

по сравнению с композицией, в которой использован немодифицированный мел. Для композиции, в которой использовали мел, модифицированный по способу III, характерно значительное увеличение прочностных показателей (47 МПа) по сравнению с композицией, содержащей исходный мел. В последнем случае значение этого показателя даже превышает соответствующую величину для ненаполненного ПВХ. Небольшое превышение прочности образцов с мелом, модифицированным по способу II, над прочностью образцов, содержащих мел модифицированный методом I, можно объяснить, по-видимому, возможностью сохранения при переработке на поверхности мела некоторого количества латексных частиц или их фрагментов, взаимодействующих с мелом. Однако из-за малости их размеров и незначительной поверхностной концентрации они плохо разрешаются репликой.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что полимеризационная модификация наполнителя позволяет получитьочно связанное с наполнителем полимерное покрытие только в случае предварительной обработки наполнителя соответствующим мономером. В этом случае полимерное покрытие сохраняется на наполнителе в процессе переработки и обеспечивает повышение определенных физико-механических свойств ПВХ-материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 149.
2. Ениколопов Н. С. Природа, 1980, № 8, с. 62.
3. Forger G. Plast. Woréd., 1980, v. 38, № 8, p. 60.
4. Ениколопов Н. С., Вольфсон С. А. Пласт. массы, 1978, № 1, с. 39.
5. Юшкова С. М., Гузеев В. В., Бессонов Ю. С., Тагер А. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 7, с. 483.
6. Фридман М. Л., Попов В. Л., Сабсай О. Ю., Геворгян М. А., Тополкараев В. А. Пласт. массы, 1982, № 2, с. 17.
7. Буняят-заде А. А., Кахраманов Н. Т., Аббасов А. М. В кн.: Полиолефины. Получение, модификация, переработка и применение. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1981, с. 12.
8. Попов В. А., Гузеев В. В. В кн.: Тез. докл. Всес. конф. по высоконаполненным полимерным материалам. М.: НИИТЭХИМ, 1982, с. 6.
9. Попов В. А., Гузеев В. В., Зверева Ю. А., Гришин А. Н., Палаева Т. В., Савельев А. П., Потепалова С. Н. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 12, с. 2489.
10. Вишневская И. Н., Ионкин В. С., Овчинников Ю. В. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 2, с. 214.
11. Борт Д. Н. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1976, с. 8.

Поступила в редакцию  
7.VII.1983

УДК 541.64 : 535.37

#### ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ПРИЭЛЕКТРОДНОЕ РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

**Керимов М. К., Сулейманов Б. А., Гезалов Х. Б.**

Одной из основных причин разрушения полимерных диэлектриков в сильных электрических полях является образование и рост в полимерах каналов неполного пробоя — дендритов. В связи с этим в последнее время предпринимаются попытки всестороннего исследования механизма дендритообразования в полимерах [1—3]. В работах [3—5] установлена некоторая взаимосвязь явлений, определяющих зарождение дендритов и свечение полимеров под действием приложенного электри-

ческого поля. Предполагалось, что одна часть инжектированного в полимер заряда захватывается глубокими ловушками, а другая — ускоряясь электрическим полем, производит ударную ионизацию макромолекул. При этом свечение полимеров приписывается рекомбинации зарядов в глубоких ловушках, а развитие дендритов — накоплению микроразрушений за счет взаимодействия ускоренных электронов с макромолекулами. Однако совокупность экспериментальных результатов указывает на более тесную взаимосвязь разрушения и свечения. Свечение можно рассматривать как следствие самих процессов разрушения макромолекул.

В настоящей работе для выяснения механизма свечения и дендритообразования в полимерах под действием электрического поля исследовали образцы полиэтилена низкой плотности.

Образцы использовали в виде пленок толщиной 50 мкм с напыленными с обеих сторон полупрозрачными алюминиевыми электродами. Пленки помещали в вакуумную камеру  $10^{-3}$  Па и подвергали действию электрического поля напряженностью до  $2 \cdot 10^7$  В/м и частотой до 10 кГц при комнатной температуре. Свечение регистрировали фотоумножителем ФЭУ-79 в режиме счета фотонов. Спектральный состав свечения исследовали с помощью набора стеклянных светофильтров; для ПЭ он находился в области 400–700 нм. В то же время не были обнаружены интенсивные линии при 300–400 нм, характерные для частичных разрядов в газовых включениях [3] и на контакте полимера с электродом во время барьерного разряда [6]. Свечение при 400–700 нм совпадает со спектральной областью фото- и радиолюминесценции ПЭ [7, 8] и свидетельствует об общей природе процессов, обусловливающих люминесценцию в полимерах.

