

УДК 541.64.

РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ В ОБЛАСТИ МАЛЫХ ДОБАВОК ОДНОГО ИЗ КОМПОНЕНТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ**АЛИЕВ А.А.***Институт радиационных проблем*

Исследовалось электрическое старение смесей ПЭВП-ПП, получаемых из расплава, и смесей ПС-ПВХ, изготавливаемых из раствора, в области малых (0.1-10 масс %) концентраций компонентов. Обнаружено, что малая добавка ПЭ(1-2 масс %) в ПП значительно интенсифицирует изменение электрических свойств и эрозию ПП. У смеси ПС-ПВХ также наблюдается аномально быстрое разрушение ПС при введении малых (до 1% массы) добавок ПВХ, однако малые добавки ПС практически не влияют на разрушение ПВХ.

Введение.

Свойства полимерных смесей, компоненты которых не вступают в химическое взаимодействие друг с другом, существенно зависят от их структуры, которая, в свою очередь, определяется концентрационным соотношением между компонентами: с увеличением содержания одного компонента в матрице другого структура смеси последовательно проходит ряд стадий: раствор, область межфазного растворения, дисперсная микрогетерогенная структура, коагуляционная сетка, инверсионная структура [1].

Можно предположить, что механизм разрушения полимерных смесей под действием внешних факторов также будет существенно зависеть от концентрационного соотношения между компонентами.

С целью проверки этого предположения исследовалось электрическое старение пленок, смесей, полипропилен (ПП)-полиэтилен(ПЭ) и полистирол(ПС)-поливинилхлорид (ПВХ) в области малых (до 5-10) вес. % одного из компонентов.

Экспериментальная часть

Смеси ПП с ПЭ готовили из неингибированных изотактических порошков ПП-средневесовой молекулярный вес $\bar{M}_w = 2.86 \cdot 10^5$, среднечисловой молекулярный вес $\bar{M}_n = 6.23 \cdot 10^4$, степень кристалличности ($\chi = 64$) и ПЭ ($\bar{M}_w = 4.15 \cdot 10^4$, $\bar{M}_n = 2.71 \cdot 10^4$, $\chi = 49\%$) на шаровой мельнице в течение 60 минут с поледующим пропусканием через микроэкструдер с тремя регулируемые температурными зонами: 140, 160, 190⁰. Изотропные пленки получали прессованием экструдата в течение 30 минут при 200⁰ и давлении 200 атм. на подложке из полиимидной пленки. Толщина пленок составляла 100-120 мкм. Пленки закаляли в воде при 30⁰ сразу же после прессования. Перед испытанием пленки выдерживали не менее одной недели.

Для изготовления смесей ПС-ПВХ эти материалы в требуемом соотношении растворяли в смеси из 60% бензола и 40% ацетона при 60⁰С. Затем раствор охлаждали, выпаривали в паяльцах на целлофановой основе при комнатной температуре в течение 20 часов. После этого паяльца погружали в воду и целлофановая основа отделялась.

Воздействие электрических разрядов осуществляли в несимметричной испытательной ячейке, состоящей из плоского металлического заземленного электрода,

на который помещали испытуемый образец полимерной пленки, воздушного зазора длиной 1.5 мм и стеклянной пластины той же толщины. Высокое электрическое напряжение $U=9$ кВ. эфф. промышленной частоты, прикладывали к металлизированному покрытию на внешней поверхности стеклянной пластины.

Взвешивание образцов до и после воздействия разрядов проводили на весах ВЛР-200 Г с точностью до 0.05 мг. Окисление прослеживали по полосе поглощения карбонильных ($C=O$) групп при 1720 см^{-1} с помощью ИК-спектрофотометра. Электрическую прочность $E_{пр}$ определяли на промышленной частоте как среднеарифметическое значение из результатов 10 независимых измерений отношения $U_{пр}/h$, где $U_{пр}$ - пробивное напряжение, повышаемое со скоростью 2 кВ/с, h - средняя толщина вокруг места пробоя. Для пробоя использовали латунные электроды с закругленными краями: верхний – диаметром 6 мм и нижний – диаметром 3.5 мм. Тангенс угла диэлектрических потерь $tg\delta$ и емкость пленок измеряли с помощью моста Р-589.

