

## ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ ИСХОДНЫХ И ОБЛУЧЕННЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ГЕРМЕТИКОВ НА ИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Матвеев В. К., Смирнова Н. А., Милинчук В. К.

Известно, что надежность электро- и радиоаппаратуры определяется стабильностью электрических параметров используемых в ней материалов. В современной электротехнике и радиотехнике широко применяют кремнийорганические полимеры. Их свойства под влиянием различных факторов могут значительно изменяться. На диэлектрические характеристики полимеров существенно влияют температура, воздействие радиации и влажности [1–4].

Цель настоящей работы – изучение изменений диэлектрических свойств необлученных и облученных кремнийорганических герметиков после их длительного хранения в лабораторных условиях, т. е. изучение изменений в указанных свойствах, вызванных старением.

Процедура подготовки и измерения диэлектрических характеристик образцов состояла в следующем. Образцы каждой марки материала облучали на  $\gamma$ -источнике  $^{60}\text{Co}$  в воздушной среде и в вакууме. У части образцов диэлектрические характеристики измеряли сразу (т. е. не более, чем через сутки) после облучения. Другую часть образцов в течение длительного времени (годы) хранили при комнатных условиях в темноте. Затем измеряли их характеристики при тех же условиях, при каких исследовали образцы сразу после облучения. Такие же измерения и в той же последовательности проводили и на необлученных материалах.

Так как старение материалов проводили в облегченных климатических условиях (при отсутствии резкого перепада температур и солнечной радиации), изменения свойств в результате старения обусловлены в основном наличием остаточных продуктов радиолиза и изменением влагопоглощения.

Объектами исследования служили герметики на основе низкомолекулярных каучуков: полидиметилсилоксанового (СКTH) и полидиметилфенилсилоксанового (СКTHФ), содержащего 8 мол. % метилфенилсилоксановых звеньев, с соответствующими наполнителями.

Тангенс угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  и диэлектрическую проницаемость  $\epsilon'$  определяли в диапазоне частот  $200\text{--}10^4$  Гц в интервале температур от 170 до 470 К на приборе типа МЛЕ-1. Погрешность измерения  $\operatorname{tg} \delta$  составляла  $\pm 15$ ,  $\epsilon' \pm 5\%$ .

При объяснении приведенных ниже экспериментальных результатов будем пользоваться ранее обнаруженными фактами, установленными с использованием различных методов исследования: физико-механического, равновесного набухания и рентгеноструктурного анализа [4]. Так, было установлено [3, 4], что герметики СКTH и СКTHФ имеют две области диэлектрической релаксации – низкотемпературную при 170–200 К и высокотемпературную при 320–430 К. Для некристаллизующихся герметиков изменения максимума  $\operatorname{tg} \delta$  низкотемпературного релаксационного процесса при воздействии различных факторов обусловливаются главным образом изменением сегментальной подвижности цепей матрицы аморфной фазы из-за сшивания или деструкции. Для кристаллизующихся герметиков на изменения  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  этого процесса дополнительно могут влиять изменения в скорости кристаллизации. Изменения положения и абсолютной величины максимума  $\operatorname{tg} \delta$  высокотемпературного релаксационного процесса, который вызван сегментальной подвижностью цепей, связанных с наполнителем, обусловлены в основном изменением числа контактов (связей) между полимером и наполнителем.

На рис. 1 и 2 представлены экспериментальные результаты, полученные при изучении влияния старения на диэлектрические характеристики при частоте  $10^3$  Гц необлученных и облученных герметиков. Видно, что старение исследуемых объектов приводит к существенным изменениям их диэлектрических свойств, которые связаны с физико-химическими изме-

