

绝缘材料 论文选

3

1963

绝缘材料编辑委员会

目 录

1. 电气絕緣的老化	(1)
2. 高溫对电气絕緣用硅有机玻璃漆布的影响	(8)
3. 关于电气絕緣漆的热稳定性	(17)
4. 聚合介質热老化的一般規律	(20)
5. 漆层长期加热的稳定性的研究	(25)
6. 評定可撓性薄膜絕緣热老化稳定性的方法	(31)
7. 玻璃漆布的热寿命	(35)
8. 設備的功能性試驗与絕緣材料試驗的比較	(42)
9. 輻射、湿度及大气条件在色漆和清漆漆膜	(47)
10. 高聚物的机械降解	(60)
11. 清漆的耐照射性	(66)
12. 电离輻射对天然与人造聚合物的影响	(71)
13. 溫度剧变对玻璃云母硅有机絕緣老化的影响	(84)
14. 聚烯烴在热、光和氧作用下裂解的稳定作用	(86)
15. 电离輻射对电纜用高聚材料的影响	(96)
16. 聚乙烯醇的热降解机构	(99)
17. 混合环四硅氧烷的聚合	(103)
18. 七甲基烷基氧环四硅氧烷的合成和聚合	(109)
19. 六烷基二硅氧烷的合成及开裂	(112)
20. 关于交叉鈦二甲基硅氧烷低聚物的合成	(116)
21. 聚有机鋁氧烷和聚有机鋁硅氧烷	(120)
22. 关于双—(羟基甲基)四甲基二硅氧烷的一些聚酯	(128)
23. 含磷硅烷和含磷聚硅氧烷的合成	(131)
24. 带有次苯基硅氧烷分子鏈綫型和綫环型硅有机化合物的合成	(135)
25. 芳基和芳基烷基氯硅烷的卤化	(138)
26. 有机氯硅烷的分餾、水解和縮聚	(142)
27. 对聚有机硅氧烷液体的組成成分及其性能与合成方法之关系的研究	(148)

28. 硅胺与硅二醇間的縮聚反应	(155)
29. 聚二甲基硅氧烷在橡胶状平頂区域的粘滯彈性分散	(159)
30. 耐热性高分子物	(172)
31. 涂料工业中的环氧树脂	(186)
32. 二酚基丙烷的制造	(195)
33. 以环氧树脂为基础的玻璃胶布板	(198)
34. 以环氧树脂为基础的耐热玻璃胶布板	(202)
35. 环氧呋喃树脂玻璃胶布板	(207)
36. 多环氧树脂的合成	(210)
37. 有机磷环氧化合物的合成和环氧树脂热抗性的測定	(216)
38. 以酚醛树脂和苯胺酚醛树脂为基料的压塑料制件的介电性能	(222)
39. 異丁橡胶的高压电力电纜	(229)
40. 核磁共振方法在研究橡胶状的含氟聚合物方面的应用	(232)
41. 聚胺酯的結構与性質間的关系	(236)
42. 高聚物的热差分析	(247)
43. 螺旋—二—邻—二甲烯苯的几种聚合物和調聚物	(251)
44. 一种有机硫聚胺酯彈性体体系	(261)
45. 形成无穷网络的临界条件	(265)
46. 聚—(2.6)—二取代—1.4—苯撑氧	(268)

电气絕緣的老化

周存和 譯

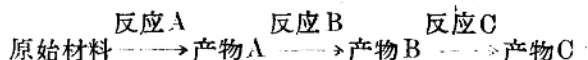
电气絕緣及其它有机材料在运用时的老化，有着非常重要的經濟与工程意义。利用予期材料使用寿命（包括該寿命的溫度系数）的正确知識，工程师便能設計工作可靠的設備。得以避免不适当的与过于保守的設計。由于在过高的溫度下使用材料而引起的討厭的过早的损坏以及昂貴的更换是能防止的。另一方面，能在高溫下运用的新材料完全能用于发展設計，而且改善了 work 特性，增加了可靠程度，降低了成本。

