На правах рукописи

Крюкова Ирина Михайловна

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭТИЛЕНА В КРУПНОГАБАРИТНЫХ ИЗДЕЛИЯХ НА СВОЙСТВА И ИХ СТАБИЛЬНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Специальность 05.09.02 – Электротехнические материалы и изделия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск, 2003 г.

Работа выполнена в лаборатории «Полимер» НИИ высоких напряжений при ТПУ.

Научный руководитель:	доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ Ушаков В.Я.
Официальные оппоненты:	доктор технических наук, профессор, Овсянников А.Г. кандидат технических наук, доцент Гефле О.С.
Ведущая организация:	Сибирский научно-исследовательский институт энергетики, г.Новосибирск.

Защита состоится «____» _____ 2003 года в $16^{\underline{00}}$ на заседании диссертационного совета К 212.269.02 при Томском политехническом университете (634050 г.Томск, пр.Ленина, 30).

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан «____» _____ 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета М.А.Соловьев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Полимерная, в частности полиэтиленовая (ПЭ), изоляция широко используется в высоковольтной технике, а именно в высоковольтных технологических установках, в мощной импульсной энергетике (Pulsed Power), в силовой энергетике в качестве материала линейной изоляции. К такой изоляции предъявляются достаточно высокие требования как в плане диэлектрических свойств (кратковременная и длительная электрическая прочность), так и механических (кратковременная и длительная механическая прочность, трещиностойкость). Эти свойства должны сохраняться длительное время при воздействии климатических и эксплуатационных факторов в широком диапазоне их изменения. Процесс производства изделий небольших габаритов из ПЭ изучен достаточно хорошо, свойства ПЭ в таких изделиях известны и приведены в справочной литературе. Однако разработка новых технологий, особенно в области мощной импульсной энергетики, потребовал создания монолитных ПЭ изоляторов с массогабаритными показателями, недостижимыми при использовании промышленных методов переработки.

В НИИ ВН была разработана и продолжает совершенствоваться уникальная технология изготовления крупногабаритной изоляции (КГИ) из ПЭ с массой единичного изделия до тысячи килограммов, в большей мере отвечающей предъявленным требованиям. Приемы и параметры процесса изготовления изоляции по этой технологии значительно отличаются от используемых в промышленности.

Предварительные исследования показали значительное отличие свойств ПЭ в КГИ от переработанного по промышленным технологиям и невозможность в связи с этим корректно выбирать режим работы изоляции (прежде всего – рабочие градиенты) на основе имеющихся литературных и справочных данных. Основной фактор, определяющий совокупность свойств ПЭ – его надмолекулярная структура. На основе проведенного анализа было выдвинуто предположение, что основная причина различий свойств произведенного по разным технологиям ПЭ – радикальное отличие условий формирования надмолекулярной структуры.

Однако детального исследования структуры и свойств ПЭ в КГИ и их зависимости от параметров технологического процесса проведено не было, из-за чего эти параметры до настоящего времени подбирались в значительной мере эмпирически.

Не было изучено также изменение структуры и свойств (старение) ПЭ в КГИ при воздействии различных внешних факторов как естественного характера (климатических), так и возникающих при работе электрофизических установок. Эксплуатация произведенной КГИ показала достаточно высокую ее надежность, но закономерности старения такой изоляции ос-

таются до сих пор неизвестными, как и причины имевших место случаев механического разрушения изделий (например, корпуса высоковольтного разрядника).

Таким образом, исследование свойств ПЭ в КГИ при различных условиях производства и эксплуатации является актуальной научной задачей, поскольку вносит вклад в выявление закономерностей формирования и изменения физических свойств таких сложных структур, какой является структура полиэтилена.

Кроме того, данная работа весьма актуальна и с практической точки зрения, поскольку дает возможность обоснованного подхода к выбору приемов и параметров изготовления ПЭ КГИ с заданными свойствами и прогнозированию ресурса такой изоляции.

Цель работы – исследование влияния условий изготовления и эксплуатации КГИ из ПЭ на структуру и свойства этого материала. Для достижения этой цели предстояло решить следующие основные задачи:

1) исследовать структуру и свойства полиэтилена одной марки,но произведенного разными заводами в КГИ при различных параметрах режима изготовления – температуры плавления и давления при охлаждении;

2) изучить закономерности старения ПЭ в КГИ при воздействии климатических и эксплуатационных факторов;

3) исследовать влияние на структуру и свойства ПЭ в КГИ ультрадисперсных наполнителей и возможности улучшения таким способом эксплуатационных характеристик КГИ из ПЭ.

Научная новизна работы.

1. В отличие от промышленных технологий, при изготовлении КГИ кристаллизация ПЭ происходит наиболее полно, формируя близкую к равновесной надмолекулярную структуру с минимальным количеством дефектов. Это и является причиной отличий свойств ПЭ в КГИ от переработанного промышленными способами. Различие НМС разных партий ПЭ свидетельствует об определяющем влиянии на НМС процессов полимеризации и гранулирования ПЭ.

2. Близкий к равновесному характер НМС определяет устойчивость свойств ПЭ в КГИ к воздействию климатических факторов, механических и тепловых нагрузок в процессе эксплуатации в широком диапазоне их изменения. Некоторое снижение свойств в течение первых 100 часов воздействия повышенной температуры обусловлено структурными процессами, протекающими на поверхности материала, инициированными механическим и последующим тепловым воздействием.

3. Определяющим фактором формирования надмолекулярной структуры полиэтилена в условиях охлаждения без избыточного давления, а, следовательно, и его свойств, является малая скорость охлаждения расплава.

4. Обнаружено, что температура расплава неоднозначно влияет на свойства и структуру ПЭ. Выявлены аномальные выбросы большинства исследуемых характеристик при 180°С, связанные с изменением степени кристалличности при данной температуре одновременно у двух партий полиэтилена, имеющих разную НМС. При этой температуре наблюдается сближение как степени кристалличности, так и большинства измеренных характеристик ПЭ разных партий, независимо от характера НМС.

5. Установлено, что в исследуемом диапазоне изменение давления при охлаждении не оказывает влияния на свойства материала и надмолекулярную структуру.

6. Эксплуатационными характеристиками КГИ из ПЭ можно управлять введением в исходный материал ультрадисперсных наполнителей. Среди исследованных УДП оптимальным оказался AlN, введение которого приводит к увеличению стойкости к растрескиванию при сохранении и даже повышении исходных диэлектрических и механических свойств полиэтилена

Автор защищает:

1. Результаты исследований по влиянию параметров технологического процесса изготовления крупногабаритных изделий на структуру и свойства полиэтилена.
2. Равновесные условия переработки полиэтилена в КГИ способствуют формированию структуры с высокой степенью кристалличности, обладающей большей устойчивостью к воздействию длительных нагрузок (механических, температурных, климатических).
3. Свойства полиэтилена в крупногабаритных изделиях определяются главным образом степенью кристалличности, а не размерами надмолекулярных образований.
4. Введением ультрадисперсных порошков можно повысить стойкость полиэтилена к растрескиванию с сохранением характеристик материала на исходном уровне.

