

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА И ОЗОНА НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ПЭ И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ С ПРОПИЛЕНОМ И АМИЛЕНОМ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОГРАФИИ И ДТА

Т.И. ГУСЕЙНОВ, З.А. АЛИЯРОВА, Н.А. КАРДАШБЕКОВА,
Н.Т. ГУСЕЙНОВА, А.Г. ГАСАНОВ

Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия
Баку, пр. Азадлыг, 20

В представленной статье рассматривается влияние электрического разряда и озона на кристаллическую структуру ПЭСД и его частично кристаллических сополимеров. Мерилом изменения кристаллической структуры были приняты степень кристалличности, размер кристаллитов, температура плавления и область плавления.

Установлено, что при электрическом и озонном старении степень кристалличности, размер кристаллитов и температура плавления практически не изменяются. Однако область плавления уменьшается. Предполагается, что это уменьшение связано с теми структурными преобразованиями, которые имеют место в аморфных участках полимера, в виде появления полярных групп, деструкции и межмолекулярных сшивок, меняющих гибкость цепей в целом.

В предыдущей нашей статье речь шла о распределении окислительных групп, возникающих при электрическом и озонном старении, в толщине полимерных образцов из полиэтилена и его сополимеров с α -олефинами [1]. При этом ничего не было сказано о том, что происходит во время старения с кристаллическими участками образцов. Поэтому, в настоящей статье мы постараемся ответить и на этот вопрос, так как преждевременный выход из строя полимерных изоляций, на наш взгляд, происходит не только из-за изменений химической структуры изоляции, но и в результате изменения кристаллической структуры. С этой целью были применены как прямой рентгенографический метод, так и косвенный, но более доступный и информативный метод дифференциального термического анализа (ДТА).

Критериями изменения кристаллической структуры были приняты с одной стороны, степень кристалличности и размер кристаллитов, с другой стороны, непосредственно связанные с ними температура плавления, температурный интервал плавления и температура кристаллизации. Наблюдая за характером изменений этих характеристик, можно рассуждать о процессе старения электрического и озонного старения полимерных тел в целом. Если процесс старения происходит в виде деструкции, разрушения химических связей и кристаллитов, или же переориентации кристаллитов, появлением окислительных групп [2], а так же образованием межмолекулярных сшивок [3], то все эти факторы должны отражаться на значениях вышеназванных показателей. В частности, известно, что температура плавления у низкомолекулярных веществ возрастает с увеличением длины цепей, а для любого класса полимеров с очень длинными цепями температура плавления не зависит от молекулярного веса, при этом только вязкость расплава полимера продолжает возрастать. Поэтому, несмотря на то, что процессы электрического и озонного старения происходят в виде частичной деструкции цепей [4], только по данным о температуре плавления невозможно об этом судить, потому что даже после деструкции полимерные цепи остаются достаточно длинными. Следовательно, наряду с процессами плавления необходимо рассматривать и процесс кристаллизации, и процесс изменения молеку-

лярного веса, что нами было сделано при выполнении данной работы.

Однако, если процесс старения сопровождается появлением новых полярных групп по цепи, то тогда наличие этих групп должно увеличить температуру плавления, хотя при этом размеры кристаллитов остаются прежними. Это "ложное" увеличение температуры плавления - результат увеличения межмолекулярного взаимодействия из-за полярных групп.

На рис. 1 представлены результаты экспериментов по изучению влияния величины электрического напряжения ($U_{CT.}$) и напряжения озонирования ($U_{O_3.}$), при прочих равных условиях, на температуру плавления образцов полиэтилена высокой плотности.

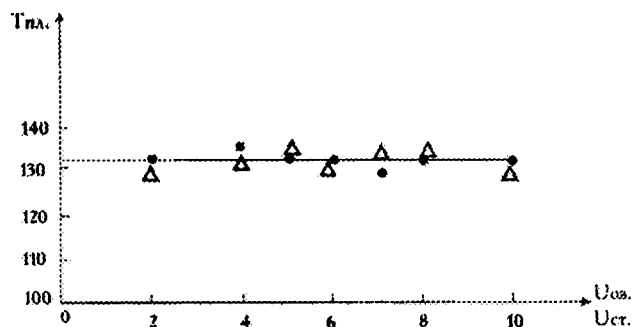


Рис. 1. Зависимость температуры плавления ПЭСД от $U_{O_3.}$ и $U_{CT.}$. При $t_{CT.} = const.$ ● - $U_{O_3.}$; △ - $U_{CT.}$.

