

## РОЛЬ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ РАЗРЯДОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ СТАРЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

*Багиров М. А., Абрамов Р. Х., Малин В. П.*

Электрические разряды в воздухе сопровождаются образованием озона и окислов азота, химически активных газов, поэтому при исследовании электрического старения полимерных диэлектриков необходимо выяснить роль указанных газообразных продуктов разряда.

Сопоставление изменений электрических свойств и структуры полимерных пленок, вызванных действием разрядов в воздухе и выдержкой в смеси озона с окислами азота, показало [1, 2], что в отличие от действия разрядов выдержка полимеров в смеси вышеуказанных газов не приводит к образованию OH-групп и двойных углеродных связей, а также не вызывает существенного изменения (снижения) электрической прочности. Однако данные [1, 2] не позволяют в полной степени судить о роли газообразных продуктов разрядов, поскольку в них не учитывались эффекты, которые могли бы возникнуть при наличии одновременного действия разрядов и их газообразных продуктов.

В данной статье проведено сравнение результатов действия разрядов в воздухе на электрические свойства и структуру ряда пленочных полимерных диэлектриков в статической среде (А) и при продувке испытательной ячейки воздухом (Б) с большой скоростью, обеспечивающей практически вынос газообразных продуктов разрядов из ячейки, где производилось электрическое старение пленок.

Объектом исследования служили промышленные электроизоляционные пленки ПЭ высокого давления толщиной 50 мкм, ПС, ПЭТФ толщиной 20 мкм и ПТФЭ толщиной 40 мкм.

Воздействие разрядов осуществляли в испытательной ячейке [3] при приложенном напряжении 9 кВ промышленной частоты и мощности разрядов  $P=2$  вт. Разряды развивались в воздушном зазоре толщиной 1,2 мм между стеклянной пластинкой толщиной 1,5 мм и испытуемым образцом полимерной пленки. В случае Б ячейку продували потоком воздуха со скоростью  $v=500$  л/час, что соответствует удельной мощности  $P/v=4 \cdot 10^{-3}$  вт·час/л. Согласно [4], при таком значении отношения  $P/v$  выход озона и окислов азота пренебрежимо мал. Действительно, непосредственное измерение иодометрическим методом не обнаружило наличия озона в испытательной ячейке.

ИК-спектры снимали с помощью спектрометра UR-20, тангенс угла потерь  $\operatorname{tg} \delta$  и емкость образцов определяли с помощью моста Р-589 на частоте 1 кГц, а удельное объемное сопротивление  $\rho_v$  на постоянном токе с помощью тераомметра ЕК6-11. Кратковременное пробивное напряжение  $U_{\text{пр}}$  измеряли в воздухе на частоте 50 Гц, используя цилиндрические электроды с закругленными краями: верхний — диаметром 8 мм, нижний — 25 мм.  $E_{\text{пр}}$  после каждого режима испытаний определяли как среднее арифметическое из результатов 10—15 независимых измерений отношения  $U_{\text{пр}}/h$ , где  $h$  — толщина около места пробоя.

Результаты экспериментов показали, что существенные изменения в ИК-спектрах полимерных пленок наблюдаются лишь в том случае, когда разряды действуют в статической среде. Так, например, в ИК-спектрах образцов ПЭ, состаренных в условиях А (рис. 1), значительно возрастают полосы поглощения карбонильных групп C=O ( $1670$ — $1750$  см $^{-1}$ ), гидроксильных групп CH ( $3200$ — $3600$  см $^{-1}$ ), озонидов C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $1070$ — $1120$  см $^{-1}$ ), эфирных и кетоэфирных мостиков C—O—C ( $1180$ — $1190$  и  $1280$  см $^{-1}$ ) и полос, принадлежащих азотсодержащим соединениям: нитроэфирным группам O—NO<sub>2</sub> ( $855$ ,  $1290$  см $^{-1}$ ) и нитрогруппам —NO<sub>2</sub> ( $1555$  см $^{-1}$ ) [2].

