНОЙ ПЛЕНКИ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*М. А. Багиров, В. П. Малин, Е. Я. Волченков,  
Ю. Н. Газарян*

В процессе изготовления и эксплуатации изделий с полимерной изоляцией возможно появление в ней воздушных включений, в которых могут развиваться ионизационные процессы, приводящие к необратимому изменению физико-химических свойств полимера (ионизационному или электрическому старению). В связи с этим за последние годы появились работы, посвященные изучению действия электрических разрядов в газовой среде на полимерные диэлектрики [1—3]. Установлено, что под действием электрических разрядов в полимерах протекают следующие основные процессы: сшивание (образование трехмерной структуры), проявляющееся в появлении после электрического старения нерастворимого осадка — гель-фракции, деструкция молекулярных цепей, приводящая к уменьшению толщины и веса полимера, окисление и др.

В данной работе описаны некоторые закономерности ионизационного старения полимеров, исследованные методом ИК-спектроскопии.

Методика эксперимента

Объектом исследования служила промышленная полистирольная (ПС) пленка стирофлекс производства Кусковского химического завода, изготовленная из аморфного полистирола со средним молекулярным весом 90 000, полученного методом блочной полимеризации. Средняя толщина ПС-пленки — 20 мк.

ПС-пленку подвергали действию электрических разрядов при комнатной температуре и атмосферном давлении в специальной испытательной ячейке плоскостного типа, состоящей из заземленного металлического электрода, на который натягивали исследуемую пленку, воздушного зазора, и стеклянной пластины с металлическим покрытием, являющимся высоковольтным электродом. Толщина стеклянной пластины  $h = 1,8 \text{ мм}$  была равна толщине воздушного зазора. На электроды подавали электрическое напряжение промышленной частоты. Ионизационное старение проводили при напряжениях на ячейке (напряжениях старения)  $U_{ст} = 7\text{--}11 \text{ кВ}_{\text{эфф}}$ .

$U_{ст}$ , соответствующее началу зажигания разряда, определяли из вольтамперной характеристики ячейки по методике [4]; оно составляло около 6 ке.

Электрическое старение ПС-пленки проводили как в воздухе, так и в азоте, очищенном от кислорода. Для выяснения роли озона при электрическом старении ПС-пленку подвергали выдержке в среде озона, получаемого из озонатора Сименса.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре ИКС-14 в диапазоне призм LiF и NaCl. Для изучения изменений ИК-спектров со временем электрического старения ПС-пленку периодически извлекали из испытательной ячейки, и один и тот же участок пленки спектрофотометрировали.

Ввиду того, что при электрическом старении происходит разрушение поверхностного слоя полимера, в результате чего фон сильно возрастает, за меру интенсивности полос ИК-поглощения брали  $\lg I_{\Phi}/I$ , где  $I$  — пропускание в максимуме полосы, а  $I_{\Phi}$  — фоновое пропускание. Образующуюся в результате воздействия электрических разрядов гель-фракцию получали фильтрацией раствора ПС-пленки в бензоле. При снятии ИК-спектров гель-фракции использовали мозаику из кусочков геля в вазелиновой пасте, зажатую между стеклами KBr (LiF).

## Результаты и их обсуждение

Как отмечалось в работе [5], в ИК-спектрах ПС-пленки, подвергнутой действию электрических разрядов в воздухе, наблюдаются изменения, указывающие на появление новых групп и соединений. Появляются полосы поглощения гидроксила OH ( $3300-2800 \text{ см}^{-1}$ ), карбонила C=O ( $1720 \text{ см}^{-1}$ ), эфиров ( $1290 \text{ см}^{-1}$ ). Рост поглощения в области  $1600-1500 \text{ см}^{-1}$  относится к структурам, в которых фенильное кольцо сопряжено с двойной связью (C=O или C=C). Небольшой рост поглощения вблизи  $1360 \text{ см}^{-1}$ , накладывающийся на полосу  $1376 \text{ см}^{-1}$  исходного полистирола, может быть обусловлен увеличением количества метильных групп CH<sub>3</sub> ( $1367 \text{ см}^{-1}$ ) с возможным вкладом симметричных валентных колебаний NO<sub>2</sub> ( $1365 \text{ см}^{-1}$ ).