运行中老化的形式包括以下几个方面：(1) 天气变化（紫外光与潮气），(2) 高能輻射（核与 α 射綫源），(3) 特別环境的化学侵蝕，(4) 放电的影响，以及 (5) 由于內部化学反应以及与周圍大气作用而引起的热加速老化。本文将只闡述后者。然而，仅此課題，已有象某些工业标准（AIEE 标准）之类的数百篇科学技术論文。現在概括和重溫一下某些原理与前提还是值得的，本文主要以此为基础。

我們涉及的有机材料是指那些用作結構与机械应用的材料，同样又作为电气絕緣。它們包括塑料（聚合材料）与液体。通盘考虑老化时能在这些材料中发生的所有列举过的化学反应超出了本文討論的范围。較为通常而重要的反应，当推氧化、水解、进一步聚合或者（相反地）聚合物鏈的断裂与解聚。有时氧化既有利于聚合，也促进解聚。聚合是指那些导致小分子連成大分子的所有反应。塑料总是大分子，而且通常被化学鍵进一步交鏈。交鏈增加了材料密度，导致收縮与硬化。聚合物鏈的断裂使材料变弱，这可能是由于同氧与水（水解）反应以及其它內部反应引起的，于是产生了低分子鏈段而招致揮发。

有机材料的热老化过程通常如此复杂，以致看来好象任何简单的分析也要落空。然而众所周知，在种种化学反应或者物理过程中，可以同时进行的通常只有一种速率恆定的过程（在导致材料使用时降解与破坏的那些过程中）。

在一連串的反应中，很容易看到为什么几个反应之速率恆定。例如：



如果反应 A 与 C 都明显地比反应 B 来得快，那末它們的速率是无关緊要的；仅仅反应 B 的速率决定原始材料将怎样快地变化到产物 C。反应 B 将好象快速反应“大道”上的一段“羊腸小道”。

此外，如果不同的老化反应同时平行的进行，那末，其一仍然可能是最重要的。例如：



如果反应A仅导致低分子鏈段蒸发,而反应B却导致密度增加、不均匀收缩以及材料开裂,那末在引起运行损坏方面,倘若A与B的速率可以比较时,反应B应该是较危险的。或者,当反应A与反应B中一个比另一个快得多时,快者将导致破坏。

这样一来,在很多情况下,某一特别的反应过程在影响其评定性能方面占优势是能够予期的。然而,由于温度变化,某些偏离这一简单情况的实例应该也存在着。再者,低温下某一反应可能占优势,高温下另一反应可能占优势。

有机树脂材料的热老化证实有下述主要因素的一个或几个,其中:

1. 重量(与厚度)损失;
2. 通常弹性模量增加,变硬或变脆,弹性模量下降者少见;
3. 密度增加,伴之以不均匀收缩,导致由表及里的开裂;
4. 抗张强度和柔软性(破坏前的容许伸长)下降;
5. 耐透湿性降低(暴露表面的亲水性增加,以及裂纹与针孔发展所致);
6. 介电强度减小,通常由于开裂、厚度减小或潮气透入所引起;
7. 绝缘电阻大大下降。

常常几个或者所有这些因素是一简单的内部化学反应过程相互关联的结果。有时几个化学反应同时进行,产生能够察觉的影响。

无论何时,上述性能之一察觉到的以及常常测量的变化,必定与已发生的内部化学反应的总和有关。虽然这种反应可能相当复杂,以致不可能加以测定,但是非常清楚,在下列两者之间有一个依赖关系,这两者是:(1)老化过程中发生变化的某一物理性质的任何一个测得值;(2)化学变化的一个量。这个简单的假设是处理物理性质老化速率的温度关系的基础,其程序同如化学反应速率的温度关系。

