

УДК 541.64 : 539.3 : 537.226

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ НА ПРОЦЕСС ПРОБОЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*М. А. Багиров, А. Я. Джалилов, В. П. Малин,
Ю. Н. Газарян, А. А. Алиев*

Исследовано влияние одноосной вытяжки, приводящей к ориентации полимерных цепей, на электрическую прочность пленки ПВХ при кратковременном и длительном воздействии электрического напряжения (при различных температурных условиях и варьировании окружающей среды).

Известно [1], что одноосная вытяжка, приводящая к ориентации макромолекул, вызывает анизотропию кратковременной электрической прочности, т. е. развитие процесса пробоя в ориентированных полимерах облегчается в направлении, параллельном оси вытяжки, а в перпендикулярном направлении происходит упрочнение диэлектрика. Важной характеристикой полимерных электроизоляционных материалов (в частности, волокон и пленок) является также их время жизни τ , т. е. время от момента приложения электрического напряжения к образцу до его пробоя, так как знание кривой времени жизни (зависимости τ от напряженности поля E) позволяет по результатам испытаний при больших напряженностях поля прогнозировать срок службы полимерной изоляции при малых (рабочих) напряженностях [2].

Однако при больших степенях вытяжки наряду с ориентацией в полимерах за счет механических напряжений возникают микротрешины, что может облегчить процесс пробоя и в направлении перпендикулярном оси вытяжки. В связи с этим нами было исследовано влияние одноосной вытяжки на кратковременную электрическую прочность E_{pr} и время жизни τ пленки поливинилхлорида при варьировании степени вытяжки, температуры и окружающей среды.

Исследовали пластифицированную пленку ПВХ технической марки В ГОСТ-16272-70. Одноосную вытяжку осуществляли при температуре 60° с помощью специального растягивающего приспособления, состоящего из прямоугольной металлической рамки и размещенных на ней двух цилиндров. Степень вытяжки определяли по изменению начальной длины между несколькими фиксированными точками, нанесенными на образец, и характеризовали некоторым параметром λ ($\lambda = L/L_0$, L_0 и L – расстояние между фиксированными точками до и после вытяжки). Поскольку при вытяжке полимеров в них возникают внутренние механические напряжения, т. е. ориентированных образцов пленки ПВХ определяли как в механически нагруженном состоянии (т. е. не вынимая образец из вытяжного устройства), так и после удаления механического напряжения термофиксацией при 80°. Термофиксация ориентированных образцов способствовала также предотвращению обратной деформации после снятия вытяжного устройства.

Кратковременную электрическую прочность E_{pr} определяли при подъеме напряжения со скоростью 2 кв/сек, используя латунные электроды с закругленными краями диаметром 4 и 8 мм. Время жизни определяли при электрическом напряжении промышленной частоты по методике, описанной в работе [3]. Погрешность в измерении E_{pr} и τ составляла ~10 и 20% соответственно.

В исследованном интервале напряженностей электрического поля (30–130 кв/мм) кривая времени жизни неориентированной пленки ПВХ тол-

шиной $23 \pm 0,4 \text{ мкм}$ изображается прямой линией в полулогарифмических координатах ($\lg \tau$, E), т. е. описывается уравнением $\tau = A \exp(-BE)$ (A и B — некоторые эмпирические коэффициенты). Повышение температуры испытаний в интервале $25—120^\circ$ смещает зависимость $\lg \tau = f(E)$ в сторону более низких напряженностей поля, т. е. ускоряет процесс пробоя полимера. Чтобы убедиться в том, что повышение температуры от 25 до 120° не приводит к существенным изменениям в структуре ПВХ, которые могут повлиять на зависимость $\lg \tau = f(E)$, проводили контрольный опыт: температуру медленно повышали до 120° , выдерживали образец в течение 2 час. при этой температуре, а затем медленно охлаждали до комнатной температуры, при которой снимали кривую его времени жизни. Оказалось, что кривая времени жизни для этого образца в пределах погрешности эксперимента совпадает с зависимостью $\tau = f(E)$ для исходного образца (рис. 1).