Достоверность результатов, выводов и рекомендаций обеспечена большим объемом экспериментальных данных, полученных с использованием современных методик измерений и обработки результатов, согласованностью основных положений работы с существующими теориями строения полимеров, а также их подтверждением в процессе производства и эксплуатации КГИ.

Практическая значимость полученных результатов заключается в разработке и практическом использовании рекомендаций по выбору таких параметров технологического процес-

са изготовления КГИ из ПЭ, которые позволяют значительно оптимизировать процесс как по энергозатратам, так и по эксплуатационным характеристикам изделий. Основные рекомендации сводятся к следующему.

1. В общем случае плавление полиэтилена рекомендуется проводить при температуре 140°С – минимальной температуре, обеспечивающей хорошую текучесть материала для полного заполнения формы расплавом полимера без применения давления.

2. Для изделий, подвергающихся воздействию динамических нагрузок в процессе эксплуатации, плавление полиэтилена целесообразно проводить при температуре 160°С; при этой температуре наблюдается максимум стойкости материала к растрескиванию.

3. Дополнительно стойкость к растрескиванию повышается введением в исходный материал ультрадисперсных наполнителей, например, порошка AlN.

4. Для изделий, эксплуатируемых при повышенной температуре, желательно изготавливать изделия требуемой конфигурации без последующей механической обработки, приводящей к снижению характеристик материала.

Апробация работы. Основные положения и практические результаты работы обсуждались и докладывались на 2-ой (1996г.), 3-ей (1997г.), 6-ой (2000г.) областной научно-практической конференции молодежи и студентов «Современная техника и технологии» (Томск), 10-м отраслевом совещании «Проблемы и перспективы развития Томского нефтехимического комбината», (Томск, 1996г.), Международной научно-практической конференции по физике твердых диэлектриков «Диэлектрики–97», (С.-Петербург, 1997г.), the Second Russian-Korean International Symposium on Science and Technology KORUS'98, (Томск, 1998г.), а также на научных семинарах НИИ ВН при ТПУ.

Публикации. По результатам исследований опубликовано пятнадцать публикаций (2 статьи, 13 тезисов и трудов конференций).

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 149 наименований; содержит 81 рисунок и 17 таблиц. Общий объем работы составляет 176 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

В первой главе приведен литературный обзор работ по исследованию структуры и свойств полимерных материалов. Из литературы следует, что структура полимеров складывается из двух основных уровней:

- молекулярного – характеризуется химическим строением;
- надмолекулярного – определяется типами кристаллических структур, степенью кристалличности.

Молекулярная структура полимера формируется на стадии синтеза. Применяя различные способы полимеризации, меняя ее условия (температуру, давление, растворитель и др.) можно регулировать как молекулярную массу, так и молекулярно-массовое распределение полимера. Надмолекулярная структура полимера формируется на стадии переработки гранулированного и порошкообразного полуфабриката в готовое изделие. Типы, размеры надмолекулярных образований зависят от способа переработки, давления, температуры, скорости охлаждения расплава, времени нахождении полимера в расплавленном состоянии и др.

Было рассмотрено влияние как надмолекулярной, так и молекулярной структуры полимера на диэлектрические и механические свойства полимерных материалов. Из литературных данных следует, что изменение молекулярной структуры и НМС приводит к варьированию свойств в широком диапазоне. При этом возможно целенаправленное изменение свойств в зависимости от сформированной при различных способах и условиях переработки структуры полимера.

В рамках научного направления «Исследование свойств диэлектриков в экстремальных условиях» в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете в начале 70-х годов была создана лаборатория «Полимер». На нее возлагались задачи практического плана: подобрать материал и разработать технологию изготовления крупногабаритной изоляции для высоковольтных импульсных технологических установок и для сильноточных ускорителей. Подбор материала производился на основании анализа литературных данных и результатов исследований свойств диэлектриков, проводимых в институте и в лабораториях Томского политехнического университета. Основываясь на теоретические основы переработки полимерных материалов и используя экспериментальные данные, была разработана технология изготовления крупногабаритных полимерных материалов, включающая:

– плавление гранулированного полиэтилена в вакууме непосредственно в печи-форме;
– направленное охлаждение расплава;
– регулирование скорости охлаждения;
– отказ от повышенного давления на стадии охлаждения расплава.

Во второй главе описаны методики экспериментальных исследований, объекты исследований и использованные методы математической обработки экспериментальных данных.

В качестве объекта исследования выбран полиэтилен высокого давления марки 10803-020 ГОСТ 16377-77 разных партий и заводов-изготовителей. Модельные блоки размерами 120×1100 мм изготавливались в специально сконструированной пресс-форме путем плавления гранулированного полиэтилена в вакууме и последующего его охлаждения со скоростями, моделирующими технологические параметры производства крупногабаритных изделий

(КГИ). Образцы для испытаний и структурных исследований вырезались непосредственно из блоков.

В ходе исследований определяли следующие механические и электрофизические характеристики полиэтилена:

– электрическую прочность $E_{пр}$,
– прочность при разрыве $\sigma_р$,
– предел текучести при растяжении $\sigma_т$,
– относительное удлинение при разрыве $\varepsilon_р$,
– относительное удлинение при пределе текучести $\varepsilon_т$ (обратимая деформация).

В качестве структурных характеристик ПЭ были выбраны надмолекулярная структура (НМС) и степень кристалличности $\alpha_к$.

Описаны методики климатического, термического старения, действия статической механической нагрузки.

Для исключения и уменьшения систематических ошибок при обработке опытных данных использовались методы математической статистики.

<u>В третьей главе</u> рассмотрено влияние *температуры расплава и давления на стадии охлаждения полимера на свойства полиэтилена в крупногабаритных изделиях*.

а) *Температура расплава*. На основании литературных данных сделано предположение, что увеличение температуры расплава (температурный интервал переработки полиэтилена – 140÷210°С) при изготовлении крупногабаритных изделий должно привести к ухудшению свойств, учитывая имеющиеся данные о снижении концентрации зародышей в расплаве с ростом температуры и при отсутствии внешних усилий на полимер на стадии охлаждения расплава.

На рис.1, 2 представлены зависимости механических свойств, из которых видно, что практически для всех исследуемых характеристик наблюдаются аномальные выбросы их величи-

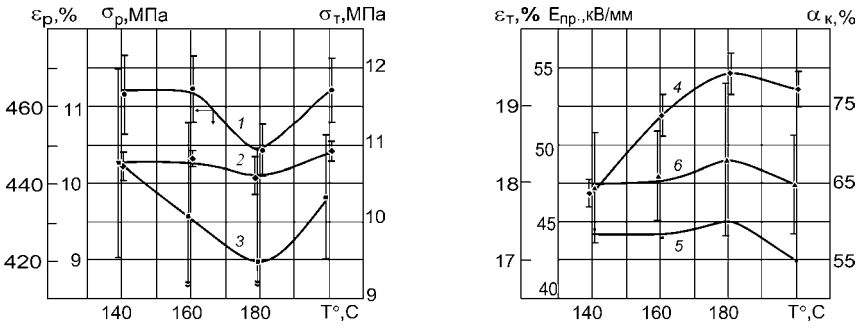


Рис.1. Зависимость прочности при разрыве – *1*, относительного удлинения при разрыве – *2*, предела текучести при растяжении – *3*, электрической прочности – *4*, степени кристалличности – *5*, относительной деформации – *6* ПЭВД марки 10803-020 партии №1 от температуры расплава.