Как видно из рис. 1, до значений $U_{CT.} = 10$ кВ и $U_{O_3.} = 10$ кВ температура плавления не изменяется. Это означает, что с кристаллической структурой ничего не происходит. Отметим, что при этом время действия электрического разряда во всех случаях было $t_{CT.} = 3$ ч.

Далее величины $U_{CT.}$ и $U_{O_3.}$ поддерживались постоянными, т.е. равными 10 кВ, но время действия увеличивалось до 100 ч. Полученные результаты представлены на рис. 2. Из этого рисунка видно, что при увеличении времени действия озонирования ($t_{O_3.}$) температура плавления практически остается постоянной, однако при электрическом старении наблюдается некоторое уменьшение температуры плавления. По-видимому, это следствие эффекта электронно-ионной бомбардировки, или

же результат изменения внутреннего механического напряжения, сопровождаемый изменением конфигурации цепей.

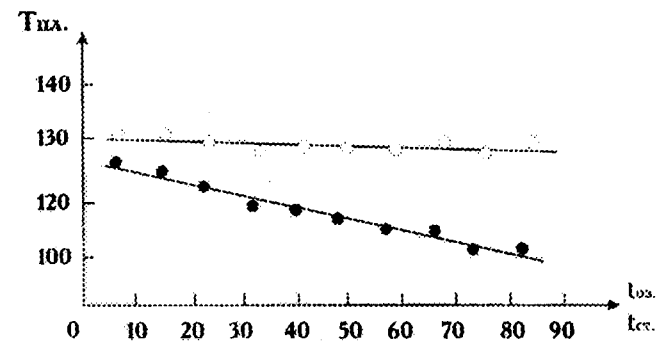


Рис. 2. Зависимость температуры плавления ПЭСД от $t_{ос.}$ - ○. Зависимость температуры плавления ПЭСД от $t_{кр.}$ - ●.

На рис.3, представлены результаты экспериментов по изучению зависимости температуры кристаллизации ($T_{кр.}$) от $U_{ст.}$ и $U_{ос.}$ при $t_{кр.}=3$ часа. В отличие от температуры плавления, здесь наблюдается заметное уменьшение температуры кристаллизации с увеличением $U_{ст.}$ и $U_{ос.}$. По-видимому, это связано с появлением новых полярных групп, уменьшающих плотность упаковки цепей и частично затрудняющих кристаллизацию участков цепей, т.е. дальний порядок частично нарушается.

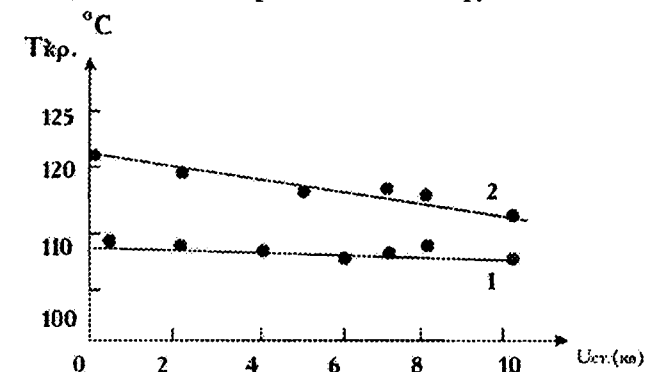


Рис. 3. Зависимость температуры кристаллизации ПЭСД от $U_{ст.}$ при $t_{кр.}=3$ час.: 1 - расчетная; 2 - экспериментальная.

Относительно чувствительным показателем при электрическом и озонном старении ПЭСД является область плавления. Это хорошо заметно на рис.4, где представлена зависимость области плавления от времени электрического и озонного старения.

