

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1975

УДК 541.64:537.52

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА НАПРАВЛЕНИЕ РОСТА КАНАЛОВ ЧАСТИЧНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРОБОЯ

Г. Б. Шпаковская, М. А. Мартынов, А. М. Лобанов,
Е. А. Леоско, П. А. Ильченко, О. С. Романовская

Приведены данные о направлении роста каналов неполного электрического пробоя (дendритов) в высокоориентированных полимерах различной степени кристалличности. Рассчитано весовое соотношение внутрифибриллярных и межфибриллярных аморфных прослоек. Показано, что анизотропия распределения аморфной фазы ведет к ориентации каналов dendритов в ориентированных кристаллизующихся полимерах. На основании полученных данных делается вывод о преимущественном росте каналов неполного электрического пробоя в аморфных областях полимера.

Ориентационная вытяжка полимеров, приводящая к глубоким структурным изменениям, существенно влияет на их электрические свойства, в том числе на электрическую прочность [1] и на анизотропию роста каналов полного и частичного электрического пробоя [2]. Специфическая структура высокоориентированных полимерных систем позволяет предположить непосредственную связь между анизотропными элементами этой структуры (например, фибрill) с анизотропией dendritostойкости и электрической прочности. Однако систематических экспериментальных данных для установления подобных корреляций практически не получено.

Настоящая работа посвящена исследованию развития каналов неполного пробоя и структуры полимеров в целях нахождения указанных выше корреляций, представляющих не только научный интерес, но и имеющих важное практическое значение для разработки высоковольтной изоляции.

Исследовали полиэтилен высокого давления (ПЭВД), сополимеры этилена с пропиленом (СЭП-3) и этилена с винилацетатом (СЭВ-11), фторопласт Ф-4МБ [3], полиэтилен низкого давления (ПЭНД) и полипропилен (ПП). Образцы готовили обычными методами прессования (ПЭВД, ПЭНД, Ф-4МБ, ПП) и литья (СЭП-3), после чего подвергали вытяжке в 2–6 раз при 20 и 100° на разрывной машине со скоростью 20 мм/мин.

Надмолекулярную организацию образцов изучали методами большеугловой дифракции и малоуглового рассеяния рентгеновых лучей на установке УРС-50ИМ и КРМ-1 соответственно. Использовали излучение $Cu K\alpha$, фильтрованное никелем. На специальной приставке получали кривые азимутального распределения интенсивности большеугловых рефлексов, по которым строили схемы рентгенограмм. Кривые азимутального распределения использовали также для корректирования интенсивности рефлексов на обычных экваториальных дифрактограммах в случае определений степени кристалличности ориентированных образцов.

Разброс осей кристаллитов относительно оси текстуры (степень ориентации образцов) оценивали параметром

$$f_\alpha = 1 - \frac{\sqrt{\bar{a}^2 - 4}}{89,9}, \quad (1)$$

где \bar{a} – полуширина максимума кривой азимутального распределения интенсивности на половине его высоты для исследованного образца.

Все методики большеугловой дифракции, включая определение рентгеновской степени кристалличности изотропных и высокоориентированных образцов, использованные в настоящей работе, подробно изложены в [4].

Для каждого образца полимера получали серию кривых малоуглового рентгеновского рассеяния поворотом образца в плоскости, перпендикулярной гoniометру и первичному пучку, с интервалом в 10° . Набор кривых позволяет построить общую картину малоуглового рассеяния, аналогичную фоторентгенограмме.

Каналы частичного электрического пробоя в образцах полимеров на частоте 50 Гц при комнатной температуре наблюдали по методике [5]. Электродами служили стальные иглы, которые вводили таким образом, чтобы электрическое поле было направлено вдоль или перпендикулярно оси вытяжки образца.

Высокоориентированные кристаллические полимеры обладают большепериодичной структурой, находящей выражение в дискретных максимумах малоуглового рентгеновского рассеяния. Возникновение этих максимумов является следствием дифракции рентгеновых лучей на участках с большей (кристаллиты) и меньшей (внутрифибриллярные аморфные прослойки (ВФАП)) электронной плотностью. Линейное чередование таких участков вдоль оси ориентации определяют как фибриллу [6]. Если структура фибриллы вдоль ее продольной оси изучена в настоящее время достаточно хорошо, то понятия поперечной границы фибриллы и межфибриллярного пространства остаются неясными. В [7–9] было показано, что в отожженных высокоориентированных образцах полимеров фибриллы плотно смыкаются, образуя систему поперечных извилистых слоев. В то же время в низкокристаллических полимерах можно ожидать значительных нарушений порядка в расположении макромолекул на «границах» фибриллы и наличия межфибриллярных аморфных прослоек [10, 11].