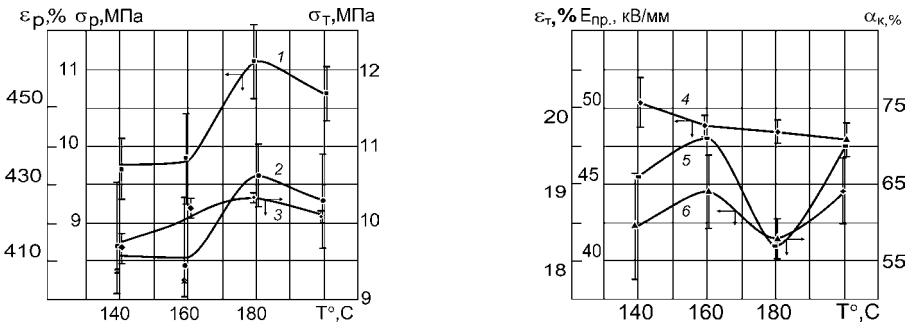


Рис.2. Зависимость прочности при разрыве – *1*, относительного удлинения при разрыве – *2*, предела текучести при растяжении – *3*, электрической прочности – *4*, степени кристалличности – *5*, относительной деформации – *6* ПЭВД марки 10803-020 партии №2 от температуры расплава.

ны при 180°С, причем характеристики полиэтилена разных партий изменяются противоположно. Вопреки литературным данным не происходит ухудшения свойств с ростом температуры, за исключением резкого изменения свойств при 180°С. Для ПЭВД первой партии наблюдали рост электрической прочности с максимумом при 180°С, а для второй незначительное снижение.

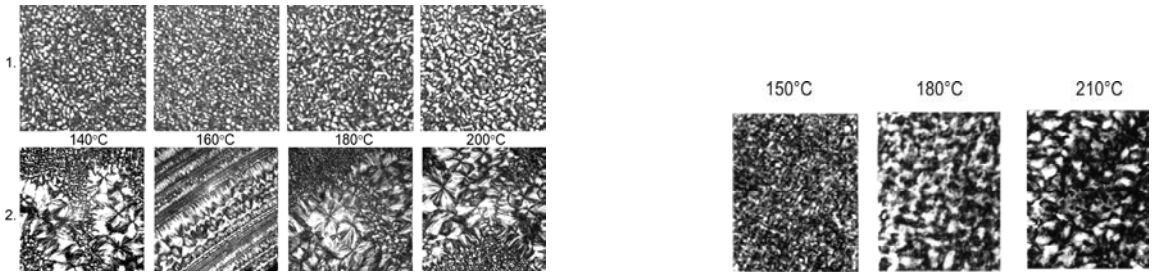
Сопоставление полученных зависимостей свойств полиэтилена от температуры расплава со степенью кристалличности позволило выявить ряд закономерностей:

– для образцов 1-ой партии, имеющей равномерную по объему структуру, прослеживается корреляционная связь между свойствами и степенью кристалличности, причем для одних ($E_{пр.}$, $\varepsilon_т$) она прямая, для других ($\sigma_т$, $\sigma_р$, $\varepsilon_р$) – обратная;

– для образцов 2-ой партии, имеющей неоднородную структуру, такая связь просматривается только для $\varepsilon_т$, $\varepsilon_р$.

Для объяснения полученных данных проведено исследование структуры ПЭВД. Надмолекулярная структура полиэтилена во второй партии очень неоднородна (наличие мелкосферолитной зернистой структуры, хорошо сформированных крупных сферолитов, надструктурных образований – сферолитных лент), поэтому было весьма затруднительно объяснить изменение как электрической прочности, так и механических характеристик с изменением температуры расплава. Для партии № 1, имеющей однородную структуру, можно с большей достоверностью говорить о влиянии надмолекулярной структуры на изменение свойств материала. На фотографии (рис.3.3, *а*) видно лишь незначительное увеличение размеров сферолитов, начиная с температуры 180°С. Это противоречит большинству литературных данных, где отмечено значительное увеличении размеров сферолитов (рис.3, *б*) с ростом температуры.

Предположение о том, что в условиях отсутствия внешнего давления будет наблюдаться небольшое количество сферолитов большого размера, не подтвердилось. Противоречит ли-



а). *б*).

Рис.3. Изображения микроструктуры образцов ПЭВД: *а* – партия №1 (1); партия № 2 (2), образцы изготовлены при различных температурах расплава по режиму, моделирующему технологию изготовления КГИ; *б* – образцы изготовлены при медленном охлаждении расплава полиэтилена и избыточном давлении при охлаждении (литературные данные).

тературным данным и увеличение $E_{пр.}$ с ростом температуры расплава. При увеличении температуры расплава высокая скорость охлаждения в промышленных методах затрудняет образование разрушившихся за счет тепловых флуктуаций центров зародышеобразования и приводит к укрупнению структуры, имеющей более дефектную упаковку вследствие большого содержания аморфной компоненты, т.к. процесс кристаллизации обрывается на промежуточной стадии.

В случае же формирования структуры в условиях медленного охлаждения и выдержки расплава на каждой ступени охлаждения разрушившиеся центры кристаллизации успевают восстанавливаться. Поэтому нет существенного изменения размеров сферолитов при увеличении температуры. Охлаждение в течение длительного времени создает благоприятные условия для протекания процессов полной кристаллизации, которая проходит все стадии – вплоть до образования сферолитных лент рис.3, *а* (партия №2).

Несмотря на различие в НМС свойства ПЭ в обеих партиях хорошо коррелируют со степенью кристалличности. Изменения всех характеристик при 180°С обусловлены изменением степени кристалличности при этой температуре. Величина степени кристалличности при 180°С в обеих партиях сближается, соответственно большинство свойств полиэтилена, охлаждаемого от этой температуры, имеют практически одинаковые значения.

По мнению некоторых авторов “степень кристалличности” – неточный термин, не отражающий физической сути. Это – интегральная характеристика, учитывающая степень неоднородности как в межсферолитных, так и внутрисферолитных областях. К тому же имеется ряд исследований, в которых не наблюдается корреляции между степенью кристалличности и свойствами. Полученные же в условиях полной кристаллизации блоки ПЭ имеют равновесную малодефектную структуру в максимально возможной степени. В этом случае можно говорить о влиянии степени кристалличности на механические свойства материала.

б) *Влияние давления на стадии охлаждения*.

Одной из отличительных особенностей технологии производства КГИ является то, что заполнение формы расплавом осуществляется за счет самопроизвольного течения расплава без применения внешнего избыточного давления, за исключением давления верхних слоев на нижние.

Исходя из имеющихся в литературе данных сделано предположение, что отказ от избыточного давления на стадии охлаждения расплава приведет к ухудшению свойств полиэтилена в КГИ. Поэтому было интересно проследить, как в действительности влияет давление при охлаждении расплава на электрические и механические свойства полиэтилена в КГИ.