如果物理性质的值以 P 表示,某些评定的化学基团或者材料组分的浓度以 c 表示,则物理性质的变化与内部化学变化老化有下列函数关系:

$$P=f(c) \quad (1)$$

然而没有说明改变 c (和 P)的老化反应特性时,也能说在 c (和 P)的值与时间之间还存在着其它的相互关系(函数关系)。对于物理性质 P 随时间变化的这种关系给出在图1(略)上。例如图中可能是介电强度、重量或者延伸率。此关系可用数学式表示如下:

$$f_1(P)=f_1[f(c)]=f_2(c)=kt \quad (2)$$

其中 k 是反应速率因数,与反应特性和温度有关, t 是时间。

反应的特性决定了化学浓度与时间之间函数关系的类型。同时,老化时评定的化学浓度与物理性质 P 之间的关系,转换成 P 和时间的关系。有时错误地假定 P 和 c 的值必须遵守一级反应关系。在此特殊情况下, P 或 c 的对数值随老化时间线性地变化。此类型的某些情况已经注意到了。例如,纤维素纸的强度的老化。物理性质和老化时间之间的其他数学关系的广泛变化也已注意到。Gillam、Boldebuck与Elliott发现有些电磁线的重量和介电强度随老化时间平方根而线性地下降。如果时间是象方程式(2)那样的线性表达,那末反应速率理论可以简洁地加以运用,但实际上这样做并不一定

需要。应该清楚地了解，应用化学反应速率理论来表示材料老化的温度关系的有效性并不限于遵守简单的一级反应机理的情况。

达到任一老化水平的時間 t 和 P 的值反比于 k 而正比于 $f_1(P)$ 。(t 增加时, P 通常应该降低)。

如果某一特别低的物理性能值 (例如 P_0 为介电强度) 被任意地选作破坏标准 (終点), 那末, 达到此終点的時間 t_0 简单地由方程

$$t_0 = \frac{f_1(P_0)}{k} \quad (3)$$

給出, 除了任意选取的 (破坏标准) P_0 和 t_0 值引入以外 (如图 1 所示), 是与方程式 (2) 相同的。

破坏标准的选择是这方面爭論得最热烈的問題之一。很明显, 破坏标准值的选择也将影响里在寿命值。

在此选择方面沒有明显的理由可論, 故不再推荐与使用要求有关的破坏标准的选定。这个問題往往由于下述事实而复杂化, 因为确定而又适宜的老化試驗条件不能正确地相应于使用情况, 后者是很难准确知道的。因此, 似乎希望选定一个保守的破坏标准, 其水平比之使用时所需要的高。(在设备寿命关系方面) 同样重要的还有材料或者材料的特殊組分的特定性能的选择与测量, 如果它反常地恶化, 这就更易导致设备破坏。

设备的使用功能与其有机組分材料完整性間的关系常常不是清晰地确定了。还存在着这种情况, 那就是仅仅发现点滴些微的关系, 可以明确地証明, 在这种情况下, 我們不应该基于设备中有机材料寿命的任意标准虛假地断定设备的寿命。

Mathos 及其他作者已經着重指出了设备設計中所用組合材料的相互作用。同实际设备中一样, 組合材料与单一材料有着十分不同的老化速率; 所以, 各种材料如果联合运用时, 应该以組合形式进行試驗。

反应速率与材料老化的温度关系

分子和原子过程发生的速率通常随着温度的增加而很快地增加。对此温度关系的解釋揭示在化学反应速率理论之中, 它起始于 Arrhenius 并由 Eyring 等人广泛地加以推广。这里与今后应用于材料老化行为的这一概念的最简单的介紹应当給出。后面的討論中将特别注意偏离最简单行为的各种情况, 它們在材料的老化与寿命試驗中有时是能够预期的。

假定在反应速率理论中, 有一位垒, 任何相对稳定的分子必須先克服此能量才能起反应 (见图 2) (略)。这种位垒实际上維持材料中大多数原子于稳定結合的位置上, 以防止至最低能态的反应直接发生。由于任何类型所有分子的热激励与能量分布的結果, 相当小但是可以計算的一部分将有足够的能量克服这一位垒。实际上, 在普通分子上与特别激励过的分子 (其能量高于位垒能量) 之間存在着一个平衡。此位垒的高度熟称活化能。有足够能量的那些分子, 如果同参与反应的其它类型的分子遭遇到适当的碰撞时,

