

обогащение сополимера звеньями ММА, что, по-видимому, указывает на увеличение в этих условиях доли анионной полимеризации.

Таким образом, в настоящей работе обнаружены различия в особенностях процесса сополимеризации стирола с ММА на поверхности электрода и в объеме раствора. В частности, показано, что указанный процесс в первом случае является анионным, тогда как в объеме системы сополимеризация осуществляется по смешанному анионно-радикальному механизму.

Украинский заочный  
политехнический институт

Поступила в редакцию  
6 XII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. N. Yamazaki, Advances Polymer Sci., 6, 377, 1969.
2. J. W. Breitenbach, O. F. Olaj, F. Sommer, Advances Polymer Sci., 9, 47, 1972.
3. Asahara, M. Seno, M. Tsuchiya, J. Metal. Finish. Soc. Japan, 19, 511, 1968; 20, 2, 99, 411, 414, 1969.
4. A. F. Bogenschütz, J. L. Gostan, P. W. Krusemark, Calvanotechnik, 60, 750, 1969.
5. Л. А. Коршиков, Л. И. Кравцова, В. Д. Безуглый, Электрохимия, 10, 106, 1974.
6. C. G. Overberger, N. Yamamoto, J. Polymer Sci., 4, A-1, 3101, 1966.
7. G. Schnell, Ber. Bunsengesell. phys. Chem., 70, 297, 1966.
8. C. Walling, E. R. Briggs, W. Cumming, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 72, 48, 1950.
9. Л. Г. Феоктистов, А. П. Томилов, И. Г. Севастьянова, Электрохимия, 1, 1300, 1965.
10. J. H. Utley, Chem. Ind., 54, 230, 1972.
11. R. A. Gregg, F. R. Mayo, Disc. Faraday Soc., 2, 328, 1947.

---

УДК 541.64:537.5

#### РОЛЬ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ В ВОЗДУХЕ, В ИЗМЕНЕНИИ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИСТИРОЛА

*M. A. Багиров, Р. Х. Абрамов, В. П. Малин,  
В. А. Осколонов*

Электрические разряды в воздушных порах и включениях полимерной изоляции являются основной причиной ухудшения ее свойств в процессе эксплуатации. Воздействие разрядов при этом носит комплексный характер и состоит из электронной и ионной бомбардировки, тепловыделения, УФ-излучения и действия газообразных продуктов разряда. Наиболее существенные изменения свойств полимеров наблюдаются, если разряды действуют в кислородсодержащей среде. В этом случае происходит понижение пробивного напряжения  $U_{пр}$  и электрической прочности  $E_{пр}$ , возрастание тангенса угла диэлектрических потерь  $\tg \delta$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , электро проводности  $\gamma$  и изменение структуры полимеров вследствие процессов спивания, деструкции и окисления их макромолекул [1-3]. Поэтому в настоящее время становится актуальным исследование роли газообразных продуктов разряда в воздухе (в основном озона и окислов азота) в изменении свойств и структуры полимеров, т. е. выделение этого фактора из комплекса, характеризующего действие разрядов на полимерные материалы.

Сопоставление изменений электрических свойств [1, 2] и структуры [3] пленки полистирола (ПС), вызванных действием разряда в воздухе и выдержкой в смеси озона с окислами азота, показало, что в отличие от действия разрядов в воздухе выдержка ПС в смеси их газообразных продуктов не приводит к образованию ОН-групп и двойных углеродных связей, а также не вызывает существенного изменения  $U_{пр}$ . Однако данные работ [1-3] не позволяют в полной степени судить о роли газообразных продуктов разряда, поскольку в них не учитывались эффекты, могущие возникнуть при наличии одновременного действия разрядов и их газообразных продуктов.

В данной работе проведено сравнение результатов действия разрядов в воздухе на электрические свойства и структуру пленки ПС в статической среде (А) и при продувке испытательной ячейки воздухом (Б) с большой скоростью, обеспечивающей практическое отсутствие газообразных продуктов разряда в ячейке.



Рис. 1. Испытательная ячейка

1 — головка микровинта, 2 — микровинт, 3 — крышка корпуса, 4 — корпус, 5, 6 — патрубки для входа и выхода газа, 7 — испытуемый образец, 8 — нижний электрод, 9 — основание, 10 — стеклянный барьер, 11 — верхний электрод, 12 — держатель верхнего электрода

Объектом исследования служила промышленная пленка ПС, изготовленная из блочного ПС со средним молекулярным весом 92 000; толщина пленки 20 мкм.