В результате исследований установлены следующие закономерности изменения свойств при увеличении давления на стадии охлаждения расплава. Предел текучести в случае охлаждения при атмосферном давлении проходит через максимум и уменьшается при избыточном давлении. Аналогичным образом изменяется и степень кристалличности. Относительное удлинение при достижении предела текучести (обратимая деформация) увеличивается незначительно. Немного в большей степени увеличиваются $\sigma_р$ и $\varepsilon_р$ с ростом давления. Повышение давления слабо повлияло на представленные характеристики.

По данным некоторых работ увеличение давления приводит к увеличению $\alpha_к$. Однако в исследованном диапазоне давлений мы этого не наблюдаем. Проведенные микроструктурные исследования показывают, что размеры надмолекулярнах образований слабо уменьшаются при охлаждении расплава под избыточным давлением.

Несмотря на увеличение $\sigma_р$ и $\varepsilon_р$ при избыточном давлении, ожидаемого значительного снижения этих характеристик при отсутствии внешних усилий при охлаждении не наблюдалось. Прочностные характеристики частично-кристаллических полимеров зависят главным образом от НМС и размеров ее элементов. Повышение $\sigma_р$ и $\varepsilon_р$ связано с уменьшением размеров сферолитов. Но они характеризуют предельные свойства материала и определяются структурой материала после рекристаллизации, произошедшей в результате растяжения. В процессе эксплуатации такие предельные состояния ($\sigma_р$ и $\varepsilon_р$) не достигаются. Наиболее важными эксплуатационными характеристиками следует считать $\sigma_т$ и $\varepsilon_т$. Деформации материала до достижения этих величин обратимы. Снижение же $\sigma_т$ и $\varepsilon_т$ в исследованном диапазоне давлений не происходит. Поэтому по результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы: изменение давления при охлаждении в пределах, моделирующих этот параметр в реальном технологическом процессе, не оказывает заметного влияния на надмолекулярную структуру и свойства материала; в процессе изготовления КГИ охлаждение целесообразно проводить при атмосферном давлении.

В четвертой главе изложены результаты исследований влияния различных факторов старения на свойства полиэтилена в КГИ, прежде всего на стабильность свойств в процессе эксплуатации.

Для исследования влияния климатических факторов на стабильность свойств были приготовлены блоки 130×1000 мм, которые были подвергнуты 3-х годичному климатическому старению. Условия испытания представлены в табл. 1.

Таблица 1

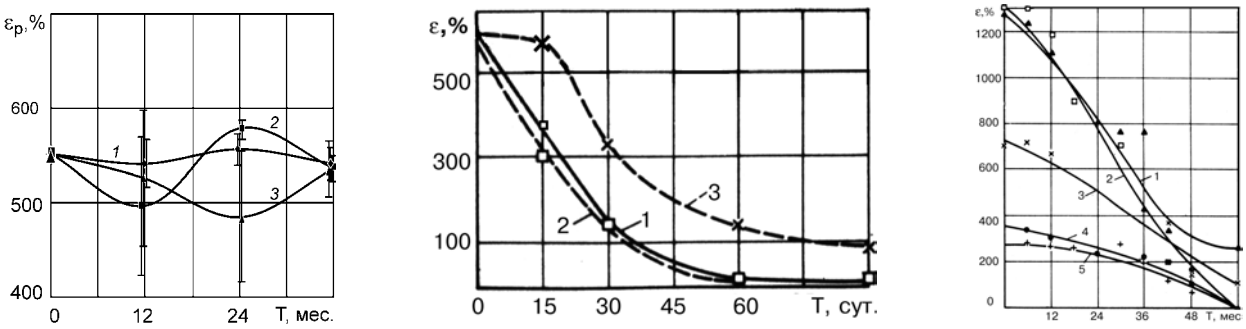
Условия и время хранения (старения) образцов.

срок хранения	место хранения	факторы воздействия		
		температура	влажность	УФ-лучи
один год	холодный склад	-30÷+30	нет	нет
	отапливаемое помещение	+20÷+25	нет	нет
	открытая площадка	-30÷+30	да	да
два года	холодный склад	-30÷+30	нет	нет
	отапливаемое помещение	+20÷+25	нет	нет
	открытая площадка	-30÷+30	да	да
три года	холодный склад	-30÷+30	нет	нет
	отапливаемое помещение	+20÷+25	нет	нет
	открытая площадка	-30÷+30	да	да

Проведенные исследования показали, что независимо от условий старения изменение во времени ряда характеристик носит неоднозначный характер. После незначительного снижения по истечении одного года старения $E_{пр}$ увеличивается, проходя через максимум после 2-х лет старения. Отмечено снижение обратимой деформации на 25%. Изменение других характеристик незначительно.

Большинство исследователей рассматривают относительную деформацию при растяжении ($\varepsilon_р$), как наиболее чувствительную характеристику к окислительно-деструктивным процессам, протекающим при старении ПЭВД. Параметр $\varepsilon_р$ нестабилизированного ПЭ в КГИ остается в течение всего срока старения на исходном уровне независимо от условий хранения, (рис.4, *а*). Однако для образцов, которые хранились на складе и на улице (где имел место большой перепад температур) разброс данных больше. Максимальное снижение $\varepsilon_р$ в КГИ через 2 года составляет всего 10%, в то время как для нестабилизированного материала, переработанного по промышленным методикам, – 50% (рис.4, *б*). Наибольшее влияние при старении ПЭ, переработанного по промышленным технологиям, оказывает УФ (рис.4, *в*). В зависимости от марки снижение $\varepsilon_р$ составляет от 15% до 95%.

Заложенные при переработке промышленными методами неравновесные состояния приводят к неизбежному протеканию двух конкурирующих процессов изменения структуры – вторичной кристаллизации и релаксации напряжений. Эти структурные изменения ускоряются при наличии какого-либо дополнительного фактора климатического воздействия, а



а) *б*) *в*)

Рис.4. *а*). Зависимость относительного удлинения ПЭ в КГИ при растяжении от продолжительности старения: *1* – в комнатных условиях; *2* – хранение на складе, *3* – на улице в течение 3-х лет.
б). Зависимость относительного удлинения при разрыве не стабилизированного ПЭ с ИР, равным 0,73 (*I*), 1,0 (*2*), 1,4 (*3*), 2,7 (*4*) и 6 г/10 мин (*5*), от времени хранения (литературные данные).
в). Зависимость относительного удлинения при разрыве ПЭ марки 10603-007 (*1*) и 16802-070 (*2*, *3*) после воздействия солнечной радиации при температуре выше 0°С (–□–), одновременного солнечной радиации, влажного воздухе и циклов переходов температуры через 0°С (–×–) (литературные данные).

именно: воздействие УФ-спектра солнечного света, повышенной влажности или попеременное действие низких и высоких температур в течение суток. Сравнение экспериментальных результатов с имеющимися в литературе данными по климатическому старению выявило более высокую стабильность ПЭВД в крупногабаритных изделиях при всех условиях хранения. Этот факт свидетельствует о том, что при хранении ПЭ КГИ в течение 3-х лет в материале не происходят необратимые окислительно-деструктивные процессы, приводящие к снижению молекулярного веса и разрушению полиэтилена.

