

ПА синтезирован по методу [5]. ППА, полученные под действием γ - и УФ-облучения, осаждали при растворении облученной массы в ацетоне. После промывки ацетоном полимер выдерживали в высоком вакууме при 40–50°. Только таким образом удавалось получить полимер без примеси мономера. Полимеры, полученные в присутствии оснований, после тщательной промывки спиртом сушили в вакууме. Спектры ПМР снимали в D_2O и d_6 -ДМСО на спектрометре высокого разрешения НХ-90 фирмы «Вискер» (90 MHz). Экспериментальный материал для определения кристаллической структуры ПА получали на автоматическом рентгеновском дифрактометре Syntex. Расчеты выполнены с использованием комплексов программ для структурных расчетов «Рентген-70» и «Кристалл» на ЭВМ. Фактор расходности для структуры 3,5%.

Авторы выражают благодарность В. И. Возженникову за определение проводимости полимеров.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
13 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. J. MacNulty, Polymer*, 7, 275, 1966.
2. *J. P. Alison, Chem. Commun.*, 20, 762, 1966.
3. *M. A. Брук, Успехи химии полимеров, «Химия», 1966, стр. 69.*
4. *K. Herbig, R. Huisgen, H. Huber, Chem. Ber.*, 99, 2546, 1966.
5. *C. Moureu, J. C. Bougrand, Ann. chimie*, 14, 47, 1920.

УДК 541.64:537.226

О РОЛИ КИСЛОРОДА В МЕХАНИЗМЕ ПРОБОЯ ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

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

Известно, что процесс электрического старения и связанные с ним изменения электрической прочности и времени жизни полимерных диэлектриков в значительной степени определяются присутствием кислорода в среде, окружающей полимер в условиях эксплуатации [1]. При этом кислороду отводится преимущественно окислительное действие, приводящее к окислительной деструкции и к другим структурным изменениям, понижжающим в конечном итоге изоляционные свойства полимерного диэлектрика [2].

С целью изучения влияния кислорода на процесс пробоя полимерных диэлектриков нами исследовались время жизни τ_{ik} (время от момента подключения электрического поля до пробоя) и кратковременная пробивная напряженность E_{pr} полиэтиленовых пленок (ПЭНП, толщиной 60 μm , степень кристалличности 32%) в среде очищенного азота и в атмосфере воздуха.

В работе применяли общепринятую методику измерения указанных параметров [3] с использованием электродов из нержавеющей стали – плоского, диаметром 30 mm , и цилиндрического, диаметром 8 mm , с необходимыми закруглениями для уменьшения краевых эффектов. Измерения ЭПР проводили на спектрометре РЭ-1301.

Исследования показали, что пленки ПЭ, выдерживаемые длительное время в электрическом поле в среде азота, пробивались в среднем в течение первых пяти минут после впуска в экспериментальную ячейку воздуха. При этом образцы ПЭ характеризовались значительно меньшим суммарным временем жизни по сравнению с образцами, испытывавшимися в средах азота или воздуха. Экспериментальные кривые зависимости τ_{ik} от напряженности электрического поля для трех указанных выше случаев

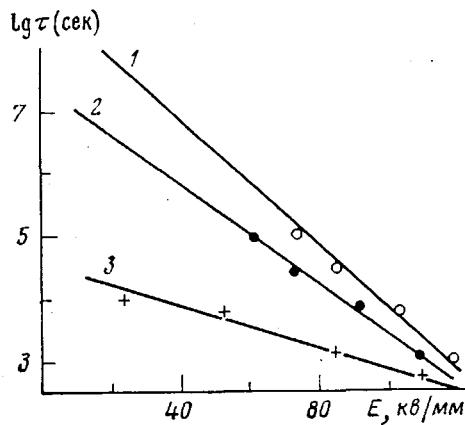


Рис. 1. Зависимости времени жизни $\tau_{\text{ж}}$ пленок ПЭ от напряженности электрического поля при испытаниях в среде азота (1), на воздухе (2) и после контакта с воздухом пленок, подвергавшихся электрическому воздействию в атмосфере азота (3)

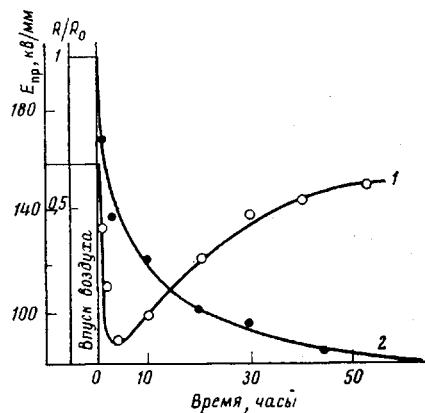


Рис. 2. Кривые изменения электрической прочности (1) и концентрации свободных радикалов (2) со временем хранения на воздухе образцов ПЭ, подвергавшихся электрическому старению в среде азота

показаны на рис. 1. Как видно из рисунка, между этими тремя случаями старения при слабых напряженностях электрического поля наблюдается заметное различие во временах жизни. С увеличением напряженности электрического поля это различие становится менее существенным и вообще исчезает при определенном значении напряженности, при котором механизм старения полимера связан с его термическим разложением за счет энергии разрядов [1], мало зависящим от окружающей газовой среды.

