

Фотовозбуждение процесса могло проходить как за счет поглощения света сорбированными молекулами MMA, так и окислами, входящими в состав стекла. Нам не удалось обнаружить смещения УФ-полосы поглощения MMA в длинноволновую область спектра при сорбции MMA на тренированных на воздухе (4 часа при 500°) и в вакууме (4 часа при 400°) исследуемых окислах металлов (SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , ZnO , TiO_2)*.

Поэтому естественно было предположить, что свет с $\lambda \geq 310 \text{ мкм}$ поглощался поверхностью твердого тела. В этом случае элементарный фотохимический акт образования центров инициирования MMA может включать либо передачу энергии сорбированной молекуле MMA, либо активирование самой поверхности.

Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных системах, как известно, происходит путем различных видов излучательных и безызлучательных переходов, однако во всех случаях существенной является величина интеграла перекрывания, характеризуемая степенью наложения полосы излучения донора на спектр поглощения акцептора [3]. В наших условиях такое перекрывание спектров не наблюдалось. Поэтому центры инициирования фотополимеризации ($\lambda \geq 303$ — 313 мкм), вероятно, образуются на поверхности твердого тела без участия молекул мономера. Инициирование полимеризации при этом происходит за счет вторичных темновых процессов.

Выводы

Обнаружен стеночный эффект, ответственный за инициирование фотополимеризации метилметакрилата в длинноволновой ультрафиолетовой области за пределами области собственного поглощения мономера.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
1 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Качан, А. А. Дегтярева, В. А. Шрубович, Ж. теорет. и экспер. химии, 4, 634, 1968; Докл. АН УССР, 1968, серия Б, 133.
2. М. В. Поляков, Успехи химии, 17, 351, 1948.
3. Т. Fö rster, Z. Electrochem., 64, 157, 1960.

УДК 541.64:539(216.2+3)

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ НА «ВРЕМЯ ЖИЗНИ» ПЛЕНКИ ПОЛИЭТИЛЕНА

*М. А. Багиров, А. Я. Джалилов, Ю. Н. Газарян,
В. П. Малин*

В работе [1] было установлено, что ориентация макромолекул полиэтилена (ПЭ), произведенная посредством вытяжки образца, приводит к анизотропии электрической прочности, а именно, в направлении, перпендикулярном оси вытяжки, электрическая прочность возрастает, а в направлении, параллельном оси вытяжки, уменьшается по сравнению с исходным неориентированным образцом. Наряду с электрической прочностью, т. е.

* Авторы выражают благодарность Е. И. Котову за предоставленную возможность снятия УФ-спектров поглощения MMA в сорбированном состоянии.

тем значением кратковременно прикладываемого напряжения, при котором происходит пробой образца, значительный интерес представляет и время жизни образца при определенном значении приложенного напряжения, т. е. время до пробоя τ при данном напряжении на образце.

В данной работе исследована зависимость τ от величины электрической напряженности E в образце ориентированной пленки ПЭ при электродах, расположенных перпендикулярно оси вытяжки.

Исследуемым объектом служила промышленная электроизоляционная пленка ПЭ толщиной 50 μ . Образцы пленки вытягивали при комнатной температуре и затем в ориентированном состоянии помещали на стальную пластину, служащую нижним заземленным электродом. С противоположной стороны к поверхности пленки прижималось 10 стальных электродов в виде цилиндрических стаканчиков диаметром 8 мм. К электродам прикрепляли медные проволочки — предохранители; последние соединяли с латунной пластинкой, к которой подавали высокое электрическое напряжение с частотой 50 Гц. При пробое пленки под каким-либо электродом соответствующий предохранитель перегорал, и данный электрод отключался от высокого напряжения.

Согласно методике, приведенной в работе [2], нами была исследована зависимость $\lg \tau = f(\lg E)$, где $E = U/h$ — средняя электрическая напряженность поля на образце; U — напряжение, приложенное к образцу, h — средняя толщина образца. За значение $\lg \tau$ при данной напряженности поля в образце мы брали среднее арифметическое $(\lg \tau)_{cp}$ из результатов 10 измерений.

Используя методику [3], мы показали, что с вероятностью 0,95 значение $(\lg \tau)_{cp}$ заключается в доверительном интервале: 80% $(\lg \tau)_{cp} < \lg \tau < 120\% (\lg \tau)_{cp}$.

Прежде чем исследовать изменение кривой времени жизни $\lg \tau = f(\lg E)$ при ориентации макромолекул ПЭ необходимо было выбрать оптимальную степень вытяжки $\eta = l/l_0$, где l_0 — длина образца, l — длина вытянутого образца.