Однако нельзя сказать, что климатические факторы вовсе не оказывают влияние на структуру полиэтилена. Степень кристалличности увеличивается и по истечении 3-х лет составляет около 80%. Именно такое повышение $\alpha_к$ объясняет значительное снижение $\varepsilon_т$ и некоторое повышение $\sigma_т$. Эти характеристики зависят от степени кристалличности.

Для исследования влияния статической механической нагрузки к ленте, нарезанной из крупногабаритного блока, предварительно была приложена растягивающая нагрузка. Результаты испытаний показали, что предел текучести при растяжении и обратимая деформация практически не изменяются в течение всего времени испытания. Предел прочности при растяжении и относительное удлинение при растяжении, характеризующие молекулярную структуру, изменяются аналогичным образом. Наблюдается увеличение этих параметров с минимумом значений через 2000 часов после начала испытаний. Действие механической нагрузки приводит к монотонному снижению электрической прочности полиэтилена.

Физический подход к описанию разрушения материалов под воздействием механической нагрузки основывается на следующих посылках. После приложения нагрузки происходят конформационные изменения: изменения валентных углов и ориентация свернутых макромолекул в направлении действия нагрузки. Вследствие этого через 2000 часов наблюдается

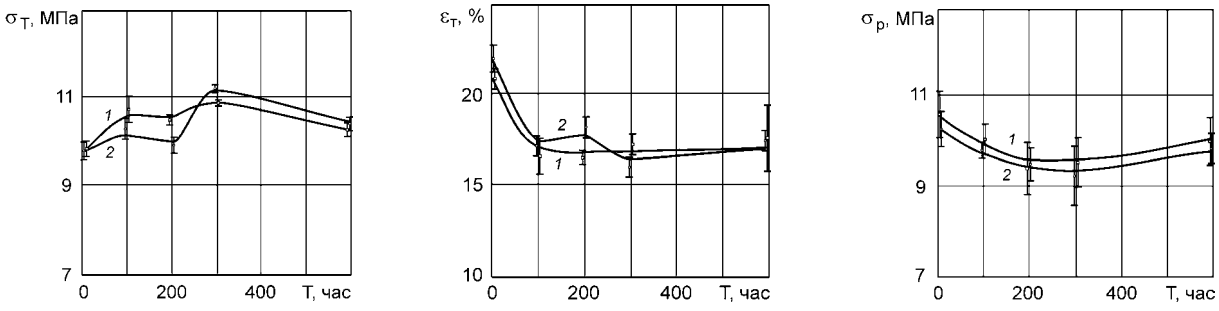
снижение σ_p, ε_p за счет произошедшего разупорядочения исходной структуры (поворот и ориентация надмолекулярных образований в направлении действия растягивающей нагрузки) и разрушения межмолекулярных связей.

Снижение электрической прочности может быть обусловлено процессами ориентации и перегруппировки макромолекул, приводящих к некоторому изменению изначальной малодефектной микроструктуры и, возможно, к увеличению вследствие этого дефектности межсферолитных прослоек полимерного материала. Как известно, величина электрической прочности преимущественно чувствительна к точечным дефектам, в отличие от механических характеристик, характеризующихся совокупностью структурных факторов.

Таким образом, можно констатировать, что механические свойства полиэтилена остаются стабильными в течение всего времени испытания; структурные изменения в объеме ПЭ при воздействии статической растягивающей нагрузки в течение 5500 часов не носят деструктивного характера.

Было исследовано действие повышенных температур на свойства и структуру полиэтилена в КГИ. В полимерном материале, имеющем равновесную и ненапряженную структуру, при отжиге процессы вторичной кристаллизации и релаксация напряжений, заложенных при переработке полимера, будут протекать слабее. Для подтверждения этого предположения и был проведен отжиг дисков полиэтилена из крупногабаритных блоков.

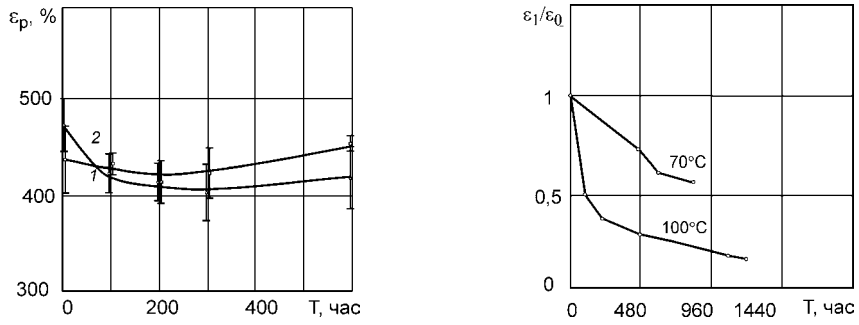
Проведенные до и после отжига дисков сравнительные измерения внешних размеров показали, что усадка дисков минимальна и составила примерно 0,3–0,5%, что существенно ниже приводимых в литературе. Неизменность размеров подтверждает гипотезу об отсутствии или чрезвычайно малых величинах остаточных внутренних напряжений в объеме крупногабаритных заготовок. Усадка же образцов, изготовленных литьем под давлением, составляет от 2,8 до 4%.



а) *б*) *в*)

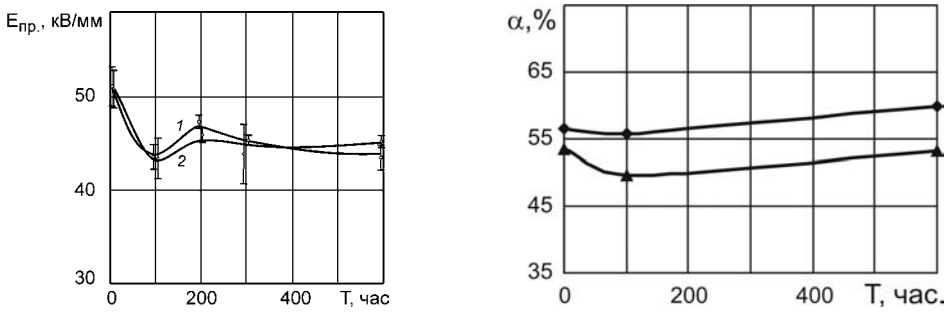
Рис.5. *а*) Зависимость предела текучести от продолжительности термического старения при температуре Т=80°С: *1* – не отожженные образцы, *2* – отожженные образцы;
б) Зависимость относительного удлинения при достижении предела текучести;
в) Зависимость предела прочности при разрыве.

Затем тепловому старению подвергались не отожженные и отожженные блоки. На рис.5, 6, 7 представлены зависимости механических характеристик ($\sigma_т$, $\varepsilon_т$, $\sigma_р$, $\varepsilon_р$) и электрической прочности от времени теплового старения. На рис.7, *б* – изменение степени кристалличности. Из приведенных данных следует, что после отжига в течение 100 часов свойства ПЭ не изменялись.



