

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ПОЛИЭТИЛЕНА

М. Н. ТРЕСКИНА, Г. И. СЫЧЕВ, А. Н. РУДНЕВ

(Представлена научным семинаром кафедры электроизоляционной и кабельной техники)

Наложение полиэтиленовой изоляции силовых кабелей производится на червячных прессах при температуре 180—210°C. Учитывая значительную усадку полиэтилена и образование пор в изоляции, охлаждение изолированного изделия осуществляется в ваннах с заданной температурой: в первой ванне 95—85°C, во второй ванне 75—65°C, в третьей ванне 50—40°C и окончательное охлаждение при температуре проточной воды. В зависимости от длины ванн, линейной скорости изолирования и толщины наложенной изоляции скорость охлаждения изменяется в широких пределах.

Особенностью структуры полиэтилена является сочетание кристаллической и аморфной фаз: в полиэтилене высокого давления при 20°C содержится 70—75% кристаллической фазы. Количественное соотношение между кристаллической и аморфной фазами в полиэтилене зависит от характера цепей (длины и разветвленности), от температуры полиэтилена и технологии обработки. От количественного соотношения кристаллической и аморфной фаз в полиэтилене зависят многие его физико-химические и механические свойства.

Исследования структуры полимеров показали, что при формировании кристаллической фазы может иметь место несколько форм надмолекулярной структуры [1]. В аморфном состоянии полиэтилену присуща глобулярная и пачечная надмолекулярная структуры, кристаллизация может идти как по «пластинчатому», так и фибриллярному механизмам, кристаллические образования в полиэтилене имеют сферолитную структуру. Наличие многих форм надмолекулярной структуры, их взаимопревращаемость, рост и разрушение, количественное соотношение оказывают решающее влияние на свойства кристаллических полимеров.

Изменение скорости охлаждения полиэтиленовой изоляции приводит к изменению числа и размеров пор в изоляции, к изменению режима кристаллизации полиэтилена. Как первое, так и второе окажут влияние на свойства изоляции кабеля.

В данной работе проведены исследования по выявлению влияния скорости охлаждения полиэтилена на ряд электрических и механических свойств, на особенности структуры полиэтилена.

На данном этапе работа проведена на образцах нестабилизированного Салаватского полиэтилена высокого давления. Пластины толщиной 0,5 мм и 2,0 мм изготовлены из гранулированного полиэтилена

на лабораторных вальцах с последующим прессованием на гидравлическом вулканизационном прессе при температуре 143°C , давлении 10 кг/см^2 в течение 10 мин. Скорость охлаждения после прессования для одной партии образцов составляла 1°C в минуту, для другой — 10°C в минуту.

В работе сняты температурно-временные зависимости электропроводности образцов полиэтилена. Измерение токов проводилось на гальванометрической установке с помощью лампового электрометра чувствительностью 10^{-14}A , запись токов осуществлялась на электронном потенциометре типа ЭППВ-51М. Согласно полученным данным для полиэтилена характерно значительное спадание тока со временем приложения напряжения постоянного тока при напряжениях поля $0,2 \div 0,5 \text{ кВ/мм}$ в интервале температур от $+20^{\circ}\text{C}$ до $+70^{\circ}\text{C}$.

На рис. 1 показана зависимость удельного объемного сопротивления ρ_v образцов полиэтилена быстрого охлаждения (Б) и медленного охлаждения (М) от температуры после 1-минутной выдержки образца под напряжением. В зависимости $\lg \rho_v = f(t^{\circ}\text{C})$ наблюдается максимум, для образцов Б лежащий в области температур $50\text{--}60^{\circ}\text{C}$, а для образцов М — при температуре 70°C . Полученные значения ρ_v в области температур $20\text{--}70^{\circ}\text{C}$ характеризуют поляризованное состояние образцов. Причем, с увеличением температуры абсорбционные токи уменьшаются и расчетные значения ρ_v увеличиваются. Уменьшение ρ_v при температурах выше $50\text{--}70^{\circ}\text{C}$ связано с увеличением примесной проводимости при тепловом расширении полиэтилена. Положение максимума ρ_v , возможно, соответствует области температур наибольшего теплового расширения полиэтилена, обусловленного быстрым переходом кристаллической фазы в аморфную. Тогда, согласно рис. 1, такой переход в полиэтилене быстрого охлаждения происходит при меньших температурах, чем в полиэтилене медленного охлаждения.