Результаты и их обсуждение.

ПЭ и ПП являются несовместимыми полимерами. ПЭ кристаллизуется в более стабильную орторомбическую решетку, а ПП – в моноклинную форму.

На рис. 1 приведена потеря массы (кр. 1) и окисление (кр. 2) смеси ПП-ПЭ после 20 часов действия электрических разрядов в воздухе в зависимости от концентрации ПЭ в смеси. Из рис. 1 видно, что в интервале концентраций ПЭ 0.5-1 вес. % наблюдается аномально большая потеря массы и окисление образца. В то же время в этом же интервале концентраций ПЭ наблюдается аномально резкое снижение электрической прочности (рис. 2, кр. 1).

Известно, что ПП является менее устойчивым к воздействию электрических разрядов, чем ПЭ, что объясняется наличием третичных атомов углерода в макромолекулах ПП. Действительно, за 20 часов электрического старения в наших

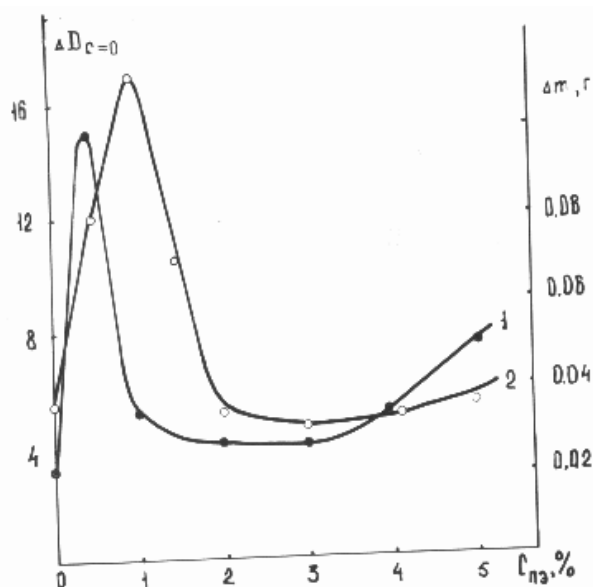


Рис. 1. Изменение потери массы (кр. 1) и окисления (кр. 2) смеси ПП-ПЭ после 20 часов воздействия электрических разрядов в воздухе в зависимости от концентраций ПЭ в смеси ($U_{ст}=9$ кВ)

условиях у индивидуального ПП убыль массы составила около 20 мг, а у индивидуального ПЭ – лишь 8 мг. Казалось бы, что введение ПЭ в ПП должно было повысить его стойкость к действию электрических разрядов, однако, в области малых добавок ПЭ в ПП этого не наблюдается. Экстремальный характер потери массы и окисления в области 0.5-1 вес. % ПЭ может быть объяснен с помощью представления о межфазном слое.

Согласно [1, 2], экстремальный характер изменения свойств полимерных смесей в области очень малых добавок одного из компонентов (модификатора) объясняется расслоением полимерного раствора при определенном содержании модификатора, его выделением в дисперсную фазу и образованием межфазного слоя со специфическими свойствами. При этом модификатор может образовать как некоторый армирующий каркас или заполнять структурные дефекты полимерной матрицы, т.е. обеспечивать ее более мелкую и однородную структуру или же, наоборот, разрыхлять структуру матрицы и повысить ее дефектность.