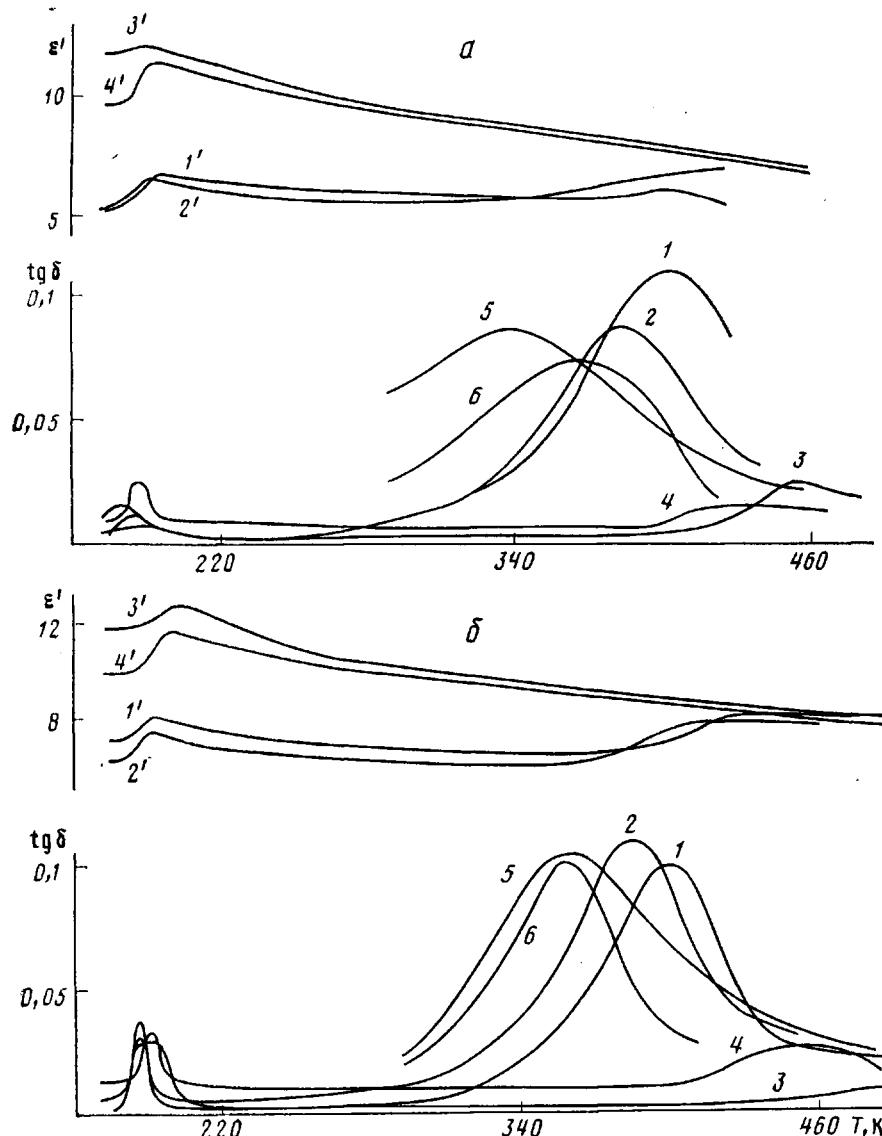


Рис. 1. Температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  (1–6) и  $\epsilon'$  (1'–4') для герметиков СКТН (а) и СКТНФ (б) после  $\gamma$ -облучения в вакууме дозой 3 МГр, термообработки при 520 К в течение 20 мин и хранения при комнатных условиях в темноте: 1, 1' – необлученный образец, 2, 2' – необлученный после хранения; 3, 3' – сразу после облучения; 4, 4' – спустя 3 года после облучения; 5 – сразу после облучения и термообработки; 6 – спустя 3 года после облучения и термообработки

нениями как в структуре матрицы (как это видно по результатам изучения низкотемпературной релаксации), так и на границе раздела матрица – наполнитель (т. е. в области высокотемпературной релаксации).

Общей закономерностью старения для СКТН и СКТНФ для исходных и для облученных в вакууме образцов (рис. 1, кривые 1–4) является увеличение максимума  $\operatorname{tg} \delta$  низкотемпературного процесса и его сдвиг в сторону высоких температур, а также смещение  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  высокотемпературного процесса в сторону более низких температур. У СКТНФ при дозе 3 МГр вследствие сильного сшивания на границе полимер – наполнитель сразу после облучения  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  вырождается (рис. 1, б, кривая 3) [3], а в результате старения проявляется вновь (рис. 1, б, кривая 4). Исходя из ранее

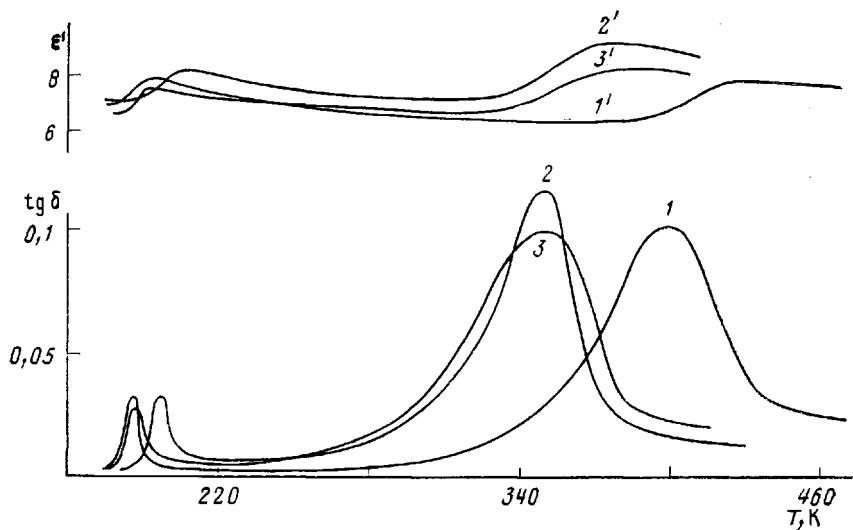


Рис. 2. Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  (1–3) и  $\epsilon'$  ( $1'-3'$ ) для герметика СКТНФ после  $\gamma$ -облучения на воздухе дозой 3 МГр и хранения при комнатных условиях в темноте: 1,  $1'$  – необлученный образец; 2,  $2'$  – сразу после облучения; 3,  $3'$  – спустя 3 года после облучения