На этом рисунке отчетливо видно, что при электрическом и озонном старении температурная область плавления монотонно уменьшается, что, по нашему мнению, связано с изменением ориентации кристаллитов во время старения.

Таким образом, представленные экспериментальные результаты косвенно показывают, что при электрическом и озонном старении поликристаллического полиэтилена сама кристаллическая структура практически не нарушается. Нам пришлось убедиться в этом с помощью дру-

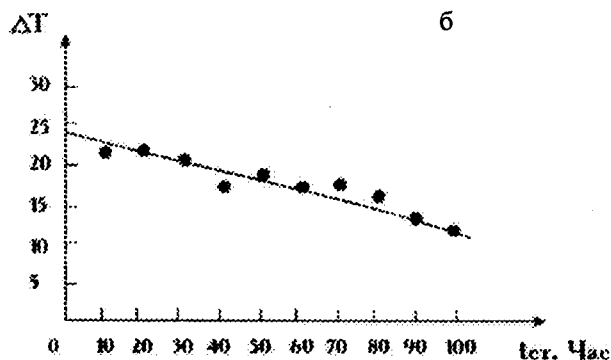
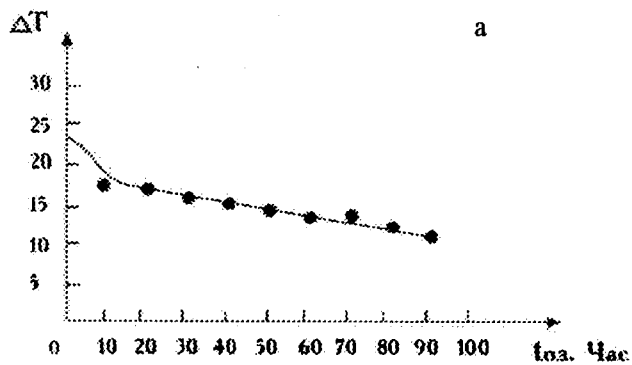


Рис. 4. Зависимость интервала плавления ПЭСД от: а - $t_{ос.}$ при $U_{ос.}=10$ кВ; б - $t_{кр.}$ при $U_{ст.}=10$ кВ.

гих прямых методов для изучения кристаллической структуры полиэтилена и кристаллических образцов из сополимеров этилен-пропилена и этилен-амилена. С применением рентгенографического метода были определены степень кристалличности и размер кристаллитов после электрического и озонного старения. Полученные результаты представлены на рис. 5+8 и в таблицах 1-2, согласно которым, однозначно можно заключить: при электрическом и озонном старении кристаллическая структура не разрушается. Процесс старения происходит благодаря тем структурным изменениям, которые возникают в аморфных участках полимера. Причем, в силу того, что как кристаллические, так и аморфные участки поликристаллического полимера образуются согласно закону случайности, полученные результаты даже для одного и того же полимера могут не повторяться при одних и тех же значениях напряжения старения и времени старения. Полученные результаты имеют, скорее всего, качественный характер, а не количественный, т.е. прогнозирование срока службы данного полимера, применяемого в качестве высоковольтного изоляционного материала, требует особой осторожности и индивидуального подхода к каждому полимеру.

Таким образом, настоящая работа представляет собой прямое доказательство того, что при электрическом и озонном старении поликристаллических полимерных тел, их кристаллическая структура не нарушается, однако, из-за появления полярных групп, тепловое движение полимерных цепей (проходящее через несколько кристаллических и аморфных участков) заметно изменяется. О существовании таких изменений можно рассуж-

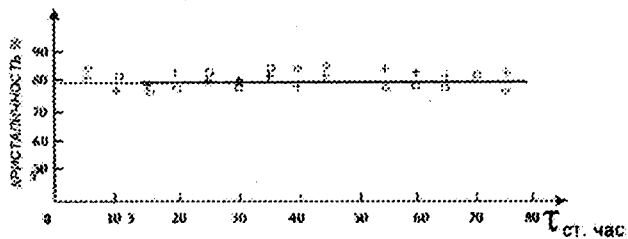


Рис. 5. Зависимость степени кристалличности ПЭСД от времени старения: □ - после электрического старения; + - после озонного старения.

