

Выводы

Обнаружено исчезновение малоуглового меридионального рентгеновского рефлекса для быстрых вытянутых волокон из поливинилового спирта с малой степенью термической вытяжки. Можно предположить, что отсутствие малоуглового рефлекса может быть связано с нерегулярностью надмолекулярной структуры волокон, причем эта нерегулярность увеличивается с увеличением степени вытяжки.

Ленинградский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна

Поступила в редакцию
4 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Mochizuki, J. Chem. Soc. Japan, 81, 44, 1960.
2. Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, А. Г. Повещенко, С. Я. Френкель, А. Я. Сорокин, Высокомолек. соед., А10, 1191, 1968.
3. Б. М. Гинзбург, А. Я. Сорокин, Высокомолек. соед., 8, 1234, 1966.
4. Б. М. Гинзбург, Диссертация, 1966.
5. Ю. Д. Андриченко, Т. В. Дружинина, Ю. А. Зубов, А. А. Конкин, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 7, 2127, 1965.
6. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цванкин, Т. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 406, 1964.
7. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, 1965, стр. 451.
8. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 353, 1967.
9. R. Hosemann, Polymer, 3, 349, 1962.
10. K. Hess, H. Kiessig, Kolloid-Z., 130, 10, 1953.
11. В. А. Марихин, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 7, 441, 1965.

УДК 678.54:620.193.91

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ ЦИАНЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Н. В. Варенцова, В. С. Домкин, В. А. Петренко

В последнее время в конденсаторостроении находят применение материалы на основе цианэтиловых эфиров целлюлозы, имеющие повышенное значение диэлектрической проницаемости [1, 2]. Известно [3, 4], что в процессе эксплуатации конденсаторов под действием электрического поля, особенно при повышенной температуре, происходит старение диэлектрика, заканчивающееся пробоем. Для некоторых органических пленок изучены закономерности электрического старения [3], тогда как для цианэтиловых эфиров целлюлозы такие данные в литературе отсутствуют.

В данной работе представлены результаты изучения закономерностей электрического старения одного из представителей цианэтиловых производных целлюлозы — цианэтилцеллюлозы (ЦЭЦ), содержащей 2,75 цианэтильных групп на одно целлюлозное звено. Пленку толщиной 20—100 мк приготавливали испарением 10%-ного раствора ЦЭЦ в смешанном растворителе метиленхлорид — метanol в соотношении 9 : 1.

В процессе работы изучены зависимости среднего времени «жизни» τ (время от момента приложения напряжения на образец до его пробоя) от напряженности электрического поля E и температуры T . Обработку экспериментальных результатов производили методом, предложенным в [4].

Кроме того, исследовали температурную зависимость пробивной напряженности пленок ЦЭЦ — $E_{\text{пр}} = f(T)$.

Полученные нами экспериментальные результаты, характеризующие зависимости $\tau = f(E)$ при $T = \text{const}$ при старении ЦЭЦ в переменном электрическом поле, представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что в переменном поле для пленок ЦЭЦ, так же как и для других полимеров [4], зависимость $\lg \tau = f(\lg E)$ изображается прямой линией с изломом при $E^* \cong 50 \text{ кв/мм}$, т. е. выполняется соотношение

$$\tau = B E^{-m_i}, \quad (1)$$

где $m_1 \cong 3,1$ при $E < E^*$ и $m_2 = 17$ при $E > E^*$.

Следует отметить, что согласно [4] для ряда других диэлектриков получены следующие величины коэффициентов:

$$m_1 \sim 3-4; \quad m_2 \cong 10-12.$$

В постоянном электрическом поле при комнатной температуре (рис. 1) заметное старение пленки происходит только при напряженностях поля, близких к пробивным.

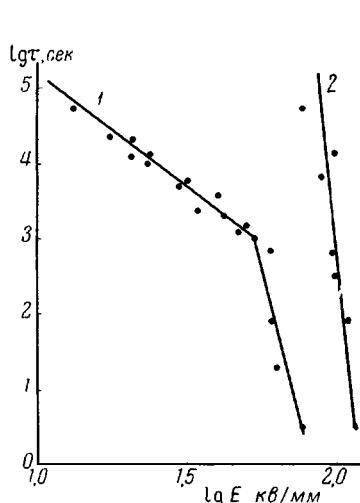


Рис. 1

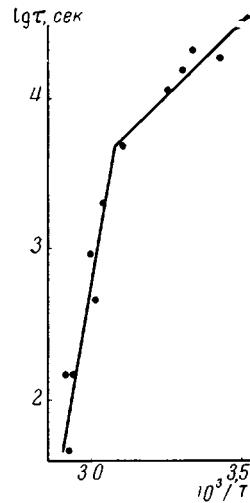


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость времени жизни τ от напряженности приложенного электрического поля E : 1 — переменное, 2 — постоянное поле

