

играет и рост полярности системы с увеличением концентрации ТФУК.

Таким образом, сравнение результатов эксперимента по полимеризации стирола в присутствии органических кислот — ФГК [2] и ТФУК показывает, что кинетические закономерности процесса являются общими и в значительной степени зависят от силы и полярности кислоты. Образование полимера происходит, по-видимому, по одному механизму.

Выводы

При полимеризации стирола в присутствии трифторуксусной кислоты величины порядка реакции по мономеру и катализатору сильно зависят от температуры; энергия активации реакции составляет 9,6 ккал / моль. Обрыв кинетической цепи происходит за счет присоединения аниона кислоты к растущему карбкатиону. На кинетику процесса влияет сила трифторуксусной кислоты, ее полярность и высокая сольватирующая способность.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
25 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. I. I. Throssell, S. P. Sood, M. Szwarc, V. Stannett, J. Amer. Chem., Soc., 78, 1122, 1956.
2. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Е. М. Бабушкина, Ж. прикл. химии, 41, 1815, 1968.
3. П. Плеш, Катионная полимеризация, изд-во «Мир», 1966, стр. 28.

УДК 539.4.015

К ВЛИЯНИЮ ОРИЕНТАЦИИ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

*П. Н. Щербак, А. М. Лобанов, О. С. Романовская,
Г. В. Шпаковская, В. П. Воробьев, Э. Э. Ярцева,
Б. И. Сажин*

Пленки из полимерных диэлектриков, используемые в радиодеталестроении, обычно подвергаются ориентационной вытяжке для улучшения их механических свойств. Ориентация полимеров существенно влияет на их электропроводность [1], диэлектрические потери и поляризацию [2—5]. Однако, несмотря на практический и научный интерес, известно лишь несколько сообщений о влиянии ориентации на величину электрической прочности ($E_{пр}$) полимеров. Отмечалось возрастание $E_{пр}$ при экструзии полиэтилена [6] и ориентации пленок полиэтилентерефталата [7] и полистирола [8]. Установлено возникновение анизотропии электрической прочности при ориентации полиэтилена [9].

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния ориентации пленок полистирола (ПС) и сополимера стирола с альфа-метилстиролом (САМ) на их электрическую прочность.

Образцы и методика измерений

Исследовали ПС и сополимер стирола с САМ промышленных партий без специальной их очистки. Некоторые характеристики этих полимеров даны в таблице.

Ориентационную вытяжку пленок производили на опытной машине постадийной ориентации. Температуру валка ориентации при вытяжке поддерживали в пределах 80—90 и 130—135° при работе с ПС и САМ соответственно. Скорость вытяжки состав-

ляла от 0,5 до 1,0 м/мин для ПС и 0,6—0,8 м/мин для САМ. Степень вытяжки меняли от 2 до 5 раз.

Степень ориентации одноосновытяннутых пленок характеризовали величиной коэффициента двойного лучепреломления Δn , который измеряли по обычной методике [10] с помощью поляризационного микроскопа.

Свойства ПС и САМ

Полимер	Содержание полистирола, %	Характеристическая вязкость, дл/г	Теплостойкость по Мартенсу, °C	$tg \delta \cdot 10^{-4}$ при 10^6 эд и 20°	Вязкость расплава, при 200° , пузры
ПС	100	1,05	80	2	$3,4 \cdot 10^4$
САМ	70	1,3	95	3	$1,3 \cdot 10^5$

Двухосноориентированные пленки были вытянуты в 1,3 и 2,5 раза во взаимно перпендикулярных направлениях. Неориентированные пленки получены на поверхности ртути из растворов полимеров в бензоле. Сушку пленок производили в вакууме (10^{-3} мм) с постепенным повышением температуры от комнатной до 90° . Сушка продолжалась трое суток после достижения постоянного веса пленок.