Спектр ПС-пленки, подвергнутой выдержке только в озоне (рис. 1), также показывает появление новых полос, во многом аналогичных полосам поглощения, появляющимся после электрического старения ПС-пленки в воздухе. Следует отметить, что в ИК-спектрах ПС-пленки, подвергнутой только действию озона, отсутствуют полосы гидроксила и нитрогрупп. Карбонильная же полоса увеличивается как при электрическом старении, так и под действием только чистого озона. ИК-спектры ПС-пленки, подвергнутой электрическому старению в среде очищенного азота, никаких изменений не показывают. Таким образом, можно предположить, что основные изменения в химическом строении ПС-пленки при электрическом старении обусловлены присутствием кислорода в зоне электрических разрядов.

**Эрозия.** С течением времени воздействия электрических разрядов в присутствии кислорода интенсивность первоначальных полос ИК-спектров поглощения ПС-пленки уменьшается. Мы наблюдали зависимость изменения интенсивности полос  $1450, 1027, 906, 760 \text{ см}^{-1}$  ПС-пленки от времени старения.

С течением времени старения интенсивность полос монотонно уменьшается по линейному закону, причем скорость уменьшения примерно одинакова. Типичный характер изменения интенсивности этих полос показан на рис. 2 (для полосы  $760 \text{ см}^{-1}$ ). С увеличением напряжения на ячейке скорость уменьшения интенсивности полос возрастает. Предполагая, что уменьшение интенсивности полос вызвано эрозией полимера под действием электрических разрядов, из рис. 2 можно заключить, что эрозия полимеров при одном и том же напряжении старения происходит с постоянной скоростью, причем скорость эрозии увеличивается при увеличении напряжения старения. Постоянство скорости эрозии полимера под действием электрических разрядов было отмечено и в [2] по измерению толщины и веса полимера в процессе его электрического старения.

**Оксидение.** Была также прослежена зависимость окисления по полосе карбонила  $1720 \text{ см}^{-1}$  как от времени старения, так и от времени озонирования. Соответствующие результаты приведены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что окисление при озонировании довольно быстро достигает насыщения. Такой ход можно объяснить поверхностным характером озона старения полистирола вследствие ограниченности диффузии озона в полимер. После окисления поверхностного слоя (участок быстрого роста интенсивности поглощения C=O-групп) дальнейшее окисление происходит очень медленно, так как молекулы озона теперь должны окислять глубинные слои полимера (участок медленного увеличения интенсивности поглощения C=O-групп).

При интерпретации кинетических кривых окисления под действием электрических разрядов нужно принимать во внимание как установленный выше поверхностный характер процессов окисления, так и то обстоятельство, что одновременно с образованием C=O-групп происходит их удаление вследствие эрозии поверхности ПС-пленки разрядами. В силу одновременного действия этих двух процессов — окисления и эрозии — в какой-то