将起反应。

图2也指出了反应生成物的能级。反应分子间能级的差是反应中总的的变化。热量传给系统或自系统放出使得反应继续。这表明系统包括反应热的情况,但对另一类型的反应热量必需导入。在后一情况下,产物的能级应该高于反应分子的能级。

由热力学与统计力学,已经导出能量大于活化能 ΔE 的分子的分数的 n/N 由方程

$$\frac{n}{N} = e^{-\Delta E^*/RT} \quad (4)$$

给出,这里 R 是玻尔兹曼气体常数, 1.98 卡/克分子/度 °C, T 是凯尔文温度,即绝对温度 (温度 °C + 273)。因此,反应速率正比于这一因子与另一因子 A (A 是适当的碰撞频率的度量), 即:

$$k = Ae^{-\Delta E/RT} \quad (5)$$

式中 k 是反应速率常数, 与反应分子的浓度无关。图3示出了聚对苯二甲酸乙二酯薄膜水解 (链接聚合物链的酯基与水反应) 的反应速率因子图象。在此情况中, 上述众所周知的指数方程已经转换为对数形式, 即

$$\log_e k = -\Delta E/RT + \log_e A \quad (6)$$

用此形式, 当对 $\frac{1}{T}$ 作图时, $\log k$ 图示为一直线。此图上直线的斜率为 $-\Delta E/R$ 或 $-\Delta E^*/2.3R$ (如果采用 10 为底的对数)。该项有时併成一个因子 B 。

在此水解条件下, 当降解发展到一严重程度时, 聚对苯二甲酸乙二酯薄膜的寿命也示如图3 (略)。该寿命反比于速率因子 k , 与方程式 (3) 相同。另外, 也指出了水 (相对湿度) 的浓度增加导致寿命降低。

很多类型的分子与原子过程遵守类似于方程 (5) 与 (6) 的温度关系, 指出这一点是有意义的。其中最为简单的当推液体的蒸汽压。在此情况下活化能与蒸发热等价。图4 (略) 便是一例。这是一个严格的物理过程, 它可能促进性能的老化或者接着导致化学反应以产生具有一明显的蒸汽压分子链段的第一步。蒸发速率应随材料表面蒸发分子的蒸汽压和浓度而变化。塑料绝缘中增塑剂的损失便是一例, 这里该过程是非常重要的。分子量高的增塑剂蒸汽压低, 损失较慢。

另外一个过程是内部扩散, 它遵守各方程 (5) 与 (6) 所示的温度关系。图5 (略) 表明了气体通过氯丁橡胶的渗透率 (渗透率常数 = 扩散常数 × 溶解度)。通常该过程比之导致有机材料老化的较普遍的化学反应而言, 活化能较低, 反应速率较高; 因此, 它不应该是支配速率的步骤, 虽然它可能是最终促进老化反应所必需的一步。大分子的扩散速率当然是较低的。在某些系统中它可能是一个危险的因素。

材料和系统的寿命试验

由方程 (3) 可以看出, 达到任一特定的老化水平 P_0 的时间 t_0 , 是与老化过程速率因子成反比的。物理性质达到某一较低的临界水平时间 t_c 时, 那时可能发生功能性的丧

失，这便是熟知的材料寿命 L 。联立方程 (3) 与 (6) 便可导出众所周知的方程：

$$\log L = -\frac{\Delta E}{RT} + \text{常数} \quad (7)$$

絕緣材料的寿命与溫度之間的这一关系的应用已非常广泛。它是用高溫下短期寿命試驗的結果外推来予測低溫下寿命的基础。图 3 指出了扩展到一个严重水解程度的聚对苯二甲酸乙二酯的絕緣寿命直綫，有一个正确的反比于水解速率的斜率。此情景說明了方程 (6) 与 (7) 之間的一致关系。

图 6 (略) 是涂复佳有机漆的电磁綫的介电强度寿命关系的一例。这种特殊的寿命試驗形式已成为美国电机工程师学会 (AIEE) 的方法 (第 57 号文件)，也許采用这种試驗比之其他任何試驗都能积累較多的数据。图 6 的寿命直綫表明了較稳定的瓷漆的斜率与活化能增加的趋势。当考查方程 (7) 时，这是能够予料的。方程 (7) 指出，对于可以比較的“常数”值，寿命随着 ΔE 增加。可以认为該常数項对同类型試驗与系統的材料而言，变化很緩慢，尤其它是一个对数項。