Резкое увеличение потери массы и окисления под действием разрядов при введении в ПП 0.5-1 вес. % ПЭ, а также резкое уменьшение электрической прочности (рис. 2, кр. 1) свидетельствует о том, что образующийся в ПП межфазный слой обладает большей неплотностью упаковки макромолекул, чем сам ПП. Малое межмолекулярное

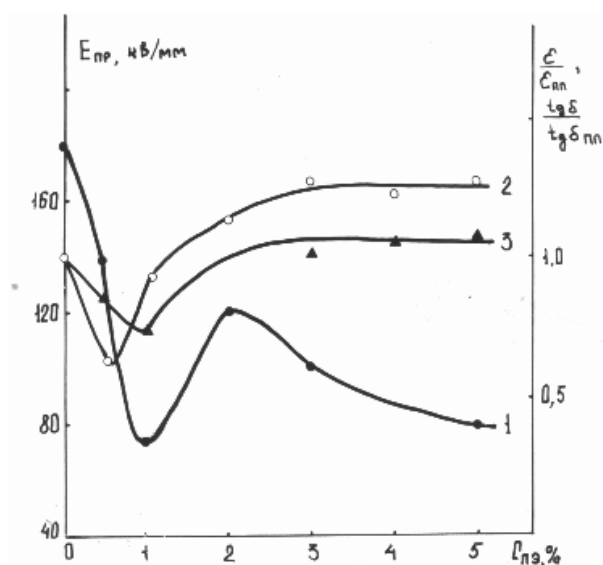


Рис. 2. Изменение электрической прочности $E_{пр}$ (кр. 1) смеси ПП-ПЭ, тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (кр. 2) и относительной диэлектрической проницаемости ϵ (кр. 3) в зависимости от концентраций ПЭ в смеси.

взаимодействие несовместимых полимеров приводит к снижению плотности энергии когезии системы, что эквивалентно появлению избыточного свободного объема в межфазном слое [3]. Об этом же свидетельствует зависимость $\text{tg}\delta$ и ϵ смесей ПП-ПЭ, измеренных при комнатной температуре, от концентрации ПЭ (рис. 2). При концентрациях ПЭ 0.5-1 вес. % наблюдается резкое уменьшение $\text{tg}\delta$ (кр. 2) и ϵ (кр. 3), после чего с дальнейшим увеличением концентрации ПЭ $\text{tg}\delta$ и ϵ возрастают и становятся соизмеримыми со значениями у индивидуального образца ПП.

Возрастание неплотности упаковки макромолекул в межфазном слое приводит к увеличению поверхности, доступной действию электронно-ионной бомбардировки, и кислородным газообразным продуктам разряда, что интенсифицирует процесс эрозии, т.е. потерю массы. Кроме того, в силу облегчения диффузии газообразных

кислородосодержащих продуктов разряда (в первую очередь - озона) вглубь полимера интенсифицируется окисление макромолекул ПП.

Поскольку межфазное расслоение, сопровождающееся увеличением неплотности упаковки полимерных цепей, эквивалентно нарушению сплошности полимера, пробой полимера облегчается и кратковременная электрическая прочность полимера резко снижается.

В момент межфазного расслоения образуется большое количество частиц модификатора малых размеров и величина межфазного слоя максимальна. С дальнейшим увеличением содержания модификатора размеры частиц возрастают, а их концентрация снижается [3] и межфазный слой уменьшается. Действительно, в нашем случае после концентрации ПЭ 1 вес. % наблюдается резкое снижение окисления и потери массы, а также возрастание электрической прочности (рис. 1).

Используя методику работ [1, 2] и, исходя из минимума свободной энергии системы в момент расслаивания, определим средний радиус частиц ПЭ в момент межфазного разделения:

$$r = \sqrt{\frac{A}{\delta_{12}}}$$

где $A = \frac{3}{4} \pi \ln \frac{n_1}{n_2} \cdot KT$; n_1 и n_2 – концентрации макромолекул ПП и ПЭ, K - постоянная

Больцмана, T - абсолютная температура, δ_{12} - коэффициент межфазного натяжения.