а) *б*)

Рис.6. *а*) Зависимость относительного удлинения при растяжении от продолжительности термического старения при температуре Т=80°С: *1* – не отожженные образцы , *2* – отожженные;
б) Изменение коэффициента старения (по удлинению) пленки ПЭВД при тепловом старении (литературные данные).



а) *б*)

Рис.7. *а*) Зависимость электрической прочности от продолжительности термического старения при температуре Т=80°С: *1* – не отожженные образцы, *2* – отожженные;
б) Зависимость степени кристалличности от продолжительности термического старения.

В процессе теплового старения не отожженных и отожженных образцов практически все характеристики изменяются одинаковым образом, за исключением $\sigma_т$. В первые 100 часов отмечено снижение характеристик, но в разной степени. Электрическая прочность и обратимая деформация ($E_{пр.}$ и $\varepsilon_т$) снижаются в большей степени, чем прочность при разрыве и относительное удлинение при разрыве ($\sigma_р$, $\varepsilon_р$). Степень кристалличности изменяется аналогично. В течение последующего времени старения не наблюдается изменения этих характеристик. Следует отметить тот факт, что различие между свойствами отожженных и не отожженных образцов практически не наблюдается, что отличается от имеющихся литературных данных.

Сравнение полученных результатов с литературными данными подтверждает сделанное в

начале предположение о том, что в объеме крупногабаритных изделий, имеющих структуру, прошедшую более глубокую кристаллизацию, не происходят релаксационные процессы и изменения электрической прочности и механических характеристик. Снижение же всех характеристик в первые 100 часов теплового воздействия обусловлено следующим фактом. При изготовлении образцов механическим методом, т.е. при резании ленты, происходит разрыв макромолекул на поверхности и возникновение свободных радикалов. Затем вновь образовавшиеся макромолекулы входят в уже имеющиеся надмолекулярные образования или локализуются в межсферолитных прослойках, приводящая к возникновению дефектов различного рода.

Так как исходная НМС полиэтилена в блоке, как уже было показано, достаточно стабильна и близка к равновесной, то изменения происходят лишь в структурных образованиях, оказавшихся на поверхности ленты после резания и в которых произошел разрыв макромолекул. Процесс рекомбинации макромолекул полностью протекает в течение 100 часов. Но количество дефектов структуры, вероятнее всего, на поверхности ленты увеличивается. За счет этих появившихся дефектов и происходит снижение характеристик.

Материалы IV главы можно обобщить следующим образом:

1) усадка ПЭ блоков в процессе отжига почти на порядок ниже усадки изделий, изготовленных по промышленным технологиям. Это указывает на то, что в изделии сформирована структура, близкая к равновесной. Высказанная выше гипотеза о полноте происходящих процессов кристаллизации подтверждается;

2) регулированием технологических факторов можно добиться формирования такой надмолекулярной структуры, которая была бы устойчива к воздействию повышенных температур в течении длительного времени и обеспечивала бы стабильность свойств;

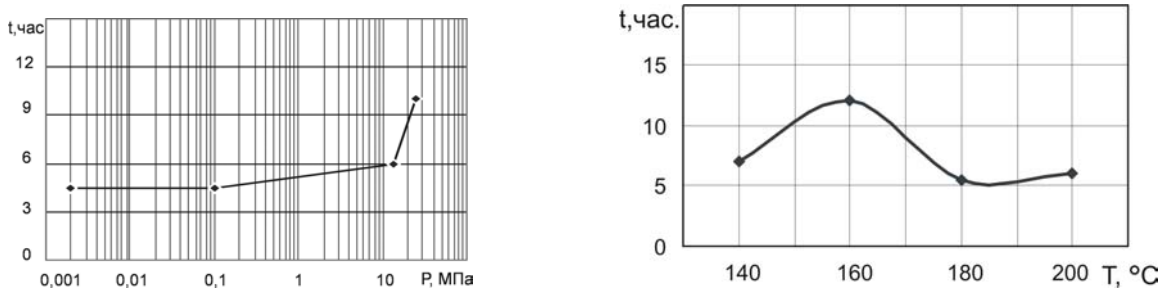
3) длительное тепловое воздействие не приводит к процессам деструкции. Характеристики полиэтилена оставались стабильными в течение всего времени воздействия повышенной температуры, что также свидетельствует о равновесном состоянии системы

<u>В пятой главе</u> рассмотрены способы модификации свойств полиэтилена введением наполнителей. Полиэтилен в крупногабаритных изделиях по своим свойствам обладает рядом преимуществ по сравнению с аналогичным материалом в изделиях, изготовленных по промышленным технологиям. Однако опыт эксплуатации изделий в условиях воздействия совокупных механических нагрузок (сжатия, вибрации) показал, что полиэтилен высокого давления в крупногабаритных изделиях имеет склонность к растрескиванию. Поэтому встал вопрос об исследовании стойкости ПЭ в КГИ и способах ее повышения.

Образцы для исследования были вырезаны из блоков, изготовленных при различных температурах расплава или давлениях на стадии охлаждения. Испытания проводили в соответ-

ствии с ГОСТом при действии на образец одновременно нескольких факторов: 1) на образце делается надзрез (вносят концентраторы напряжений); 2) образец изгибается (воздействие деформационных напряжений); 3) образцы помещаются в раствор ПАВ; 4) раствор ПАВ нагревается до 70°С; 5) все четыре фактора действуют в течение длительного времени.

По мнению некоторых авторов, причиной низкой стойкости полимера к растрескиванию является высокоорганизованная надмолекулярная структура и высокая степень кристалличности материала. Вопреки приведенным в литературе данным (3–4 часа), стойкость к растрескиванию в нашем случае не снижается, а повышается на 5–10 часов относительно образцов, полученных промышленным способом (рис.8, *а*, *б*).



а) *б*)

Рис.8. Зависимость стойкости полиэтилена от: *а*) давления на стадии охлаждения расплава; *б*) температуры расплава.

Вероятная причина этого заключается в отсутствии внутренних остаточных напряжений, избавится от которых в промышленных технологиях при высоких скоростях охлаждения невозможно. Образующаяся в крупногабаритных изделиях структура, как было показано ранее, стабильна, в ней практически не идут процессы вторичной кристаллизации, которые приводили бы к перегруппировкам макромолекул и возникновению новых локальных внутренних напряжений, ускоряющих растрескивание полимера при действии внешней нагрузки. Однако, в условиях эксплуатации при воздействии нескольких внешних факторов, такого повышения оказалось недостаточно. Существует несколько путей повышения стойкости полиэтилена к растрескиванию.

Часть методов основана на уменьшении степени кристалличности. Большое внимание уделяется улучшению физико-механических свойств с помощью добавок различных веществ, влияющих на кристаллизацию. Исследования последних лет показали, что увеличения механических свойств полимерного материала можно достичь введением в полимер добавок в ультрадисперсном состоянии.