Измерения $\text{tg}\delta$ проведены на мосте Р—525 при напряжении 1 кВ промышленной частоты. Как видно из рис. 2, с повышением температуры от 20 до 80°C наблюдается уменьшение (почти на порядок) $\text{tg}\delta$ образцов Б и М, что может быть связано с уменьшением низкочастотной релаксации по [2, 3]. Согласно [3] низкочастотная релаксация обусловлена движением диполей в кристаллических областях.

Диэлектрическая проницаемость и $\text{tg}\delta$ полиэтилена медленного охлаждения выше, чем ϵ и $\text{tg}\delta$ полиэтилена быстрого охлаждения (рис. 2), что можно объяснить большим числом карбонильных групп, образовав-

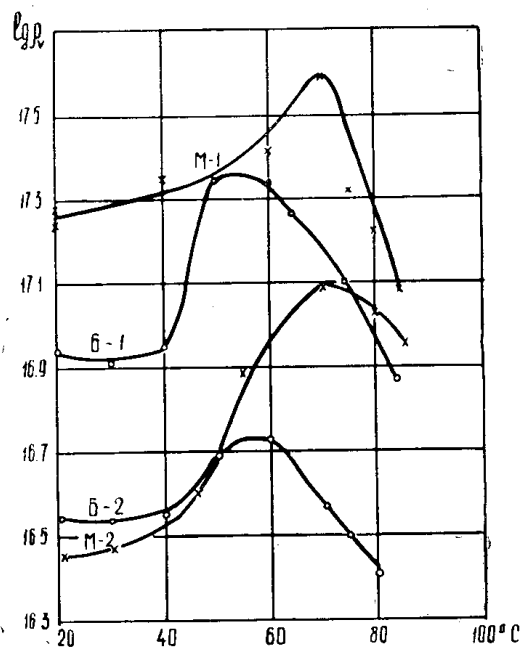


Рис. 1. Зависимость $\lg \rho_v$ от температуры для образцов полиэтилена быстрого (Б) и медленного (М) охлаждения. ρ_v рассчитано по токам одиominутной выдержки образца под напряжением. Толщина образцов $0,5 \text{ мм}$ (1) и $2,0 \text{ мм}$ (2)

шихся при окислении цепей полиэтилена в процессе медленного охлаждения, или большей степенью кристалличности согласно с представлениями [3].

Тепловая обработка оказывает существенное влияние на величину кристаллической фазы — на степень кристалличности. Закалка полиэтилена, политетрафторэтила приводит почти к полному отсутствию кристаллической фазы, а отжиг вызывает увеличение кристалличности полимеров по сравнению с исходным материалом [4]. Поэтому уменьшение скорости охлаждения полиэтилена приведет к увеличению степени кристалличности, что возможно, является одной из причин увеличения ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ образцов М по сравнению с ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ образцов Б.

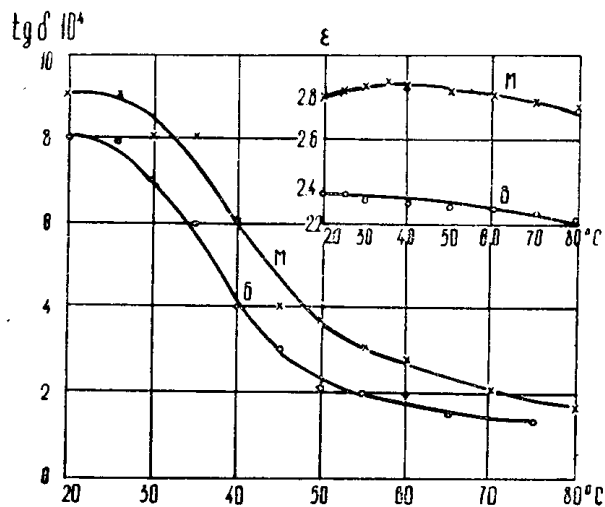


Рис. 2. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ от температуры для образцов полиэтилена быстрого (Б) и медленного (М) охлаждения

