

2. Статистический анализ данных, полученных на ультрацентрифуге, и сравнение их с теоретическими функциями распределения указывает на то, что МВР изученных образцов оксиэтилцеллюлозы однотипно и близко наиболее вероятному распределению.

Владимирский научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
26 VIII 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

- С. Р. Рафикова, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов в полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
- Н. И. Никитин, Химия древесины и целлюлозы, Изд-во АН СССР, 1962.
- Б. М. Голубев, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А10, 750, 1968.
- Т. И. Самсонова, С. Я. Френкель, Коллоид. ж., 20, 67, 1958.
- Б. М. Голубев, Диссертация, 1967.
- M. Fukuda, Mikrochim. acta, 3, 448, 1960.
- W. Brown, Arkiv kemi, 18, 227, 1961.
- Б. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
- V. Reiser, V. Masiga, F. Kozma, Cellulose Chem. Technol., 1, 51, 1967.
- С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.

УДК 678.01:53:678.742

#### АНИЗОТРОПИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ В ОРИЕНТИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

А. М. Лобанов, Г. Б. Шпаковская, О. С. Романовская,  
Б. И. Сажин

Исследование влияния надмолекулярной организации полимеров на их физические, в том числе электрические свойства представляет как научный, так и практический интерес.

В работе излагаются результаты изучения ориентационной вытяжки полиэтилена (ПЭ) низкой плотности на предпробивные явления (рост дендритов) и пробивное напряжение в резко неоднородном электрическом поле.

Неориентированные образцы ПЭ (индекс расплава 0,43  $\text{г}/10 \text{ мин.}$ , степень кристалличности, определенная рентгенографически,  $\sim 70\%$ ) размером  $20 \times 10 \times 4 \text{ мм}$  вырезали из пластин, спрессованных при  $160^\circ$ . Ориентированные образцы тех же размеров вырезали из ориентированных путем вытяжки в 3—4 раза при комнатной температуре пластин. Электродами служили стальные иглы с радиусом закругления острия, равным  $2 \pm 0,5 \text{ мк}$ , которые вводили в образцы при комнатной температуре. В случае ориентированных образцов электроды вводили так, чтобы электрическое поле было направлено либо перпендикулярно, либо параллельно оси вытяжки. Расстояние между концами игл составляло  $4 \pm 0,2 \text{ мм}$ . Испытания проводили на переменном напряжении частотой 50  $\text{Гц}$ ; для исключения «перекрытия» образцы во время опыта погружали в трансформаторное масло. Пробивное напряжение  $U_{\text{пр}}$  определяли при подъеме напряжения со скоростью 2  $\text{кв}/\text{сек}$  при  $20^\circ$ .

Стойкость ПЭ к образованию дендритов определяли по описанной в [1] методике и оценивали величиной напряжения  $U_d$ , при котором в половине из испытанных образцов возникают дендриты при воздействии электрического поля в течение 1 часа. Наличие дендритов фиксировали визуально под микроскопом при увеличении в 84 раза.

Известно [1], что дендриты или древовидные « побеги » являются каналами неполного пробоя и возникают в полимерах в резко неоднородном электрическом поле при достижении определенных значений последнего.

Они представляют собой полые трубочки, заполненные газообразными продуктами разложения материала под действием электрического поля. На рисунке представлены типичные микрофотографии дендритов и каналов пробоя. В неориентированных образцах ПЭ (рисунок, а) дендрит имеет форму разветвленного куста, а канал пробоя (рисунок, б) соединяет оба электрода по несколько изогнутому пути. При введении электродов параллельно оси вытяжки (электрическое поле также примерно параллельно оси вытяжки) (рисунок, в) дендрит имеет значительно меньше боковых ответвлений, а его побеги развиваются преимущественно параллельно оси ориентации.