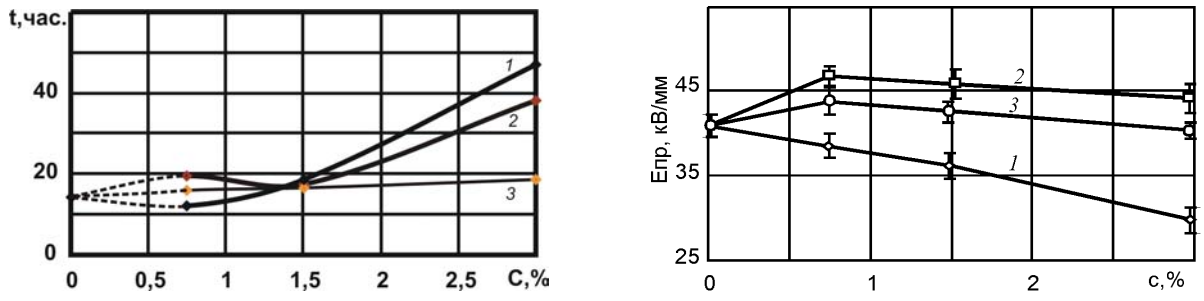
В наших исследованиях модификация надмолекулярной структуры осуществлялась введением в полимер ультрадисперсных (УДП) порошков Al, AlN, Al_2O_3 с размерами частиц менее 1 мкм, полученных по электровзрывной технологии. Смешение композиций ПЭВД с УДП производили на лабораторно-промышленном экструдере DSK 42/7. Температура по

зонам I зона – 160°C, II – 170°C, III – 180°C, отношение диаметра к длине шнека – 1:3. Содержание наполнителя составляло 0,75%, 1,5% и 3%.

Результаты испытаний наполненного полиэтилена приведены на рис.9, из которого следует, что эффект наполнения сказывается при увеличении концентрации наполнителя, причем для разных УДП результат неодинаков. Наибольшее увеличение стойкости к растрескиванию наблюдается при введении Al (увеличение в 15 раз), наименьшее влияние оказывает Al_2O_3, рис.9, *а*. Однозначно наблюдается обратно пропорциональная зависимость стойкости к растрескиванию от удельной площади поверхности частиц наполнителя при увеличении концентрации наполнителей выше 1,5%. Из всех наполнителей Al имеет наименьшую величину удельной поверхности (S=6,5 $м^2/г$), наибольшая площадь у Al_2O_3 (S=180 $м^2/г$), промежуточное значение имеет AlN (S=20 $м^2/г$).

С учетом требований к эксплуатационным характеристикам КГИ, как высоковольтной изоляции, увеличение стойкости к растрескиванию должно сопровождаться сохранением, как минимум, исходных механических и диэлектрических свойств материала. Влияние различных наполнителей на механические свойства неоднозначно. В большей степени изменяются деформационные свойства (уменьшение обратимой деформации $\varepsilon_т$). Прочностные характеристики ($\sigma_т$) либо не меняются (Al), либо увеличиваются на 8–10% с максимумом при 1,5% (AlN, Al_2O_3). Такое поведение хорошо согласуется с литературными данными, где отмечается улучшение механических характеристик полимерных материалов при введении наполнителей в качестве структурообразователей.

На рис.9, *б* представлена зависимость электрической прочности наполненного полиэтилена от концентрации наполнителя, из которого видно, что в зависимости от вида наполнителя она неодинакова. При содержании AlN, Al_2O_3 0,75% электрическая прочность проходит через максимум; увеличение концентрации Al приводит к монотонному снижению электрической прочности.



а) *б*)

Рис.9. *а*) Зависимость стойкости полиэтилена от концентрации наполнителя; *б*) зависимость электрической прочности наполненного полиэтилена от концентрации наполнителя.

Агломерированные частицы в объеме полимера приводят к возникновению дефектов в местах наибольшего их скопления. Наличие дефектов такого рода является причиной резкого снижения электрической прочности полиэтилена при введении Al, который к тому же является проводящим материалом. Наиболее равномерная структура наблюдается у полиэтилена, наполненного AlN. При введении AlN практически не наблюдается конгломератов из частиц наполнителя, а изменение структуры наполненного полиэтилена при отсутствии дефектов приводит к повышению $E_{пр}$.

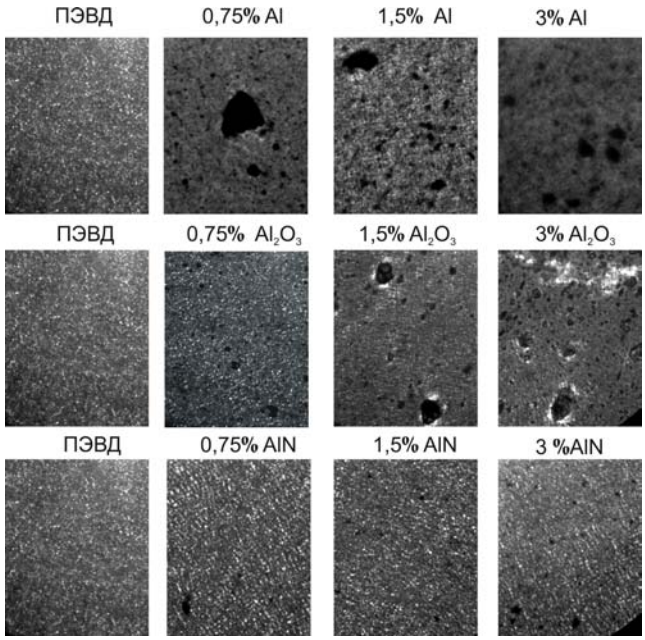


Рис.10. Микрофотографии надмолекулярной структуры.

Можно предположить, что стойкость к растрескиванию растет благодаря изменению надмолекулярной структуры, так как степень кристалличности при увеличении концентрации наполнителя практически неизменна. Микрофотографии НМС (рис.10) при разных концентрациях и видах наполнителей практически не отличаются.

Для детального изучения структуры на надмолекулярном уровне были использованы более чувствительные методики (исследование структуры с помощью электронного микроскопа). Наиболее четкая и хорошо сформированная структура наблюдается при использовании в качестве наполнителя Al. Введение Al_2O_3 способствует образованию равномерной, но плохо сформированной структуры, которая не имеет четких границ.

Предположение о том, что использование УДП в качестве наполнителей может привести к росту стойкости ПЭ в КГИ, оправдалось. На первом этапе исследований по наполнению полиэтилена ультрадисперсными порошками однозначно можно сказать лишь об обратно пропорциональной зависимости стойкости к растрескиванию и удельной площади поверхности частиц наполнителя. Чтобы определить степень влияния УДП на надмолекулярную структуру и свойства, объяснить механизм взаимодействия полиэтилена и наполнителей в ультрадисперсном состоянии, требуется проведение дальнейших исследований.

ОСНОВНОЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В ходе проведенных исследований получены следующие результаты:

1. При скоростях охлаждения, соизмеримых со скоростью кристаллизации, происходит восстановление числа зародышей кристаллизации полиэтилена вне зависимости от температуры расплава, и затем формирование на них надмолекулярной структуры с высокой степенью организации (вплоть до сферолитов). Поэтому общепринятая концепция о влиянии температуры расплава на число центров кристаллизации нуждается в уточнении. Центры кристаллизации при охлаждении расплава восстанавливаются с разной скоростью.

