

УДК 541.64:537.226

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Багиров М. А., Эюбова Н. А., Малин В. П.,
Алиев А. А., Магеррамов А. М.

Методами дериватографии, рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии изучено влияние электрических разрядов в воздухе на кристалличность пленок ПЭ, ПА-6 и ПЭТФ. В зависимости от вида полимера возможно как повышение, так и снижение степени кристалличности.

В процессе эксплуатации в высоковольтных кабелях и установках полимерная изоляция подвергается действию электрических разрядов в воздушных включениях и местах контакта с металлическими токоведущими частями, в результате чего происходит постепенное электрическое старение полимерного диэлектрика, приводящее к ухудшению его свойств и пробою.

Ранее, в основном методом ИК-спектроскопии, было установлено, что в полимерах под действием электрических разрядов в воздухе происходят процессы деструкции, сшивки и окисления полимерных цепей [1, 2]. Однако практически не имеется сведений о влиянии разрядов на степень кристалличности, хотя кристаллические полимеры широко применяются в высоковольтной изоляции.

В настоящей работе с помощью методов ДТА, рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии исследовано влияние электрических разрядов в воздухе на кристалличность промышленных пленок ПЭ, ПА-6 и ПЭТФ.

Объектами исследования служили промышленные пленки ПЭНП (МРТУ 6-05-889), ПА-6 марки ПК-4 (ТУ-84-73-69) толщиной 100 мкм и ПЭТФ (ТУ-6-05-1597-72) толщиной 20 мкм.

Дериватограммы снимали с помощью дериватографа системы Паулик – Паулик – Эрдеи фирмы МОМ в интервале 290–800 К в платиновом тигле со скоростью 5–6 град/мин. Темпертуру плавления определяли по площади пика на кривой ДТА, для чего предварительно была снята дериватограмма бензойной кислоты ($\Delta H = -141 \text{ кДж/кг}$ [3]).

ИК-спектры снимали на спектрофотометрах IR-27 фирмы «Шимадзу» и UR-20, а дифрактограммы – на установке УРС-50 ИМ с излучением $\text{Cu } K\alpha$. Точность измерения углов рассеяния составляла ± 1 угл. мин.

Электрическое старение проводили в испытательной ячейке, состоящей из металлического заземленного электрода, на который помещали испытуемый образец полимерной пленки, воздушного зазора толщиной 1,5 мм и стеклянной пластины той же толщины, на которую наклеивали высоковольтный электрод в виде фольги. Испытания проводили в воздухе при напряжении на ячейке 9 кВ промышленной частоты в течение 5 ч.

Из кривых ДТА видно, что у пленки ПЭ (рис. 1, а, кривая 1) наблюдается два эндотермических эффекта при 380 и 730 К и два экзотермических эффекта соответственно при 480–495 и 570–590 К. Эндотермический эффект при 380 К соответствует плавлению кристаллической фазы полимера, а при 730 К – термической деполимеризации или деструкции ПЭ, и его положение не зависит от того, в какой атмосфере проводится нагревание. Два экзотермических эффекта при 480–495 и 570–590 К соответствуют реакциям окисления [3], при нагревании полимера в атмосфере гелия этот эффект полностью отсутствует.

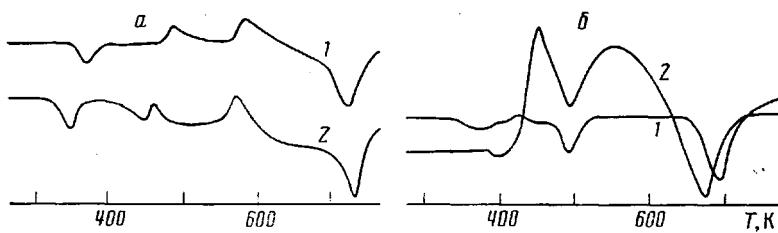


Рис. 1. Кривые ДТА пленок ПЭ (а) и ПК-4 (б) до (1) и после электрического старения (2)

Электрическое старение (рис. 1, а, кривая 2) существенно не влияет на области окисления и деполимеризации, но снижает температуру плавления (с 380 до 360 К) и повышает степень кристалличности (с 56 до 66%). Последнее, вероятно, связано с тем, что разрушение ПЭ под действием разрядов осуществляется в первую очередь в аморфной фазе, вследствие чего ее содержание уменьшается быстрее, чем кристаллической, и степень кристалличности возрастает.

У пленки ПК-4 на кривой ДТА (рис. 1, б, кривая 1) наблюдаются эндотермический эффект при 375 К, связанный с улетучиванием низкомолекулярных компонентов, экзотермический эффект при 425 К, который после действия разряда вырастает в большой (по площади) и интенсивный (по высоте) экзотермический эффект при 450 К (рис. 1, б, кривая 2), эндотермический эффект при 495 К, соответствующий плавлению кристаллической фазы, и эндотермический эффект при 695 К (термоокислительная деструкция образца).

Как и у пленки ПЭ, у ПК-4 после электрического старения увеличивается (в ~1,5 раза) теплота плавления кристаллической фазы, т. е. степень кристалличности. Увеличение степени кристалличности после электрического старения можно объяснить тем, что под действием разрядов, как и под действием ионизирующих излучений высоких энергий [4], происходит разрушение аморфной фазы.