Основываясь на формальной (тем не менее отвечающей сегодняшним экспериментальным данным) модели структуры ориентированных полимеров с чередующимися аморфно-кристаллическими областями вдоль оси фибрилл и межфибриллярными аморфными прослойками, в какой-то степени заполненными неупорядоченными молекулами, в работе [12] было показано, что объемная кристалличность фибриллы любого полимера постоянна и равна $\frac{2}{3}$, а весовая определяется соотношением

$$k_\Phi = \frac{2}{2 + (\rho_a/\rho_k)}, \quad (2)$$

где ρ_a и ρ_k — плотности ВФАП и кристаллитов соответственно.

Значения ρ_a и ρ_k , по данным различных авторов, существенно различаются (от 0,4 до 0,9 [10–15]). В настоящей работе в качестве ρ_a взяты средние плотности неупорядоченных областей изотропных полимеров [4]. Для СЭВ-11 ρ_a было рассчитано исходя из измеренной степени кристалличности полимера и весового содержания (11%) поливинилацетата с $\rho=1,18 \text{ г/см}^3$.

Основываясь на формальной модели, можно записать соотношение

$$k_\Phi = \frac{k_0}{A_\Phi + k_0}; \quad (3)$$

$$k_0 + A_\Phi + A_m = 1, \quad (4)$$

где k_0 — общая весовая степень кристалличности образца; A_Φ и A_m — весовые доли внутрифибриллярных и межфибриллярных аморфных прослоек.

На рис. 1 приведены рентгенограммы исследованных полимеров. Наличие интенсивных меридиональных рефлексов свидетельствует о том, что исследованные ориентированные полимеры имеют фибриллярное строение. Наличие менее интенсивных, чем меридиональный рефлекс, четырехточечных рефлексов свидетельствует о присутствии остатков исходной надмолекулярной структуры (вероятно, деформированных сферолитов). В образце фторполимера Ф-4МБ размытые акваториальные рефлексы, по-видимому, свидетельствуют о наличии периодичности структуры в направлении, пер-

