

Пробы, вулканизованные при 125 и 135°, имеют худшие физико-механические показатели, чем вулканизованные при 143°.

Химико-технологический институт
Бургас, Болгария

Поступила в редакцию
29 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. E. M. Fettes, J. S. Jorgczak, Industr. and Engng Chem., 42, 2217, 1960.
2. И. В. Младенов, М. Караванова, Ежегодник ВХТИ, Бургас, София, 3, 15, 1966.

УДК 541.64:678.742.539.4

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ МИКРОУЧАСТКОВ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК

С. Н. Колесов, Л. Н. Херасков

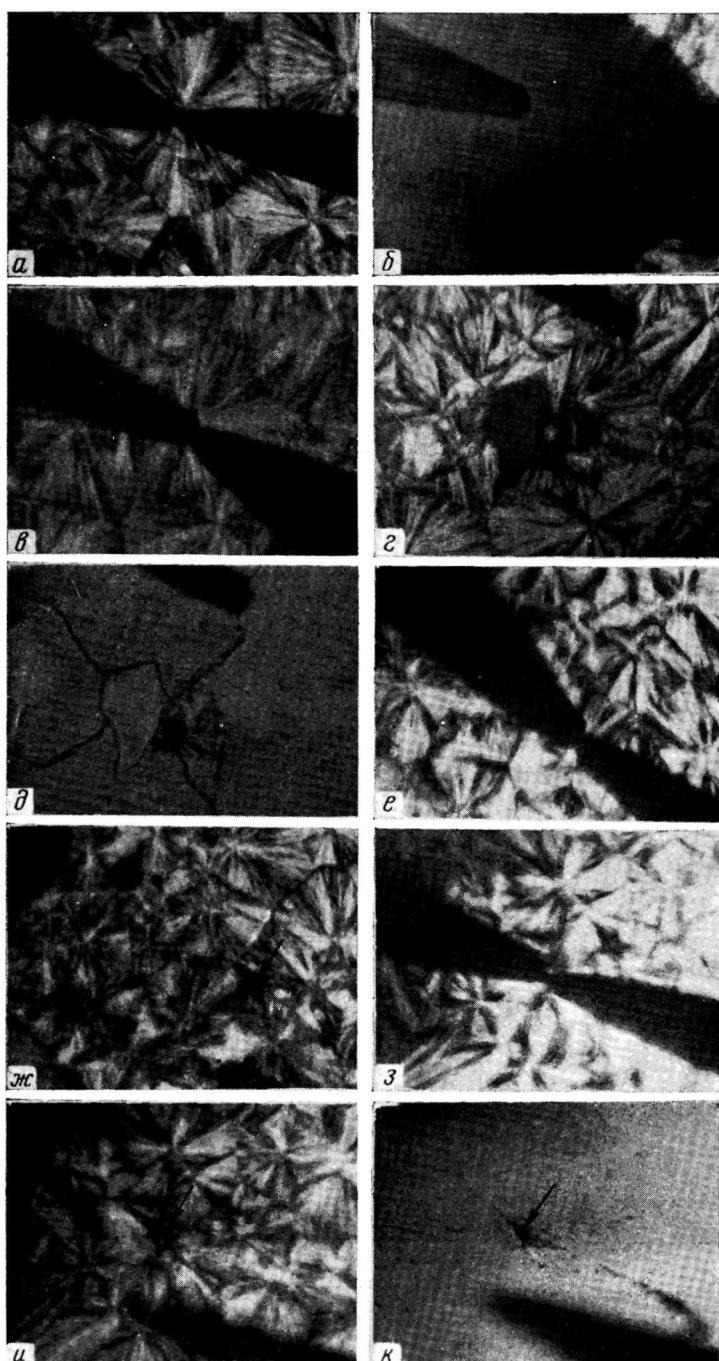
Показано, что тип и размер надмолекулярной организации оказывают существенное влияние на механическую [1, 2] и электрическую прочность полимеров [3, 4]; при этом с уменьшением размера сферолитов не только возрастает электрическая прочность ($E_{пр}$), но и значительно снижается разброс значений пробивного напряжения [4]. Эти результаты позволяют заключить о различной величине $E_{пр}$ у отдельных микроучастков полимерных пленок, имеющих сферолитную организацию. Данное исследование предпринято с целью количественной оценки $E_{пр}$ сферолитов и межсферолитного пространства полимера.