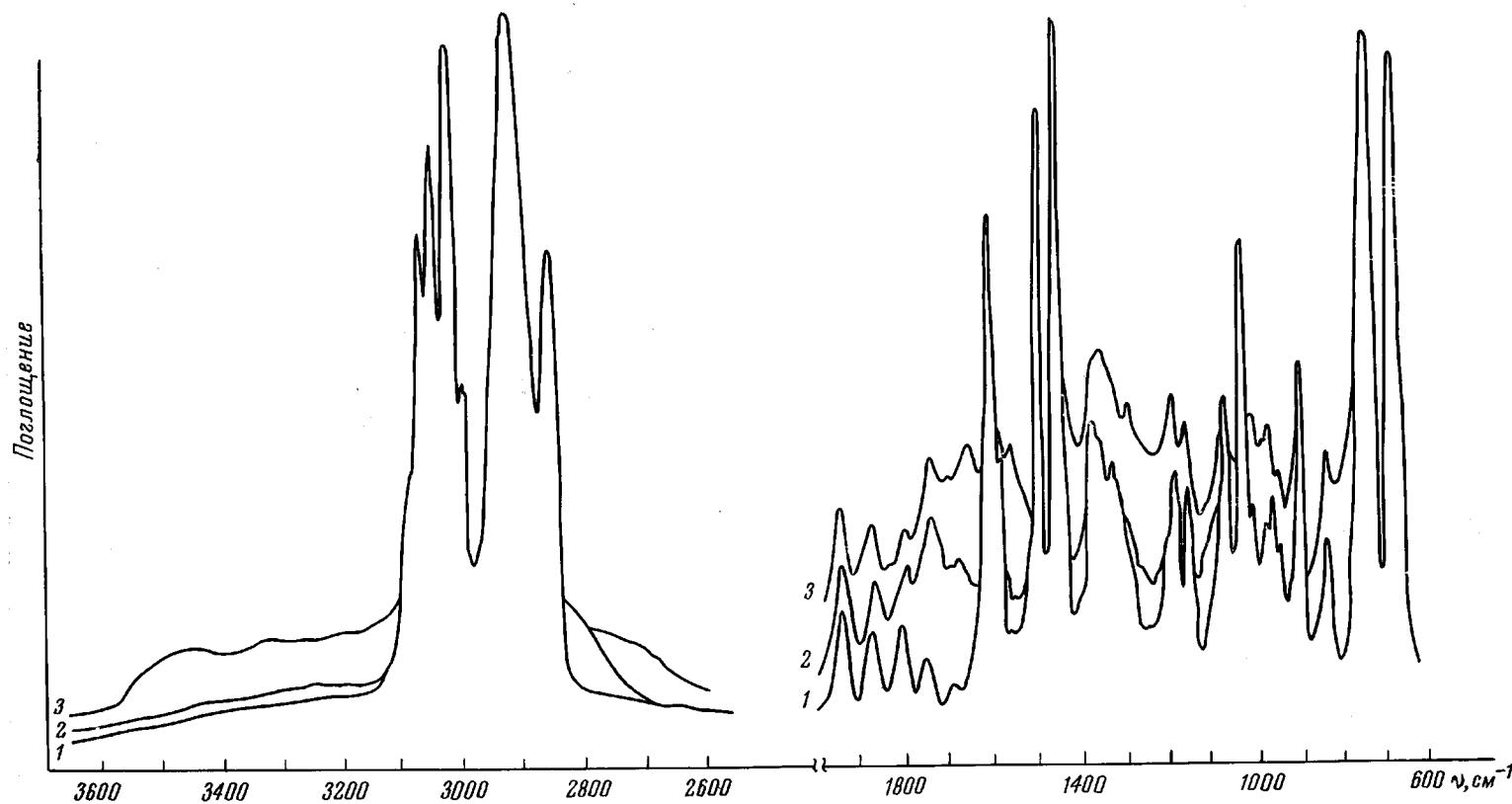


Рис. 1. Изменение ИК-спектра ПС-пленки при ионизационном старении и озонировании:  
1 — исходная пленка; 2 — подвергнутая выдержке в озоне; 3 — подвергнутая действию электрических разрядов в воздухе

момент времени наступает динамическое равновесие между количеством образующихся C=O-групп и количеством этих групп, удаляющихся из полимера (участок насыщения на кривых рис. 3).

Исходя из постоянства скорости эрозии при одном и том же напряжении старения, можно объяснить и появление максимума на кривых окисления. Произведем приближенный математический расчет. Уравнения для изменения со временем числа окисленных и удаленных вследствие эрозии звеньев имеют вид

$$\frac{dn_1}{dt} = v; \quad \frac{dn_2}{dt} = k(n - n_1 - n_2),$$

где  $n$  — число звеньев поверхностного слоя, способных принять участие в окислении или эрозии,  $n_1$  — число удаленных звеньев,  $n_2$  — число окислен-

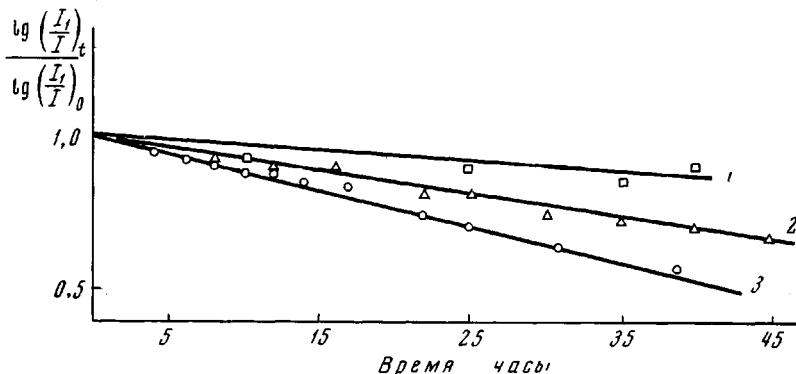


Рис. 2. Изменение относительной оптической плотности (по отношению к исходной) полосы 760 см<sup>-1</sup> ПС-пленки со временем ионизационного старения при различных величинах электрического напряжения на ячейке:

1 — 7; 2 — 9; 3 — 11 кВ

ных звеньев,  $k$  — константа окисления,  $v$  — скорость эрозии, постоянная для одной и той же испытательной ячейки и для данных значений частоты и напряжения старения. Решая совместно эти уравнения при учете начальных условий  $n_1(0) = n_2(0) = 0$ , получим:  $n_1 = vt$ ;  $n_2 = (n + v/k) \times (1 - e^{-kt}) - vt$ .

При  $v = 0$  (в случае отсутствия эрозии)  $n_2 = n(1 - e^{-kt})$ , т. е. окисление увеличивается, пока не охватит всего доступного слоя.

При наличии эрозии ( $v \neq 0$ ) зависимость  $n_2 = f(t)$  достигает максимума. Время появления максимума можно найти из равенства нулю первой производной по времени от  $n_2$

$$t_{\max} = \frac{1}{k} \ln\left(n \frac{k}{v} + 1\right)$$

При постоянном  $k$  максимум наступает тем скорее, чем больше скорость эрозии, т. е. время появления максимума должно уменьшаться с увеличением напряжения старения, что и наблюдается экспериментально.

С увеличением напряжения старения степень окисления уменьшается, так как скорость эрозии увеличивается.

Следует отметить, что этот расчет является довольно приближенным и не описывает всю зависимость окисления от времени электрического старения, поскольку в исходных уравнениях не учитывается то обстоятельство, что в процессах эрозии и окисления будут участвовать не только молекулы поверхностного слоя, но и молекулы полистирола, находящиеся в более глубоких слоях и постепенно вовлекаемые в процесс электрического старения по мере удаления поверхностного слоя. Как уже упоминалось выше, имен-

но за счет равновесия процессов удаления окисленного слоя и окисления более глубоких слоев и появляется участок насыщения кривых (рис. 3).

**Гель-образование.** Как отмечалось [2, 3], под действием электрических разрядов в воздухе в ПС-пленке наблюдается образование нерастворимого осадка — гель-фракции. Это согласуется с данными о том, что ПС относится к спивающимся под действием облучения полимерам. Сшивание при облучении может происходить как через углеродные, так и через кислородные мостики. Нами обнаружено, что количество гель-фракции, обра-

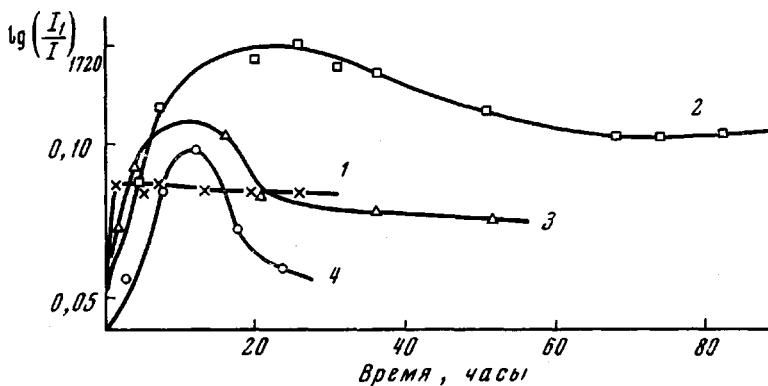


Рис. 3. Изменение оптической плотности полосы  $1720 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{C=O}$ -группы) со временем старения под действием озона и под действием электрических разрядов при различных напряжениях на ячейке:

1 — озон; 2 — 7; 3 — 9; 4 — 11 кВ

зующейся при электрическом старении в воздухе, значительно превышает количество гель-фракции, образующейся при старении в азоте. Даже при старении в атмосфере не очищенного от кислорода технического (1,5—2%  $\text{O}_2$ ) азота процентное содержание гель-фракции никогда не превышало 1,5% общего веса полимера (примерно на порядок меньше, чем в случае старения в воздухе). В атмосфере же чистого азота геля было так ничтожно мало, что его не удалось количественно измерить.