Электрическую прочность определяли с помощью переменного тока промышленной частоты с использованием цилиндрических электродов со стандартными радиусами закругления краев [11]. Пробой производили при комнатной температуре, скорость подъема напряжения составляла 1 кв/сек. В одинаковых условиях испытывали 20—50 идентичных образцов, не имеющих дефектов, видимых невооруженным глазом. Из полученной совокупности величин рассчитывали средние арифметические значения электрической прочности ($E_{ср}$), стандартные отклонения средних значений этой характеристики ($\sigma_{ср}$) и зависимости интегральной вероятности пробоя (q) от напряженности электрического поля (E) [12].

О наличии «слабых мест» в виде пор, микроотверстий и других дефектов судили по коэффициенту диффузии (D) паров воды. Для определения D использовали методику, описанную в [13]. С одной стороны, пленки создавали атмосферу 100%-ной относительной влажности, а с другой — вакуум $\sim 10^{-5}$ мм. Изменение давления при натекании паров воды в вакуумную часть установок измеряли манометром Мак-Леода. Измерения коэффициента диффузии производили при $20 \pm 0,2^\circ$.

Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости интегральной вероятности пробоя от E для пленок САМ толщиной 50 мк, отлитых из раствора, одно- и двухосноориентированных. Как видно из рис. 1, при ориентации пленок интегральные функции распределения сдвигаются в область больших значений пробивных напряжений. Наибольшую электрическую прочность имеют двухосновытянутые пленки.

Одной из возможных причин возрастания средних значений электрической прочности при ориентационной вытяжке тонких полимерных пленок может быть уменьшение числа слабых мест, т. е. числа участков пленок, имеющих особенно низкие значения электрической прочности. Действительно, для полипропилена наблюдалось [14] уменьшение числа слабых мест при биаксиальной вытяжке пленок по сравнению с экструзионной при сопоставимых толщинах. Предварительные данные, полученные нами для пленки из ПС толщиной 20 мк, также показали уменьшение числа мест с электрической прочностью менее 20 кв/мм примерно в 3,6 раза при изменении Δn от $2 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}$. Однако, как видно из рис. 1, интегральные кривые при ориентационной вытяжке пленок смещаются в область высоких значений $E_{пр}$ примерно параллельно, т. е. не только минимальные, но и максимальные значения $E_{пр}$ смещаются в сторону больших значений напряженности электрического поля. Это указывает на то, что возрастание минимальных значений $E_{пр}$ или изменение числа слабых мест, если такие имеются, не является определяющей причиной возрастания электрической прочности при ориентационной вытяжке полимерных пленок. Следует также отметить, что так

называемые слабые места играют существенную роль при оценке электрической прочности только при малых толщинах полимерных пленок [15]. Для пленок толщиной 40—60 мк, которые в основном использованы в настоящей работе, не наблюдалось нулевых точек или мест с электрической прочностью, меньших, например, чем 20 кв/мм.

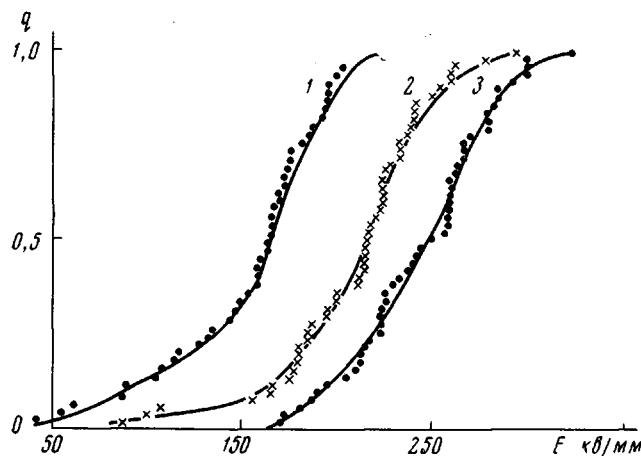


Рис. 1. Интегральная вероятность пробоя в зависимости от напряженности электрического поля для пленок САМ.
Диаметр высоковольтного электрода 10 мм
1 — пленка, высаженная из раствора; 2 — одноосноориентированная пленка;
3 — двухосноориентированная пленка

Полученные значения коэффициента D (рис. 2) также свидетельствуют о том, что в исследованных пленках не наблюдалось сквозных отверстий, могущих привести к появлению нулевых точек.

