

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

хорошо объясняется тот факт, что после резкого начального роста тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ') с дозой наблюдается в дальнейшем прекращение этого роста. Однако последующий спад этих характеристик с дальнейшим увеличением дозы авторами не объясняется.

Мы воспроизвели в несколько усложненном варианте опыты, описанные в работе [1]. Погрешность измерения $\operatorname{tg} \delta$ составляла 20%, ϵ' — 5% (методика наших измерений совпадала с описанной в работе [2]). Измерения проводили в процессе облучения при комнатной температуре. Результаты приведены на рис. 1—3. Данные, приведенные на рис. 1 и 2, количественно совпадают с результатами работы [1], независимо от того, что использованная нами интенсивность была в три раза больше, что соответствует объяснению эффекта образованием перекисных радикалов, поскольку их концентрация должна определяться лишь дозой облучения.

В работе [3] установлено образование при облучении ПТФЭ двух видов перекисных радикалов: внутрицепного

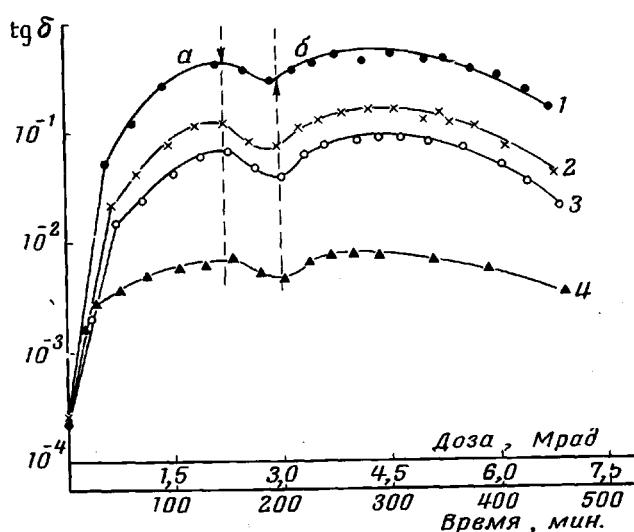
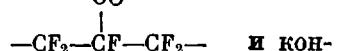


Рис. 1. Зависимость $\lg \operatorname{tg} \delta$ от дозы (или времени) γ -облучения в вакууме для ПТФЭ. Мощность дозы γ -облучения 250 рад/сек:

a — прекращение облучения; *b* — возобновление облучения;
1—4 — измерения на частотах 50, 500, 1000 и 10000 Гц соответственно

цевого $-\text{CF}_2\text{---}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{F---CF}_2\text{OO}^{\cdot}$. При этом за изменение диэлектрических характеристик, по-видимому, ответствен, главным образом, концевой перекисный радикал, так как при наших условиях облучения его образование значительно превалирует над образованием внутрицепного [3]. В работе [4], проводившейся параллельно с нашей, был установлен факт гибели перекисных радикалов, накопленных в ПТФЭ не только за счет их рекомбинации, но и в результате воздействия γ -излучения; последний процесс протекает с громадным выходом (≈ 5000), пересчитанным на исходную концентрацию перекисных радикалов. Этот эффект хорошо объясняет спад $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' ПТФЭ при дальнейшем увеличении дозы облучения в вакууме (сверх 4,5 Mrad). На рис. 3 приведены наши результаты при повторном облучении в вакууме ПТФЭ, выдержанного одни

сутки на воздухе после первоначального облучения. Совпадение изменений $\operatorname{tg} \delta$ (частота 500 Гц) при начальном и повторном облучениях согласуется с приведенными объяснениями (на порядок большее исходное значение $\operatorname{tg} \delta$ при повторном облучении обусловлено оставшимися перекисными радикалами).

Если кинетика образования перекисных радикалов за счет растворенного в исходном образце кислорода определяется дозой облучения, то в случае облучения на воздухе при достаточной интенсивности соответствующая кинетика (после исчерпания запаса исходного растворенного кислорода) должна определяться диффузией кислорода. Нами были проведены сравнительные опыты по изменению $\operatorname{tg} \delta$ (частота $\sim 10^{10}$ Гц) ПТФЭ при облучении на воздухе в случае интенсивности излучения 250 (γ -кванты Co^{60}) и $7,3 \cdot 10^4$ рад/сек (электроны $\sim 1,3$ МэВ). Измерения $\operatorname{tg} \delta$ проводили резонаторным методом на приборе ИВД-1 [5] при комнатной температуре либо в процессе облучения, либо почти сразу после облучения (что, как показали опыты, не оказывало влияния на результаты). Погрешность измерения $\operatorname{tg} \delta$ составляла 20% (рис. 4). Как видно из рисунка, в случае малой интенсивности, вплоть до максимальной из исследованных доз (300 Мрад), никакого существенного изменения кинетики роста $\operatorname{tg} \delta$ не наблюдается. Это свидетельствует о том, что при такой интенсивности достаточно быстрая диффузия кислорода в ПТФЭ, существенно разрушенном излучением, еще не лимитирует процесс образования перекисных радикалов. Однако при интенсивности $7,3 \cdot 10^4$ рад/сек (т. е. в 300 раз большей, чем в первом случае) рост $\operatorname{tg} \delta$ обуславливается уже, очевидно, скоростью диффузии кислорода (т. е. временем облучения, а не дозой). При этом в обоих случаях начальные скорости увеличения $\operatorname{tg} \delta$ (до дозы 50–100 Мрад) примерно одинаковы. На рис. 4 представлено также изменение $\operatorname{tg} \delta$ предварительно обезгаженных образцов ПТФЭ при

