

Форма зависимости $C(B)$ для ПУ, выдержанного в растворе CH_3I , по-силу пикообразный характер, как в случае гигантских квантовых осцилляций в металлах. Последовательность значений $1/B$, на которую приходились экстремумы на зависимости $C(B)$, не была периодической. Полученные результаты прямо доказывают, что в ПУ существует магнитоосцилляционный эффект. Его основное отличие от наблюдавшихся в металлах [8] заключается в том, что в ПУ он выражен на 5–6 порядков сильнее.

Так как сам по себе магнитоосцилляционный эффект можно наблюдать лишь при наличии свободных или квазисвободных электронов в материале, то полученные результаты следует рассматривать как согласующиеся с гипотезой, высказанной в работе [3]. Можно предположить, что движение свободных электронов приводит к появлению слабых внутренних магнитных полей, а проявление температурных осцилляций C , имеющих те же характерные признаки, что и магнитные осцилляции (высокие значения C и отрицательные C), можно интерпретировать как следствие температурной зависимости внутренних магнитных полей. Расщепление спектральных линий на зависимости $C(T)$, на наш взгляд, связано со спиновым расщеплением энергетических уровней свободных электронов в тонких пленках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хайкин М. С. // Успехи физ. наук. 1968. Т. 96. № 3. С. 409.
2. Шенберг Д. Магнитные осцилляции в металлах. М., 1986. С. 220.
3. Смирнова С. Г., Григоров Л. Н., Галашина Н. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 1. С. 176.
4. Mott H. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 1. С. 41.
5. Волкова А. В. // Завод. лаб. 1987. Т. 53. № 8. С. 57.
6. Смирнов А. Д. Импульсная измерительная ультразвуковая аппаратура. М., 1967. С. 119.
7. Волкова А. В., Горбунов М. А., Страхов В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. Б. № 8. С. 566.
8. Beletski V. J., Korolyuk A. P., Obolenski M. A., Khotkevich V. J. // Solid. State Commun. 1970. V. 8. № 16. Р. 1249.

Владимирский государственный
педагогический институт
им. П. И. Лебедева-Полянского

Поступила в редакцию
06.03.89

УДК 541.64:539.2

© 1989 Р. Х. Абрамов, М. А. Багиров, В. П. Малин

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Исследовано изменение структуры и физических свойств ряда полимерных пленочных диэлектриков (ПЭНП, ПС и ПЭТФ) под действием оксидов азота. С течением времени воздействия оксидов азота количество азотсодержащих групп в полимерах вначале растет, а затем достигает насыщения. Электрическая прочность коррелирует с количеством появившихся азотсодержащих групп: в зависимости от вида полимера после выдержки 8–12 ч в среде оксидов азота величина электрической прочности возрастает на 10–30%. В то же время механическая прочность практически не изменяется. Изменения тангенса угла диэлектрических потерь, удельного объемного сопротивления и диэлектрической проницаемости незначительны.

В настоящее время накоплен обширный материал по нитрованию низкомолекулярных органических соединений [1]. В то же время значительный интерес представляет собой нитрование оксидами азота полимерных диэлектриков, используемых в качестве электрической изоляции, посколь-

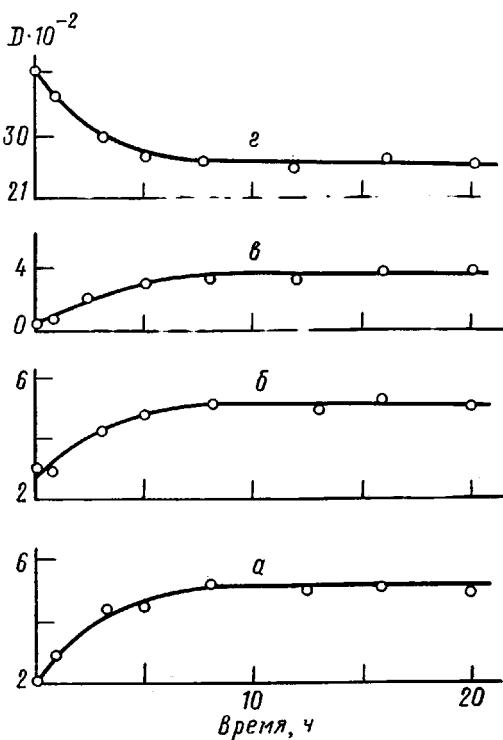


Рис. 1. Зависимость изменения оптической плотности D ИК-полос ПС при 1554 (а), 1655 (б), 1718 (в) и 1500 см⁻¹ (г) от времени действия оксидов азота

ку известно, что введение в полимер азотсодержащих низкомолекулярных соединений применяется для повышения его электроизоляционных характеристик [2]. Кроме того, действие оксидов азота является одним из факторов электрического старения полимерной изоляции [3, 4].

