

9. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 64.
10. Перелыгин Л. М. Заводск. лаб., 1938, т. 7, № 1, с. 78.
11. Журков С. Н., Абасов С. А. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 3, с. 450.
12. Ellwood E. L. Properties of american beech in tension and compression perpendicular to the grain and their relation to drying. New Haven: Yale University School of Forestry, 1954, Bull. № 61, p. 14.

Центральный научно-исследовательский
институт строительных конструкций
им. В. А. Кучеренко

Поступила в редакцию
20.V.1984

УДК 541.64:539(3+893):537.5

ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ДОБАВКИ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ ПОЛИПРОПИЛЕНА, ПОДВЕРГНУТОГО ВОЗДЕЙСТВИЮ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

*Магеррамов А. М., Крючков А. Н., Жорин В. А.,
Никольский Б. Г., Ениколопян Н. С.*

Электрическая прочность E_{pr} является важной эксплуатационной характеристикой полимеров. Для ее увеличения в полимеры часто вводят различные модифицирующие добавки [1, 2]. Кроме того, полимеры содержат различные технологические добавки, которые также могут оказывать влияние на электрическую прочность полимерной матрицы. Основными параметрами, определяющими электрическую прочность, является размер гетерогенных включений, содержащихся в полимерной матрице, а также дефекты структуры — трещины, полости и т. д. Для получения полимеров с высокой электрической прочностью обычно стремятся получить возможно более однородный материал с плотной молекулярной упаковкой. Это может быть достигнуто за счет соответствующей технологии переработки.

В ряде работ [3—7] было показано, что совместное воздействие высокого давления и сдвиговых деформаций на смеси различных веществ приводит к их смещению на сегментальном уровне. На основании этого можно было ожидать, что подобная обработка может оказать влияние на электрическую прочность полимеров, а также полимерных материалов с различными добавками.

В настоящей работе исследовано изменение электрической прочности пленок ПП и смесей его с 10% N, N-дифенилмалеимида в результате их обработки при давлении от 200 до 2000 МПа и сдвиговых деформациях при 20°.

Композиции получали путем смешения порошкового ПП (средний размер частиц ~80 мкм) с порошком кристаллического N, N-дифенилмалеимида (размер частиц 10–20 мкм), затем из смеси горячим прессованием при 190° готовили пленки толщиной 100 мкм, которые быстро охлаждали в смеси лед – вода. Такая обработка не влияла на средний размер частиц мономера и не сопровождалась его полимеризацией. В аналогичных условиях получали пленки чистого ПП.

Обработку пленок осуществляли на аппаратуре типа наковален Бриджмена.

Кратковременную E_{pr} исходных и деформированных пленок определяли при 20° как среднее арифметическое результатов 15 независимых измерений отношения U_{pr}/h , где U_{pr} — напряжение отдельного пробоя, h — средняя толщина образца вокруг места пробоя. U_{pr} измеряли электростатическим киловольтметром С-96, используя латунные электроды с необходимыми закругленными краями (верхний высоковольтный диаметром 6, нижний — 13 мм) при скорости поднятия напряжения 1,5 кВ/с

и частоте 50 Гц. Электроды прижимали к поверхности образца пружиной, создающей давление $\sim 1,5$ МПа. Для исключения влияния краевых эффектов на значение $E_{\text{пр}}$ испытание проводили в трансформаторном масле. При определении $E_{\text{пр}}$ по два наибольших и по два наименьших значения отбрасывали.

N,N_0 -дифенилмалеимид может полимеризоваться при воздействии давления и сдвиговых деформаций [8]. Предварительные опыты показали, что глубина превращения мономера, находящегося в полимерной матрице при давлении 2000 МПа и углах поворота наковален до 600° , не превышает 40%. При максимально реализованных углах и давлениях глубина превращения мономера достигала 70%.

На рис. 1 показано, как меняется электрическая прочность ПП после воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций. Наблюдаемое падение прочности, по-видимому, связано с нарушением сплошности плен-

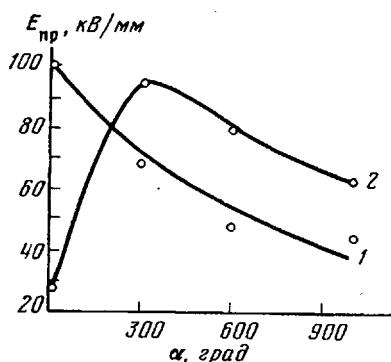


Рис. 1. Зависимость электрической прочности ПП (1) и ПП с 10%-ной добавкой N,N_0 -дифенилмалеимида (2) от угла поворота наковален при давлении 500 МПа