Рис. 2. Зависимость времени жизни τ при напряженности электрического поля $E = 20 \text{ кв/мм}$ от температуры

На рис. 2 представлена температурная зависимость времени жизни пленок ЦЭЦ при старении в переменном электрическом поле. Как видно, зависимость $\lg \tau = f(1/T)$ изображается прямой линией с изломом при некоторой температуре T^* . Следовательно, в данном случае выполняется соотношение

$$\tau = A e^{\frac{\Delta U_{1\tau}}{kT}}, \quad (2)$$

где $\Delta U_{1\tau} = 0,36 \text{ эв}$ при $T < T^*$ и $\Delta U_{2\tau} = 2,24 \text{ эв}$ при $T > T^*$.

Экспериментальные результаты, характеризующие температурную зависимость $E_{\text{пр}}$ пленок ЦЭЦ в постоянном и переменном полях, приведены на рис. 3. Видно, что в постоянном поле в интервале от 20 до 100° справедливо соотношение

$$E_{\text{пр}} = C e^{\frac{\Delta U_{E_{\text{пр}}}}{kT}}, \quad (3)$$

причем

$$\Delta U_{E_{\text{пр}}} = 0,22 \text{ эв}$$

На этом же рисунке приведена температурная зависимость удельного объемного сопротивления ρ_v ЦЭЦ. Видно, что экспоненциальная зависимость

$$\rho_v = B e^{\frac{\Delta U_{\rho_v}}{kT}} \quad (4)$$

выполняется и в этом случае, причем $\Delta U_{\rho_v} = 0,45 \text{ эв}$. Следовательно, отно-

шение $\frac{\Delta U_{\rho_v}}{\Delta U_{E_{\text{пр}}}} = 2$, что указывает, согласно [3], на тепловой характер пробоя пленок ЦЭЦ в постоянном электрическом поле.

Зависимость $\lg E_{\text{пр}} = f(1/T)$ при испытаниях пленки ЦЭЦ в переменном поле изображается прямой линией с изломом при 60° (рис. 3). Из рис. 3 видно, что в интервале $T > 60^\circ$ величины пробивной напряженности в постоянном и переменном полях, а также и значения энергий активации оказываются равными. Это свидетельствует о том, что в указанном интервале температур характер пробоя пленок ЦЭЦ является одинаковым как в постоянном, так и в переменном электрических полях.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность А. Н. Цикину и С. Н. Койкову за ценные указания при обсуждении результатов исследования.

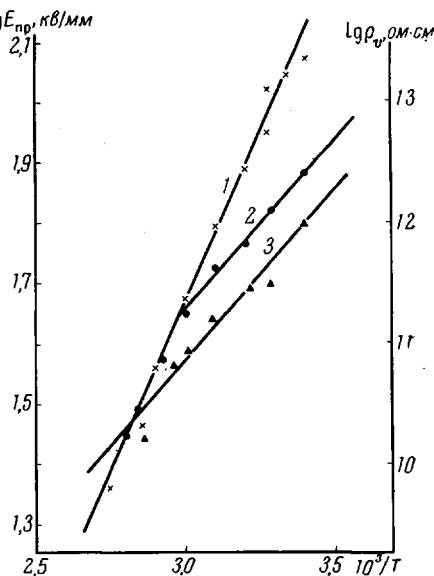


Рис. 3. Зависимость пробивной напряженности $E_{\text{пр}}$ (1, 2) и удельного объемного сопротивления ρ_v (3) от температуры: 1 — постоянное; 2 — переменное поле

Выводы

Полученные экспериментальные результаты указывают, что при электрическом старении время жизни пленок цианэтилцеллюзы (ЦЭЦ) уменьшается по степенному закону с ростом напряжения, при котором производится старение, и снижается по экспоненциальному закону с увеличением температуры. Показано также, что в постоянном поле в интервале температур выше 20° и в переменном поле при $T > 60^\circ$ пробой пленки ЦЭЦ является тепловым.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
5 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Materials in Design Eng., 52, 18, 185, 1960.
2. М. П. Козлов, М. В. Прокофьева, Пласт. массы, 1966, № 10, 17.
3. Г. И. Сканави, Физика диэлектриков (область сильных полей), Физматгиз, 1958.
4. С. Н. Койков, А. Н. Цикин, Электрическое старение твердых диэлектриков, изд-во «Энергия», 1968.