В ИК-спектрах образцов, состаренных в условиях Б, наблюдается рост тех же полос поглощения, но их интенсивность значительно меньше, чем в условиях А. Исключение составляет лишь полоса поглощения при  $1630$ — $1660$  см $^{-1}$ , относящаяся к колебаниям C=O-группы у двойной угле-

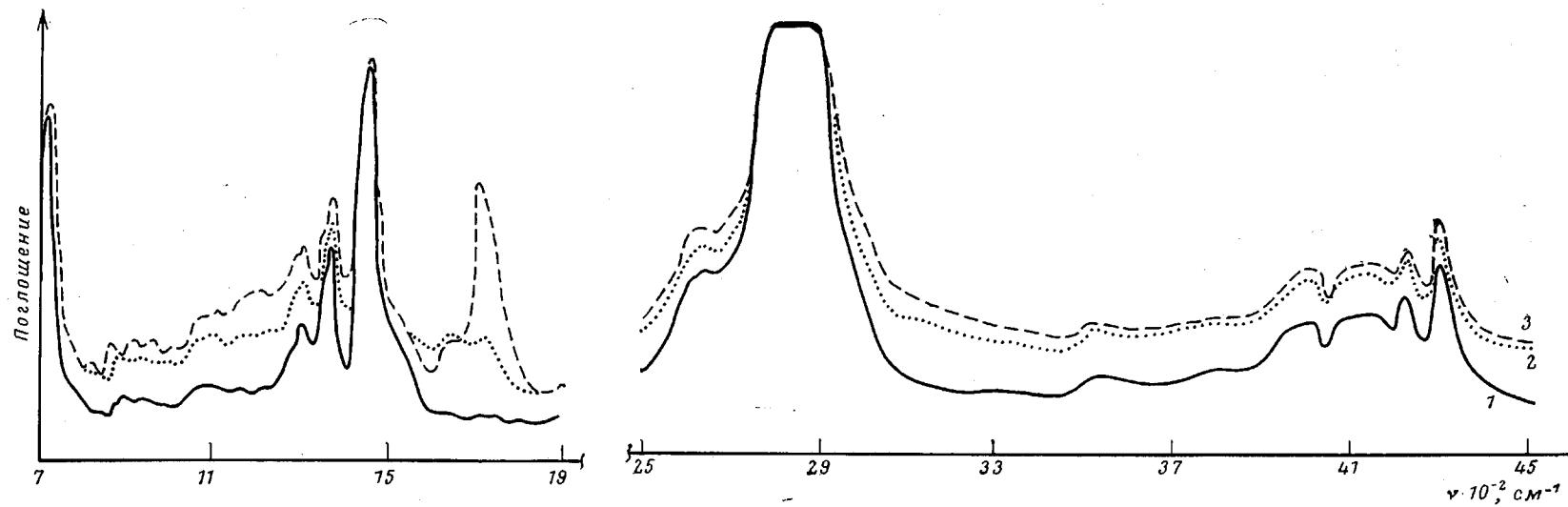


Рис. 1. ИК-спектры образцов исходного ПЭ (1) и после старения в условиях Б (2) и А (3)

родной связи с вкладом колебаний самой связи C=C (1640  $\text{см}^{-1}$ ), интенсивность ее более сильна в случае Б. Это связано с тем, что при старении в условиях А озон вступает во взаимодействие с макромолекулами ПЭ по механизму Криге [5] с раскрытием двойной углеродной связи, разрывом главной цепи с образованием озонидов и концевых карбонильных групп (карбоксильных групп и альдегидов).

Со временем действия разрядов оптическая плотность ИК-поглощения C=O-групп, углеродных мостиков и озонидов вначале быстро возрастает, а затем стремится к некоторому постоянному значению, величина которого определяется толщиной химически модифицированного под действием

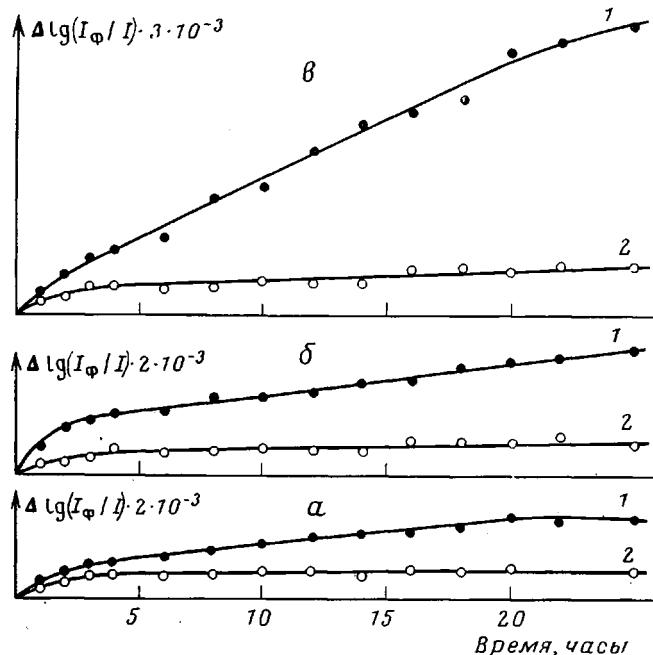


Рис. 2. Зависимость изменения оптической плотности ИК-полос в области 1120 (а), 1180 (б) и 1720  $\text{см}^{-1}$  (в) для ПЭ, состаренного в условиях А (1) и Б (2)