Переходя к молекулярным весам, перепишем A в виде:

$$A = \frac{3}{4} \pi \ln \left(\frac{m_1 \rho_2 V_2}{m_2 \rho_1 V_1} \right) kT$$

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{m_1 \mu_2}{\mu_1 m_2}$$

$$\mu = \rho V$$

где m_1 , μ_1 , ρ_1 , V_1 и m_2 , μ_2 , ρ_2 , V_2 – масса, молекулярный вес, удельная плотность и мольный объем ПП и ПЭ соответственно. Коэффициент межфазного натяжения вычисляли по формуле [4]

$$\delta_{12} = (\delta_m^2 - \delta_{m1}^2)^2$$

Предполагая, что расслоение системы ПП-ПЭ происходит при концентрации ПЭ 0.5-1 вес. % и, используя характеристики ПП и ПЭ, приведенные в [5], получим, что средний радиус частиц ПЭ в момент межфазного разделения составляет $r = (1.2-1.3) \cdot 10^{-8}$ м, а концентрация их

$$N_2 = \frac{m_2}{\rho_2 \frac{4}{3} \pi r^3} \approx 10^{21} \frac{1}{\text{м}^3}$$

Таким образом, можно считать, что в момент расслоения композиции ПП-ПЭ при концентрации ПЭ 0.5-1 вес. %, частицы ПЭ разрушают надмолекулярную структуру ПП, приводя к образованию межфазного слоя с неплотной упаковкой макромолекул. Это приводит к резкому снижению электрической прочности, диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь, а также к резкому возрастанию потерь массы и окисления под действием электрических разрядов в воздухе [6-8].

Аналогично можно подсчитать размеры частиц ПП в ПЭ в момент межфазного разделения. Они составляют $r_{кр}=1.26 \cdot 10^{-8}$, а их концентрация $N=10^{21} \text{ 1/м}^3$.

У смеси ПС-ПВХ резкий максимум скорости потери и окисления наблюдается как при введении 0.05-0.5 вес. % ПВХ в ПС, так и при введении такого же количества ПС в ПВХ, т.е. как малая добавка ПС в ПВХ, так и ПВХ в ПС вызывает резкое разрушение полимерной матрицы, т.е. способствует формированию разрыхленного межфазного слоя. При этом $r_{кр}=17\text{нм}$, а $N_{кр}=4 \cdot 10^{19} \text{ 1/м}^3$ (рис. 3).

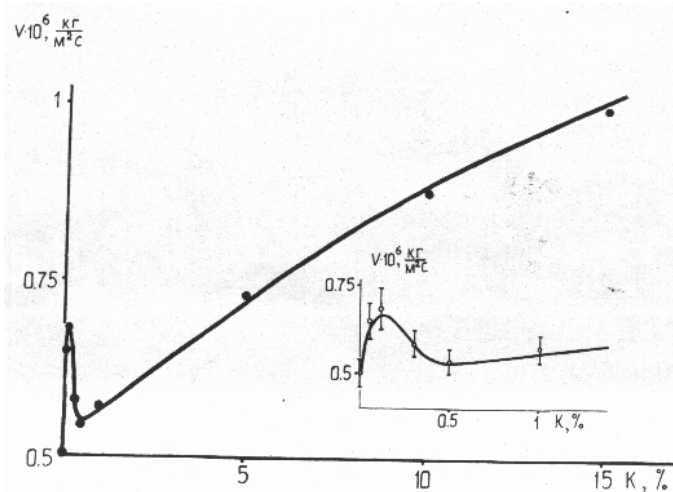


Рис.3. Изменение скорости потери массы смеси ПС-ПВХ под действием разрядов в зависимости от концентрации ПВХ. $U=9 \text{ кВ}$.

Рассмотрим возможные причины экстремального изменения стойкости. Можно предположить, что основную роль в процессах формирования структуры смеси в момент фазового расслоения играет различие в коэффициентах поверхностного натяжения γ компонентов: у ПЭ ($\gamma=33.6 \text{ дин/см}$) больше, чем у ПП ($\gamma=29.6 \text{ дин/см}$). Поэтому ПЭ в ПП образует устойчивые сферические частицы и препятствует росту структурных элементов ПП, усиливая дефектность смеси. Увеличение дефектности смеси способствует диффузии кислорода и газообразных продуктов разряда вглубь полимера, т.е. интенсифицирует электрическое старение. При добавке ПП в ПЭ его макромолекулы заполняют свободные участки между структурными элементами матрицы и сплошность смеси, а следовательно, стойкость к электрическому старению, повышается.