В зоне действия электрических разрядов из кислорода интенсивно образуется озон, который также может вызвать процесс спивания ПС-пленки. Действительно, после выдержки ПС-пленки в среде чистого озона наблюдалось появление геля, причем примерно в таком же количестве, как и при старении в воздухе.

ИК-спектры озонного геля и геля, полученного под действием электрического разряда в воздухе (рис. 4), примерно одинаковы. Полосы поглощения в области  $1740$ — $1560 \text{ см}^{-1}$  указывают на наличие различных видов карбонильных групп и двойных связей. Полосы при  $1950$ ,  $1878$ ,  $1790$ ,  $1070$ ,  $1025$ ,  $965$ ,  $908$ ,  $844$ ,  $760$ ,  $708 \text{ см}^{-1}$ , очевидно, являются полосами, принадлежащими исходному полистиролу [6]. Полосы при  $1278$ ,  $1190$ — $1140 \text{ см}^{-1}$  относятся к эфирным и кетоэфирным мостикам. Следует отметить, что в озонном геле отсутствует область поглощения при  $3600$ — $3000 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная  $\text{OH}$ -группами.

Таким образом, по данным ИК-спектров гель ПС при электрическом старении представляет собой макромолекулы исходного полистирола с большим количеством полярных кислородсодержащих групп, связанных друг с другом эфирными и кетоэфирными (т. е. кислородными) мостиками.

В зависимости от времени действия электрических разрядов количество геля быстро достигает некоторого постоянного значения (не более 12% от общего веса ПС-пленки).

**Поверхностный характер электрического старения.** Можно предположить, что все основные процессы электрического старения полимера локализованы в относительно тонком поверхностном слое.