2,0 мм, обеспечивая толщину пробиваемого слоя полиэтилена равной 0,3 мм. Система электродов с образцом помещалась в трансформаторное масло.

На рис. 3 показаны интегральные кривые распределения значений пробивных напряжений образцов полиэтилена быстрого и медленного

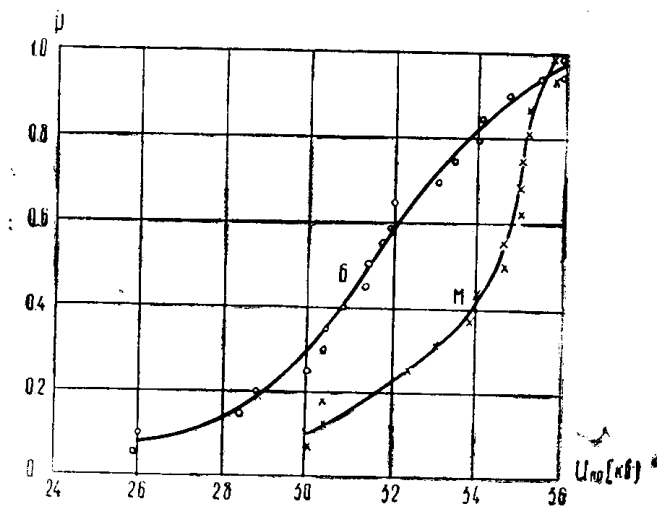


Рис. 3. Интегральная кривая распределения значений пробивного напряжения образцов полиэтилена быстрого (Б) и медленного (М) охлаждения

охлаждения. Среднее значение $U_{\text{пр}}$ образцом М на $\approx 10\%$ выше $U_{\text{пр}}$ образцов Б. Для полиэтилена быстрого охлаждения характерен больший

разброс значений $U_{1,p}$ и, следовательно, меньшая однородность изоляционного слоя по сравнению с образцами медленного охлаждения.

Исследование механических свойств полиэтилена показало (рис. 4), что среднее значение разрывной прочности образцов медленного охлаждения на 20% выше разрывной прочности образцов быстрого охлаждения. При длительном охлаждении полиэтилена процесс кристаллизации замедлен, что приводит к уменьшению возможностей для создания боль-

