

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1981

УДК 541 (64+15):537.7

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ИХ СМЕСЕЙ С ЭЛАСТОМЕРАМИ

*Магеррамов А. М., Никольский В. Г., Миронов Н. А.,
Багиров М. А., Чеботаревский А. Э.*

Исследованы структура и электрическая прочность E_{ap} образцов ПЭ, ПП и смесей ПП с эластомерами СКТВ-1 или СКЭП-60, закристаллизованных в различных условиях и облученных затем γ -лучами. Установлено, что радиационная стойкость закаленных образцов ПП, оцененная по прочности, оказалась в несколько раз выше, чем у образцов, полученных медленным охлаждением из расплава. Отмечено, что введение в ПП каучука СКТВ-1 в количестве 0,5—1,5 вес. % увеличивает радиационную стойкость медленно охлажденных образцов, в то время как стойкость закаленной пленки при этом уменьшается. Смеси ПП—СКЭП-60 оказались более стойкими к облучению, чем ПП и смеси ПП—СКТВ-1.

В настоящей работе было впервые исследовано, как меняется при γ -облучении электрическая прочность E_{ap} полиолефинов и композиций на их основе в зависимости от режима кристаллизации, т. е. от степени кристалличности и размера надмолекулярных образований. В качестве объектов исследования были выбраны изотактический ПП марки 04П000-Х1, ПЭ низкой плотности марки AlkatheneWJG-11, ПЭ высокой плотности марки 204-07К, а также смеси ПП с полиметилвинилсиликсановым (СКТВ-1) или с этиленпропиленовым (СКЭП-60) эластомерами, добавка которых улучшает эластичность ПП, увеличивает удельную ударную вязкость и стойкость к растрескиванию [1, 2].

Смеси ПП с эластомерами получали смешением компонентов на лопастном смесителе при 200—220° в течение 1200 с с последующей грануляцией. Содержание эластомера в смесях составляло от 0,5 до 15 вес. %.

Пленки ПП и смесей ПП с эластомерами толщиной 0,1 мм получали прессованием расплава при 220° и давлении 100 атм в течение 1200 с между листами алюминиевой фольги толщиной 0,03 мм и затем подвергали их термообработке в следующих режимах: режим А — быстрое охлаждение (закалка) пленки вместе с алюминиевой фольгой в смеси лед — вода, средняя скорость охлаждения около 33,3 град/с; режим Б — быстрое охлаждение пленки в режиме А с последующим отжигом в вакууме в течение 5 ч при температуре на 5—10° ниже температуры плавления; режим В — охлаждение пленки в прессе до 20° со средней скоростью 2 град/мин.

Аналогичным образом были получены и термически обработаны пленки из ПЭ низкой и высокой плотности. Отличие состояло лишь в том, что ПЭ низкой плотности прессовали при 160°, а ПЭ высокой плотности — при 170°. Структура полученных пленок была исследована с помощью оптического микроскопа МИМ-7 в поляризованном свете. Было найдено, что пленки ПЭ, полученные в режимах А и Б, имеют мелкосферолитную структуру с размерами сферолитов менее $2 \cdot 10^{-6}$ м. В пленках ПП и ПП с эластомерами, полученных в режимах А и Б, сферолитных образований не обнаружено. Наибольший средний размер сферолитов ($\sim 15 \cdot 10^{-5}$ м) наблюдался у образцов ПП, полученных в режиме В.

Кристалличность образцов исследовали рентгенографическим, а плотность — флотационным методом.

Кратковременную электрическую прочность измеряли на однослойных образцах в переменном электрическом поле с частотой 50 Гц до и после облучения пленок. Для этого их помещали между полироваными латунными электродами, причем

Таблица 1

Структурные параметры образцов полиолефинов

Полиолефин	Режим кристаллизации	Размер сферолита, мкм	Плотность, г/см ³	Степень кристалличности, %	Электрическая прочность, кВ/мм
Alkathene WJG-11	А	1	0,9173	40	146
	Б	1-2	0,9223	48	150
ПЭ низкой плотности 204-07К ПЭВП	В	6-9	0,9191	44	140
	А	3-5	0,9322	58	148
	Б	3-5	0,9450	65	150
04П000-XI ПП	В	12-16	0,9587	72	140
	А	Не обнаружен	0,9016	48	144
	Б	То же	0,9073	68	158
	В	~150	0,9128	70	145
ПП+0,5% СКТВ-1	А	Не обнаружен	—	55	158
	Б	То же	—	60	185
	В	~100	—	68	126
ПП+1,5% СКТВ-1	А	Не обнаружен	—	53	150
	Б	То же	—	58	153
	В	~90	—	68	124
ПП+15% СКТВ-1	А	Не обнаружен	—	52	140
	Б	То же	—	64	146
	В	~60	—	64	120
ПП+3,5% СКЭП-60	А	Не обнаружен	—	50	155
	Б	То же	—	55	170
	В	~90	—	65	120
ПП+10% СКЭП-60	А	Не обнаружен	—	55	146
	Б	То же	—	62	155
	В	~70	—	66	115