установленных фактов [4], такие изменения максимума  $\text{tg } \delta$  высокотемпературного процесса в результате старения можно объяснить уменьшением количества и характера связей на границе полимер – наполнитель. Об этом свидетельствует и тот факт, что степень набухания у облученного в вакууме СКТНФ дозой 3 МГр спустя 3 года возросла на 20%.

Причины происходящих при старении изменений, которые приводят к сдвигу  $\text{tg } \delta_{\max}$  низкотемпературного процесса в сторону более высоких температур и его увеличению, особенно для облученного в вакууме СКТН (рис. 1, а, кривые 3, 4), пока не установлены. Увеличение времени релаксации процесса указывает на протекание при старении спшивания. Возможно, определенное косвенное влияние при этом оказывают изменения, происходящие на поверхности полимер – наполнитель. В результате разрыва связей между полимером и наполнителем часть макромолекул, уже не связанных с наполнителем, будет вовлекаться в матрицу и участвовать в релаксационном процессе при низких температурах как непосредственно, так и через влияние на изменение скорости кристаллизации. Об этом может свидетельствовать тот факт, что для СКТН в результате старения  $\text{tg } \delta_{\max}$  высокотемпературного процесса уменьшается, а для низкотемпературного увеличивается.

Совсем по-иному идут процессы на поверхности полимер – наполнитель при старении предварительно термообработанных облученных образцов (рис. 1, а, кривые 5, 6), в которых после термообработки в вакууме количество связей полимер – наполнитель значительно уменьшается [4]. В данном случае максимум  $\text{tg } \delta$  высокотемпературного процесса, наоборот, при старении смещается в сторону более высоких температур. Это и естественно, поскольку образуются дополнительные связи за счет возникновения активных центров на поверхности наполнителя при сорбции ими влаги из атмосферы, как и в термообработанных необлученных образцах [4]. Степень набухания термообработанного облученного образца при старении уменьшается более чем на 100%, что свидетельствует в пользу предположения об образовании дополнительных связей между макромолекулами матрицы и наполнителем.

Этот эксперимент и другие, описанные в работах [3–5], убедительно иллюстрируют тот факт, что любое воздействие (облучение, термообработка), выводящие систему из равновесного состояния (в данном случае равновесия по связям полимер — наполнитель), приводят к соответствующему изменению релаксационных свойств системы. При возврате системы в прежние обычные условия (старение в лабораторных условиях) она стремится вновь занять прежнее равновесное состояние. При этом релаксационные свойства восстанавливаются. Необходимым условием цикла равновесие — уход от равновесия — равновесие является наличие непрочных связей полимер — наполнитель, количества которых может изменяться под воздействием внешних условий (температуры, влажности, радиации и т. п.). Естественно, что при таких циклах в системе будут накапливаться необратимые изменения в структуре, поэтому восстанавливаемость релаксационных свойств будет неполной.

Рассмотрим теперь старение герметика СКТНФ, предварительно облученного на воздухе (рис. 2). Ранее [4] было показано, что в данном материале при облучении на воздухе происходит разрыв связей на границе полимер — наполнитель и сшивание цепей макромолекул в матрице, не связанной с наполнителем. В результате протекания таких процессов  $\text{tg } \delta_{\max}$  высокотемпературного перехода смещается в сторону более низких температур, а  $\text{tg } \delta_{\max}$  низкотемпературного перехода — в сторону более высоких. Диэлектрические свойства образцов СКТНФ, предварительно облученных на воздухе, после старения (рис. 2, кривая 3) изменяются в противоположном направлении по сравнению с изменением диэлектрических свойств образцов, предварительно облученных в вакууме (рис. 1, б, кривая 4). Максимум  $\text{tg } \delta$  низкотемпературного процесса смещается в сторону более низких температур, а максимум  $\text{tg } \delta$  высокотемпературного процесса сильно уширяется и незначительно смещается в сторону более высоких температур (рис. 2, кривая 3).