Выше отмечалось, что для полиэтилена наблюдалась [9] анизотропия электрической прочности: вдоль оси ориентации напряжение пробоя меньше, чем в перпендикулярных направлениях. Более того, развитие

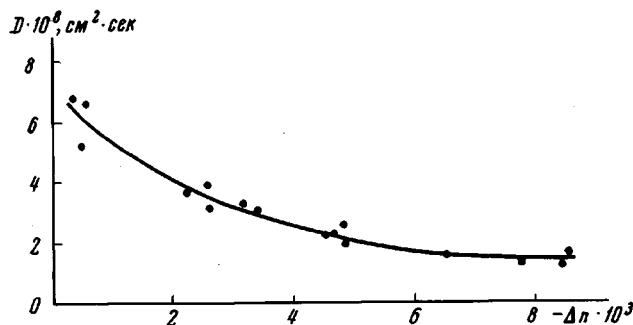


Рис. 2. Зависимость $D = f(\Delta n)$ для одноосноориентированных пленок полистирола

каналов пробоя в резко неоднородном поле (рост дендритов) так же существенно зависит от направления оси ориентации полиэтилена по отношению к направлению электрического поля. Для исследованных в данной работе пленок ПС и САМ электрическое поле было направлено перпендикулярно плоскости ориентации. Увеличение электрической проч-

ности, имеющее место в ориентированных пленках, свидетельствует о том, что при ориентации пленок развитие пробоя затрудняется в направлении, перпендикулярном осиам макромолекул или элементам надмолекулярных образований в соответствии с данными работы [9].

На рис. 3 приведены результаты исследования зависимости электрической прочности от степени ориентации в координатах E_{cp} от Δn . Стрелками на кривых рис. 3 показаны стандартные отклонения (σ_{cp}) величины E_{cp} . Видно, что как для САМ (рис. 3, а) так и для ПС (рис. 3, б) значения E_{cp} возрастают на 30—50% при увеличении Δn до $5 \cdot 10^{-3}$. При дальнейшем увеличении степени ориентации макромолекул величина E_{cp} не меняется (рис. 3, а), а для полистирольных пленок проходит область максимальных значений (рис. 3, б).

Зависимость коэффициента диффузии паров воды от степени ориентации макромолекул представлена на рис. 2. Величина D наиболее заметно

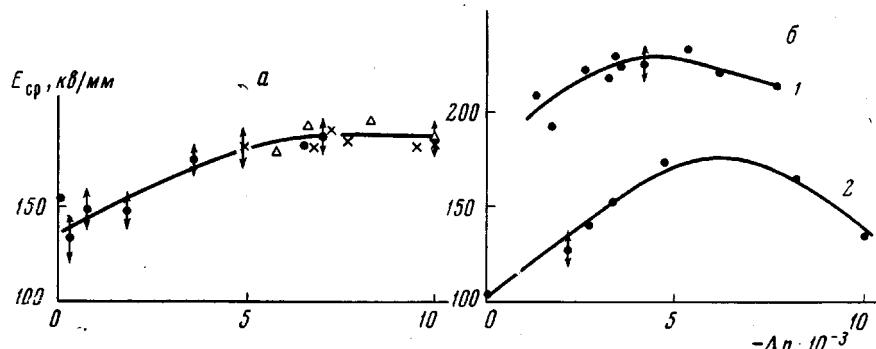


Рис. 3. Зависимость E_{cp} от Δn для одноосноориентированных пленок:
а — САМ, толщина образцов 65—80 мк, диаметр высоковольтного электрода 10 мк; б — ПС, толщина образцов 46—60 (1) и 20—35 мк (2). Диаметр высоковольтного электрода 10 и 25 мк
для кривых 1 и 2 соответственно

уменьшается (от $6,8 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ до $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$) с ростом Δn в той же области, где имеет место возрастание E_{cp} , (рис. 3). При дальнейшем увеличении Δn величина D , как и E_{cp} , изменяется сравнительно мало, т. е. в изменении E_{cp} и D при ориентации наблюдается корреляция, вызванная, вероятно, анизотропией надмолекулярного строения ориентированных полимерных пленок.

