

Проницаемость дублированной металлизированной пленки не может быть рассчитана по уравнению (3) в связи с большой неоднородностью значений проницаемости.

Металлизация полимерных пленок позволяет получить многослойные полимерные материалы, обладающие весьма малой проницаемостью.

Поступила в редакцию
21 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Л. Фомина, Л. Б. Гаврилова, Н. Н. Богданов, М. Е. Головачев, Пласт. массы, 1972, № 11, 38.
2. В. В. Капанин, О. Б. Леманик, С. А. Рейтлингер, Высокомолек. соед., A16, 911, 1974.
3. В. В. Капанин, С. А. Рейтлингер, Г. В. Прохоров, Сб. трудов ВНИЭКИТУ, 1972, вып. 8—9, стр. 125.
4. М. М. Гудимов, Ю. В. Жердев, А. В. Корюкин, А. В. Козлов, Физико-химич. механика материалов, 7, 59, 1971.
5. В. Е. Гуль, Н. М. Дворецкая, Т. Т. Попова, В. Г. Раевский, Докл. АН СССР, 172, 637, 1967.

УДК 541.64:537.5

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ПЛЕНКИ ПОЛИСТИРОЛА ПОСЛЕ ПРЕКРАЩЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ

Абрамов Р. Х., Багиров М. А., Малин В. П.,
Мехтиев А. А., Керимов М. К.

Известно, что воздействие электрических разрядов в воздухе (электрическое старение) вызывает существенные изменения электрофизических свойств полимерных диэлектриков, применяемых в высоковольтной изоляции, что приводит, в конечном счете, к ее пробою [1, 2]. Изменение этих характеристик объясняется различными причинами: внедрением в полимер носителей зарядов или низкомолекулярных соединений, образующихся в результате разрушения его поверхности, появлением свободных радикалов, изменением структуры полимера, его эрозией и т. п. Все эти причины можно в целом разделить на две группы: приводящие к необратимым изменениям свойств (например, эрозия и изменение структуры) и обратимым, исчезающим спустя некоторое время после прекращения старения.

В данной работе исследовано изменение основных электрофизических свойств (тангенса угла диэлектрических потерь $\tg \delta$, электропроводности γ , электрической прочности E_{tr}) и структуры пленки ПС со временем хранения после прекращения действия разрядов, т. е. со временем «отдыха».

Объектом исследования служила пленка ПС толщиной 20 $\mu\text{м}$ типа стирофлекс производства Кусковского химического завода, изготовленная из аморфного ПС с $M = 90\,000$, полученного методом блочной полимеризации.

Образцы пленки ПС подвергали действию электрических разрядов в воздухе при комнатной температуре и атмосферном давлении в испытательной ячейке плоскостного типа [2], состоящей из заземленного металлического электрода, на который помещали испытуемый образец, воздушного зазора величиной 2 мм и стеклянной пластины толщиной 1,5 мм с металлическим покрытием, являющимся высоковольтным электродом. На электроды подавали высокое электрическое напряжение U_c , промышленной частоты.

$\operatorname{tg} \delta$ измеряли при комнатной температуре на частоте 1 кГц с помощью моста Р-589, а объемное сопротивление — на постоянном токе с помощью тераометра ЕК-6-11. Электрическую прочность $E_{\text{пр}}$ определяли как среднее арифметическое из результатов 10 независимых измерений отношения $U_{\text{пр}}/h$, где $U_{\text{пр}}$ — напряжение отдельного пробоя, а h — средняя толщина образца вокруг места пробоя. $U_{\text{пр}}$ измеряли на частоте 50 Гц при скорости подъема напряжения 1 кВ/сек, используя латунные электроды с закругленными краями: верхний — диаметром 8, нижний — 25 мм.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в диапазоне призм LiF и NaCl. Для получения изменений ИК-спектров со временем «отдыха» периодически спектрофотометрировали один и тот же участок образца и вычисляли пикировую интенсивность интересующих полос по формуле $\lg(I_{\Phi}/I)$, где I_{Φ} — пропускание в фоне спектра, I — в максимуме данной полосы.