Ранее было установлено, что наиболее эффективно дендритообразование как результат микропробоев происходит в случае приложения переменных или импульсных напряжений [1–3]. По-видимому, микропробои в диэлектриках происходят в областях с высокой локальной напряженностью электрического поля, создаваемых перераспределением объемного заряда вследствие различия скоростей инжеекции и экстракции зарядов в переменном электрическом поле.

Известно, что скорость инжеекции значительно превышает скорость рассасывания и экстракции зарядов ввиду высокой концентрации в полимере глубоких ловушек. Область распространения и плотность объемного заряда определяются длительностью периода инжеекции, амплитудой приложенного напряжения и температурой. В переменном электрическом поле в момент переключения полярности часть инжектированного заряда начинает перемещаться обратно в сторону электрода, одновременно задерживаясь полем объемного заряда. Это обуславливает накопление в приэлектродной области значительного заряда, плотность которого возрастает с увеличением частоты поля.

На рис. 1 приведены частотные зависимости яркости (число фотонов в секунду) электролюминесценции. С повышением частоты электрического поля отношение яркости к частоте  $N/\omega$  возрастает до некоторого значения, что, исходя из изложенного выше, объясняется увеличением плотности объемного заряда в приэлектродной области. С дальнейшим повышением частоты отношение  $N/\omega$  начинает понижаться, что свидетельствует об уменьшении количества инжектированного заряда за полупериод напряжения. Увеличение яркости свечения и смещение максимума яркости в сторону более высоких частот при увеличении амплитуды приложенного напряжения можно объяснить увеличением количества инжектированного заряда за полупериод.

На рис. 2 показана зависимость яркости свечения от амплитуды приложенного напряжения. Общий характер этой зависимости с вольт-амперными характеристиками полимеров в сильных полях [9] свидетельствует о едином механизме, определяющем данные процессы. Доказательством связи свечения с заряжением и разряжением полимера, сопровождающимся накоплением объемного заряда, является также

наблюдаемый быстрый спад яркости свечения в начальный момент включения напряжения.

На рис. 3 показана зависимость яркости электролюминесценции от длительности воздействия электрического поля и времени отдыха. Наблюдаемую зависимость можно объяснить экранирующим действием объемного заряда, ограничивающим действие внешнего поля. С предоставле-

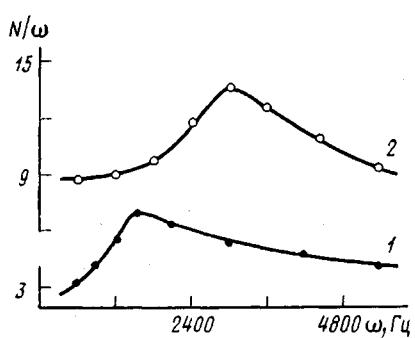


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость числа фотонов за период от частоты приложенного напряжения при  $U=450$  (1) и  $600$  В (2)

Рис. 2. Зависимость яркости свечения (число фотонов в секунду) от амплитуды приложенного напряжения при  $\omega=600$  Гц

Рис. 3. Изменение яркости свечения со временем при  $U=600$  В,  $\omega=600$  Гц: 1 – включение поля, 2 – выключение

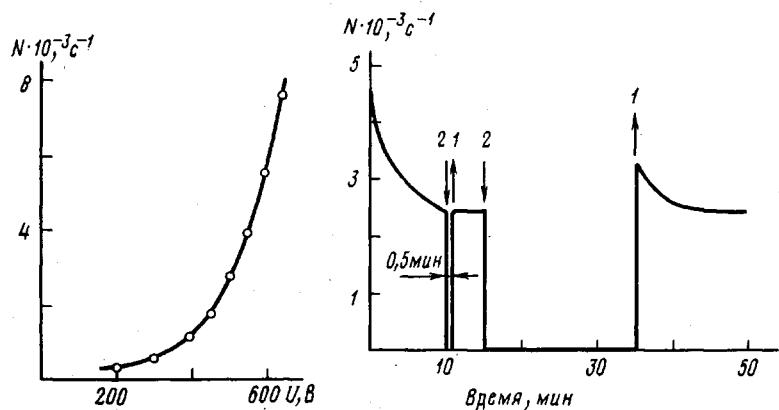


Рис. 2

Рис. 3

нием образцу «отдыха» происходит частичное рассасывание заряда, вследствие чего повышается яркость электролюминесценции. Времена рассасывания объемного заряда, найденные из рис. 3 ( $\sim 10$ – $30$  мин), совпадают со значениями, определенными из зависимостей роста дендритов при переключении полярности от времени отдыха между переключениями [10].