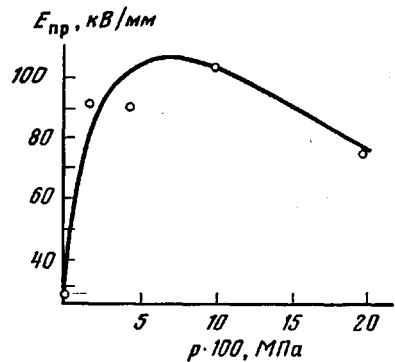


Рис. 2. Зависимость электрической прочности смеси ПП с 10%-ной добавкой N,N_0 -дифенилмалеимида от давления p . Угол поворота наковален 600°

ки, т. е. с образованием множественных структурных дефектов, что подтверждается результатами рентгеноструктурных исследований [7]. Наличие в исходной (т. е. недеформированной) пленке ПП включений N,N_0 -дифенилмалеимида приводит к резкому снижению электрической прочности, что согласуется с существующими представлениями о влиянии примесей на электрофизические свойства полимеров [2]. При обработке таких пленок под давлением на начальной стадии электрическая прочность возрастает, а при дальнейшей обработке снижается (кривая 2). На основании известных данных об интенсивном дроблении и смешении компонентов в условиях воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций обнаруженное увеличение прочности пленок ПП – мономер можно объяснить измельчением частиц мономера, т. е. уменьшением размера гетерогенных включений, что, по-видимому, играет главную роль в изменении свойств материала на ранних стадиях обработки. На более поздних стадиях деформации дробление в основном завершается, и главное значение приобретают те структурные дефекты, которые образуются в полимере при обработке. На это указывает тот факт, что скорость изменения электрической прочности с углом поворота наковален оказывается одной и той же как в случае полимера, так и в случае смеси.

Зависимость электрической прочности от давления для смеси ПП с мономером при фиксированном угле поворота наковален, показанная на рис. 2, имеет максимум при давлении 700–800 МПа. Наличие такого максимума свидетельствует об установлении в этих условиях некоторого равновесия между дроблением мономерной добавки и образованием микротрешин в полимерной матрице. Можно ожидать, что положение максимума будет смещаться в сторону меньших давлений с уменьшением угла поворота наковален.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что обработка под высоким давлением смесей полимеров с различного рода модифицирующими примесями, вводимыми, в частности, для улучшения электрофизических свойств, позволит резко увеличить эффективность их использования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сажин Б. И., Лобанов А. М., Романовская Л. М., Эйдельнант М. П., Койков С. Н. Электрические свойства полимеров. 2-е изд. испр. и доп. Л.: Химия, 1977.
2. Колесов С. Н. Электричество, 1968, № 9, с. 80.
3. Жорин В. А., Шаулов А. Ю., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 841.
4. Жорин В. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1975. 22 с.
5. Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 5, с. 1153.
6. Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 397.
7. Жорин В. А., Нефедьев А. В., Линский В. А., Новиков Ю. Н., Стукан Р. А., Вольпин М. Е., Гольданский В. И., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 3, с. 598.
8. Дзамукашвили В. Г., Чистотина Н. П., Жаров А. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1975, т. 215, № 1, с. 127.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
18.V.1981

УДК 541.64:539.3

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ, НАХОДЯЩИХСЯ ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ, В СЛОЖНЫХ РЕЖИМАХ НАГРУЖЕНИЯ

*Курбаналиев М.К., Борисенкова Е.К., Виноградов Г.В.,
Малкин А.Я.*

Концепция долговечности является одним из фундаментальных принципов в современной теории разрушения материалов, в частности полимеров. Ее классические приложения относятся, однако, преимущественно к твердым жестким материалам [1, 2] или к резинам [3], которые не релаксируют во временной шкале нагрузления, приводящего к разрушению образца. Именно это обстоятельство, на наш взгляд, позволяет расширить концепцию долговечности и предложить простые формулы для ее расчета при различных режимах, основанные на линейном правиле суммирования повреждений по Бейли [1–3].

В последнее время было выполнено значительное число работ, посвященных разрушению линейных полимеров выше их температуры стеклования [4–7]. Показано, что зависимость долговечности t^* линейных полимеров выше их температуры стеклования от напряжения растяжения σ , как и для резин, имеет вид

$$t^* = K\sigma^{-\alpha}, \quad (1)$$

где при испытаниях в режиме $\sigma = \text{const}$ значение $\alpha \approx 3,0$. В связи с изложенным интересно выяснить, отвечает ли принцип линейного суммирования повреждений условиям разрушения несплошных полимеров, способных к релаксации в экспериментальной шкале времени.