Воздействие разрядов осуществляли в герметической испытательной ячейке (рис. 1) при напряжении на ячейке 9 кВ промышленной частоты. Разряды развивались в воздушном зазоре толщиной 1,25 мм между стеклянной пластинкой толщиной 1,5 мм и испытуемым образцом полимерной пленки. В случае А патрубки 5—6 (рис. 1) были открыты, и ячейка сообщалась с воздухом атмосферы, а в случае Б ячейку продували потоком воздуха с постоянной скоростью  $v=500$  л/час. Мощность разрядов, определенная по вольт-кулоновой характеристике ячейки, составляла  $P=2,10$  вт, что соответствует удельной мощности  $P/v=4 \cdot 10^{-3}$  вт·час/л. Согласно работе [4], при таком  $P/v$  выход озона и окислов азота пренебрежимо мал. Действительно, непосредственное измерение иодометрическим методом не обнаружило наличия озона в ячейке.

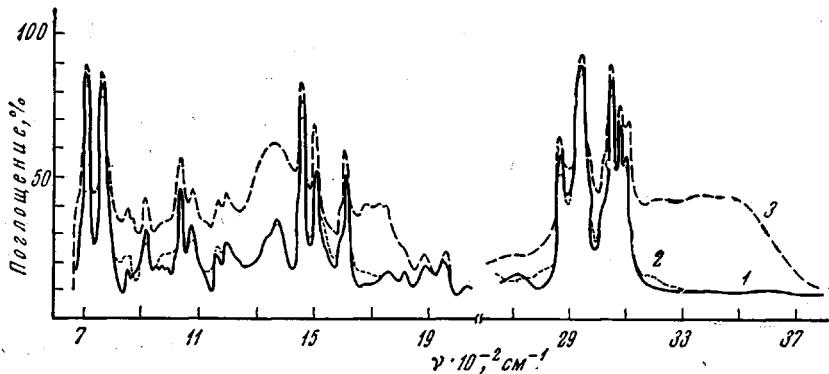


Рис. 2. ИК-спектры исходного образца ПС (1) и образцов после старения в условиях Б (2) и А (3)

ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20;  $\text{tg } \delta$  и емкость образцов определяли с помощью моста Р-589 на частоте 1 кГц, а удельное объемное сопротивление  $\rho v$  ( $\rho v = 1/\gamma$ ) — на постоянном токе с помощью тераомметра Е-6-3.  $U_{\text{пр}}$  измеряли в воздухе на частоте 50 Гц, используя стальные электроды с закругленными краями: верхний — диаметром 8, нижний — 25 мм.  $E_{\text{пр}}$  после каждого режима испытаний определяли как среднее арифметическое из результатов 10 независимых измерений отношения  $U_{\text{пр}}/h$ , где  $h$  — толщина около места пробоя.

Перед измерениями образцы промывали спиртом для удаления пыли и низкомолекулярных соединений, образующихся в результате разрушения их поверхности под действием разрядов, и сушили в вакууме. Гель-фракцию находили растворением состаренных образцов в бензole.

Только после действия разрядов в статической среде наблюдаются существенные изменения в ИК-спектре пленки ПС (рис. 2): появляются полосы поглощения гидроксильных ( $3200-3600 \text{ см}^{-1}$ ), карбонильных ( $1660-1770 \text{ см}^{-1}$ ) групп и C=C-связей ( $1640 \text{ см}^{-1}$ ), сильно возрастает по-

глощение в области  $1250-1400 \text{ см}^{-1}$ , куда попадают полосы, относящиеся к эфирным и кетоэфирным группам ( $1250$  и  $1280 \text{ см}^{-1}$ ) и к азотсодержащим соединениям ( $1290, 1350 \text{ см}^{-1}$ ). По всему спектру возрастает фоновое поглощение вследствие увеличения доли рассеянного поверхностью образца света из-за ее эрозии [3].

Изменения ИК-спектра образца, состаренного в условиях Б, менее значительны: несколько возрастает поглощение в областях, относящихся к карбонильным и гидроксильным группам и двойным углеродным связям; в остальном спектр практически совпадает со спектром исходного образца. Отсутствие роста фонового поглощения в случае старения в условиях Б позволяет видеть уменьшение интенсивности полос поглощения, присущих исходному образцу, что свидетельствует об утоньшении образца под действием разрядов (рис. 2).

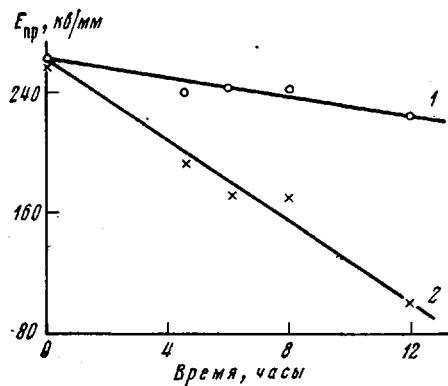


Рис. 3. Зависимость электрической прочности от времени старения образцов в условиях Б (1) и А (2)

дится в области  $1670-1685 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей хиноидным структурам и ароматическим кетонам [5].