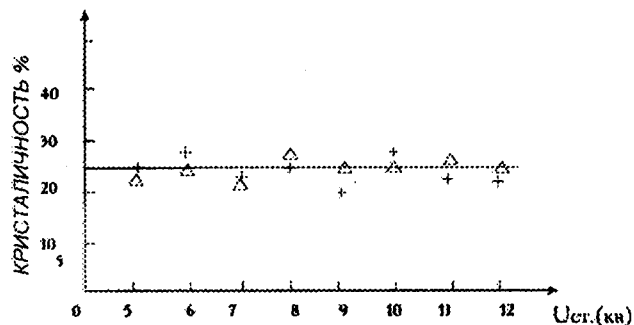


Рис. 6. Зависимость степени кристалличности от величины напряжения электрического старения для сополимеров этилен-пропилена: + - озонное старение; Δ - электрическое старение.

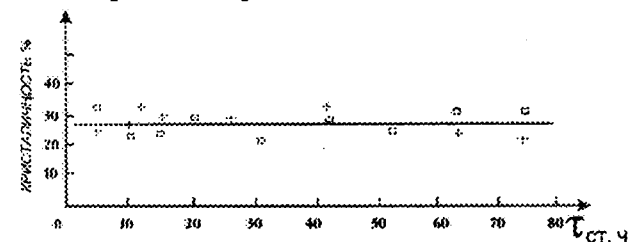


Рис. 7. Зависимость степени кристалличности этилен-пропиленового сополимера от времени старения: □ - при $U_{ст}=10$ кВ; + - $U_{оз.}=10$ кВ.

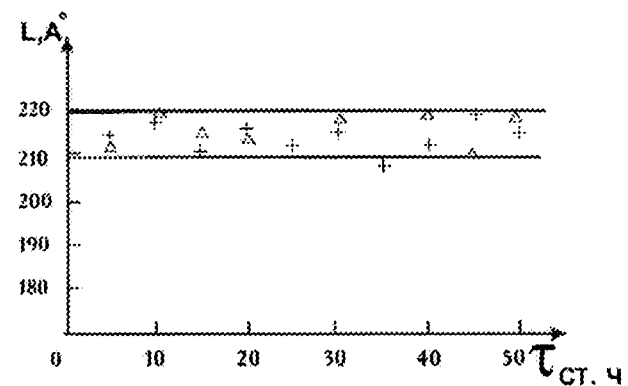


Рис. 8. Зависимость размеров кристаллитов от времени электрического и озонного старения.

Таблица 1. Зависимость степени кристалличности и размер кристаллитов от времени старения при $U_{ст.}=const$.

	Время	Напряжение электрического старения $U_{ст.}=10$ кВ	
		Степень кристалличности, %	Размер кристаллитов, Å
1	0	80	215
2	10	78	210
3	20	78	210
4	30	75	212
5	40	77	215
6	50	76	210
7	60	75	208
8	70	77	207

Таблица 2. Зависимость степени кристалличности и размер кристаллитов от времени озонирования при $U_{оз.}=const$.

№	Время озонирования, $t_{оз.}$ час	Напряжение при озонировании $U_{оз.}=10$ кВ	
		Степень кристалличности, %	Размер кристаллитов, Å
1	0	80	215
2	10	77	218
3	20	75	220
4	30	76	216
5	40	78	218
6	50	75	217
7	60	78	215
8	70	76	218

зависит от силы межмолекулярного взаимодействия, гибкости молекул, а так же от симметрии молекул, то с появлением тяжелых полярных групп при старении все эти параметры в той или иной степени так же будут изменяться. Следовательно, можно утверждать, что в нашем случае уменьшение области плавления связано со структурными изменениями в аморфных участках.

ВЫВОДЫ

1. Методами рентгенографии и дифференциального термического анализа было изучено изменение кристаллической структуры ПЭСД и его сополимеров с пропиленом и амиленом после их электрического и озонного старения.
2. Критериями изменения кристаллической структуры были взяты: степень кристалличности, размер кристаллитов, температура плавления и кристаллизации, а так же область плавления.
3. На основе полученных данных было установлено, что после электрического и озонного старения кристаллическая структура практически не меняется: степень кристалличности, температура плавления и размер кристаллитов не изменяются. Но из-за появления полярных групп в аморфных участках наблюдается некоторое уменьшение области плавления.