Наблюдаемые изменения можно объяснить, если предположить, что при старении на границе полимер — наполнитель у этих образцов общее количество связей между полимером и наполнителем увеличивается незначительно, но имеет место существенное перераспределение по характеру взаимодействия. Это приводит к резкому расширению спектра времен релаксации диполей. В матрице же, по-видимому, в процессе старения протекает деструкция макромолекул, что может обуславливаться присутствием окисленных низкомолекулярных нестабильных продуктов радиолиза, которые, диссоциируя при температуре хранения, способствуют разрыву основной цепи.

При старении характер температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  сохраняется, а абсолютная величина изменяется незначительно (рис. 1, 2).

Таким образом, диэлектрические свойства исследованных облученных герметиков, изменившиеся под воздействием облучения и термообработки, частично возвращаются к исходным значениям в процессе последующего длительного хранения (старения) образцов при комнатной температуре, т. е. обладают заметной обратимостью особенно в отношении их релаксационных характеристик.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Филатов И. С. Диэлектрические свойства полимерных материалов в различных климатических условиях. Новосибирск, 1979. 132 с.
2. Ваников А. В., Матвеев В. К., Сичкарь В. П., Тютнёв А. П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М., 1982. 272 с.

3. Матвеев В. К., Смирнова Н. А. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 4. С. 283.  
4. Матвеев В. К., Смирнова Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 288 с.

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

Поступила в редакцию  
25.VI.1986

УДК 541.64 : 539.3

## КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ СТЕПЕНЬЮ САМОЗАТУПЛЕНИЯ ТРЕЩИН, ЛОКАЛЬНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ И АНГАРМОНИЗМОМ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СВЯЗЕЙ

Козлов Г. В., Шогенов В. Н., Микитаев А. К.

Ранее было показано, что в условиях квазистатических испытаний на растяжение смесей ПК — полиарилат наблюдается рост напряжения разрушения  $\sigma_p$  по мере увеличения длины  $a$  острого надреза (стационарной трещины) [1]. Аналогичное явление обнаружено для ударопрочного ПС в условиях ударного нагружения [2]. Это явление представляет значительный интерес, поскольку дает в перспективе возможность создания полимерных материалов, обладающих уникальным свойством — саморемонтом трещины [3]. В настоящей работе предпринята попытка определить критерий самозатупления трещин в полимерах.

Условия эксперимента описаны для квазистатических испытаний на растяжение в работе [1], а для ударных испытаний по методике Шарпи — в работе [2]. Величина параметра Грюнайзена  $\gamma$ , характеризующего нелинейность (ангармонизм) межмолекулярных связей, определена по наклону зависимости модуля упругости  $E$  от деформации  $\varepsilon$  [4]. Степень самозатупления трещины как в квазистатических, так и в ударных испытаниях оценивали отношением  $K_{Ib}/K_{Ic}$ , где  $K_{Ib}$  и  $K_{Ic}$  — коэффициенты интенсивности напряжения (трещиностойкости) затупленной и острой трещин соответственно. В настоящей работе в качестве  $K_{Ib}$  принята величина  $K_I$  для образцов с  $a=2,0$  мм, а в качестве  $K_{Ic}$  — величина  $K_I$  для образцов с  $a=1,0$  мм. Такая мера самозатупления, естественно, относительна. В дальнейшем предполагается, что критерием самозатупления трещины является условие

$$K_{Ib}/K_{Ic} \geq 1 \quad (1)$$

Выполнение критерия (1) отвечает росту  $\sigma_p$  по мере увеличения  $a$ .

На рис. 1 показана зависимость отношения  $K_{Ib}/K_{Ic}$  от величины параметра Грюнайзена  $\gamma$ , которая отражает тот факт, что степень самозатупления трещины тем выше, чем сильнее ангармонизм межмолекулярных связей. Отметим, что на рис. 1 представлены полимеры, различающиеся как по строению, так и по условиям испытаний. Смеси ПК — полиарилат подвергали испытаниям как в виде пленок, отлитых из раствора [1], так и в виде прессованных образцов [5]. Если первые из них имели толщину  $\sim 0,1$  мм и довольно высокую кристалличность (до 32%) [6], то толщина прессованных образцов была  $\sim 4$  мм, и они были полностью аморфны [5].

Образцы ПММА испытаны с радиусным надрезом, тогда как остальные — с острым. Испытания выполнены как при квазистатическом растяжении, так и при высокоскоростном изгибе. Тем не менее все результаты описываются линейной зависимостью  $K_{Ib}/K_{Ic}=f(\gamma)$ , что говорит о высокой степени общности этого соотношения. Физический смысл подобной корреляции заключается в следующем: величина  $K_{Ib}/K_{Ic}$  контролируется степенью развития локальной пластической деформации у основания надреза, которая в свою очередь определяется уровнем межмолекулярно-