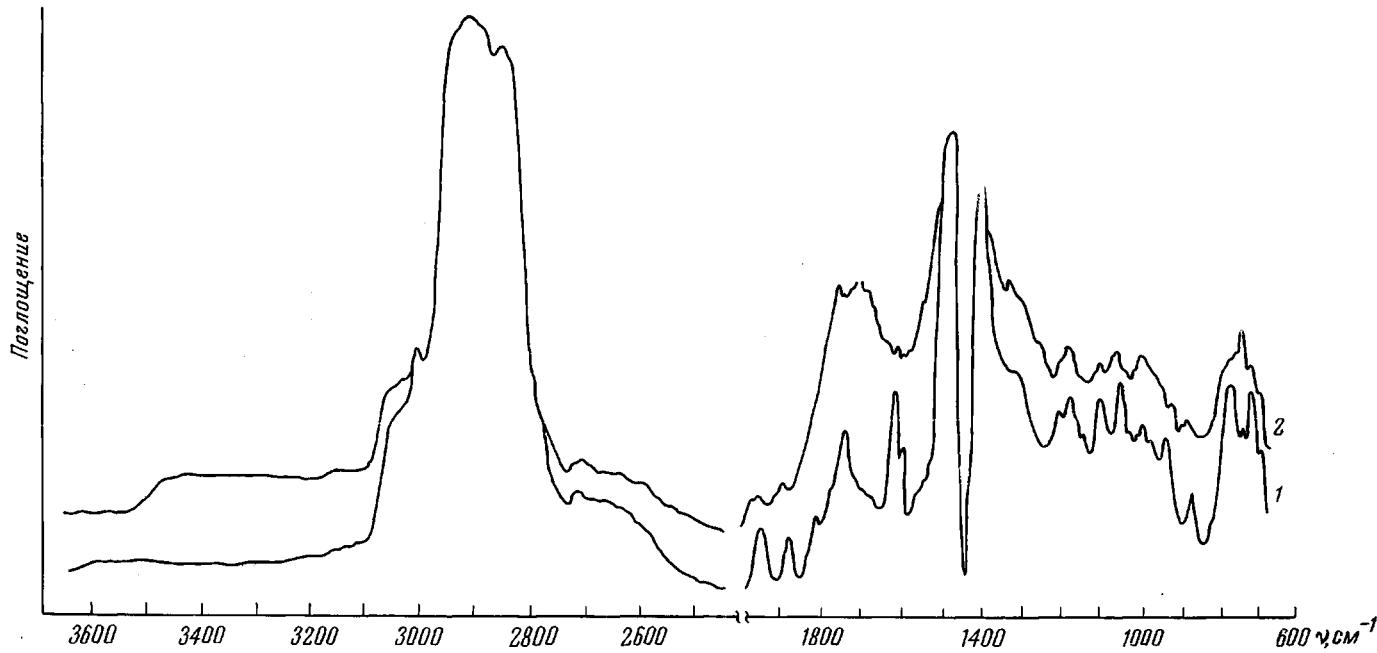


Рис. 4. Спектры гель-фракции ПС-пленки в вазелиновой пасте, образующейся под действием озона (1) и электрических разрядов в воздухе (2)

В пользу этого предположения говорят следующие факты.

1. Интенсивности поглощения новых полос, появляющихся в ПС-пленке при действии разрядов, через определенное время достигают постоянного значения, тогда как интенсивности исходных полос медленно уменьшаются в течение времени старения.

2. Вес нерастворимой гель-фракции, увеличиваясь со временем электрического старения, также быстро достигает постоянного значения, составляющего лишь небольшую долю полного веса пленки (при старении на воздухе — 12%). Если принять, что плотность геля равна плотности исходной пленки и что весь поверхностный состарившийся слой состоит из геля, то толщина этого слоя в зависимости от напряжения старения меняется в пределах 0,7—2 мк.

По мере удаления поверхностного состарившегося слоя, вследствие газоизделия или испарения под действием электрических разрядов, процессу старения подвергаются все более глубокие слои полимера. В результате происходит уменьшение толщины и веса полимера.

### Выводы

1. Исследованы изменения ИК-спектра полистирольной пленки под действием электрических разрядов в средах воздуха и азота.

2. При электрическом старении на воздухе обнаружено появление большого числа кислородсодержащих групп. Прослежена зависимость изменения поглощения С=О-групп в зависимости от времени действия электрических разрядов.

3. Установлено, что интенсивности исходных полос ИК-спектров в ПС монотонно уменьшаются с постоянной скоростью с течением времени электрического старения, причем скорость их уменьшения растет по мере увеличения напряжения.

4. По данным ИК-спектров показано, что сшивание под действием электрических разрядов в кислородсодержащей среде происходит через кислородные мостики.

5. Исходя из имеющихся экспериментальных данных выдвинуто предположение о том, что ионизационное старение полимеров носит поверхностный характер.

Институт физики АН АзербССР

Поступила в редакцию

16 X 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. V. Meats, R. Stannett, Trans IEE. Power Appar. and Systems, 1964, № 1, 48.
2. С. Н. Койков, В. А. Парыбок, А. К. Цикин, Сб. Пробой диэлектриков и полупроводников, изд-во «Энергия», 1964, стр. 301.
3. С. А. Абасов, М. А. Багиров, Н. В. Климова, В. П. Малин, Изв. АН АзербССР, серия физ.-техн. и матем. наук, 1965, № 3, 137.
4. Ю. В. Филиппов, Ю. М. Емельянов. Ж. физ. химии, 34, 1083, 1960.
5. М. А. Багиров, Е. Я. Волченков, В. П. Малин, Сб. Материалы научной конференции молодых ученых и аспирантов АН АзербССР, 1966, стр. 129.
6. Сб. Физика полимеров, Изд-во иностр. лит., 1960.

### IONIZATION AGING OF POLYSTYRENE FILM AS STUDIED BY INFRARED SPECTROSCOPY

*M. A. Bagirov, V. P. Malin, E. Ya. Volchenkov,  
Yu. Gazaryan*

#### Summary

The main processes occurring at ionization aging of polystyrene (PS) film such as erosion, oxidation, crosslinking have been studied by means of infrared spectroscopy. Erosion proceeds linearly with the time of the aging, oxidation passes through maximum. Dependence of oxidation on time has been given in terms of simultaneous occurrence of oxidation and erosion. PS crosslinking in medium containing oxygen mainly proceeds through oxygen bridges. All structural changes at ionization PS aging are localized in thin surface layer.