верхний (высоковольтный) электрод имел диаметр 0,006, а нижний — 0,013 м. Для прижима верхнего электрода к поверхности пленки была использована пружина, создававшая давление ~150 кГ/м². Чтобы избежать появления краевых разрядов, измерение электрической прочности проводили в трансформаторном масле.

Величину $E_{\text{пр}}$ определяли как среднее арифметическое пятнадцати независимых измерений отношения $U_{\text{пр}}/h$, где $U_{\text{пр}}$ — напряжение пробоя, а h — средняя толщина образца вокруг места пробоя. Относительное среднеквадратичное отклонение при определении $E_{\text{пр}}$ не превышало во всех случаях 5–8%. Скорость поднятия напряжения при измерении $U_{\text{пр}}$ составляла 2000 В/с.

Облучение пленок в интервале доз 5–100 Мрад осуществляли γ -лучами на установке РХ- γ -30 на воздухе или в воде. Мощность дозы составляла 1 Мрад/ч. Температура образцов во время облучения не превышала 30°.

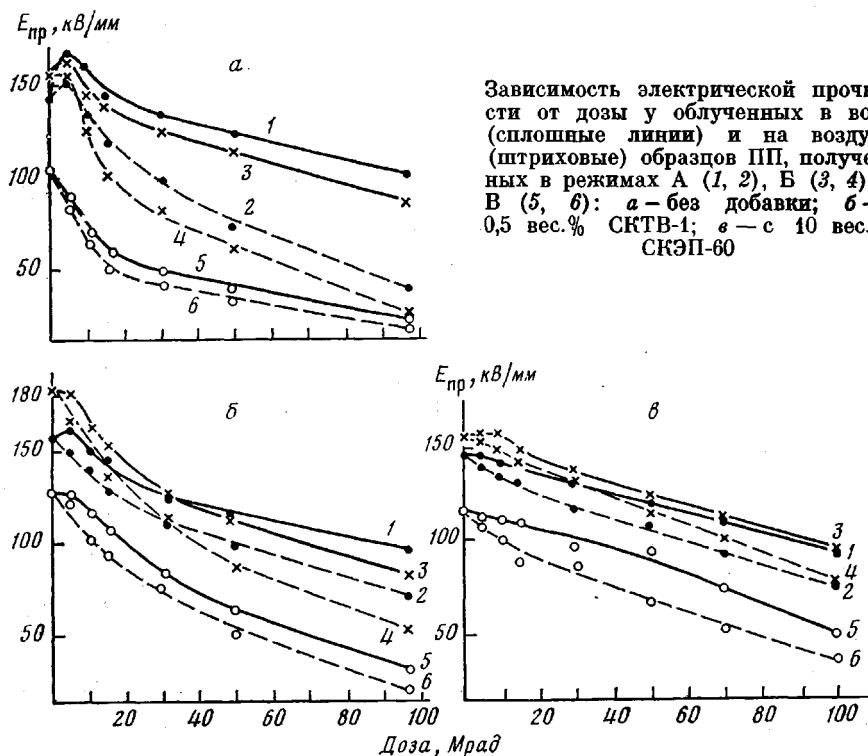
Данные исследования структуры и электрической прочности исходных необлученных образцов приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что все образцы полиолефинов, полученные в режиме В, имеют значения плотности и степени кристалличности выше, а значения электрической прочности — ниже, чем закаленные образцы. Видно также, что отжиг закаленных образцов полиолефинов приводит к заметному увеличению плотности и кристалличности, при этом размер сферолитных образований практически не изменяется, а $E_{\text{пр}}$ несколько увеличивается. Обращает на себя внимание тот факт, что изменение режима кристаллизации влияет на $E_{\text{пр}}$ ПЭ в значительно меньшей степени, чем на прочность ПП. Это, видимо, связано с тем, что размер надмолекулярных образований у ПЭ в зависимости от режима термообработки изменяется незначительно, тогда как у ПП возникает новый тип надмолекулярных образований. Более низкое значение $E_{\text{пр}}$ у образцов полиолефинов с крупной сферолитной структурой предположительно можно объяснить высокой концентрацией микротрещин и пустот [3], образующихся на границе крупных сферолитов. Известно, в частности, что импульсная электрическая прочность $E_{\text{пр}}$ на границе сферолитов ниже, чем в центре [4].