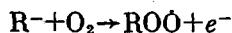
Такое ускорение процесса пробоя пленок ПЭ, подвергавшихся электрическому воздействию в азоте и затем испытывавшихся на воздухе, свидетельствует о некотором дополнительном влиянии кислорода воздуха на пробой полимера. Причем, кислород не оказывал воздействия на пробой, если полимер выдерживали под напряжением в среде азота непродолжительное время.

Далее, для образцов ПЭ, испытавших электрическое старение в среде азота, наблюдается некоторое восстановление электрической прочности $E_{\text{пр}}$ после хранения их на воздухе около трех суток.

Описанные результаты, очевидно, трудно объяснить лишь структурными изменениями полимеров, связанными с действием кислорода, поскольку образцы, испытываемые на воздухе, не обнаруживали подобных явлений.

Однако на время жизни полимерных диэлектриков и на развитие в них пробоя может оказать существенное влияние также образование и накопление при электрическом воздействии различных промежуточных короткоживущих продуктов — ионов, электронов и свободных радикалов. Последние накапливаются при электрическом старении ПЭ в атмосфере азота при комнатной температуре до концентраций $\sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и представлены преимущественно полиеновыми радикалами, которым соответствует синглетный спектр ЭПР с $\Delta H \approx 12 \text{ Гц}$ и $g \approx 2,004$.

Указанные свободные радикалы могут являться ловушками электронов и при комнатной температуре, что предполагалось в [4] и экспериментально подтверждено в работе [5]. При взаимодействии с кислородом происходит окисление макрорадикалов, захвативших электроны, что приводит к разрушению радикальных ловушек и освобождению захваченных ими электронов [5]



Освобождение значительного числа электронов, захваченных радикалами, и переброс избежавших их рекомбинации в зону проводимости диэлектрика, может, согласно [6], обеспечить начало процесса ударной ионизации и пробой диэлектрика. По-видимому, этим и объясняется заметный спад значения $E_{\text{пр}}$ полимера после его контакта с воздухом. Дальнейшее возрастание его до исходного значения при хранении полимерного диэлектрика на воздухе, очевидно, связано с постепенным расходованием ловушек вследствие гибели свободных радикалов, захвативших электроны. Это подтверждается сопоставлением кинетической кривой гибели свободных радикалов (которая должна быть идентична таковой для свободных радикалов, захвативших электроны) с графиком изменения электрической прочности $E_{\text{пр}}$ от времени хранения «состаренного» образца ПЭ на воздухе.

Как видно из рис. 2, после впуска в ячейку воздуха наблюдается синхронное уменьшение концентрации свободных радикалов и восстановление $E_{\text{пр}}$. Однако полного восстановления $E_{\text{пр}}$ до исходного значения не достигается, что, вероятно, связано с некоторыми необратимыми изменениями, произшедшими в структуре полимера.

Сектор радиационных исследований АН АзербССР

Поступила в редакцию
16 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Койков, А. Н. Цикун, Электрическое старение твердых диэлектриков, «Энергия», 1968.
2. М. А. Багиров, В. П. Малин, С. А. Абасов, Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики, «Элм», Баку, 1975.
3. Г. И. Сканави, Физика диэлектриков, «Физматгиз», 1958, стр. 25.
4. K. Yakagie, K. Shinozaki, В сб. Материалы конференции по электрической изоляции, ВНИИЭМ, 1965, стр. 20.
5. Е. К. Завадовская, А. П. Арьянов, Т. П. Антипин, Химия высоких энергий, 9, 361, 1975.
6. H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc., A138, 532, 1947.

УДК 541.64:539.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ И СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО КОЭФФИЦИЕНТА НЕКОТОРЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

*Соколов Ю. И., Клименко И. Б., Грачев В. И.,
Безпрозванных А. В., Вольф Л. А., Кошкина Л. Г.,
Мадорская Л. Я., Логинова Н. Н., Панишин Ю. А.*

Энергия активации процесса разрушения U_0 и структурно-чувствительный коэффициент γ входят в качестве параметров в известную формулу температурно-временной зависимости твердых тел [1]

$$\tau = \tau_0 e^{(U_0 - \gamma \sigma)/RT}, \quad (1)$$

где τ — долговечность образца, т. е. время между моментом нагрузки и моментом разрыва образца; σ — разрывное напряжение; T — абсолютная температура; R — универсальная газовая постоянная.

Определив опытным путем зависимость разрывного напряжения от температуры T по формуле (1), можно определить U_0 и γ для различных полимеров.