После одноосной ориентационной вытяжки в 3 раза на кривой времени жизни пленки ПВХ (рис. 1, кривые 2, 3) наблюдаются существенные изменения: зависимость $\lg \tau = f(E)$ претерпевает излом в некоторой точке $\tau^*(E^*)$, т. е. описывается формулой $\tau = A_i \exp(-B_i E)$ ($i=1; 2$); $i=1$ относится к участку кривой $E < E^*(\tau > \tau^*)$, а $i=2$ — к участку $E > E^*(\tau < \tau^*)$. Значения коэффициентов A_i и B_i приведены в табл. 1. Зависимости $\lg \tau = f(E)$ для исходного и ориентированного образцов пересекаются, при этом для больших значений E время жизни у ориентированного образца больше, чем у неориентированного, а при малых значениях E — меньше.

Аналогичные результаты нами были получены для пленки ПЭ в работе [3], однако в указанной работе кривая времени жизни определялась, когда образец находился в механически нагруженном состоянии, и поэтому можно было предположить, что наличие излома на кривой времени жизни ориентированных образцов связано с механическими напряжениями, возникающими при вытяжке полимерной пленки. Контрольный эксперимент показал, что после термофиксации ориентированных образцов (после удаления механических напряжений) излом в зависимости $\lg \tau = f(E)$ сохраняется, т. е. он обусловлен не появлением в полимерах механических напряжений, а явлением ориентации полимерных цепей. Однако время жизни у ориентированных термофиксированных образцов во всем исследованном интервале E выше по сравнению с нетермофиксированным образцом. Это означает, что удаление механических напряжений повышает время жизни пленки ПВХ.

Из табл. 1 следует, что повышение температуры как для неориентированного, так и для ориентированного образцов приводит к увеличению коэффициента B , оставляя практически неизменным A , вследствие чего время жизни у обоих образцов уменьшается. Одноосная вытяжка пленки ПВХ приводит на первом участке зависимости $\lg \tau = f(E)$ к уменьшению A .

Таблица 1
Значения коэффициентов времени жизни пленки ПВХ

$\theta, {}^\circ\text{C}$	Коэффициенты A (сек) и B (мм/сек) для образцов						
	неориентированный $\lambda=1$		ориентированный $\lambda=3,0$				
	A	B	A_1	B_1	A_2	B_2	
25	10^7	0,11	$10^5(10^{5,3})^*$	0,05(0,03)	$10^8(10^8)$	0,10(0,10)	
75	10^7	0,21	10^4	0,07	10^8	0,21	
95	—	—	10^4	0,11	10^8	0,28	
120	10^7	0,40	—	—	—	—	

* В скобках приведены значения коэффициентов для термофиксированного образца.

(примерно на три порядка) и B (в 2–3 раза), а на втором участке вытяжки, оставляя неизменным B , увеличивает A ; у термофиксированного образца повышение A наряду со снижением B приводит к возрастанию времени жизни ориентированной пленки ПВХ.

После вытяжки такое изменение кривой времени жизни пленки ПВХ можно объяснить следующим образом. При больших напряженностях поля, когда τ мало, механизм пробоя полимеров, вероятно, близок к механизму пробоя при кратковременном приложении напряжения. Вследствие этого увеличение электрической прочности при вытяжке влечет за собой повышение τ . С уменьшением E (с увеличением τ) все большую роль в механизме пробоя будут играть химические изменения в образце, вызван-

Рис. 1. Влияние ориентированной вытяжки на кривую времени жизни пленки ПВХ:

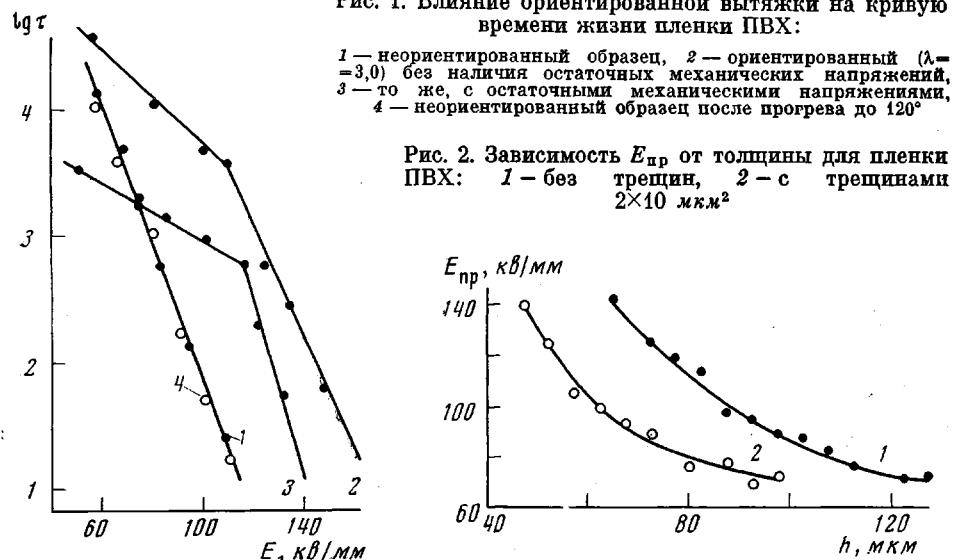


Рис. 1

Рис. 2. Зависимость $E_{\text{пр}}$ от толщины для пленки ПВХ: 1 — без трещин, 2 — с трещинами $2 \times 10 \text{ мкм}^2$