Канал пробоя соответственно также строго параллелен оси вытяжки (рисунок, г). Форма дендритов, их распространение и направление канала пробоя резко изменяются, если электроды введены в образец перпендикулярно оси вытяжки (рисунок, д, е). Дендриты растут главным образом вдоль оси вытяжки, т. е. перпендикулярно направлению электрического поля. Каналы пробоя не закорачивают непосредственно электроды, а развиваются также параллельно оси вытяжки (перпендикулярно направлению электрического поля) до боковой поверхности образца. Вследствие этого точное значение  $U_{пр}$  в случае расположения электродов перпендикулярно оси вытяжки определить не удалось.

В таблице представлены значения пробивного напряжения и дендритостойкости исследованных образцов ПЭ.

Из таблицы видно, что не только направление развития дендритов и каналов пробоя, но и величины  $U_d$  и  $U_{пр}$  существенно зависят от направления оси вытяжки относительно направления электрического поля. Важно подчеркнуть, что величины  $U_d$  и пробивного напряжения в случае расположения электродов перпендикулярно оси вытяжки значительно превышают эти величины как у изотропного образца, так и при направлении электрического поля вдоль оси ориентации. Последнее указывает на существенную роль надмолекулярной упорядоченности в ПЭ на развитие предпробивных процессов. Эти данные позволяют считать, что ускорение электронов до энергий, необходимых для начала ионизации, происходит преимущественно вдоль надмолекулярных структурных образований и ориентированных вдоль оси вытяжки макромолекул. Существенная роль ориентации макромолекул в развитии электрического пробоя подтверждается также данными по изучению влияния ориентационной вытяжки пленок полистирола на их электрическую прочность [2]. В этой работе показано, что при увеличении степени ориентации полистирола электрическая прочность пленок в направлении, перпендикулярном оси вытяжки, возрастает. Кроме того, при рассмотрении явления развития дендритов необходимо учесть существенную роль, которую играет давление газообразных продуктов разложения полимера, появляющихся в канале дендрита [3]. Давление продуктов разложения может создавать сильные механические перенапряжения, приводящие к появлению микротрещин в наиболее слабых участках материала. В нашем случае такими слабыми участками могут быть межструктурные области как в изотропном, так и в ориентированном образце. Окончательное заключение о причинах наблюдаемой анизотропии исследованных свойств может быть получено при изучении механизма процесса образования каналов частичного пробоя (дендритов), однако существенная роль надмолекулярной структуры полимера в развитии предпробивных процессов несомненна.