разрядов слоя [6]. Естественно, что при старении в условиях А вследствие диффузии озона в полимер и его взаимодействия с макромолекулами толщина этого слоя будет более значительной и, следовательно, будет больше и количество образующихся при электрическом старении групп и соединений. Действительно, из рис. 2 видно, что стационарное значение оптической плотности новых групп при старении в условиях Б существенно меньше, чем при старении в условиях А, и достигается через значительно меньший промежуток времени испытаний. (За данное время старения еще не достигнуто насыщения в условиях А.)

Большая оптическая плотность ИК-поглощения мостиков C—O—C свидетельствует о том, что присутствие газообразных продуктов разрядов в воздухе усиливает процесс спшивки полимерных цепей. Это подтверждается и непосредственным измерением количества гель-фракций. Так, для ПС после 10 час. старения в условиях А количество гель-фракции составляло 26%, а в условиях Б — лишь 15%. Это подтверждает существование двух механизмов спшивки макромолекул ПС при воздействии разрядов в кислородсодержащей среде: перекисного и озонного с дальнейшим раскрытием бензольных колец [6].

Присутствие озона и окислов азота существенно влияет на изменение электрических свойств полимерных пленок после действия разрядов. Так, в этом случае наблюдается более существенное возрастание  $\tan \delta$  в максимуме новой области диэлектрических потерь, вызванной образованием в полимере новых полярных кислородсодержащих групп [6], более значительно возрастает  $\tan \delta$  в максимуме дипольно-сегментальных потерь, диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  и уменьшается  $\rho_v$  (таблица).

Кроме того, присутствие газообразных продуктов разрядов существенно ускоряет и снижение электрической прочности полимеров (рис. 3). Поскольку выдержка полимеров в смеси озона с окислами азота не влияет на  $E_{\text{пр}}$  полимерных материалов [1, 2], этот факт указывает на то, что одновременное воздействие разрядов и их газообразных продуктов нельзя свести к простому суммированию и что имеет место добавочный эффект, вызванный их взаимодействием.

Особенно наглядна роль газообразных продуктов в электрическом старении пленки ПТФЭ. Так как ПТФЭ очень стоек к окислению, одно лишь действие газообразных продуктов не вызывает изменения его электрических свойств. Поэтому если действие разрядов и их газообразных продуктов лишь суммируется, то отсутствие последних не должно влиять на изменение электрических характеристик ПТФЭ. Однако оказалось, что и у пленки ПТФЭ наличие озона и окислов азота в зоне действия разрядов существенно влияет на изменение электрических свойств. Так, при отсутствии их значения  $\tan \delta$ ,  $\epsilon$  и  $\rho_v$  ПТФЭ практически не изменяются при воздействии разрядов (таблица), а скорость снижения  $E_{\text{пр}}$  уменьшается примерно в 4 раза (рис. 3).

#### Влияние условий старения на электрические свойства полимерных пленок

Образец	$\tan \delta_{\text{макс}} \cdot 10^4$				$\epsilon$				$(\lg \rho_v)_{\text{мин}},$ $\Omega \cdot \text{см}$	
	полимеры									
	ПТФЭ	ПС	ПЭ	ПТФЭ	ПС	ПЭ	ПТФЭ	ПС		
Исходный	6	5	8	2,0	2,8	2,4	14,8	16,6		
Состаренный в условиях А	23	20	120	2,0	3,1	2,8	13,5	14,6		
Состаренный в условиях Б	7	16	16	2,0	2,9	2,4	14,7	16,0		
После выдержки в озоне	6	14	87	2,0	3,0	2,7	14,8	15,0		

П р и м е ч а н и е. Здесь приведены значения  $\rho_v$  в минимуме температурной зависимости  $\rho_v$ , соответствующем новой области потерь. Максимальные погрешности измерений: для  $\tan \delta$  — 7%,  $\epsilon$  — 5%,  $\rho_v$  — 15%.

В [6] предполагается, что окисление полимеров при электрическом старении, приводящее к изменению их характеристик, может осуществляться двумя способами: под действием разрядов полимерная цепь разрывается, после чего образующиеся макрорадикалы реагируют с кислородом; макромолекулы вступают в химическое взаимодействие с озоном и окислами азота.

