

8. T. Takekoshi, J. L. Webb, Пат. США 3824215, 1974; Термостойкие пластики, 1975, № 4, 7.
 9. W. M. Feigenbaum, R. H. Muchel, J. Polymer Sci., 9, A-1, 817, 1971.
 10. E. Shchori, J. Appl. Polymer Sci., 20, 773, 1976.
 11. S. Kopolow, T. E. Hogen-Esch, Macromolecules, 6, 133, 1973.
 12. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, Докл. АН СССР, 165, 1069, 1965.
 13. А. П. Рудаков, Н. А. Семенов, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.
-

УДК 541.64:543.422.27:537.226

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭПР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Багиров М. А., Гезалов Х. Б., Керимов М. К.

Известно, что в результате длительного воздействия электрического поля на полимерные диэлектрики происходит ухудшение их основных электрофизических свойств — электрическое старение, которое завершается в конечном счете преждевременным выходом диэлектрика из строя. Основными причинами электрического старения полимерных диэлектриков являются действие электрических разрядов, заключающееся в электронно-ионной бомбардировке, и действие газообразных продуктов разрядов [1].

До настоящего времени в литературе имеются весьма ограниченные экспериментальные данные об участии свободных радикалов в механизме электрического старения полимеров [2, 3].

Поэтому нами была поставлена цель обнаружения свободных радикалов в полимерных диэлектриках в процессе их электрического старения и изучения особенностей образования и накопления в зависимости от физических параметров старения.

Использовали промышленный полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) со степенью кристалличности 32%, плотностью $0,918 \text{ г/см}^3$, $M=3 \cdot 10^6$ и блочный ПС с плотностью $1,05 \text{ г/см}^3$ и $M=1,5 \cdot 10^6$.

Старению подвергали мелкодисперсные порошки ПЭНП и ПС с удельными поверхностями $1,2$ и $6,4 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно в ампуле ЭПР в зазоре двух электродов, из которых один помещали в центре ампулы с образцом и подсоединяли к высоковольтному трансформатору, второй охватывал ампулу снаружи и заземлялся. Испытания проводили при давлениях в ампуле $(5-6) \cdot 10^{-2} \text{ тор}$, температурах -196° и комнатной и напряжениях промышленной частоты $6-10 \text{ кв}$. Мощность разрядов и величину разрядного тока регулировали значениями подаваемого напряжения и подбором ампул различных диаметров ($4-7 \text{ мм}$) и определяли осциллографическим методом циклограмм [4]. Регистрацию спектров ЭПР проводили в диапазоне температур от -170° до комнатной на спектрометре РЭ-1301.

В газовых включениях полимерного порошка на границах полимер — газ, полимер — электрод при напряжениях между электродами, превышающих напряжение начала ионизации, возникают частичные разряды [5]. Электроны разрядов с энергиями $10-100 \text{ эв}$ способны генерировать свободные радикалы лишь на поверхности полимерного материала. Действительно, после воздействия электрического поля при -196° на образец ПЭНП зарегистрирован секстет, идентичный спектрам γ -облученного ПЭНП, принадлежащий алкильным радикалам $\sim \text{CH}_2\text{CHCH}_2 \sim$ [6], однако с несколько худшей разрешенностью сверхтонкой структуры. При более продолжительном времени электрического воздействия (180 мин.) наблюдается смазывание шестикомпонентного спектра, и сигнал погло-

щения принимает вид бесструктурного синглета с шириной $\Delta H \approx 40$ гс, принадлежащего полиеновым радикалам [7]. При этом общая концентрация радикалов не меняется и составляет $\sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

В ПС, подвергнутом электрическому старению при -196° , наблюдается триплетный спектр с расщеплением 46 гс радикалов пиклогексадиенильного типа $\sim \text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot \text{CH}_2\sim$ [6]. Как и для ПЭНП, при длительном испытании ПС (~ 100 мин.) спектр ЭПР переходит в синглет с $\Delta H \approx 23$ гс. Синглетный спектр наблюдается в указанных полимерах и после электрического старения при комнатной температуре, причем на начальных этапах электрического воздействия спектр ЭПР ПЭНП представлен аллильными радикалами $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}\sim$ [6].

На рисунке приведены кинетические кривые накопления свободных радикалов в ПЭНП при -196° для различных мощностей электрических разрядов. Из сравнения скоростей накопления радикалов с величиной разрядного тока и мощности разрядов установлено, что кинетика накопления определяется лишь мощностью электрических разрядов и описывается зависимостью $[R] = [R]_{\text{пред}} \cdot (1 - e^{-kPt})$, где $[R]$ и $[R]_{\text{пред}}$ — текущая и предельная концентрации свободных радикалов, P — мощность электрических разрядов $\text{вт}/\text{м}^2$, k — константа, равная $6,6 \text{ м}^2/\text{Дж}$ для ПЭНП и $1,4 \text{ м}^2/\text{Дж}$ для ПС. Значения k не зависят от мощности разрядов, но слабо меняются с температурой подвергаемого разрядам образца. Как видно из рисунка, скорость накопления радикалов увеличивается с возрастанием мощности разрядов, а достигаемые предельные значения концентраций постоянны и соответствуют $\sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (для ПС $[R]_{\text{пред}} \approx 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$). Быстрое достижение предельной концентрации и невысокие значения последней свидетельствуют, по-видимому, об их поверхностной локализации в полимере.

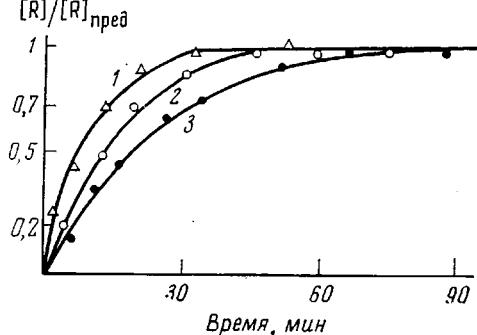
Из полученных результатов следует, что частичные разряды, возникающие в газовых включениях при наложении электрического поля, способны генерировать на поверхности полимерного диэлектрика свободные радикалы, реакциями которых с кислородом воздуха и другими газообразными продуктами разрядов обусловлены процессы старения и структурных изменений.

Сектор радиационных исследований
АН АзербССР

Поступила в редакцию
17 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Багиров, В. П. Малин, С. А. Аббасов, Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики, «Элм», Баку, 1975.
2. P. Durand, R. Fournie, Bull. Dir. étud. rech., B1, 15, 1972.
3. M. Kahle, H. Götz, K. Palm, 19 Internationale Wissenschaftliche Kongresswissenschaftliche Hochschule Ilmenau, 1974, v. 1, p. 9.
4. Ю. В. Филиппов, Ю. М. Емельянов, Ж. физ. химии, 31, 897, 1957.
5. С. И. Койков, А. Н. Цикин, Электрическое старение твердых диэлектриков, «Энергия», 1968.
6. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972.
7. E. J. Lawton, J. S. Balwit, K. S. Powell, J. Chem. Phys., 33, 395, 1960.



Кинетические кривые накопления алкильных радикалов в ПЭНП при мощностях электрических разрядов 10,3 (1) 7,5 (2) и 5,0 $\text{вт}/\text{м}^2$ (3)