2. Развитая сферолитная структура в больших объемах не уступает по характеристикам мелкозернистой неравновесной, полученной по промышленным технологиям, а по ряду характеристик превышает.

3. Надмолекулярная структура «программируется» на стадии синтеза полимера. Центры кристаллизации обладают хорошей памятью и способностью восстанавливаться в условиях равновесной кристаллизации. Наглядным свидетельством этого является то, что в одинаковых условиях изготовления блоков разных партий одной марки, возникают НМС, отличающиеся как по размеру, так и по уровню структурной организации.

4. Наилучшее соотношение между полученными механическими характеристиками, стойкостью к растрескиванию и электрической прочностью достигается при введении в объем полимерной матрицы УДП AlN. Поэтому при дальнейших исследованиях по влиянию наполнения полиэтилена и других полимерных материалов ультрадисперсными порошками следует отдавать предпочтение именно этому наполнителю.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

– свойства полиэтилена, переработанного в равновесных условиях, определяются главным образом не надмолекулярной структурой, а степенью кристалличности полимера. Так как технологические приемы (охлаждение в течение длительного времени, отсутствие избыточного давления на расплав) позволяют восстановить разрушенные центры зародышеобразования, и возможна более полная кристаллизация полиэтилена, то параметры процесса уже не оказывают значительного влияния на образующуюся НМС. В материале, имеющем однородную равномерную структуру, практически не происходит изменения размеров НМС при изменении технологических параметров (температуры, давления). Поэтому свойства полиэтилена определяются степенью завершения процесса кристаллизации при различных условиях переработки;

– равновесная структура полимера с высокой степенью кристалличности, обладает устойчивостью к воздействию длительных нагрузок (повышенной температуры, статической механической нагрузки и климатических факторов). Однако, судя по флуктуационному ха-

рактеру изменения свойств в полимере, при разных способах старения непрерывно происходят изменения, вызванные тепловыми колебаниями и длинноцепочечным строением макромолекул. Возможны разрывы и сшивки макромолекул, которые, в свою очередь, вносят изменения в структуру НМС. В неравновесных же структурах преобладают процессы разрыва, так как в них перестройка идет интенсивней и, следовательно, накопление разорванных связей, исходя из теории С.Н.Журкова, происходит быстрее;

- введение в ПЭВД УДП в качестве структурообразователя приводит к значительному увеличению стойкости к растрескиванию материала в результате изменения структуры на надмолекулярном уровне;

- для увеличения стойкости материала к растрескиванию при сохранении высокой электрической прочности необходимо вводить порошка с высоким удельным сопротивлением и с большой удельной площадью поверхности (малыми размерами частиц).

В заключении автор выражает искреннюю благодарность научным руководителям профессору, д.т.н. В.Я.Ушакову, зам. директора НИИ ВН к.т.н. И.И.Сквирской. Автор признателен сотрудникам лаборатории «Полимер», коллективу НИИ ВН за оказанную в работе помощь, содействие и ценные советы. Особо автор благодарен начальнику лаборатории Б.В.Шмакову за всестороннюю поддержку и помощь.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. Крюкова И.М. Исследование свойств ПЭ в крупногабаритных изделиях.// Тезисы докладов 2-ой областной научно-практической конференции молодежи и студентов «Современная техника и технологии», Томск, 1996, с.8.

2. Гречанина Т.Н., Крюкова И.М., Сквирская И.И., Шмаков Б.В. Влияние технологических приемов и параметров переработки на свойства полиэтилена.// Тезисы докладов10-го отраслевого совещания «Проблемы и перспективы развития Томского нефтехимического комбината», Томск, 1996, с.38.

3. Крюкова И.М. Исследование электрической прочности полиэтилена в условиях естественного и искусственного старения.// Труды 3-й областной научно-практической конференции молодежи и студентов «Современная техника и технологии», Томск, 1997, с.22–23.

4. Ушаков В.Я. Крюкова И.М., Сквирская И.И. Исследование свойств полиэтилена в крупногабаритной изоляции.// Тезисы докладов Международной научно-практической конференции по физике твердых диэлектриков «Диэлектрики–97», С.-Петербург, 1997, с.189–190.

5. Крюкова И.М., Сквирская И.И. Ушаков В.Я. Шмаков Б.В. Исследование предельных свойств полиэтилена в крупногабаритной изоляции.// Тезисы докладов 3-й Международной

конференции «Электромеханика и электротехника» МКЭЭ–98, Клязьма, 1998, с.41.

6. Крюкова И.М., Сквирская И.И. Ушаков В.Я. Шмаков Б.В. Влияние температуры расплава на свойства полиэтилена в крупногабаритных изделиях.// Пластические массы, 1998, №6, с.38–39.

7. Kryukova I.M, Skvirskay I.I., Ushakov У.Ya., Shmakov B.V. Electric strength as polyethylene quality criterion.// Abstracts KORUS'98, The Second Russian-Korean International Symposium on Science and Technology KORUS'98, Tomsk, 1998, p. 65.

8. Kryukova I.M, Skvirskay I.I., Ushakov У.Ya., Shmakov B.V. Electric strength as polyethylene quality criterion.// Proccedings KORUS'98, The Second Russian-Korean International Symposium on Science and Technology KORUS'98, Tomsk, 1998, p. 180-184.

9. Kryukova I.M, Skvirskay I.I., Ushakov У.Ya., The influence of external stresses on the properties of polyethylene.// Abstracts KORUS'99, The Third Russian-Korean International Symposium on Science and Technology KORUS'99, Novosibirsk, 1999, Vol.2, p. 647.

10. Крюкова И.М., Сквирская И.И. Ушаков В.Я. Шмаков Б.В. Технология получения крупногабаритных изделияй из полиэтилена и других термопластов.// Пластические массы, 2000 г., № 2, с.34–36.

11. Kryukova I.M, Skvirskay I.I., Ushakov У.Ya., Modification of polyethylene structure and properties. .// Proccedings KORUS'00, The Second International Symposium on Science and Technology, Part 3, machine Parts and Materials Processing, KORUS'00, Ulsan, Korea, 2000, p.19.

12. Крюкова И.М., Сквирская И.И., Шмаков Б.В. Модификация свойств полиэтилена высокого давления ультрадисперсными порошками.// Тезисы докладов 1-ой Всероссийской конференции молодых ученых «Материалы и технологии XXI века», Бийск, 2000, с.250–252.

13. Крюкова И.М., Филиппов П.В., Исследование стабильности свойств ПЭ в крупногабаритной изоляции.// Тезисы докладов 6-ой областной научно-практической конференции молодежи и студентов «Современная техника и технологии», СТТ–2000, Томск, 2000, с.329–331.

14. Крюкова И.М., Филиппов П.В., Исследование свойств наполненного полиэтилена.// Тезисы докладов 6-ой областной научно-практической конференции молодежи и студентов «Современная техника и технологии», СТТ–2000, Томск, 2000, с.331–333.

15. Крюкова И.М., Филиппов П.В., Использование ультрадисперсных порошков в качестве модификаторов полимеров.// Материалы 5-ой Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных систем», г.Екатеринбург, 2000, с.311–312.