В данной статье рассматривается изменение структуры и физических свойств ряда полимерных пленочных диэлектриков под действием оксидов азота.

Исследовали промышленные полимерные пленки ПС (МРТУ 6-05-65) с плотностью 1,07 г/см³, ПЭТФ (ТУ 6-05-1597-77) с плотностью 1,45 г/см³, толщиной 20 мкм каждая ПЭНП (МРТУ 6-05-889) с плотностью 0,93 г/см³, толщиной 60 мкм и ПТФЭ (МРТУ 6-05-1285-70) с плотностью 2,3 г/см³, толщиной 40 мкм.

Образцы полимерных пленок помещали в герметический экскатор, куда через ловушку и колонки со стекловатой и силикагелем (для очистки и осушки газа) подавали смесь оксидов азота NO и NO₂, получаемых реакцией взаимодействия химически чистой меди с азотной кислотой. Состав газа: 5–10 об.% NO, 95–90 об.% NO₂ при атмосферном давлении.

ИК-спектры получали с помощью спектрофотометра UR-20. Тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ и емкость C образцов измеряли с помощью моста переменного тока Р-589 на частоте 1 кГц, а объемное сопротивление на постоянном токе с помощью тераомметра ЕК-6-11 в интервале температур 293–423 К. Диэлектрическую проницаемость образцов вычисляли по формуле $\epsilon' = hC/\epsilon_0 S$, где h – толщина и S – площадь образца (ϵ_0 – электрическая постоянная).

Электрическую прочность E определяли как среднее арифметическое из результатов 15 независимых измерений отношения U/h , где U – кратковременное пробойное напряжение в воздухе на частоте 50 Гц, а h – средняя толщина образца вблизи места пробоя. Электродами служили латунные диски с закругленными краями (радиус закругления ~6–8 мм): верхний – диаметром 8 мм, нижний (заземленный) – диаметром 25 мм. Напряжение на образце повышали со скоростью 1 кВ/с и подавали его на верхний электрод.

Механическую прочность определяли на разрывной машине, обеспечивающей постоянство растягивающего напряжения на образце во время испытаний [5].

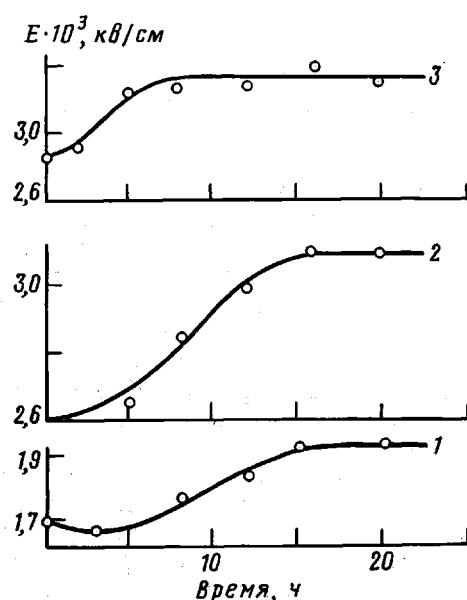


Рис. 2. Изменение E ПЭ (1), ПС (2) и ПЭТФ (3) от времени действия оксидов азота

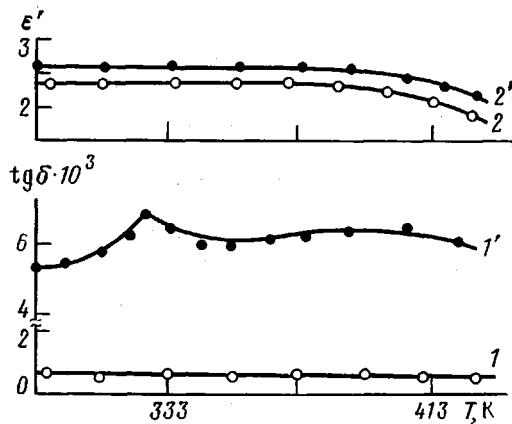


Рис. 3. Изменение температурной зависимости $\tg \delta$ и ϵ' ПЭ после действия оксидов азота в течение 5 ч (1' и 2') по сравнению с исходными кривыми (1, 2)