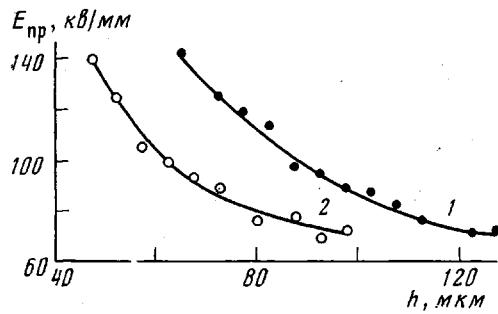


Рис. 2

ные действием приложенного электрического поля, в частности, окислительные процессы (участок $E < E^*$). Для этого участка механическая вытяжка образца будет двояко влиять на время жизни. С одной стороны, увеличение плотности упаковки и усиление межмолекулярных взаимодействий при ориентации полимерных цепей будет затруднять диффузию озона и кислорода в глубь полимера и препятствовать изменению его структуры (возможно, с этим связано также уменьшение коэффициента B). С другой стороны, когда τ велико, различные неоднородности, возникающие при вытяжке образца, могут служить источниками прорастания каналов пробоя в полимер, облегчать химические изменения в нем и тем самым ускорять процесс пробоя. В результате действия этих двух конкурирующих процессов время жизни ориентированного (нетермофиксированного) образца на первом участке зависимости $\lg \tau = f(E)$ при больших напряженностях больше, а при малых — меньше времени жизни исходного образца пленки ПВХ.

При больших степенях вытяжки ($\lambda=3$) в образце наблюдалось появление микротрещин. Образование микротрещин при вытяжке образца контролировали при этом микрофотографией на микроскопе МБИ-6. Эксперименты показали, что размеры микротрещин зависят от толщины образца: для образца толщиной 50 мкм размеры микротрещин составляли $4 \times 1 \text{ мкм}^2$, а для образцов толщиной 65 и 100 мкм — $10 \times 2,5$ и $80 \times 5 \text{ мкм}^2$ соответственно, т. е. с увеличением толщины образца размеры микротрещин возрастают. С уменьшением толщины $E_{\text{пр}}$ как у образцов с микро-

Таблица 2

Влияние микротрещин на $E_{\text{пр}}$ и время жизни пленки ПВХ

Среда	Образец	$h, \mu\text{мм}$	$E_{\text{пр}}$	$E_{\text{исп}},$ $\text{кг}/\text{мм}$	$\lg (\tau, \text{сек})$
Воздух	С трещинами	62	110	86,6	2,84
	Без трещин	80	135		3,22
Масло	С трещинами	62	147	118,0	2,36
	Без трещин	80	147		2,70

трещинами, так и без их наличия возрастает; в последнем случае значение $E_{\text{пр}}$ (у образцов с наличием микротрещин) существенно (на 20–30%) снижается (рис. 2). Однако если в качестве среды при испытаниях на пробой использовать трансформаторное масло, то наличие микротрещин практически не влияет на $E_{\text{пр}}$ пленки ПВХ (табл. 2). Наличие микротрещин (средний размер $10 \times 2 \mu\text{мм}^2$ при толщине $60 \mu\text{мм}$) уменьшает время жизни пленки ПВХ как на воздухе, так и в трансформаторном масле.

Поступила в редакцию
18 VIII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Лобанов, Г. Б. Шпаковская, О. С. Романовская, Материалы Всесоюзной конференции «Физика диэлектриков и перспективы ее развития», т. 2, Ленинград, 1973.
2. С. Н. Койков, А. Н. Цикун, Электрическое старение твердых диэлектриков, «Энергия» 1968.
3. М. А. Багиров, А. Я. Джалилов, В. П. Малин, Изв. АН АзССР, серия физ.-техн. и матем. наук, 1971, № 4, 59.