Из табл. 1 также следует, что во всех режимах кристаллизации добавка эластомера в ПП приводит к уменьшению размеров сферолитов и в ряде

случаев к увеличению $E_{\text{пр}}$. Обработка в режиме Б образцов смесей ПП с 0,5—1 вес.% СКТВ-1 и 3,5 вес.% СКЭП-60 приводит к дополнительному увеличению $E_{\text{пр}}$ на $\sim 25 \cdot 10^3$ и $15 \cdot 10^3$ В/м соответственно. Образцы с более высоким содержанием эластомера (10—15 вес.%) имеют $E_{\text{пр}}$, приблизительно такую же, как образцы ПП.

Обнаруженное увеличение $E_{\text{пр}}$ смесей ПП с небольшими добавками эластомеров можно объяснить следующим образом. С одной стороны, эластомер выступает в роли структурообразователя, затрудняющего рост сферолитов в ПП (при наличии эластомера в ПП размер сферолитов уменьшается в ~ 2 раза (табл. 1), с другой — эластомер, преимущественно располагаясь в межсферолитном пространстве, препятствует тем самым



образованию микротрещин и микропустот в этих районах. Все это приводит к увеличению однородности пленки в целом и в результате способствует возрастанию $E_{\text{пр}}$. Однако по мере увеличения содержания эластомера в смеси однородность пленки должна ухудшаться. Это связано, во-первых, с фазовой несовместимостью ПП с данными эластомерами, и, во-вторых, с увеличением размера дисперсной фазы [5]. В результате величина $E_{\text{пр}}$ должна уменьшаться, что и наблюдается в эксперименте. Кроме того, уменьшение электрической прочности в смесях с большим содержанием эластомера может быть связано также и с тем, что значение $E_{\text{пр}}$ для эластомеров, в частности для СКЭП, несколько меньше, чем для ПП [6].

На рисунке показано, как меняется в зависимости от дозы электрическая прочность образцов ПП и смесей ПП с 0,5 вес.% эластомера СГТВ-1 и с 10 вес.% эластомера СКЭП-60 соответственно, облученных γ -лучами на воздухе или в воде.

Основные закономерности, которые могут быть выявлены при рассмотрении этих данных, а также данных по другим изученным смесям, сводятся к следующему.

1. С ростом дозы $E_{\text{пр}}$ пленок ПП и смесей ПП с эластомерами, как правило, понижается. Лишь в некоторых случаях, например для образцов

ПП, полученных в режимах А и Б, при облучении их в воде или на воздухе до дозы 5 Мрад, наблюдается некоторое увеличение E_{np} . При этом увеличение электрической прочности образцов, полученных в режиме А, выражено более явно. Наблюдаемое увеличение E_{np} может быть связано с процессами преимущественного сшивания и вторичной кристаллизации, которые протекают на начальной стадии радиолиза ПП [7, 8]. При дальнейшем увеличении дозы E_{np} этих пленок начинает понижаться. Для образцов, полученных в режиме В, увеличения E_{np} в результате облучения не наблюдается.

2. У всех пленок, облученных на воздухе, E_{np} , как правило, ниже, чем у пленок, облученных в воде. Это обстоятельство, очевидно, связано с радиационным окислением полимера.

Таблица 2

Значения доз, снижающие величину E_{np} полиолефинов на 30%

Режим кристаллизации	Среда, в которой облучали образцы	Значение D_{30} , Мрад							
		ПЭНП	ПЭВИ	ПП	ПП+0,5% СКТВ-1	ПП+1,5% СКТВ-1	ПП+15% СКТВ-1	ПП+3,5% СКЭП-60	ПП+10% СКЭП-60
А	Вода	130	150	85	70	60	20	90	85
Б	»	130	150	50	35	30	15	75	70
В	»	100	150	10	30	25	15	45	40
А	Воздух	100	>100	30	35	25	20	55	50
Б	»	100	100	20	20	20	10	60	50
В	»	90	100	10	15	15	10	35	30

3. При радиолизе E_{np} образцов ПП и всех исследованных смесей, полученных в режиме В, уменьшается гораздо быстрее, чем E_{np} образцов, полученных в режимах А и Б.