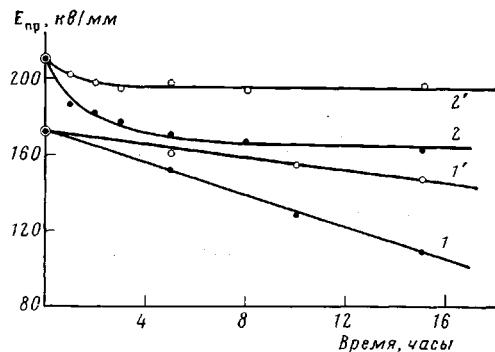


Рис. 3. Изменение  $E_{\text{пр}}$  ПЭ (1) и ПТФЭ (2) со временем действия разрядов в условиях А (1, 2) и Б (1', 2')

Полученные нами результаты указывают на существенную роль газообразных кислородсодержащих продуктов и в первом способе окисления. При этом возможны два варианта их участия: они могут играть роль катализаторов и, кроме того, возможно, что макрорадикалы быстрее вступают в реакцию с продуктами разрядов, чем с кислородом.

Поступила в редакцию  
27 IX 1976

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Койков, А. Н. Цикин, Электрическое старение твердых диэлектриков, «Энергия», 1968.
2. М. А. Багиров, В. П. Малин, Изв. АН АзССР, серия физико-техн. и матем. наук, 2, 171, 1970.
3. М. А. Багиров, Р. Х. Абрамов, В. П. Малин, В. А. Осколонов, Высокомолек. соед., B16, 604, 1974.
4. О. М. Кипович, Ю. М. Емельянов, Ю. В. Филиппов, Вестник МГУ, серия химич., 1969, № 2, 16.
5. В. Хоуклинс, Ф. Уинслоу, Сб. Химические реакции полимеров, т. 2, «Мир», 1967.
6. М. А. Багиров, В. П. Малин, С. А. Абасов, Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики, «Элм», 1975.

УДК 541.64:542.952

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОИЛМЕРКАПТОБЕНЗИАЗОЛА

Шаталов Г. В., Хусейнов К.,  
Михантьев Б. И., Позина Е. Н.

Полимеры с тиазольными циклами в боковой цепи обнаруживают специфические свойства, как, например, светостабильность [1–3]. На основе винильных мономеров [4–7] получены полимеры с низким значением величины характеристической вязкости, что не может не отразиться на их свойствах. Некоторые мономеры применяли при сополимеризации [8, 9]. В связи с доступностью 2-меркаптобензтиазола и простотой получения метакрилоильного мономера на его основе, отличающегося активностью в радикальной полимеризации и устойчивостью (в противоположность акрилоильному производному), изучена полимеризация синтезированного S-метакрилоилмеркаптобензтиазола (ММБТ) и определены некоторые свойства полученных при этом продуктов.

ММБТ синтезировали из эквимолярных количеств хлорангидрида метакриловой кислоты и Na-соли меркаптобензтиазола при 0–5° в присутствии ингибитора в ац. диэтиловом эфире. Осадок отфильтровывали, а избыток эфира отгоняли. Получили ММБТ с выходом до 65%, который перекристаллизовывали из смеси бензол — петролейный эфир 1 : 4 соответственно. ММБТ можно также получить в присутствии тритиламина из МБТ и хлорангидрида метакриловой кислоты.

ММБТ — светло-желтое вещество, т. пл. 90–93°. Найдено, %: С 56,37; Н 3,95; S 26,84; N 6, 26. ММ 231,7 (в бензоле). C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NS<sub>2</sub>O. Вычислено, %: С 56,14; Н 3,82; S 27,23; N 5,96; ММ 235,2.

ИК-спектры имеют полосы поглощения вблизи 1670, 1626, 985, 3075 и 1370 см<sup>-1</sup>, отвечающие наличию групп >C=O, >C=C< и —C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>.

Полимеризацию проводили в ампулах в инертной среде. Инициаторы — ДАК и ПБ дважды перекристаллизовывали из этанола. Растворители абсолютизировали общепринятыми способами. Из растворов полимеры высаживали метанолом и очищали в экстракторе ацетоном. Если полимер выделялся в ходе полимеризации, его отфильтровывали и очищали, как указано выше. Высушенные продукты при 60–70° в вакууме растворяли в хлороформе и определяли их характеристическую вязкость при 20°.