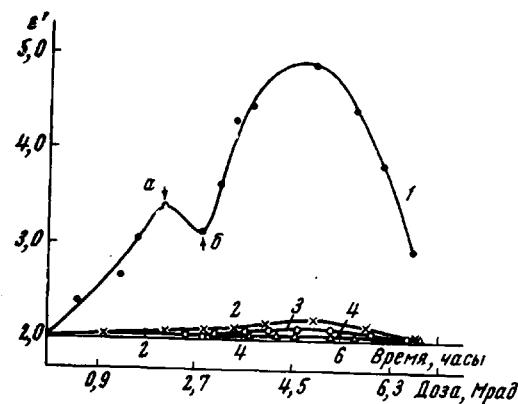


Рис. 2. Зависимость e' от дозы (или времени) γ -облучения в вакууме для ПТФЭ. Мощность дозы облучения 250 рад/сек. 1 — частота 50 Гц, 2—4 — 500, 1000 и 10 000 Гц соответственно; а — прекращение облучения; б — возобновление облучения

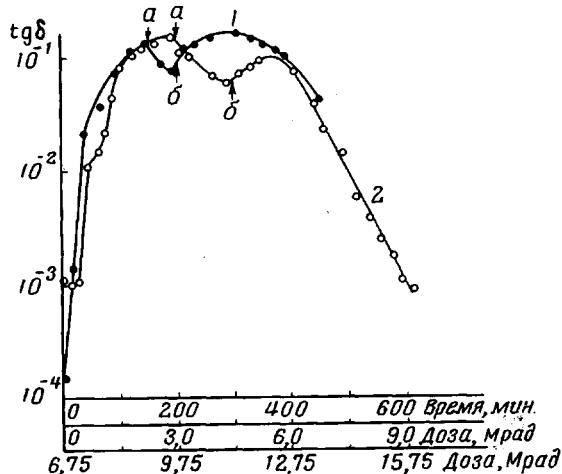


Рис. 3. Сравнение зависимостей $\lg \operatorname{tg} \delta$ от дозы (или времени) для первоначального (1) и повторного (2) γ -облучений на частоте 500 Гц для ПТФЭ; а — прекращение облучения; б — возобновление облучения

еще не лимитирует процесс образования перекисных радикалов. Однако при интенсивности $7,3 \cdot 10^4$ рад/сек (т. е. в 300 раз большей, чем в первом случае) рост $\operatorname{tg} \delta$ обуславливается уже, очевидно, скоростью диффузии кислорода (т. е. временем облучения, а не дозой). При этом в обоих случаях начальные скорости увеличения $\operatorname{tg} \delta$ (до дозы 50–100 Мрад) примерно одинаковы. На рис. 4 представлено также изменение $\operatorname{tg} \delta$ предварительно обезгаженных образцов ПТФЭ при

облучении в вакууме. Это изменение, как и следовало ожидать, незначительно (менее 80% при максимальной из исследованных доз) и вызвано,

по-видимому, образующимися различными свободными радикалами (например $-CF_2-C\dot{F}-CF_2-$).

Из работы [3] известно, что концевые перекисные радикалы в ПТФЭ гибнут при нагревании до 150° , тогда как внутрицепные — лишь при нагревании до 250° . Это позволяет разделить вклад обоих типов перекисных радикалов в $\operatorname{tg} \delta$ ПТФЭ при его облучении на воздухе. На рис. 5 представлены наши данные по измерению $\operatorname{tg} \delta$, облученного на воздухе ПТФЭ как не отожженного, так и отожженного при 150 и 250° после его облучения. Как видно из рисунка, оба типа радикалов, а также продукты их рекомбинации вносят определенный вклад в диэлектрические потери.