В связи с этим мы исследовали зависимость кратковременной электрической прочности E_{pr} (в направлении, перпендикулярном оси вытяжки) от степени вытяжки.

Из рис. 1 видно, что с увеличением η электрическая прочность вначале возрастает, но после определенного значения η (в нашем случае после $\eta = 4$) E_{pr} уже не зависит от дальнейшей вытяжки. Вероятно, после достижения этой η дальнейшая ориентация макромолекул прекращается.

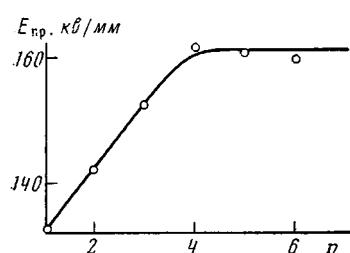


Рис. 1. Зависимость E_{pr} пленки ПЭ от степени вытяжки

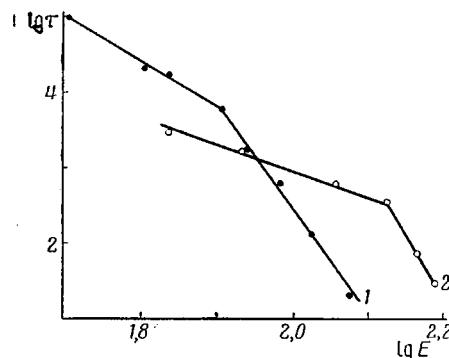


Рис. 2. Зависимость времени жизни от напряженности поля в образце для исходной (нерастянутой) пленки ПЭ (1) и пленки ПЭ, растянутой в 5 раз (2)

Исходя из рис. 1, мы исследовали изменение кривой времени жизни при степени вытяжки $\eta = 5$, соответствующей установившемуся значению кратковременной электрической прочности.

Кривая $\lg \tau = f(\lg E)$ для исходной (нерастянутой) пленки ПЭ (рис. 2, кривая 1) представляет собой линию с изломом при некотором значении $E^*(\tau^*)$. Как это было установлено в работе [2], выполняется зависимость $\tau = B_i E^{-m_i}$, где $i = 1, 2$; индекс 1 относится к участку кривой при $E < E^*$, а индекс 2 — к участку кривой при $E > E^*$.

После вытяжки вид зависимости $\lg \tau = f(\lg E)$ сохраняется, но излом ломаной линии смещается в сторону более высоких напряженностей электрического поля (рис. 2, кривая 2), и показатель m_1 уменьшается.

Образец	m_1	m_2	$E^*, \text{кв/мм}$
Исходная пленка	$6 \pm 0,5$	14 ± 2	28
Вытянутая пленка	$3,5 \pm 0,5$	16 ± 2	115

Таким образом, после ориентации время жизни пленки ПЭ при больших напряженностях поля возрастает, а при малых напряженностях уменьшается. Приведенные выше значения m_i определяли по методу наименьших квадратов.

Такое изменение времени жизни при вытяжке образца можно объяснить следующим образом. При малых напряженностях электрического поля в образце, когда τ довольно велико, в механизме пробоя, согласно работе [2], существенную роль играют электрические разряды, вызывающие образование каверн под электродом, т. е. приводящие к локальному уменьшению толщины образца. При вытяжке пленки в ней возникают механические напряжения, которые будут способствовать разрушительному действию разрядов. Вследствие этого время жизни при малых напряженностях электрического поля уменьшается.

При больших напряженностях электрического поля, когда τ мало, разряды не успевают вызвать существенное разрушение полимера и, вероятно, механизм пробоя при больших E аналогичен механизму пробоя при кратковременном приложении напряжения. Естественно, что увеличение электрической прочности полимера при ориентации полимерных цепей будет обусловливать и возрастание τ при больших напряженностях электрического поля.

Выводы

1. Кратковременная пробивная прочность пленки полиэтилена с увеличением степени вытяжки (в направлении, перпендикулярном оси вытяжки) вначале возрастает, а затем достигает постоянного значения.

2. При ориентации полимерных цепей время жизни пленки ПЭ при больших напряженностях электрического поля возрастает, а при малых напряженностях уменьшается по сравнению с неориентированным образцом.

Институт физики
АН АзербССР

Поступила в редакцию
6 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Лобанов, Г. Б. Шпаковская, О. С. Романовская, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., Б11, 755, 1969.
2. С. Н. Койков, А. Н. Цикин, Электрическое старение твердых диэлектриков, изд-во «Энергия», 1968.
3. В. Е. Гумурман, Введение в теорию вероятностей и математическую статистику, изд-во «Высшая школа», 1966.