在絕緣材料及其溫度极限的較早的研究中，有时对纖維素一类的材料用一极限溫度来表征，高于它时便开始緩慢的降介，低于它时則不出現降介。現在我們知道这是不正确的，并且此效应仅仅是降介速率的溫度关系过高的結果。現今已經查明，同样的反应在高溫下以較快和較易测量的速率进行时，在低溫下則进行得較慢。近来这已为 Saito 与 Hino 用纖維素証实了。图 7 (略) 指示了他們对该材料重量損失的测量，低溫下是用一非常灵敏的質譜仪气体分析法测量的，而高溫下則由直接称重法测量。这些数据表明，当在 170°C 的空气中时，同样的降介实质上 70°C 时便在进行。曲綫水平的較小的变动是由于气体产物中部分氧来自纖維素本身的结果，然而由質譜仪测量計算而得的重量損失，是以包括来自大气气体产物 (CO_2 , CO 与 H_2O) 的所有氧为基础的。

在 Arrhenius 方程对电气絕緣的較早的应用阶段，它指出了 [2] 引起絕緣破坏的主要的化学反应在某些溫度下可能变更到具有不同活化能的其它类型上去。这一效应在图 8 (略) 上說明。予期在較高的溫度下，活化能較高的 (斜率較大的) 反应占优势是合乎邏輯的。当这一行为已被指出时，这种实例常常是存在的。寿命的对数对于 $1/T$ 的图象的斜率的变化不能表示反应速率是无效的，但它是所用理論的一个修正，这在某些情况下是能够予料的。当然希望材料試驗中不发生这一現象，或者即会它出現，基于低溫部分的充分試驗应能允許得到直綫的合理的外延。溫度高于两直綫交点的数据應該拋棄，除非我們对这些高溫下的寿命特別感兴趣。不指出这些反应类型上的討厌的变化，以便多多的积累寿命溫度数据当然是有意义的。

在一給定的材料中，几个物理性質的变化将相互关联，这通常是正确的。特别是固体漆与薄膜的介电强度，通常由于材料蒸发 (失重) 或开裂而下降。老化薄膜 (Mylar) 的介电强度及其柔軟性喪失的有趣的相互关系示于图 9 (略)。柔軟性的破坏是由于薄膜不能經受 180° 度的严酷弯曲而开裂的結果。

关于同样材料的不同类型寿命試驗的活化能 ($\log L - 1/T$ 的斜率) 的等价性，是不同的老化表示法均屬同样的化学物理过程支配的强有的証明。这种相互关系的若干情

况，例如紙的抗張强度与气体挥发¹，以及 Alkanex* 聚酯电磁綫的失重与介电强度都指出了这一点。反之，当 $\log L-1/T$ 的斜率不相同时，这就表明有不同温度系数的过程支配着各自的性能。

材料寿命試驗中的温度加速与环境加速

本文中大多数的討論均已涉及影响材料老化的与温度有关的反应。然而，这些反应与由試驗方法导入的其他影响的相互作用，在加速老化試驗中是如此重要的一个问题，以致应该分別加以討論。至此，用于材料寿命与温度关系的反应速率理論是建立在下述基础上的，亦即允許在每一温度下材料达到的破坏标准与終点相同。如果試驗程序任意引入不同的破坏标准，或者是不同試驗温度下試驗程序的严酷性，那末，偏离綫性的 $\log L-1/T$ 的行为应该是预料得到的，某些特殊的情况当属例外。

在所有試驗温度下，同样地改变試驗的破坏标准或者严酷性，其影响列于图 10 (略)，平行的实綫就是此情况。当試驗的严酷性变化时，該影响通常同样地变更寿命直綫，使其下降。如果遍及整个被試驗的严酷性变化所掩盖的时间范围内都是相同的化学变化占优势时，便是这种情景。例如，試驗严酷性的变化可能增大該材料所需要的抗張强度的力；在此情况下，将发生較早的破坏，因为达到較小的降介程度需要較短的时间。