После воздействия оксидов азота в ИК-спектрах пленок ПЭ, ПС и ПЭТФ появляются и возрастают интенсивности полос поглощения, соответствующих азотсодержащим соединениям: нитрогруппам NO_2 , $\text{O}-\text{NO}_2$ ($854, 1290, 1560, 1635 \text{ см}^{-1}$ – для ПЭ; 1350 и 1554 см^{-1} – для ПС; 1550 см^{-1} – для ПЭТФ) и нитроэфирам $\text{NO}, \text{O}-\text{N}=\text{O}$ ($1600, 1650 \text{ см}^{-1}$ – для ПЭ; 1290 и 1655 см^{-1} – для ПС; 1660 см^{-1} – для ПЭТФ). Наблюдали также некоторое увеличение интенсивности полосы поглощения группы $\text{C}=\text{O}$ (1718 см^{-1} – для ПС; 1735 см^{-1} – для ПЭ; 1700 см^{-1} – для ПЭТФ). Кроме того, у ПС происходит уменьшение оптической плотности полос поглощения бензольного кольца (1500 см^{-1}). ПЭТФ стоек к воздействию оксидов азота, и после нитрования появление полос азотсодержащих соединений в ИК-спектрах его не наблюдается.

С течением времени воздействия оксидов азота возрастание оптической плотности полос поглощения, соответствующих азотсодержащим группам,

прекращается, и после 8–12 ч нитрования количество этих групп достигает постоянного значения (насыщения) во всех исследованных полимерах (рис. 1 для ПС). Достижение насыщения азотсодержащими группами свидетельствует о том, что их образование локализовано в основном в приповерхностном слое полимерной пленки.

Уменьшение оптической плотности ИК-поглощения бензольного кольца также происходит лишь в начальный период нитрования и, вероятно, связано с образованием азотсодержащих групп. Возможна также реакция замещения азотсодержащей группой водорода бензольного кольца. Согласно работе [1], оксиды азота, легко вступая во взаимодействие с бензолом как при комнатной температуре, так и на холода, образуют нитробензол наряду с щавелевой и пикриновой кислотами, хотя при этом большая часть бензола остается без изменения. Как до воздействия оксидов азота, так и после него ПЭТФ полностью растворялся в формальдегиде, ПС – в бензole, ПЭ – в кипящем толуоле, что свидетельствует об отсутствии поперечной сшивки полимерных цепей.

С увеличением количества азотсодержащих групп в полимере возрастает его электрическая прочность, что свидетельствует о корреляции между изменениями E и ИК-спектров. По аналогии с работой [6] можно предположить, что в нашем случае группы NO, присоединенные к макромолекулам полимера, ведут себя как модификатор, повышающий электрическую прочность полимера. В зависимости от вида полимера после выдержки его в среде оксидов азота в течение 8–12 ч величина E возрастала на 10–30% (рис. 2). В отличие от введения низкомолекулярных азотсодержащих добавок, которые могут приводить к растрескиванию материала, нарушению его сплошности или могут выйти из материала в результате нагревания при эксплуатации, выдержка в смеси оксидов азота исключает эти нежелательные явления, так как оксиды азота входят непосредственно в состав полимера. Этот способ достаточно универсален, так как применим к полимерам различного типа: как к кристаллическим (ПЭ и ПЭТФ), так и к аморфным (ПС), а также как к сивающимся (ПЭ и ПС), так и к деструктирующим (ПЭТФ).

Выдержка в среде оксидов азота практически не влияет на механическую прочность полимера. Так, механическая долговечность τ пленки ПС, измеренная при различных механических напряжениях σ (40, 50, 60 МПа), практически не изменяется: после выдержки в среде оксидов азота $lg \tau = 4,1; 3,0$ и $2,2$ (τ в с); исходные значения были $4,0; 2,8; 2,2$ соответственно; наблюдается даже некоторая тенденция к увеличению τ .