Для этого был использован промышленный полипропилен марки ПП-5, степень кристалличности которого (определенна по плотности, измеренной флотационным методом) составляла 78%. Образцы в виде пленок толщиной 45 мк приготовляли прессованием при 275°. Структурообразование производили путем нагревания пленок на подложках из политетрафторэтилена до 275° и последующего выдерживания при 145° в течение 3 час. Образовавшиеся сферолиты имели диаметр примерно 200—250 мк. Пробой производили с помощью стальных игольчатых электродов с радиусом закругления 15 мк, создававших в испытуемых образцах неоднородное электрическое поле. Систему электродов монтировали на столике микроскопа МП-3, что позволяло подводить электроды к выбранным микроучасткам испытуемых пленок и фотографировать их до и после пробоя. Пробой производили на фронте одиночных стандартных импульсов отрицательной полярности согласно методике, описанной ранее [3].

Электрическая прочность (кв/мм) различных микроучастков полипропиленовых пленок

Центральная область сферолитов			Периферийная область сферолитов			Межсферолитное пространство		
максимальная	минимальная	90 %	максимальная	минимальная	90%	максимальное	минимальное	90%
690	540	660	525	370	495	330	120	300

Исследования показали, что наивысшей $E_{пр}$ обладает центральная область сферолита (см. таблицу), пробой которой всегда сопровождается большими разрушениями образца (рисунок, а и б, см. вклейку к стр. 255). В этом случае максимальная величина электрической прочности вдвое превышала напряженность электрического поля, при которой наступал пробой межсфе-



Микрофотографии полипропиленовых пленок в поляризованном (а, б, в, г, е, ж, з, и) и проходящем (д, к) свете по (а, в, е, з) и после (б, г, д, ж, и, к) пробоя. Стрелкой показано место канала разряда

ролитного пространства, а $E_{\text{пр}}$ минимальная соответственно — в пять раз. Сравнительно высокая $E_{\text{пр}}$ центральной области сферолита свидетельствует о ее менее дефектной и более плотной структуре, ограничивающей длину свободного пробега электронов. Десятки проведенных нами испытаний показали, что осуществить пробой центральной области сферолита трудно, так как канал разряда преимущественно образуется в его периферийной области или межсферолитном пространстве (рисунок, в—ж).

Межсферолитное пространство имеет наименьшую $E_{\text{пр}}$ (см. таблицу) и наиболее высокий разброс значений пробивного напряжения, что характеризует его менее плотную и более дефектную структуру. Пробой межсферолитного пространства сопровождается и меньшими разрушениями образца (рисунок, з — к); в этом случае (в отличие от пробоя сферолитов) эффект дробления и измельчения меньше в результате, очевидно, более выраженной упругой и пластической деформации и меньшего выделения при пробое энергии.

Известно [5, 6], что разрушение образца является следствием пробоя и происходит под действием механических напряжений, возникающих в стенках канала разряда в результате концентрации в нем значительной энергии. Возникающий при этом импульс давления и создает внутри объема, прилегающего к каналу разряда, разрывающие напряжения, хрупкую и пластическую деформацию, под действием которых образец разрушается. Это положение наглядно подтверждает рисунок, г, д, из которого видно, как по бокам канала разряда (темное пятно), возникшего в периферийной области сферолита (хотя электроды были приложены к центральной его части), произошло механическое разрушение.

Ориентировочный подсчет $E_{\text{пр}}$ сферолитов для случая однородного электростатического поля согласно [7] показал, что ее величина равна примерно $(1,2-2,4) \cdot 10^3$ кВ/м. Под действием этой напряженности электрического поля в сферолите возникает внутреннее давление, составляющее около $(0,75-2,20) \cdot 10^3$ кГ/см² [5].

Более низкая $E_{\text{пр}}$ межсферолитного пространства позволяет заключить, что пробой в полимерных пленках, как правило, развивается в межсферолитном пространстве, имеющем более дефектную и менее плотную структуру. А так как размер сферолитов влияет на величину электрической прочности полимеров [3, 4], то, следовательно, с увеличением размера сферолитов рыхлость упаковки межсферолитного пространства возрастает.