Для исследования свободных радикалов использовали порошкообразный (с целью увеличения поверхности, подвергаемой действию разрядов) ПС, помещаемый в ампулу, в центре которой находился высоковольтный электрод в виде острия; второй (за земленный) электрод охватывал ампулу снаружи. Старение проводили при $U_{\text{ст}} = -6-12$ кВ, расстояния между электродами 1—3 мм и температурах -196° и комнатной. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре РЭ-1301.

На рис. 1 приведено изменение кратковременной электрической прочности пленки ПС после прекращения электрического старения. Вначале со временем «отдыха» прочность быстро возрастает, но уже после 2—3 час. хранения принимает постоянное значение, остающееся, однако, меньшее

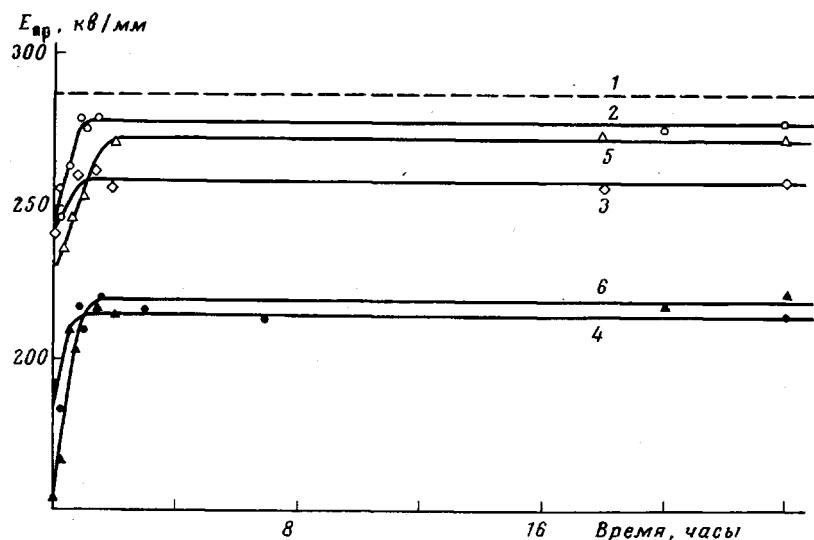


Рис. 1. Изменение $E_{\text{пр}}$ исходной пленки ПС (1) со временем хранения после прекращения электрического старения при $U_{\text{ст}} = 9$ (2—4); 6,5 (5) и 13 кВ (6); время старения 3 (2); 5,5 (3); 8 (4) и 5,5 час. (5, 6)

значения $E_{\text{пр}}$ исходного, не подвергнутого действию разрядов образца (пунктирная линия на рис. 1). Из рис. 1 также видно, что чем жестче режим старения (больше время испытаний или напряжение на испытательной ячейке), тем существенное снижается прочность после действия разрядов и тем меньше ее стационарное значение (после восстановления).

Тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и электро проводность пленки ПС также довольно быстро после прекращения электрического старения принимают стационарные значения, однако остающиеся больше исходных (таблица).

Структурные изменения в ПС, вызванные действием электрических разрядов в воздухе, подробно описаны в работе [3]. В ИК-спектре появ-

ляются полосы поглощения гидроксильных OH-($3600-3200\text{ см}^{-1}$), карбонильных C=O-($1770-1670\text{ см}^{-1}$), эфирных C—O—C-групп (1280 см^{-1}), нитрогрупп NO₂ (1350 и 1554 см^{-1}) и нитроэфирных групп O—NO₂ (1290 и 1655 см^{-1}).

На рис. 2 показано изменение оптических плотностей некоторых существенных полос ИК-поглощения со временем хранения состаренных образ-

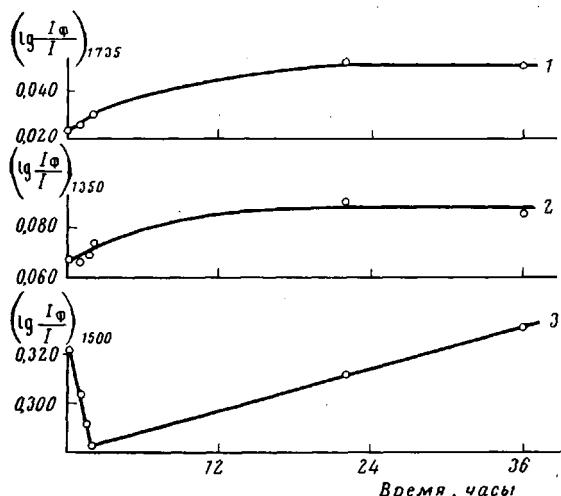


Рис. 2. Изменение оптических плотностей полос ИК-поглощения C=O-(1), NO₂-групп (2), бензольных колец (3) при $U_{ст}=9\text{ кв}$, время старения 5,5 час.