дать на основе полученных данных по изменению области плавления. На самом деле, раз процесс плавления

[1] З.А. Алиярова, Т.И. Гусейнов, Н.А. Кардашбекова, Н.Т. Гусейнова, А.Г. Гасанов. *Fizika, Cild IV, №1, с. 34.*
 [2] С.А. Абасов, Т.И. Гусейнов, И.К. Алиева, Т.М. Велиев. *ВМС, М., 1989, т. XXXI, № 4, с. 142.*

[3] Т.И. Гусейнов, Ф.Д. Мамедов. "Ученые записки", Аз. ТУ, 1993, №1, с. 180.

- [4] С.А. Абасов, Т.Н. Гусейнов, Т.М. Велиев, И.К. Алиева. ференции, М., 1987, с. 55.
Материалы III Всесоюзной научно-технической кон-

T.İ. Hüseyinov, Z.Ə. Əliyarova, N.A. Qardaşbəyova, N.T. Hüseyinova, A.Q. Həsənov

POLİETİLEN VƏ ONUN PROPİLEN VƏ AMİLENLƏ SOPOLİMERLƏRİNİN KRİSTAL QURULUŞUNUN BOŞALMASININ VƏ OZONUN TƏSİRİNİN RENTGENOQRAFİK VƏ DTA METODLARI İLƏ TƏDQIQI

İzolyasiya materialları kimi tədqiq olunan kristallik quruluşlu polimerlərin istismarı zamanı onların kristallik dərəcəsinin dəyişib-dəyişməməsini aydınlaşdırmaq həm elmi, həm də praktik mə'nə kəsb edir. Bunu nəzərə alaraq verilmiş məqalədə polikristallik quruluşa malik olan polietilen və onun sopolimerlərinin kristallik quruluşuna elektrik boşalmasının və ozonun tə'siri öyrənilmişdir. Dəyişmələri güman edilən əsas parametrlər kimi kristallik dərəcəsi, kristallitlərin ölçüləri, ərime temperaturu və ərime oblastı seçilmişdir: bu parametrlər bir-biri ilə sıx bağlı olan parametrlərdir və xarici faktorların tə'sirlərinə qarşı həssasdırlar.

Alınan təcrübə nəticələri göstərir ki, elektrik köhnəlməsi zamanı, kristallik dərəcəsi, kristalların ölçüləri və ərime temperaturu praktiki olaraq dəyişməzlər: müşahidə olunan cüz'i dəyişmələr əsasən təcrübə xətası intervalında olur. Lakin ərime oblastı nəzərə alınacaq dərəcədə azalır. Güman edilir ki, buna səbəb polimerin amorf hissəsində baş verən struktur dəyişmələridir: bu struktur dəyişmələri isə yeni polyar qrupların yaranması, molekullar arası tikilmələr və polimer zəncirinin destruksiyası şəklində mövcud olur.

T.I. Guseynov, Z.A. Aliyarova, N.A. Kardachbekova, N.T. Guseynova, A.G.Gasanov

RESEARCH OF INFLUENCE OF THE ELECTRICAL DISCHARGE AND OZONE ON CRYTAL STRUCTURE PE AND ITS COPOLYMERS WITH PROPYLEN AND AMYLEN BY ROENTGENOGRAPHIC AND DTA METHODS

In this article the research of the influence of electrical discharge and ozone on the crystal structure PE and its partial crystalline copolymers and considered. The criterions of the crystalline structure charge are the crystallinity degree, crystal grain size, melting point and melting region.

It is established, the crystallinity degree, crystal grain size and melting point do not change at the electrical and ozone aging. However, the melting region decreases. It is supposed, that this decrease is connected to those structure transformations, that take place in amorphous regions of polymer. These are the polar groups, destructions and intermolecular bonds, that change chain flexibility on the whole.