С целью проверки этого предположения применили рентгеноструктурный анализ и ИК-спектроскопию. Данные ИК-анализа показали, что после электрического старения у ПК-4 возрастает интенсивность полос поглощения при 1030 см^{-1} , относящейся ко всей кристаллической фазе в целом, при 1090 см^{-1} , характеризующей неустойчивую γ -структуру, и при 965 см^{-1} (стабильная моноклинная α -структура). Отнесение полос проводили по работе [5]. С увеличением длительности электрического старения интенсивность этих полос возрастает, но затем (после ~10 ч старения) достигает постоянного значения (рис. 2).

Содержание всей кристаллической фазы увеличивается более интенсивно, чем α - и γ -структур, вместе взятых. Это указывает на возможность появления кристаллических структур нового типа. Действительно, данные рентгеноструктурного анализа показали, что после электрического старения появляются новые кристаллические структуры, характеризующиеся углами рассеяния при 12 и 37,5°.

На кривых ДТА (рис. 3, кривая 1) пленки ПЭТФ имеются несколько тепловых эффектов при 520, 530, 620, 700, 740, 800 и 890 К. После воздействия электрического разряда температуры, отвечающие максимумам кривых ДТА, повышаются на ~5–10°.

Экзотермический эффект при 520 К (рис. 3, кривая 1) обусловлен кристаллизацией аморфной части пленки при нагревании, после кристаллизации сразу следует эндотермический эффект при 530 К, соответствующий плавлению кристаллической фазы. После электрического старения (рис. 3, кривая 2) степень кристалличности уменьшается в ~1,2 раза (теплота плавления снизилась от 690 до 58,5 кДж/кг). Об уменьшении степени кристалличности свидетельствует и снижение интенсивностей полос ИК-поглощения при 437, 845, 875, 895, 978 и 1348 см^{-1} , относящихся к кристаллической фазе полимера [6].

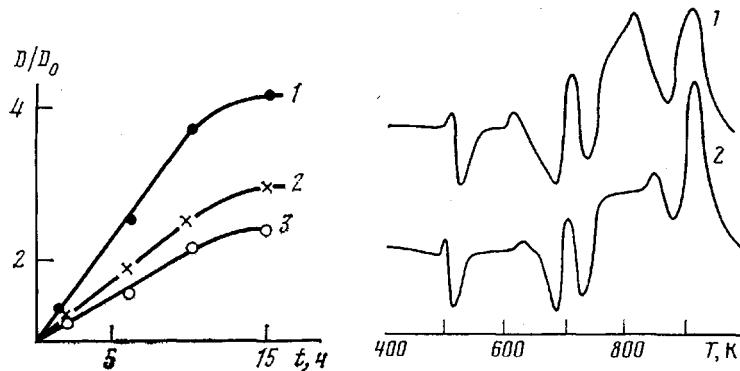


Рис. 2. Изменение оптической плотности полос поглощения при 1030 (1), 965 (2) и 1090 см⁻¹ (3) в зависимости от продолжительности электрического старения

Рис. 3. Кривые ДТА пленки ПЭТФ до (1) и после электрического старения (2)

В то же время из данных рентгеноструктурного анализа следует, что после воздействия электрических разрядов на дифрактограммах пленки ПЭТФ появляется новый пик при угле 21,5°, свидетельствующий о появлении кристаллических образований нового типа.

Для выяснения причины уменьшения степени кристалличности по формуле Шеррера были вычислены эффективные размеры кристаллитов до и после электрического старения

$$L = 0,9\lambda\beta \cos\theta,$$

где θ — брэгговский угол, β — расширение дифракционных линий, λ — длина волн. Расчеты показали, что у исходной пленки ПЭТФ размеры кристаллитов составляют 450—680 Å, а после старения — 400—670 Å, т. е. под действием электрических разрядов уменьшаются наименьшие размеры кристаллитов.

Действие электрических разрядов несколько смещает начало термоокислительной деструкции ПЭТФ (тепловой эффект при 620—700 K) и деполимеризации (эндотермические пики при 695 и 730 K) в сторону низких температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Койков С. Н., Цикин А. Н. Электрическое старение твердых диэлектриков. Л., 1968.
2. Багиров М. А., Малин В. П., Абасов С. А. Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики. Баку, 1975.
3. Новейшие методы исследования полимеров/Под ред. Ки Б. М., 1966.
4. Чарльзи А. Ядерные излучения и полимеры. М., 1962.
5. Кочервинский В. В., Соколов В. Г., Заиков Б. Н., Зеленев Ю. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 8. С. 1843.
6. Афанасьев Н. И., Вицкудель М. Б., Жижин Г. И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1975. Т. 21. № 2. С. 276.

Сектор радиационных исследований
АН АзССР

Поступила в редакцию
14.X.1985

INFLUENCE OF ELECTRICAL AGEING ON CRYSTALLINITY OF POLYMER DIELECTRICS

Bagirov M. A., Eyubova N. A., Malin V. P., Aliev A. A.,
Magerramov A. M.

Summary

Influence of electrical discharges in air on crystallinity of PE, polyamide-6 and PETP films has been studied by derivatography, X-ray analysis and IR-spectroscopy methods. Depending on the polymer nature both increase and decrease of crystallinity are possible.