цов. Вначале оптические плотности новых, появившихся в результате действия разрядов полос (например, карбонильных и азотсодержащих групп) возрастают, но вскоре также принимают стационарное значение. Пока наблюдается их рост, имеет место уменьшение оптической плотности ИК-поглощения бензольных колец (рис. 2, кривая 3), которое после достижения ими постоянного значения начинает возрастать.

Изменения $\operatorname{tg}\delta$ и γ пленки ПС со временем «отдыха» после электрического старения

Время, мин	$\operatorname{tg}\delta \cdot 10^{-4}$	$\lg [\gamma, \text{ом} \cdot \text{см}^{-1}]$	Время, мин	$\operatorname{tg}\delta \cdot 10^{-4}$	$\lg [\gamma, \text{ом} \cdot \text{см}^{-1}]$
0	33	-14,1	180	20	-15,2
10	27	-14,0	1440	16	-15,3
30	27	-15,1	Исходный образец	5	-16,6
100	25	-15,2			

Таким образом, воздействие электрических разрядов в воздухе приводит как к обратимым, так и к необратимым изменениям электрофизических свойств и структуры пленки ПС, причем обратимые изменения исчезают через короткий интервал времени хранения.

Наблюдаемые изменения трудно увязать с зарядами, внедряющимися в полимер из зоны действия разрядов, так как последние в нем сохраняются в течение длительного времени (несколько суток и больше) [4]. Но эти изменения легко объяснить образованием свободных радикалов, в частности в ПС эти радикалы и после прекращения старения рекомбинируют и продолжают участвовать в химических реакциях.

Наши исследования методом ЭПР также показали, что свободные радикалы образуются при электрическом старении и их структура и концентрация зависят от условий и длительности испытаний. Например, при воздействии разрядов при -196° обнаруживается триплетный спектр ЭПР с расщеплением 46 Гц , относящийся к радикалам циклогексадиенового типа $\sim \text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{CH}_2 \sim$ [5], которые с увеличением времени испытаний превращаются в радикалы, дающие синглетный сигнал с $\Delta H = 23 \text{ Гц}$, соответствующий, возможно, ароматическим полисопряженным системам [6].

С течением времени старения концентрация радикалов, определяемая по площади сигнала, довольно быстро принимает практическое постоянное

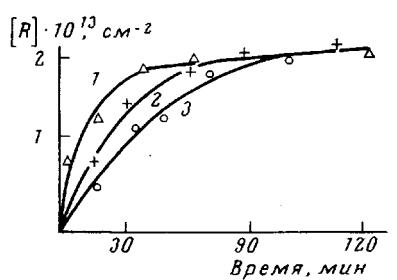


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые накопления свободных радикалов в ПС при мощностях электрических разрядов 12 (1); 9,8 (2) и 7 ст/м² (3)

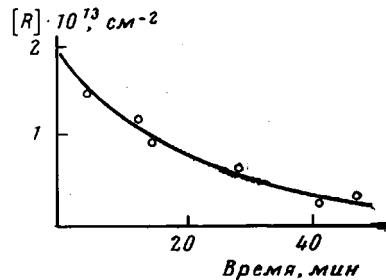


Рис. 4

Рис. 4. Кривая гибели свободных радикалов в ПС на воздухе при комнатной температуре

значение, а ее некоторое увеличение носит диффузный характер, обусловленный, по-видимому, миграцией неспаренного спина вглубь образца (рис. 3). Необходимо отметить, что значение предельной концентрации радикалов не зависит от условий электрического старения (разных значений мощности и разрядного тока).

При комнатной температуре образующимся свободным радикалам в ПС под действием электрических разрядов соответствует в ЭПР-спектре симметричный синглет. Последний быстро исчезает при доступе к образцу кислорода, трансформируясь в асимметричный синглет, характерный для перекисных радикалов с g -фактором $\sim 2,012$. Наличие перекисей в ПС наблюдалось в работе [7].