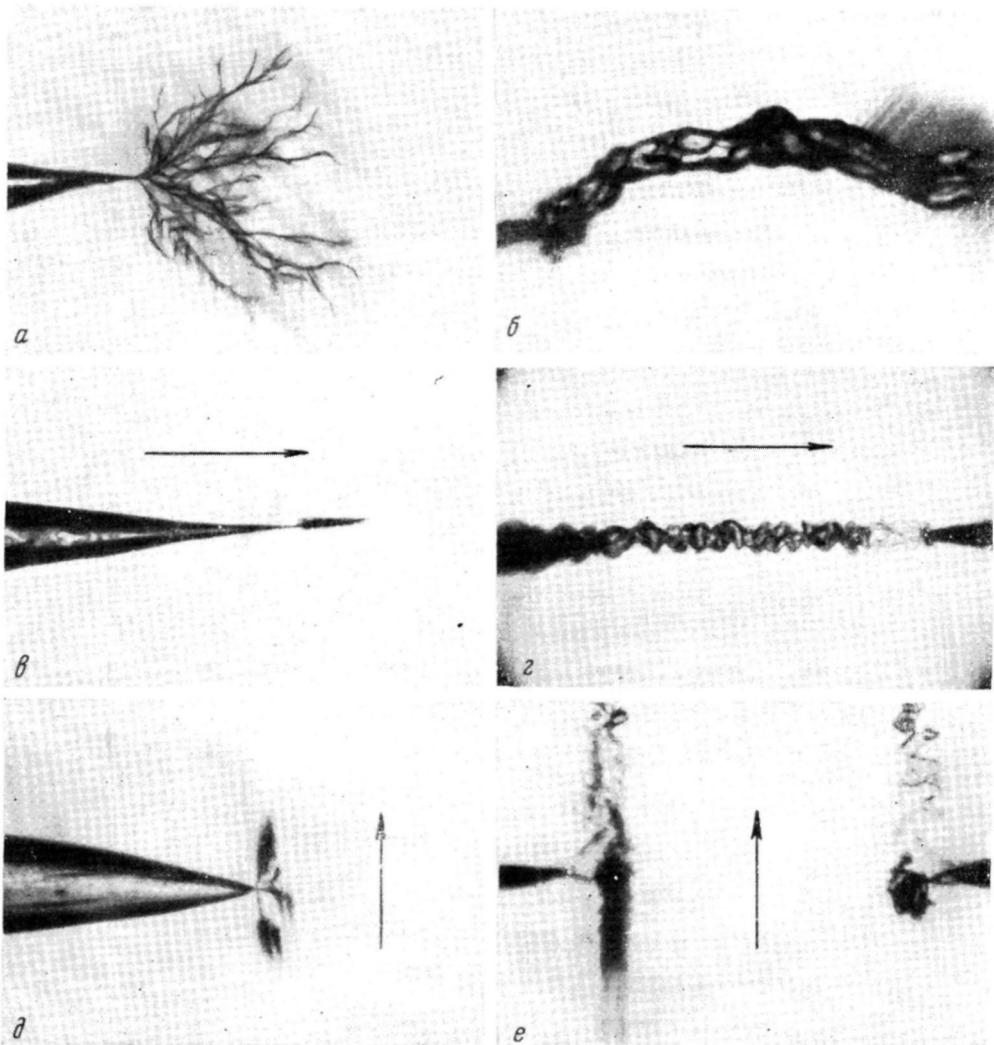
**Влияние ориентации ПЭ на электрическую прочность и дендритостойкость**

Образец	Дендритостойкость $U_d$ , кВ	Пробивное напряжение $U_{пр}$ , кВ
Исходный, изотропный	5,2	49
Электроды параллельны оси вытяжки	4,1	38
Электроды перпендикулярны оси вытяжки	9,7	$\geq 50$

также строго параллелен оси вытяжки (рисунок, г). Форма дендритов, их распространение и направление канала пробоя резко изменяются, если электроды введены в образец перпендикулярно оси вытяжки (рисунок, д, е). Дендриты растут главным образом вдоль оси вытяжки, т. е. перпендикулярно направлению электрического поля. Каналы пробоя не закорачивают непосредственно электроды, а развиваются также параллельно оси вытяжки (перпендикулярно направлению электрического поля) до боковой поверхности образца. Вследствие этого точное значение  $U_{пр}$  в случае расположения электродов перпендикулярно оси вытяжки определить не удалось.

В таблице представлены значения пробивного напряжения и дендритостойкости исследованных образцов ПЭ.

Из таблицы видно, что не только направление развития дендритов и каналов пробоя, но и величины  $U_d$  и  $U_{пр}$  существенно зависят от направления оси вытяжки относительно направления электрического поля. Важно подчеркнуть, что величины  $U_d$  и пробивного напряжения в случае расположения электродов перпендикулярно оси вытяжки значительно превышают эти величины как у изотропного образца, так и при направлении электрического поля вдоль оси ориентации. Последнее указывает на существенную роль надмолекулярной упорядоченности в ПЭ на развитие предпробивных процессов. Эти данные позволяют считать, что ускорение электронов до энергий, необходимых для начала ионизации, происходит преимущественно вдоль надмолекулярных структурных образований и ориентированных вдоль оси вытяжки макромолекул. Существенная роль ориентации макромолекул в развитии электрического пробоя подтверждается также данными по изучению влияния ориентационной вытяжки пленок полистирола на их электрическую прочность [2]. В этой работе показано, что при увеличении степени ориентации полистирола электрическая прочность пленок в направлении, перпендикулярном оси вытяжки, возрастает. Кроме того, при рассмотрении явления развития дендритов необходимо учесть существенную роль, которую играет давление газообразных продуктов разложения полимера, появляющихся в канале дендрита [3]. Давление продуктов разложения может создавать сильные механические перенапряжения, приводящие к появлению микротрещин в наиболее слабых участках материала. В нашем случае такими слабыми участками могут быть межструктурные области как в изотропном, так и в ориентированном образце. Окончательное заключение о причинах наблюдаемой анизотропии исследованных свойств может быть получено при изучении механизма процесса образования каналов частичного пробоя (дендритов), однако существенная роль надмолекулярной структуры полимера в развитии предпробивных процессов несомненна.