4. При радиолизе образцов смесей ПП — СКТВ-1, содержащих 0,5 — 5 вес.% эластомера и полученных в режиме В, электрическая прочность изменяется в несколько раз медленнее, чем прочность соответствующих образцов ПП. В отличие от этого прочность образцов этих смесей, полученных в режимах А и Б, изменяется при радиолизе приблизительно в той же степени, что и прочность образцов ПП. При большем содержании эластомера скорость изменения E_{np} с ростом дозы увеличивается у всех образцов ПП — СКТВ-1.

5. Наиболее медленно изменяется при радиолизе E_{np} смесей ПП — СКЭП-60, содержащих 1 — 10 вес.% эластомера. При большем содержании эластомера скорость изменения E_{np} также начинает возрастать.

Исследование облученных образцов ПЭ показало, что E_{np} этих полимеров меняется с ростом дозы значительно медленнее, чем у ПП.

Интересно отметить, что все образцы ПЭ высокой плотности, облученные в воде до дозы 30 — 50 Мрад, имели величину E_{np} на $(15—20) \cdot 10^3$ В/м выше, чем E_{np} исходных необлученных образцов. При дальнейшем повышении дозы E_{np} этих образцов понижалась до исходного значения.

На основании полученных данных мы попытались условно охарактеризовать радиационную стойкость всех образцов величиной дозы D_{30} , при которой E_{np} уменьшается на 30% от исходной величины. Вычисленные из экспериментальных кривых, значения D_{30} (табл. 2) изменяются от 10 до 150 Мрад в зависимости от типа полимера, от содержания эластомера, от режима кристаллизации. Наименее стойкими, как и следовало ожидать, оказались крупиосферолитные образцы ПП, полученные в режиме В.

На примере смеси ПП — СКТВ-1 видно, что введение в термопласт полимерного модификатора может привести к увеличению радиационной

стойкости образцов, полученных медленным охлаждением расплава, не изменяя (и даже уменьшая) стойкость закаленных образцов. С другой стороны, введение в ПП эластомера СКЭП приводит к увеличению радиационной стойкости образцов таких смесей независимо от режима их кристаллизации. Такое различное влияние добавок эластомеров на радиационную стойкость ПП, вероятно, обусловлено их термодинамическим сродством с ПП, которое у каучука СКЭП гораздо ближе, чем у СКТВ.

Таким образом, результаты настоящей работы показали, что условия кристаллизации полиолефинов и их надмолекулярная структура оказывают существенное влияние на процессы, приводящие к изменению электрических свойств при радиолизе. Наиболее сильно понижается при облучении электрическая прочность у тех полиолефинов, которые обладают крупносферолитной структурой. Поэтому быстрое охлаждение из расплава, а также введение в полимер веществ, затрудняющих рост сферолитов, способствует увеличению радиационной стойкости этих полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сирота А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. 2-е изд. испр. и доп. Л.: Химия, 1974, с. 145.
2. Иванюков Д. В., Фридман М. Л. Полипропилен. М.: Химия, 1974, с. 107.
3. Колесов С. Н. Влияние надмолекулярной структуры на электрическую прочность кристаллических полимеров.— Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 8, с. 582.
4. Колесов С. Н., Херасков Л. Н. Электрическая прочность различных микроучастков полипропиленовых пленок.— Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 1, с. 266.
5. Laus Ih. Aigenschaften von Polypropylen — Kautschuk — Compounds.— Angew. Makromolek. Chemie, 1977, B. 60/61, № 2, S. 87.
6. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977, т. 3, с. 1021.
7. Gurtu R. P. Electron spin resonance investigation on neutron irradiated polypropylene.— J. Phys. Chem., 1962, v. 66, № 5, p. 849.
8. Брагинский Р. И., Финкель Э. Э., Лещенко С. С. Стабилизация радиационно-модифицированных полиолефинов. М.: Химия, 1973, с. 76.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
14.V.1980

INFLUENCE OF IONIZING RADIATION ON ELECTRICAL STRENGTH OF POLYOLEFINES AND THEIR BLENDS WITH ELASTOMERS

*Magerramov A. M., Nikol'skii V. G., Mironov N. A.,
Bagirov M. A., Tchebotarevskii A. E.*

Summary

The structure and electrical strength E_{st} of samples of PE, PP and blends of PP with SKTV-1 or SKEP-60 elastomers crystallized in various conditions and irradiated by γ -rays have been studied. The radiation stability of quenched PP samples following this parameter is something higher than for samples obtained by slow cooling from the melt. Introducing of SKTV-1 rubber into PP (0.5-1.5 weight %) increases the radiation stability of slowly cooled samples, while the stability of quenched film is decreased. The blends of PP with SKEP-60 have the higher radiation stability than PP and its blend with SKTV-1.