Присутствие газообразных продуктов разряда в воздухе усиливает и процесс спивки полимерных цепей: если при старении в условиях А количество гель-фракции после 10 час. воздействия разрядов составляло 26 %, то после старения в условиях Б при прочих равных условиях — лишь 15 %. Это подтверждает предположение о наличии двух механизмов спивки макромолекул ПС при воздействии разрядов в воздухе: перекисного, экспериментально обнаруженного в [6], и озона с дальнейшим раскрытием бензольных колец.

Изменения электрических свойств были также более существенны после старения в статическом режиме. Из таблицы видно, что в условиях А более значительно возрастание  $\tan \delta$  и  $\epsilon$  и уменьшение  $\rho_V$  (характеристики определяли при комнатной температуре). Более сильно возрастает в случае А и величина  $\tan \delta$  в максимуме дипольно-сегментальных потерь  $\tan \delta_{\max}$ .

#### Изменение электрических свойств пленки ПС после действия разрядов (Продолжительность 4,5 часа)

Образцы	$\tan \delta \cdot 10^4$	$\epsilon$	$\lg \rho_V$ , ( $\text{ом} \cdot \text{см}$ )	$\tan \delta_{\max} \cdot 10^4$
Исходный	5	2,86	16,6	35
После старения в условиях А	20	3,12	14,6	92
То же в Б	16	2,90	16,0	63

Под действием разрядов как в условиях А, так и в условиях Б электрическая прочность пленки ПС с течением времени старения понижается по линейному закону, однако при продувке испытательной ячейки воздухом скорость ее уменьшения значительно меньше (рис. 3).

Таким образом, хотя сами по себе газообразные продукты разряда в воздухе (озон и окислы азота) лишь незначительно влияют на электриче-

скую прочность (пробивное напряжение) полимерных пленок [1, 2], их наличие существенно ускоряет ее понижение под действием разрядов.

Тот факт, что наличие газообразных продуктов разряда в воздухе существенно усиливает изменение электрических свойств и структуры полимерных пленок (в частности, пленки ПС), указывает на необходимость введения в полимерные электроизоляционные материалы добавок — антиокислителей с целью повышения их стойкости к действию разрядов.

Институт физики  
АН АзербССР

Поступила в редакцию  
21 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Койков, А. Н. Цикун, Электрическое старение твердых диэлектриков, «Энергия», 1968.
2. М. А. Багиров, В. П. Малин, Изв. АН АзербССР, серия физ.-техн. и матем. наук, 1970, № 1–2, 171.
3. М. А. Багиров, В. П. Малин, Е. Я. Волченков, Ю. Н. Газарян, Высокомолек. соед., A11, 2323, 1969.
4. О. Н. Книппович, Ю. М. Емельянов, Ю. В. Филиппов, Вестник МГУ, серия химич., 1969, № 2, 16.
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
6. Р. Х. Абрамов, М. А. Багиров, Ю. Н. Газарян, В. П. Малин, Высокомолек. соед., B11, 209, 1969.

УДК 536.4:541.64

#### ПЛАВЛЕНИЕ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИЙСЯ КОМПОНЕНТ

О. В. Романкевич, С. Е. Забелло, Л. В. Гржималовская,  
А. В. Юдин

Растворы кристаллизующихся полимеров подчиняются правилу фаз [1], поэтому, несмотря на высокую степень дефектности кристаллической структуры, при равновесии полимер — раствор кристаллизующийся полимер должен рассматриваться как единая кристаллическая фаза. Процесс плавления смеси кристаллизующегося полимера со вторым полимерным компонентом, когда твердый раствор не образуется, но имеет место термодинамическая совместимость в жидком фазовом состоянии, может рассматриваться как процесс плавления кристаллического вещества в присутствии растворителя. Если принять, что при температуре плавления парциальные мольные свободные энергии растворяемого вещества в кристаллическом состоянии и в растворе равны; при растворении парциальная мольная свободная энергия растворяемого вещества уменьшается; твердый раствор не образуется, то, как видно из рис. 1, температура плавления кристаллического вещества в присутствии растворителя должна понижаться. По этой причине определение температур плавления в смесях полимеров, содержащих кристаллизующийся полимер, достаточно широко используется для определения способности полимеров совмещаться — в термодинамическом смысле этого слова (по терминологии работы [2]) — и для построения фазовых диаграмм исследуемых смесей [3–11]. Однако в этих работах не дается критический анализ метода, не указаны пределы его применимости, которые могут быть обусловлены как сущностью данного критерия совместимости, так и методикой проведения экспериментов, что в свою очередь определяется полимерной природой растворителя.

Реальные смеси полимеров далеки от состояния равновесия. Поэтому определяемые в опыте величины (температура плавления, энтропия,