Приведенные выше данные показывают, что для получения максимальной электрической прочности в случае одноосной ориентации достаточно увеличить степень вытяжки так, чтобы Δn не превышало значений вблизи $5 \cdot 10^{-3}$ для пленок ПС и САМ. Дальнейшее возрастание E_{cp} может быть достигнуто двухосной вытяжкой.

Из полученных экспериментальных данных в настоящее время не представляется возможным сделать однозначные выводы о причинах, приводящих к возрастанию электрической прочности полимерных пленок при их ориентационной вытяжке. Недостаточно ясным, является, например, уменьшение электрической прочности пленок при значениях $\Delta n > 5 \cdot 10^{-3}$.

Для выяснения этих вопросов необходимы дополнительные исследования, в которых изменения электрической прочности в ориентированных пленках могли бы быть сопоставлены с прямыми данными об особенностях структуры этих пленок, а так же теоретический анализ особенностей развития электронной лавины в ориентированных полимерных диэлектриках.

Тем не менее, совокупность данных, полученных как в настоящей работе, так и в [6—8], результаты исследования предпробивных явлений

и пробоя в ориентированном полиэтилене [9], изучение связи электрической прочности с размерами и числом сферолитов в кристаллизующихся полимерах [16], несомненно, свидетельствуют о влиянии как надмолекулярных структур, так и молекулярной упорядоченности, возникающей при ориентационной вытяжке полимеров, на их электрическую прочность.

Выводы

Исследована электрическая прочность $E_{ср}$ и коэффициент диффузии D в зависимости от величины коэффициента двойного лучепреломления Δn у ориентированных пленок полистирола (ПС) и сополимера стирола с альфа-метилстиролом (САМ). Установлено, что среднее значение электрической прочности возрастает на 30—50% с увеличением Δn до $5 \cdot 10^{-3}$. При дальнейшем росте ориентации величины $E_{ср}$ не меняются (САМ) или проходят через область максимальных значений (ПС).

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
25 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Сажин, Электропроводность полимеров, изд-во «Химия», 1965, стр. 137.
2. W. Ilberg, B. Münderfer, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 198, 23, 1964.
3. W. Ilberg, W. Holzmüller, Reol. Acta, 5, 1, 1966.
4. F. Müller, Kunststoffe, 51, 488, 1961.
5. Г. П. Михайлов, Б. М. Файнштейн, Ж. техн. физики, 22, 759, 1952.
6. J. J. McKeon, Proc. Instn. Electr. Engrs, 112, 824, 1965.
7. D. Formanek, Kaučuk a plastické uměty, září, 1960, p. 332.
8. П. Н. Щербак, Г. Б. Шпаковская, Изв. ЛЭТИ им. В. И. Ульянова (Ленина), 1966, вып. 57, ч. 2, стр. 231.
9. А. М. Лобанов, Г. Б. Шпаковская, О. С. Романовская, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., Б11, 755, 1969.
10. Ф. Ринне, М. Берек, Оптические исследования при помощи поляризационного микроскопа, ОНТИ, 1937.
11. ГОСТ 10405-63. Диэлектрики твердые. Пленки тонкие из высокомолекулярных соединений. Методы электрических испытаний.
12. Д. М. Казарновский, Б. М. Тареев, Испытания электроизоляционных материалов, Госэнергоиздат, 1963.
13. М. М. Михайлов, Влагопроницаемость органических диэлектриков, Госэнергоиздат, 1960.
14. E. Gwinne, Angew. Chem., 16, 642, 1962.
15. П. Н. Щербак, Пласт. массы, 1959, № 3, 60.
16. С. Н. Колесов, Высокомолек. соед., Б10, 582, 1968.

УДК 678.743:53

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ γ -КВАНТАМИ Co^{60} И БЫСТРЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

B. K. Matveev, C. Э. Vaisberg, B. L. Karпов

В работе [1] было обнаружено резкое увеличение диэлектрических потерь (особенно на низких частотах) в политетрафторэтилене (ПТФЭ) в процессе облучения его в вакууме γ -квантами Co^{60} . Авторы связали этот эффект с образованием перекисных радикалов за счет кислорода, растворенного в исходных образцах. Ограничением запасом кислорода