

2. Показано, что теплопроводность двухосноориентированного полиметилметакрилата определяется как внутримолекулярными процессами, так и надмолекулярной структурой полимера.

Поступила в редакцию
17 IX 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Гудимов, В. А. Каргин, Б. В. Перов, М. В. Думинов, Докл. АН СССР, 128, 715, 1959.
2. М. М. Гудимов, Б. В. Перов, В. А. Каргин, Вестник машиностроения, 1960, № 1, 70.
3. Б. В. Перов, Е. С. Осиккина, М. М. Гудимов, Механика полимеров, 1969, 274.
4. Б. В. Перов, М. М. Гудимов, Ориентированное органическое стекло, Оборонгиз, 1961.
5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Ю. С. Липатов, Докл. АН СССР, 104, 96, 1955.
6. J. Hennig, W. Klarre, J. Polymer Sci., C6, 167, 1964.
7. В. Н. Кириллов, В. А. Ефимов, Заводск. лаб., 34, 1146, 1968.
8. А. Н. Неверов, Б. В. Перов, Ю. В. Жердев, Высокомолек. соед., A11, 1059, 1969.
9. K. Eiermann, Kolloid-Z., 198, 5, 1964; 199, 25, 1964; 201, 3, 1965.

УДК 678.742:539.238.541.15

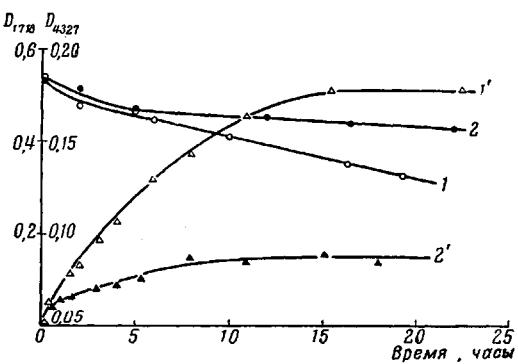
О РОЛИ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ РАЗРЯДА ПРИ ИОНИЗАЦИОННОМ СТАРЕНИИ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ПЛЕНКИ

М. А. Багиров, Е. Я. Волченков, Т. И. Гусейнов

После установления основной роли кислорода в ионизационном старении полимерных пленок [1] стало очевидным, что эрозия, являющаяся его основным результатом, может происходить как вследствие окислительной деструкции, инициируемой электронно-ионной бомбардировкой поверхности полимерных пленок [2, 3], так и в результате действия химически-агрессивных продуктов газового разряда в воздухе [4, 5], а также в результате комплексного действия обоих факторов.

С целью выяснения роли газообразных продуктов разряда в процессах эрозии и окисления полимерных пленок в газовом разряде нами проведено сравнение результатов действия электрических разрядов в воздухе на полиэтиленовую пленку в статической (случай А) и вентилируемой (случай Б) средах.

Действие разрядов в воздухе осуществляли в открытой ячейке, состоящей из нижнего металлического электрода из нержавеющей стали диаметром 24 мм, на который накладывали испытуемую пленку, и стеклянной пластинки толщиной 1,4 мм, металлизированной с наружной поверхности. Толщина газового зазора между металлическим электродом и стеклянной пластинкой, обеспечиваемого прокладками из стекла, составляла 1,4 мм. К металлизированной стеклянной пластинке подавали высокое электрическое на-



Временная зависимость оптической плотности полос 4327 см^{-1} (1, 2) и 1718 см^{-1} (1', 2') для этиленовой пленки при ионизационном старении в статической (1, 1') и вентилируемой (2, 2') ячейках

нряжение промышленной частоты (11 кВ), а нижний электрод заземляли. Испытуемым образцом служила промышленная пленка полиэтилена высокого давления толщиной 55 мк. Проточную вентиляцию осуществляли обдувом ячейки вентилятором, причем струю воздуха направляли в зазор ячейки. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20.

В качестве меры химического разрушения пленки нами было принято уменьшение концентрации CH_2 -связей полимера от времени действия разряда.

Для оценки суммарного числа CH_2 -связей использовали полосу поглощения 4327 см^{-1} , относящуюся к составному колебанию ($v_a + \delta_s$) групп CH_2 [6], а для оценки окисления — полосу поглощения 1718 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ -группы). Оптическую плотность полос поглощения определяли по формуле $D = \lg(I_1 / I)$, где I_1 — фоновое пропускание (для полосы 1718 см^{-1} соответствующую базовую линию проводили между точками спектра с минимумом 800 и 1850 см^{-1}); I — пиковое пропускание. Опыты для случаев А и Б повторяли три раза, причем были получены хорошо воспроизводимые результаты.

Как видно из рисунка, на котором представлены результаты одного из опытов, уменьшение числа CH_2 -связей со временем действия разрядов происходит (за исключением небольшого начального периода) практически по линейному закону как в случае А, так и в случае Б, в то время как зависимости D_{1718} (карбонильная группа) от времени отличаются.

При этом видно, что как скорость уменьшения числа CH_2 -связей, так и скорость и степень окисления (за исключением небольшого начального периода) выше в статической среде по сравнению со случаем вентилируемой ячейки (отношение скоростей эрозии в случаях А и Б, найденных по наклонам прямых D_{4327} — время, составляет ~ 3 , а отношение начальных скоростей карбонильного окисления ~ 4).

Эти результаты легко объяснимы, если учесть, что роль времени в кинетике газовых реакций в электроразрядах формально играет обратная скорость газового потока $t \sim 1/v$ [7]. С увеличением скорости газового потока степень превращения (Δ) исходных продуктов в продукты разряда (как стабильные, так и нестабильные) уменьшается (из-за уменьшения времени пребывания молекул исходных продуктов в разрядной зоне) и, наоборот, эта величина достигает максимума в статических условиях $v \rightarrow 0$, т. е. всегда выявляется $\Delta_{v \neq 0} < \Delta_{v=0}$.

Таким образом, уменьшение скорости эрозии и окисления в случае Б, в условиях которого концентрация газообразных продуктов разряда всегда ниже, чем в случае А, указывает на то, что эти продукты играют существенную роль в процессах ионизационного старения полимера. В частности, эти результаты не противоречат гипотезе о существенной роли активированного кислорода в этих процессах [5].

Выводы

Обнаружено, что скорость эрозии и окисления полиэтиленовой пленки в электроразрядах в статической среде значительно выше, чем в вентилируемой, что указывает на существенную роль газообразных продуктов разряда в процессах ионизационного старения.

Институт физики
АН АзербССР

Поступила в редакцию
29 IX 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Койков, В. А. Парубок, А. Н. Цикин, Сб. Пробой диэлектриков и полупроводников, изд-во «Энергия», 1964, стр. 31.
2. Н. Hougren, Nature, 188, 577, 1958.
3. С. Н. Койков, А. Н. Цикин, Электрическое старение твердых диэлектриков, изд-во «Энергия», 1968.
4. I. D. Cooperr, M. Prober, J. Polymer Sci., 44, 397, 1960.
5. Y. Toriguma, H. Okamoto, M. Kanazashi, K. Horii, IEE Trans. Electr. Insulat., 2, 83, 1967.
6. J. R. Nielsen, A. H. Woolllett, J. Chem. Phys., 26, 1391, 1957.
7. Е. Н. Еремин, Сб. Современные проблемы физической химии, Изд-во МГУ, т. 2, 1968, стр. 3.