Выводы

Проведено испытание на пробой сферолитов и межсферолитного пространства и произведена количественная оценка значений их электрической прочности. Показано, что пробой сферолитов сопровождается значительным разрушением испытуемого образца. Установлено, что максимальной электрической прочностью ($E_{\text{пр}}$) обладают сферолиты, что свидетельствует об их более плотной и совершенной структуре. Максимальная $E_{\text{пр}}$ центральной области сферолитов более чем вдвое превышает значение напряженности электрического поля, при котором наступает пробой межсферолитного пространства. Поэтому при испытаниях аналогичных полимерных пленок пробой преимущественно развивается в межсферолитном пространстве и величина его $E_{\text{пр}}$ является мерой характеристики электрической прочности твердого полимерного тела.

Ташкентский электротехнический
институт связи

Поступила в редакцию
17 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшили, Высокомолек. соед., **6**, 169, 1272, 1964.
2. В. А. Карагин, Успехи химии, **35**, 1006, 1966.
3. С. Н. Колесов, Высокомолек. соед., **B10**, 582, 1968.
4. С. Н. Колесов, Электричество, 1968, № 9, 80.
5. А. А. Воробьев, Г. А. Воробьев, Электрический пробой и разрушение твердых диэлектриков, изд-во «Высшая школа», 1966.
6. Г. А. Воробьев, М. Н. Лисецкая, Физика твердого тела, **36**, 1886, 1966.
7. П. Н. Миролюбов, М. В. Костенко, М. Л. Левинштейн, Н. Н. Тиходеев, Методы расчета электростатических полей, изд-во «Высшая школа», 1963.

УДК 541.64:678.664:539.199

РАЗМЕРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ И СТРУКТУРА СЕТКИ В СПИТАХ ПОЛИУРЕТАНАХ

В. П. Привалко, Ю. С. Липатов

В соответствии с флуктуационной теорией прочности Журкова [1], разрушение полимерных образцов носит временный характер, вследствие чего экспериментально фиксируемое разрывное напряжение не является однозначной характеристикой прочностных свойств полимеров, так как его величина зависит от условий опыта [2]. Однако, как было показано в [3], прочностные свойства полимеров при одноосном растяжении, представленные в виде кривой температурной зависимости прочности в приведенных координатах $\lg(\sigma_p T_0/T) - \lg(\varepsilon_p - 1)$, (σ_p — напряжение разрыва, ε_p — относительное удлинение при разрыве, T — температура эксперимента, T_0 — произвольно выбранная температура отсчета), являются инвариантными по отношению к условиям эксперимента. Это обстоятельство было использовано в теоретической работе Бьючи [4], согласно которой разрушение полимерного образца наступает в момент, когда участки цепей между спшивками или захлестами цепей полностью разворачиваются. Этому моменту соответствует значение относительного удлинения ε_{\max} , равное координате вершины полу параболической кривой прочности в указанных выше координатах. Таким образом, если предположить аффинный характер деформации, то величина ε_{\max} показывает, во сколько раз длина R полностью вытянутой цепи больше ее размера r в недеформированном состоянии, т. е.

$$\varepsilon_{\max} = R/r \quad (1)$$

В работе [5] было показано, что $r \cong (\bar{r}_0^2)^{1/2}$, где \bar{r}_0^2 — среднеквадратичное расстояние между концами изолированной цепи в θ -растворителе в случае, когда молекулярный вес этой цепи M равен молекулярному весу участков цепей между узлами сетки M_c в блочном полимере, т. е. выполняется соотношение $(\bar{r}_0^2/M)^{1/2} \cong r/\sqrt{M_c}$. Этот результат является экспериментальным подтверждением теории Флори [6], согласно которой размеры цепей макромолекул в аморфных полимерах близки к невозмущенным. Следует отметить, что в работе [5] исследовались полимеры, в которых узлы пространственной сетки образованы либо химической спшивкой (натуальный каучук), либо захлестами цепей (полистирол, полиметилметакрилат). Очевидно, что для этих полимеров значение M_c можно считать примерно постоянным во всем интервале значений степени вытяжки вплоть до разрыва образца. Поэтому представляет интерес исследовать применимость полученного в работе [5] соотношения для случая