Необратимое снижение проводимости электродов и разрушение напыленного слоя в некоторых участках при длительных временах действия поля (3–5 ч) свидетельствуют о разрушении полимеров в приэлектродных областях. Микрофотографирование этих образцов показало, что разрушение происходит во внутренних слоях приэлектродной области полимера и распространяется к поверхности электрода. При этом обнаруживается корреляция между яркостью свечения полимера и изменением проводимости или разрушения электродов.

Из приведенных экспериментальных результатов следует, что явление электролюминесценции непосредственным образом связано с образованием в ПЭ объемного заряда высокой концентрации. Вследствие локализации в приэлектродной области значительного объемного заряда в образцах ПЭ создаются электрические поля, напряженность которых

может превышать электрическую прочность материала. В результате в наиболее перенапряженных местах возникают микропробои, определяющие люминесценцию и дендритообразование в полимере.

В заключение авторы выражают глубокую признательность В. А. Бендерскому за обсуждение результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ieda M., Nawata M. IEEE Trans. Elec. Insulat., 1977, v. E1-12, № 1, p. 19.
2. Гезалов Х. Б., Керимов М. К. Ж. техн. физики, 1982, т. 52, № 7, с. 1386.
3. Kosaki M., Shimizu N., Horii K. IEEE Trans. Elec. Insulat., 1977, v. E1-12, № 1, p. 40.
4. Shimizu N., Katsukawa H., Miyashi M., Kosaki M., Horii K. IEEE Trans. Elec. Insulat., 1979, v. E1-14, № 5, p. 256.
5. Laurent C., Mayoix C. J. Phys. D, 1981, v. 14, № 10, p. 1903.
6. Мыльников В. С., Воронин С. П. Ж. техн. физики, 1980, т. 50, № 1, с. 170.
7. Allen N. S., Homer J., McKellar J. F., Wood D. G. J. Appl. Polymer Sci., 1977, v. 21, № 11, p. 3147.
8. Boustead I., Charlesby A. Europ. Polymer J., 1967, v. 3, № 3, p. 459.
9. Miyairi K., Tatsuro J. J. Appl. Phys., Japan, 1977, v. 16, № 8, p. 1449.
10. Noto F., Yoshimura N., Ohta T. IEEE Trans. Elec. Insulat., 1977, v. E1-12, № 1, p. 26.

Поступила в редакцию  
8.VII.1983

УДК 541.64:542.952

### ТВЕРДОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВОГО ЭФИРА $\beta$ -ФТАЛИМИДОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Покровская-Духненко Е. М., Комарова Л. И.,  
Беслиней Х. Г.

Данная работа посвящена изучению полимеризации нового мономера — винилового эфира  $\beta$ -фталимидопропионовой кислоты (ЭПК) в кристаллическом состоянии в присутствии радикальных инициаторов. Это исследование представляет интерес с точки зрения расширения представлений о реакционной способности виниловых эфиров замещенных карбоновых кислот и создания новых эффективных способов синтеза полимеров на их основе.

ЭПК был получен посредством реакции  $\beta$ -фталимидопропионовой кислоты с винилацетатом в присутствии смешанного катализатора, состоящего из эфирага трехфтористого бора и ацетата ртути, очищен перекристаллизацией из спирта; чистота 99,8% (бромид-броматный метод), т. пл. 128—128,5°.

Инициаторы очищали следующим образом: ДАК по методике [1], перекись бензоила (ПБ) — согласно работе [2], ацетилацетонат марганца (ААМ) — по методике [3]. Их физико-химические константы соответствовали лите. данным.

Растворители (этанол, ацетон, хлороформ), используемые для растворения мономера и инициаторов и определения вязкости растворов полимера, перед употреблением очищали, сушили и перегоняли по известным методикам.

Твердофазную полимеризацию ЭПК изучали гравиметрическим методом, реакцию проводили в тонкостенных стеклянных ампулах диаметром 4 мм. Загрузку инициаторов проводили одним из следующих способов: в виде 1%-ного раствора в ацетоне, который затем удаляли под вакуумом (способ I); тщательным смешением мономера и инициатора в запаянной ампуле (II); в виде «затравки» на дне ампулы (III). Загруженные ампулы дегазировали, заполняли аргоном и запаивали. Полимеризацию осуществляли в ультратермостате, где поддерживали температуру с точностью  $\pm 0,1^\circ$ . Полимер после полимеризации выделяли экстракцией непрореагированного мономера горячим спиртом, содержащим гидрохинон.

Характеристическую вязкость растворов полимеров в хлороформе определяли в вискозиметре Уббелоде при 20°.