如果在低温下試驗时，一个严酷性逐渐加大的試驗条件施加于該材料，其影响应该是变更終点标准；結果将降低低温寿命。那时， $\log L-1/T$ 图象将有一个較低的斜率，它不再是支配速率过程活化能的量度。图 10 中虛綫 D 便說明了这一效应。在此例中仍为直綫，但曲綫也是可能的。虛綫 E 指出了在高于 200°C 的温度下，由于試驗条件严酷性增加在另一个方向的畸变。

可以指出，在特殊条件下，方程 (3) 中 $f_1(P_e)$ 的值与 t_0 的某次幂成比例时， $\log L-1/T$ 的直綫图象仍然是可以得到的，但是其斜率較小。例如，如果 $f_1(P_e)$ 正比于 t_0 的一次方，那末 $\log L-1/T$ 的斜率应该是正常情况下 $f_1(P_e)$ 为常数时的斜率的一半。

在某些情形中，試驗条件严酷性的增加可用温度循环导入。現在有着充分的証据，增加温度循环并与受潮联合处理往往能够降低絕緣的有效寿命。由此而产生的机理是不确定的，但它能增加試驗条件的严酷性，并导致 $\log L-1/T$ 的斜率下降，甚至变成一条曲綫。

能够証明，在低温下加速这一循环，对于决定运行温度下实际使用寿命問題而言，的确是一个现实的途徑。如果整个循环条件包括湿度等在通常使用中必然遇到的、也是加速試驗条件所应该施加的因素的話，这是合乎邏輯的。

在不同温度下，这样的环境与試驗处理的变化，可能違反应用 Arrhenius 方程于老化試驗的前提。实际上，它是导入了一个和温度一道の変数，这不是遵守 Arrhenius 方程的前提。

* 此为美国通用电气公司所用的商标。

从加速老化試驗外推

认为外推可能不正确而加以反对的人，作者应该说表示同意，但同时也该发问：除此以外，我們又能做些什么呢？很明显，在一給定的設備中引入某一新材料之先，进行5年或10年的运行試驗是一个愚笨的方法。如果采用一个公平的置信度，以不到一年的試驗为基础，我們就能指望該材料在5年、10年或者更长的時間內应该是滿意的。因此，由于需要与希望方便而进行外推时，尽可能的在一完滿而正确的基础上外推是十分重要的。本文便是支持这一見介而写成的。

加速老化試驗中的第一个要求是选择最合理而又有实际意义的試驗条件，要是涉及試样时，那末还有破坏标准的选择。予期寿命的最終結果一般只有与这些条件相当时才有意义。

当然，加速老化的任一方法是能够选取来进行外推的；然而，首先必須确定加速程度的時間函数直綫或曲綫。以升溫加速老化現今已成为一个可取的方法，它是建立在証实了的理論基础之上的。在最簡單的情况下，正如本文与其他文献所指出过的那样，該理論指出 $\log L - 1/T$ 为綫性关系。如果得到的数据正确，按照这一关系均应很好地落在一条直綫上，而且很可能大多数場合下外推的予期寿命将是正确的。

如果数据不落在一条直綫上，那是遺憾的，但也必須接受。虽然不大正确，我們仍然能从曲綫或者曲綫的低溫端外推。显然，在低溫下进行补充試驗，或者扩展試驗溫度使接近予期的使用溫度是較好的。这暗示着外推不准确的出現。

在处理加速試驗的結果时，适合数据的任一直綫在結果的变化中应加以考虑。美国电机工程师学会出版的文献 № 1 F，为了控制綫性数据已經用統計方法討論过；但是这个方法的应用在数据处理中是没有仔細考虑过的，在考虑到測量誤差与变化之后，它显然是非綫性的。

作为应用中一个保險的界限，应该考虑用于外推試驗結果的較低的置信限，如果試驗程序中并没有一个作为破坏标准严酷性結論的界限。

在制定材料与設備的絕對溫度和時間的等級中，采用加速老化試驗的結果在方法上仍是爭論不休的，因而各工程师学会（主要是美国电机工程师学会与美国材料試驗学会）以及各制造协会（主要是国家电气制造协会）中的受理小組还在研究。

結 論

本文指出了反应速率理論如何解釋以及材料老化速率的溫度关系如何說明。也指出了一些偏离最簡單的行为的数据在理論上怎样能予料。对在試驗条件中不同溫度下变異对寿命溫度曲綫的影响給予了特別的注意。

譯自 Electro-Technology Vol. 66, № 6, 1960, 12, 123—30.