После прекращения электрического старения концентрация свободных радикалов в ПС быстро убывает (рис. 4). Это можно объяснить тем, что образовавшиеся свободные радикалы после старения расходуются в двух процессах: в химических реакциях с кислородом воздуха или активными газообразными продуктами разрядов, а также с полимерными цепями, приводя к изменению структуры ПС, и в реакциях рекомбинации. Первый вызывает уменьшение оптической плотности ИК-поглощения бензольных колец, а второй, наоборот, ее увеличение, причем после завершения химических реакций, т. е. прекращения возрастания интенсивности полос новых групп, имеет место только рекомбинация.

Восстановление электрофизических свойств: $\operatorname{tg} \delta$, γ , $E_{\text{пр}}$ пленки ПС, возможно, связано с расходом свободных радикалов. Значения их не достигают значений исходных образцов, по-видимому, из-за процессов, приводящих к необратимым изменениям (например, изменений структуры, эрозии полимеров и т. п.).

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Койков, А. Н. Цикин, Электрическое старение твердых диэлектриков, «Энергия», 1968.
2. М. А. Багиров, В. П. Малин, С. А. Абасов, Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики, Баку, «Элм», 1975.
3. М. А. Багиров, В. П. Малин, Е. Я. Волченков, Ю. Н. Газарян, Высокомолек. соед., A11, 2323, 1969.
4. W. Boeck, Electrotechn. Z., 88A, 647, 1967.
5. С. Я. Шижецкий, А. Г. Котов, Р. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, Сб. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1977.
6. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, М. И. Черкашин, А. Э. Колмансон, О. Г. Сельская, Высокомолек. соед., I, 1361, 1959.
7. Р. Х. Абрамов, М. А. Багиров, Ю. Н. Газарян, В. П. Малин, Высокомолек. соед. A11, 209, 1969.

УДК 541.64:532.78

КИНЕТИКА РОСТА СФЕРОЛИТОВ В РАСТВОРАХ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА

Ханчик О. А., Ефимова С. Г., Окромчедлидзе Н. П.,
Серков А. Т., Френкель С. Я.

Агрегация макромолекул и образование крупных надмолекулярных структур, в частности сферолитов,— процесс кинетический, который можно экспериментально наблюдать. Удобным объектом для изучения кинетики роста сферолитов являются изотропные растворы некоторых жесткоцепных полимеров. В настоящем сообщении приведены результаты исследования процесса образования сферолитов в концентрированных сернокислотных растворах поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола (ПОД).

Концентрация ПОД составляла 11%, растворителем служила 99%-ная серная кислота, $\eta_{UD}=0,61$. Исследования проводили на поляризационном микроскопе МИН-8, установленном на микрокиноустановке МКУ-2. Скорость перемещения кинопленки составляла 2—6 кадр/сек в зависимости от скорости роста сферолитов. В тех же условиях проводили изучение кинетики роста сферолитов с помощью малоуглового рассеяния поляризованного света. Оптическая схема установки описана в работе [1].

В большей части работ, посвященных изучению процесса кристаллизации, исследованы скорости роста сферолитов из расплавов [2, 3], для растворов имеются лишь единичные работы [4, 5]. В данной работе для более детального изучения кинетики процесса кристаллизации ПОД образование сферолитов происходило при поглощении сернокислотным раствором паров воды из воздуха. В этих условиях скорость роста сравнительно невелика.

Зависимость изотермического роста сферолитов от времени кристаллизации представлена на рис. 1. Средний радиус сферолитов определяли микроскопически усреднением по 10—20 сферолитам и по данным малоуглового рассеяния света, используя формулу [6].

$$\bar{R}_{диф} = \frac{c\lambda}{\pi n \sin \theta_m}$$

где λ — длина волны гелий-неонового лазера ($\sim 0,63 \text{ мкм}$); n — показатель преломления объекта; θ_m — радиальный угол максимума интенсивности рассеяния и c — константа, определяющаяся выбором модели (для шара $c=2,05$).

Как видно из рисунка, зависимость радиуса сферолитов от времени кристаллизации носит линейный характер. При большом времени ($t > 130$ сек.) отмечается тенденция к насыщению. Аналогичные зависимости