К статье Г. Б. Шпаковской и др., к стр. 1899

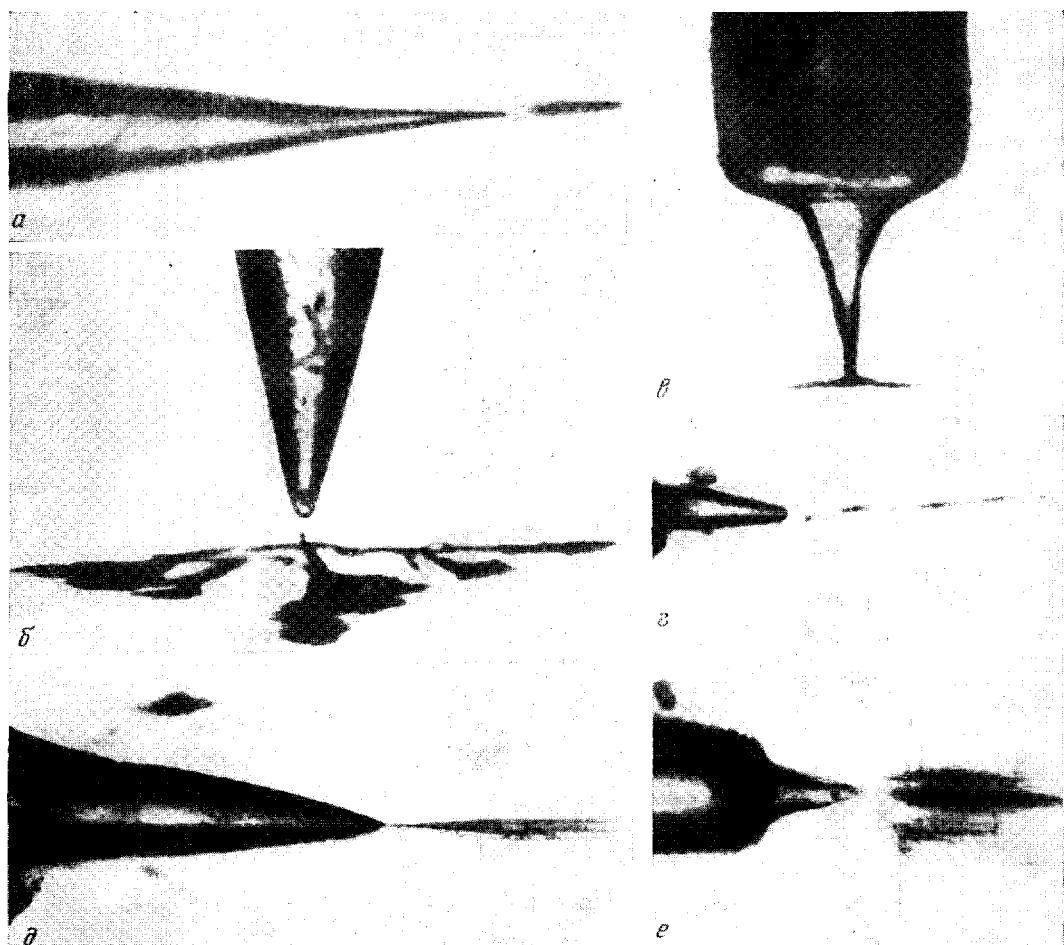


Рис. 2. Микрофотографии дендритов в ориентированных образцах ПЭВД (а, б), СЭП (в, г) и Ф-4МБ (д, е):

а, в, д — электрическое поле совпадает по направлению с осью ориентации; б, г, е — электрическое поле перпендикулярно оси ориентации. Направление оси ориентации горизонтальное (а, б, д, е) и вертикальное (в, г)

перпендикулярном оси фибриллы. Все рентгенограммы показывают высокую степень с-ориентации кристаллитов, что также подтверждает существование фибрillлярной структуры. Степень ориентации кристаллитов в этих образцах была высокой и составляла 88—94 %.

Несмотря на фибрillлярность образцов, направление каналов частично-го пробоя в них различно. В ПЭВД и СЭВ-11 каналы частичного пробоя (рис. 2, а, б) направлены параллельно оси вытяжки независимо от направления электрического поля относительно оси ориентации.

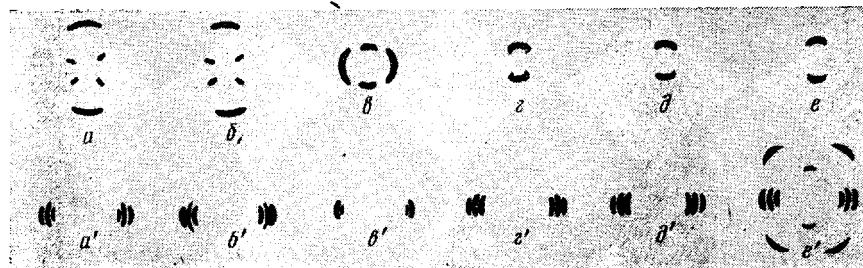


Рис. 1. Схемы рентгенограмм ориентированных полимеров в малых (а—е) и больших углах (а'—е') ПЭВД (а, а'), СЭВ-11 (б, б'), Ф-4МБ (в, в') ПЭНД (г, г'), СЭП-3 (д, д') и ПП (е, е') при 20° (а, а'-е, е') и 100° (г, г'-е, е') и степени вытяжки 240 (а, а'), 260 (б, б'), 300 (в, в'), 450 (г, г'), 600 (д, д') и 550% (е, е')

В ПЭНД, СЭП-3 и ПП каналы частичного пробоя направлены перпендикулярно оси ориентации как для случая, когда электрическое поле направлено вдоль оси вытяжки, так и когда оно перпендикулярно оси вытяжки (рис. 2, в, г). В образце фторполимера дендрит распространяется параллельно оси вытяжки, если электрическое поле и ось ориентации совпадают по направлению (рис. 2, д). Если электрическое поле нормально к оси вытяжки, то дендрит имеет два направления: совпадающее и перпендикулярное оси вытяжки (рис. 2, е; см. вклейку к стр. 1887).

Известно, что стойкость к появлению каналов частичного пробоя существенно возрастает с повышением степени кристалличности полимеров [5]. На этом основании было сделано предположение, что ускорение электронов, ответственных за образование каналов частичного пробоя, происходит в менее плотных аморфных областях полимера.