高温对电气绝缘用硅有机玻璃漆布的影响

周存和 譯

前 言

在試驗电气絕緣用玻璃漆布与玻璃漆布带的协会的标准方法 (ASTM, D 902—53) 中, 包含的重要試驗之一便是高温影响試驗。这一特別的試驗方法, 对玻璃漆布与玻璃漆布带而言, 是为了指出漆膜忍受其物理与电气性能的过度损坏的能力的目的而发展的, 当材料在一規定的時間間隔內、在自由空間中受到一特定的試驗溫度作用时, 便发生这种损坏。

該协会中积极参加这项工作的会员們, 都通曉采用各种玻璃纖維結構制成玻璃漆布的不同的目的, 正同样用不同类型的漆料一样。本文将只限于硅有机玻璃漆布的試驗, 以指出它是如何受高温影响的。同时也将介紹一些其他的試驗, 它們涉及到这些特殊的試驗方法中每一个的价值, 这由决定热老化对这种类型电气絕緣的影响的工作組考虑过。

本工作的成果因受理这一試驗方法而对很多材料规范及其标准仔細地审定过。

需要一个适当的試驗方法, 以便指出硅有机漆布的热效应暂时是能认可的。基本上, 这样一个試驗必須允許我們作出結論: 該材料受到試驗溫度与硅有机漆浸漬設備 (硅有机玻璃漆布可能是一完整的电气絕緣系統的一个組成部分) 成型所需要的时间作用时, 不仅能忍受其物理与电气性能的过分损坏; 而且該試驗对消費者与生产者而言, 也应该是一个可取而又滿意的分級或控制試驗。

为了指出对硅有机玻璃漆布的热效应, 拟定并研究了几种不同的試驗。

由于提出“公分母”的方法可能是采用不同拟定方法得到相应結果的基础, 因此相同的样本被送到每一个参加的試驗室。

硅有机玻璃漆布№ 1 样本包括三种厚度。每一厚度所用玻璃纖維底材描述在表 1 中。

硅有机玻璃漆布№ 1 样本

名义厚度 密尔	玻璃底布 的支数	玻璃底布 品質号数
4	經 60 緯 48	108
7	經 40 緯 40	112
10	經 40 緯 40	112

一系列的报告已提出来由参加这一工作的成員加以仔細地評审过。其中大多数报告包含着若干很有意思的数据, 多数数据与从它們导出的有关硅有机玻璃漆布热老化效应的結論一道包括在这篇論文中。

对于芯棒弯曲試驗, 試驗溫度为 200°C 与 250°C ; 沿布的縱向切成的 $3/4 \times 4$ 吋的試样挂在鉄絲架上, 保持相邻的試样不接触。架子挂在規定溫定的烘房內, 单个試样常常取出弯曲。冷却 10 至 20 分鐘达到 25°C 与相对湿度 50% 以后, 試样繞 $1/8$ 吋直徑的芯棒弯曲 180 度, 弯曲設備描述在海軍部說明书 52V 13g 中 [陸軍部說明书 MIL-V-1137a, (电

动设备) 电气絕緣漆的說明书]。

老化过的試样在纵向与横向都进行弯曲, 并记录可見的裂紋。因为没有可見的裂紋时, 开裂的声音是能够听見的, 这也要記下。用繞1/8吋芯棒弯曲与測定可見的裂紋而确定的柔軟性寿命对此样本也不是滿意的, 因为透明的漆开裂很难看見, 并且从开裂的声音已經証明, 虽然开裂在进行, 但仍然看不見。这种特殊样本的試样在 250°C 老化后表明, 涂层已經脱离纖維到这样一个程度, 这时仍然很少开裂, 然而, 如果老化是在低温下进行的話, 硬化以及开裂就可能出現。由前者可以得出結論, 如果老化溫度選擇得足够高 (对于特种漆), 某些硅有机玻璃漆布就可能表現出不确定的寿命。