После обработки оксидами азота температурной зависимости $tg \delta$ пленки ПЭ появляется новый небольшой максимум диэлектрических потерь в области 266–320 К, соответствующий, согласно работе [3], кислородсодержащим соединениям, образующимся на поверхности образца (рис. 3). Появлению максимума $tg \delta$ соответствует минимум удельного объемного сопротивления ρ_v примерно в том же интервале температур, а возрастанию $tg \delta$ – снижение ρ_v (примерно на полпорядка). Окислительные процессы, развивающиеся в полимере под воздействием оксидов азота, вызывают также незначительное возрастание диэлектрической проницаемости (рис. 3).

Таким образом, основным процессом при выдержке полимеров в среде оксидов азота является окислительная деструкция полимерных цепей в тонком поверхностном слое, сопровождаемая входением оксидов азота в состав полимера. Последнее приводит к возрастанию электрической прочности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Топчиев А. В. Нитрование углеводородов и других органических соединений. М., 1956. 488 с.
2. Лапицкий В. А., Коваленко Л. Г., Мошицкий Н. Г., Лабинская Н. В. А. с. 802332 СССР // Б. И. 1981. № 5.

3. Багиров М. А., Малин В. П. Электрическое старение полимерных диэлектриков. Баку, 1987. 206 с.
4. Койков С. Н., Цикин А. Н. Электрическое старение твердых диэлектриков. Л., 1968. 185 с.
5. Журков С. Н., Томашевский Э. Е. // Журн. техн. физики. 1955. Т. 25. № 1. С. 66.
6. Джабаров В. А., Садых-заде С. И., Кязимов Ш. К., Рагимов А. В., Аббасов С. Л. А. с. 650988 СССР // Б. И. 1979. № 17.

Сектор радиационных исследований
АН АзССР

Поступила в редакцию
10.03.89

УДК 541.64:534.8

© 1989 А. В. Волкова, М. А. Горбунов

О РЕЗУЛЬТАТАХ ИЗУЧЕНИЯ АКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Экспериментально установлено наличие магнитоосцилляционных эффектов для скорости передачи энергии УЗ-импульсов через тонкие слои ПП и полимеризационно наполненных электропроводных композитов ПП – графит.

Известно, что при изменении величины слабого магнитного поля, наложенного на тонкий проводящий слой, наблюдаются осцилляции физических величин, чувствительных к состоянию электронов, в частности осцилляции скорости C распространения УЗ-импульсов [1–3]. В то же время для тонких слоев ПП и полимеризационно наполненных электропроводящих композитов (ПНЭК) ПП – графит установлено существование проводящих каналов [4, 5]. Поэтому представляло интерес изучить зависимость C от индукции B магнитного поля, наложенного на тонкий слой ПП и ПНЭК параллельно его поверхности.

Измерения C проводили на установке, описанной в работе [6], реализующей импульсный метод сравнения фаз УЗ-сигналов, при частоте датчиков для продольных УЗ-волн 3 МГц. Измерения проводили при 25° на образцах толщиной ≤ 240 мкм, зажатых буферными стержнями из дюралюминия. До постановки эксперимента с ПНЭК проводили контрольные опыты. Была изучена зависимость $C(B)$ для буферных стержней без образца между ними. Осцилляций C на ней не наблюдалось.

На образцах полиарилата толщиной 20 мкм проведено семь измерений C , перед каждым из которых образец вынимали из измерительной ячейки и заново устанавливали. Отклонение C от среднего значения в этих измерениях составляло $\pm 25\%$.

Для образца полиарилата толщиной 90 мкм в пяти аналогичных измерениях отклонение значений C от среднего составляло примерно $\pm 15\%$.

Относительные отклонения C от среднего значения уменьшались не только при увеличении толщины образца, но и при постановке эксперимента в условиях, когда контрольный образец полиарилата не вынимался из измерительной ячейки. Для образца толщиной 20 мкм отклонения C от среднего значения при изменении поля находились в пределах 8% (рисунок).

На образцах ПНЭК, содержащих 10% графита, толщиной 240 мкм, выбранных для исследования зависимости C от B , максимальное значение C отличалось от минимального значительно больше, чем для контрольных образцов полиарилата. Разность между максимальным и минимальным значениями C для ПНЭК с 10% графита достигала 130%, и на за-