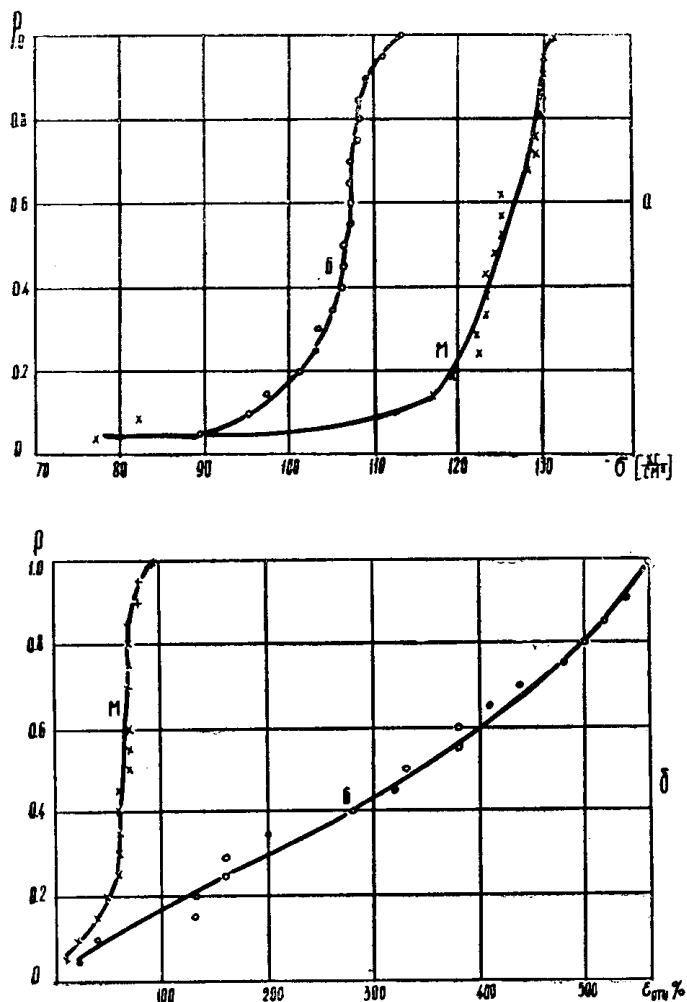


Рис. 4. Интегральные кривые распределения значений разрывной прочности (а) и относительного удлинения (б) полиэтилена быстрого (Б) и медленного (М) охлаждения

ших внутренних механических напряжений в кристаллизующемся полимере. Кроме того, длительная выдержка также приводит к ослаблению имеющихся напряжений вследствие их релаксации. Уменьшение же возникающих при кристаллизации напряжений ведет к прогрессу процесса кристаллизации в сторону установления равновесия в системе и, как следствие, повышения однородности системы [1]. С увеличением кристалличности полиэтилена, уменьшением внутренних напряжений связано увеличение разрывной прочности образцов М по сравнению с прочностью образцов Б. Повышению разрывной прочности медленно охлажденных образцов полиэтилена соответствует уменьшение в 5 раз относительного удлинения по сравнению с образцами быстрого охлаж-

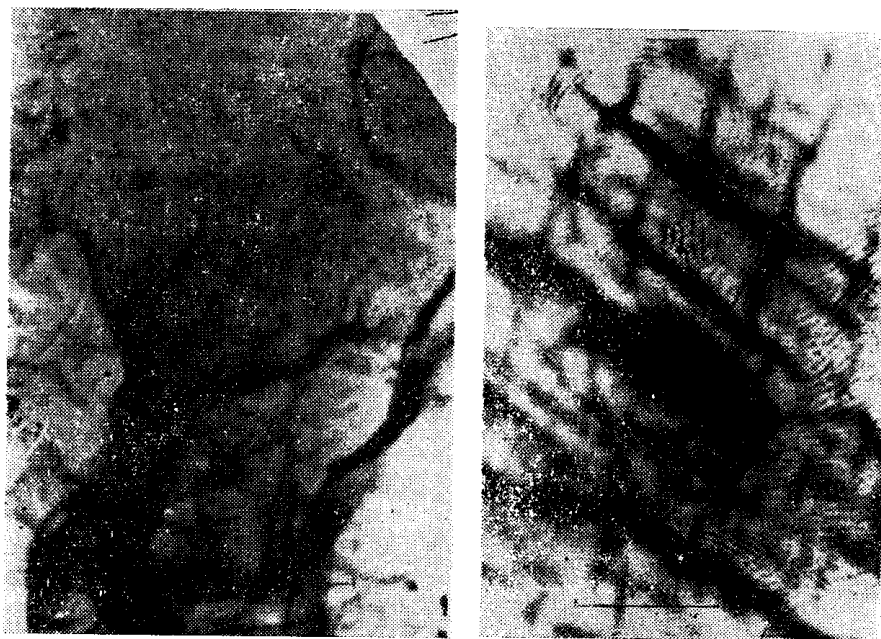
дения. Остаточное удлинение образцов М составляет 40%, в то время, как образцов Б — выше 160%. Экспериментальные данные по значениям относительного и остаточного удлинений свидетельствуют об увеличении жесткости полиэтилена при уменьшении скорости его охлаждения.