Во всех экспериментах одновременно с $\operatorname{tg} \delta$ измерялась также

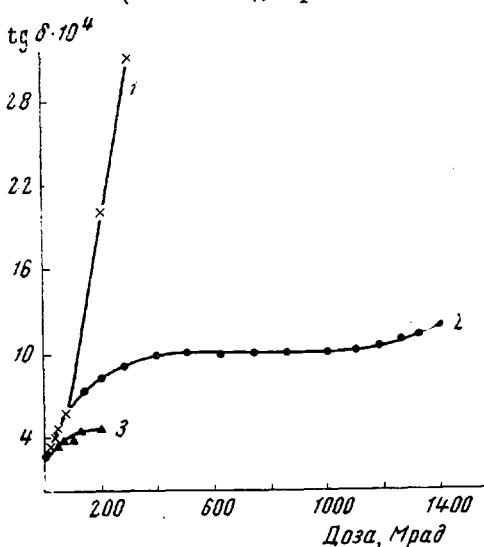


Рис. 4

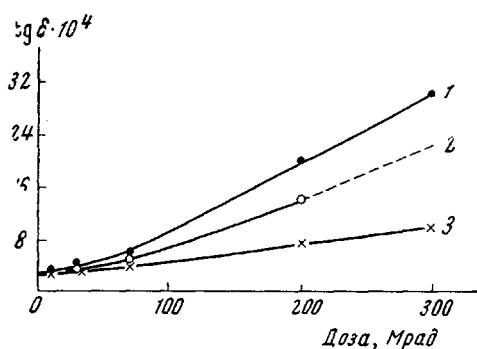


Рис. 5

диэлектрическая проницаемость (ϵ'). Однако в связи с меньшей чувствительностью ϵ' к концентрации диполей ее изменения на частоте $\sim 10^{10}$ Гц во всех случаях не выходили за пределы ошибок опыта.

Выводы

1. Подтверждено, что резкое возрастание диэлектрических потерь в политетрафторэтилене при облучении на воздухе (или в вакууме без предварительного обезгаживания образцов) обусловлено образованием перекисных радикалов.

2. Показано, что при облучении на воздухе с мощностью дозы 250 рад/сек рост тангенса угла диэлектрических потерь в политетрафторэтилене не лимитируется скоростью диффузии кислорода, тогда как при мощности дозы $7,3 \cdot 10^4$ рад/сек такое лимитирование имеет место.

3. Показан вклад каждого из двух видов перекисных радикалов (концевого и внутрицепного) в увеличение диэлектрических потерь в политетрафторэтилене.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. K. Miles, D. M. Newell, J. Appl. Polymer Sci., 9, 483, 1965.
2. Б. И. Ворожцов, Приборы и техника эксперимента, 1959, № 1, 112.
3. Н. Tanaka, A. Matsumoto, N. Goto, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1128, 1964.
4. Э. Р. Клинишпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Химия высоких энергий, 3, 357, 1969.
5. П. Ф. Веселовский, Диссертация, 1966.

УДК 535:539.27:678.01

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ И СВЕТООПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ СКОЛОВ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, В. К. Иващенко,
Т. Э. Липатова, Ю. В. Пасечник

Вопрос о надмолекулярных структурах, возникающих в полимерах, имеет очень важное значение для регулирования механических и других свойств полимерных материалов.

В работах Каргина и сотр. показано наличие структурных образований также в аморфных полимерах, в том числе в эластомерах [1]. К морфологическим типам этих образований могут быть отнесены глобуллярные, фибрillлярные и полосатые структуры. В последнее время появился ряд

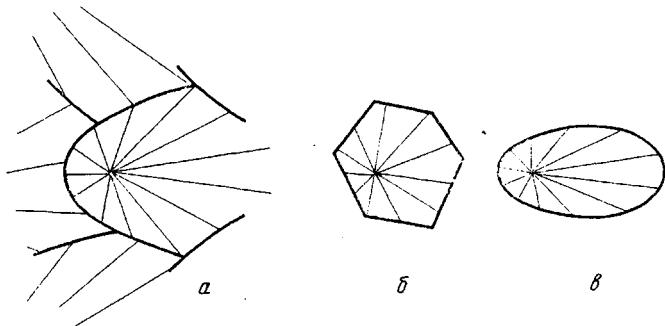


Рис. 1. Три формы фигур скола аморфных полимеров:
а — гипербола; б — многоугольник; в — эллиптически вытянутый круг

работ [2—5], где в такого рода полимерах электронно-микроскопически обнаружены сферолитоподобные структуры.

Обнаружение подобного типа структур явилось весьма неожиданным, и подтверждение полученных результатов методами, отличными от микроскопических, могло привести бы к изменению существующих представлений о надмолекулярной организации аморфных полимеров.

В связи с этим мы провели более детальное изучение исследованных ранее полиуретановых эластомеров [3] как микроскопическими включая двулучепреломление, так и дифракционными методами (рентгенография, светорассеяние). Дифракционные методы не показали наличия в объеме полимера сферических образований столь большого размера (10—80 мк). В то же время, несмотря на отсутствие картины двулучепреломления, при электронно-микроскопическом и светооптическом исследовании поверхностей сколов эластомеров, предварительно замороженных при температуре жидкого азота, постоянно наблюдали сферолитоподобную