Используя соотношения [2—4], мы рассчитали доли аморфной фазы исследуемых ориентированных образцов полимеров в фибрillле и межфибрillлярном промежутке (таблица). Получена корреляция между направлением каналов частичного пробоя и распределением аморфной фазы внутри фибрillл и между ними. Так, доля аморфной фазы в ПЭВД и

Весовое содержание внутрифибрillлярных (ВФАП) и межфибрillлярных (МФАП) прослоек в ориентированных полимерах

Полимер	Степень вытяжки, %	Исходная степень кристалличности, %	Степень ориентации, %	Степень кристалличности ориентированных образцов, %	ρ_a/ρ_k	$k_F, \%$	ВФАП, %	МФАП, %
ПЭВД	240	30	88	35	0,90	69	16	49
СЭВ-11	260	18	94	32	0,97	68	15	53
Ф-4МБ	300	32	91	50	0,89	68	24	26
ПЭНД	450	50	92	60	0,90	69	27	13
СЭП-3	600	48	94	55	0,90	69	25	20
ПП	550	56	92	70	0,91	69	30	~0

СЭВ-11 в межфибриллярном промежутке значительно превышает внутрифибриллярную. Каналы частичного пробоя в этих полимерах развиваются вдоль фибрилл. Наоборот, в тех образцах, где межфибриллярная доля аморфной фазы меньше фибриллярной, каналы частичного пробоя развиваются поперек оси фибрилл. Таким образом, наши исследования также подтверждают, что структуру таких полимеров можно описать в виде модели поперечных извилистых чередующихся аморфных и кристаллических слоев.

В образцах Ф-4МБ, где, по нашим расчетам, весовое содержание внутрифибриллярной аморфной фазы равно межфибриллярной, каналы частичного пробоя могут распространяться как параллельно, так и перпендикулярно оси вытяжки. Следует отметить, что качественно результаты настоящей работы не меняются, если для отношения ρ_a/ρ_k в уравнении (2) взять наименьшие значения —0,4—0,5 [13, 14].

Таким образом, анизотропия распределения аморфной фазы ведет к ориентации каналов частичного электрического пробоя в ориентированных кристаллизующихся полимерах. Полученные данные могут служить доказательством высказанного ранее [2, 5] предположения о том, что ускорение электронов, образующих лавину, происходит в менее плотных аморфных областях полимера.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
1 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Электрические свойства полимеров, под ред. Б. И. Сажина, «Химия», 1970.
2. А. М. Лобанов, Г. Б. Шпаковская, О. С. Романовская, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., *B11*, 755, 1969.
3. С. Г. Малкевич, Л. В. Черешкевич, З. К. Наумова, Н. С. Дмитриева, Н. Г. Стаборовская, Н. Г. Львова, Л. Г. Кочкина, Т. Г. Макеенко, В. А. Ерохова, Н. Е. Михайловая, Пласт. массы, 1970, № 5, 13.
4. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972.
5. Г. Б. Шпаковская, О. С. Романовская, А. М. Лобанов, А. Д. Печенин, Л. А. Дроведецкая, Ю. М. Южин, Пласт. массы, 1972, № 7, 41.
6. K. Hess, H. Kiessig, Naturwissenschaften, *31*, 171, 1943.
7. M. Laue, Röntgenstrahle-Interferenzen, Berlin, 1960.
8. O. Kratky, G. Porod, J. Colloid Sci., *4*, 35, 1949.
9. H. Janeschitz-Kriegl, O. Kratky, G. Porod, Z. Elektrochem., *56*, 146, 1952.
10. Б. М. Гинзбург, М. А. Мартынов, Высокомолек. соед., *B16*, 17, 1974.
11. Б. М. Гинзбург, К. Б. Курбанов, М. А. Мартынов, С. Я. Межирова, Ш. Туйчиев, А. А. Хусаинов, Высокомолек. соед., *A15*, 1407, 1973.
12. А. Ш. Гойхман, Высокомолек. соед., *B14*, 706, 1972.
13. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, *10*, 838, 1968.
14. И. И. Перепечко, В. А. Гречишник, Л. Г. Казарян, Ж. Г. Василенко, В. А. Берестнев, Высокомолек. соед., *A12*, 438, 1970.
15. Ш. Туйчиев, Н. Султанов, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., *A12*, 2025, 1970.