Образование при кристаллизации хорошо сформированных фибрилл приводит к повышению прочности и разрывных удлинений. Эластические свойства утрачиваются лишь при образовании крупнокристаллических структур — в первую очередь сферолитов [1]. Таким образом, изменение механических свойств полиэтилена при изменении скорости охлаждения его связано не только с величиной кристаллических образований (со степенью кристалличности), но и с характером надмолекулярных структур.

Для оценки изменения структуры полиэтилена при различных скоростях охлаждения образцов в работе проведено изучение структуры с помощью электронного микроскопа.

Образцы полиэтилена замораживались в жидком азоте и раскалывались. После «размораживания» образца и сушки его в эксикаторе с поверхности скола полиэтилена изготовлялась реплика, для чего на установке ВУП напылялась угольно-платиновая пленка или угольная пленка, оттененная хромом. Реплика снималась с поверхности скола с помощью желатины. После растворения желатины и сушки реплика просматривалась в электронном микроскопе в лаборатории кафедры теоретической электроники ТПИ.

На рис. 5 показаны характерные для полиэтилена быстрого охлаждения (а) и медленного охлаждения (б) картины структур, полученные с угольно-платиновых реплик. На рис. 6 показаны картины структур



а

б

Рис. 5. Структуры полиэтилена быстрого охлаждения (а) и медленного охлаждения (б), полученные с угольно-платиновых реплик

полиэтилена, полученные с угольных реплик, оттененных хромом. Как видно из рис. 5 и 6, изменение скорости охлаждения полиэтилена от 1 до 10°C в минуту вызывает качественное изменение его структуры.

Причем полиэтилену медленного охлаждения присуща более разветвленная и упорядоченная сферолитная структура (рис. 5б и 6б) по сравнению со структурой полиэтилена быстрого охлаждения (рис. 5а и 6а).

Таким образом, уменьшение скорости охлаждения полиэтилена сопровождается увеличением степени кристалличности и изменением характера структуры: увеличивается упорядоченность и разветвленность сферолитной структуры.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Изменение скорости охлаждения полиэтилена от 1 до 10°C в минуту приводит к изменению электрических, механических свойств и характера надмолекулярной структуры.

2. В температурной зависимости ρ_{ν} , рассчитанного по токам одномоментной выдержки образца под напряжением постоянного тока, имеет место максимум, для образцов медленного охлаждения сдвинутый в сторону больших температур.

3. Полиэтилену медленного охлаждения присущи большие значения $\operatorname{tg}\delta$, ϵ и $U_{\text{пр}}$ по сравнению с образцами быстрого охлаждения. Характер интегральных кривых распределения $U_{\text{пр}}$ свидетельствует о большей однородности полиэтилена образцов М.

4. Уменьшение скорости охлаждения от 10 до 1°C в минуту вызывает увеличение разрывной прочности полиэтилена на 20%, уменьшение в 5 раз относительного удлинения и более, чем в 4—5 раз остаточного удлинения.

5. Уменьшение скорости охлаждения полиэтилена кроме увеличения степени кристалличности приводит к изменению характера структуры: увеличивается упорядоченность и разветвленность сферолитной структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров. Изд. «Химия», 1967.
 2. Б. И. Сажин. Электропроводность полимеров. Изд. «Химия», 1964.
 3. Г. П. Михайлов, С. П. Кабин, Б. И. Сажин. ЖТФ, 25, 590, 1955.
 4. Р. Хувинк, А. Ставерман. Химия технологии полимеров, т. 1. Изд. «Химия», 1965.
-



Рис. 6. Структуры полиэтилена быстрого охлаждения (*а*) и медленного охлаждения (*б*), полученные с угольных реплик, оттененных хромом