Микрофотографии дендритов (*a*, *c*, *d*) и каналов пробоя (*b*, *e*, *f*) в полиэтилене; *a* и *b* — неориентированные и *c*, *e*, *d*, *f* — ориентированные образцы. Направление ориентации указано стрелкой

## Выводы

Показано, что в ориентированном полиэтилене развитие дендритов и каналов пробоя происходит преимущественно в направлении оси вытяжки. Электрическая прочность в направлении, перпендикулярном оси ориентации, выше, чем в параллельном направлении или у изотропного образца.

Научно-исследовательский институт  
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию  
26 VIII 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. G. McMahon, G. R. Perkins, I.E.E.E. Trans. on Power Apparatus and Systems, 83, 1253, 1964.
2. П. Н. Шербак, Г. Б. Шпаковская, Изв. ЛЭТИ им. В. И. Ульянова (Ленина), 1966, № 57, ч. II, стр. 231.
3. M. Oliphant, I.E.E.E. Trans. on Power Apparatus and Systems, 82, 1106, 1963.

УДК 678.01:53:678.55

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗМЯГЧЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ПЛЕНОК, ОТВЕРЖДЕННЫХ НА УПРУГОЙ ПОДЛОЖКЕ

И. З. Чернин

Температуру размягчения полимерных материалов определяют с помощью объемной дилатометрии, ядерного магнитного резонанса, термомеханического и других методов.

Использовать эти методы для исследования температуры размягчения отверженных тонких пленок, нанесенных на упругую подложку, не представляется возможным из-за методических трудностей и необходимости возможного учета влияния металлической подложки на характер отверждения тонких пленок.

В то же время известно [1], что при образовании пленок на жесткой подложке на границе раздела металл — пленкообразующее соединение и в прилегающих к ним слоях возникают значительные внутренние напряжения, величина которых зависит, как отмечено в [2], от их физического состояния.

В настоящей работе исследуется возможность определения температуры размягчения отверженных полиэпоксидных пленок, нанесенных на упругую подложку, по кривой напряжения — температура и влияние ряда факторов на величину температуры размягчения пленок и их напряжений.

### Экспериментальная часть \*

Работу проводили на пленках, полученных на основе жидкой полиэпоксидной смолы марки Э-40 (мол. вес 500), отверженной полиэтиленполиамином (ПЭПА) (на 100 вес. ч. смолы — 8 вес. ч. отвердителя) с 15 вес. ч. дибутилфталата и без него. В специальном приспособлении приготовленные композиции наносили шпателем на стальную подложку толщиной 130  $\mu$ . Отверждение образцов проводили при 20° в течение суток с последующим прогреванием при 120°; время прогрева — 3 и 6 час. Напряжение в пленках различной толщины (130—410  $\mu$ ) определяли консольным методом [3]. Для анализа полученных результатов, параллельно исследовали термомеханические характеристики тех же отверженных композиций по методике, описанной в [4].

Скорость изменения температур (от -50 до 150°) при определении напряжений и термомеханических характеристик составляли -0,7°/мин. Исследование проводили на 3—5 параллельных образцах. Разброс значений измеряемых параметров при параллельных определениях не превышал 5—7%.

\* В экспериментальной работе принимала участие Л. А. Елистратова.