γ ПС мало отличается от γ ПВХ (41 и 41.5 дин/см, соответственно), кроме того, образующиеся при разрушении ПВХ атомы хлора являются сильным деструктурирующим агентом, что вносит дополнительный вклад в разрушение ПС. Введение малых добавок ПВХ ускоряет электрическое старение ПС, и поэтому положительный эффект малых добавок ПС не заметен [6].

2. Кулезнев В.Н., Клыкова В.Д., Кандырин Л.Б., Вершинин Л.В.- /Респ. межвед. сб.- Киев: Наукова думка, 1982, № 14 – С. 14-20.
3. Новиков М.А. и др. Высокомолек. соед., 1978, 20 Б, № 3, С. 224 –226.
4. Owens D.K., Wendt R.C. J. Appl. Polym. Sci., 1969, 13, 1741 – 1749.
5. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров.- М.: Химия, 1976.
6. Алиев А.А., Горбунов А.М., [Малин В.П.] Электрическое старение полимерных смесей. Сб. трудов VIII Всесоюзной конференции по старению и стабилизации полимеров.- Душанбе, 1989, С.109.
7. Багиров М.А., [Малин В.П.], Алиев А.А., Осколонов В.А. Закономерности разрушения смесей полипропилена с малыми добавками полиэтилена под действием электрических разрядов. Сб. трудов Аз. ПИ им. Ч. Ильдырым, Баку, 1988. С. 3 – 8.
8. Багиров М.А., [Малин В.П.], Алиев А.А., Горбунов А.М., Гусейнова Н.Д. Электроизоляционные смеси полиэтилен – полипропилен с малым содержанием одного из компонентов. Сб. трудов Аз.ПИ им. Ч. Ильдырым, Баку, 1989. С. 3 – 8.

POLİMER QARIŞIQLARIN KOMPONENTLƏRİNDƏN BİRİNİN KİÇİK AŞQARLAR SAHƏSİNDƏ ELEKTRİK BOŞALMALARIN TƏSİRİ ALTINDA DAĞILMASI

ƏLİYEV A. Ə.

Ərintidən alınmış PEVP – PP və məhluldan hazırlanmış PS – PVX qarışıqların, komponentlərinin kiçik konsentrasiyaları (0.1 – 10 mass %) oblastında, elektrik köhnəlməsi tədqiq edilmişdir. Aşkar olunmuşdur ki, PE – nin PP – yə kiçik əlavəsi PP – nin eroziyasını və elektrik xassələrinin dəyişməsinə kifayət qədər intensivləşdirir. PS – PVX qarışıqlarında da PS – in, ona, kiçik miqdarda (1 mass %-ə qədər) PVX əlavə edilməsi təqdirdə, anormal tez dağılma müşahidə edilir, ancaq az miqdarda PS əlavələri PVX – nin dağılmasına praktiki olaraq heç bir təsir göstərmirlər.

A COLLAPSE OF POLYMER MIXTURES IN FIELD OF FEW ADDITIONS OF ONE OF THE COMPONENTS UNDER THE ELECTRICAL DISCHARGES INFLUENCE

ALIYEV A.A.

In field of few (0.1 – 10 mass %) components concentration an electrical aging of PEVC – PP mixture gained from fusion and PS – PVC prepared from solution has been under research. It's discovered that a few addition of PE (1 – 2 mass %) to PP considerably intensifies the electrical properties changing and PP erosion. It's also observed a quick abnormal destruction of PS – PVC during addition of PVC with concentration of 1 % mass but few of PS don't influence a collapse of PVC.