在做此試驗中, 漆膜的开裂状况也使事情复杂化。这种試驗以及其它三个补充試驗的結果列下:

紐約海軍造船所关于硅有机玻璃漆布

№1 样本的材料試驗数据

芯棒弯曲試驗

目的——用試样繞 1/8 吋芯棒的弯曲試驗与檢查可見裂紋来决定柔軟性寿命。

溫 度 °C	厚 度 密尔	老 化 时 間, 天		
		微弱的开裂声	明显的开裂声	可 見 的 裂 紋
200	4	33+	33+	33+
	7	33+	33+	33+
	10	33+	33+	33+
250	4	33+	33+	33+
	7	5	33+	33+
	10	3	5	7

結論——透明的漆上很难看見裂紋, 虽然見不到它們, 但可从开裂声音証实裂紋已在出現。在很高的溫度下, 証实硅有机漆涂层离开布达到了这样一个程度, 那时仍很少留下裂痕; 然而, 如果老化是在低温下进行时, 可能发生硬化与开裂。另一方面, 可以規定一个足够高的老化溫度, 以使某些特殊漆的試样可能显出不确定的寿命。因此, 此試驗的終点也是不定的。

撕裂强度試驗

目的——用高温下老化不同時間的硅有机玻璃漆布試样进行試驗以决定撕裂强度。

老化溫度 °C	厚 度 密 尔	平 均 ^b 撕 裂 强 度, 克						
老化時間, 天		0 ^a	7	14	21	28	35	45
200	4	167	120	114	107	112	106	97
	7	264	205	199	207	180	180	195
	10	294	240	225	215	256	190	200
250	4	167	85	87	79	77	60	83
	7	264	166	157	156	156	140	175
	10	292	226	174	154	170	153	160

^a——未老化的試样, 接收状态。

^b——三次测量的平均值。

結論——尤其是在250°C下暴露后, 撕裂强度在起始下降之后便沒有明显的进一步变化。在200°C下老化时, 撕裂强度水平似的下降表現得慢慢減緩, 而該值与在250°C下老化的試样比較时实际上是較高的。热老化后試样的撕裂强度指标不应作为該材料的柔軟性的指示, 对于寿命試驗它也将提供一个不适宜的終点。

剛 度 試 驗

目的——决定硅有机玻璃漆布試样在高温下老化后的剛度与一适当的柔軟性寿命試驗終点之間是否有什么依賴关系。

老化溫度 °C	厚 度 密 尔	弯 曲 处 的 平 均 ^b 剛 度, 1000 磅											
老化時間, 天		0 ^a	1/6	1	3	4	5	6	7	14	21	28	35
200	4	23		68					49	88	104	114	142
	7	48		112					166	162	188	191	190
	10	13		79					89	93	99	106	114
250	4	23	121		100				127	122	168	133	161
	7	48	135		250		280	250	190	170	141	135	140
	10	13	92		158	100			99	56	58	51	57

^a——未老化的試样, 接收状态。

^b——三次测量的平均值。

結論——剛度测量显然指出了一些有趣的趋向, 但柔軟性寿命的終点未明显的指出。在200°C下老化时, 剛度一般連續增加, 在33天以前沒有下降的趨勢出現。然而在250°C下, 漆的损失以及可能使人迷惑的柔軟性指标, 在此溫度下老化4小时至5天之間达到一最大值后便非常明显的下降。因此我們能够作出結論: 存在着这样一个情况, 那里漆的损失有时能更多地补偿試样上剩余漆膜剛度的增加, 因而引起剛度值下

降。由此，可以証明沒有一个滿意的終点是与硅有机玻璃漆布有用的柔軟性壽命相关的。

介質击穿試驗

目的——决定硅有机玻璃漆布的介質击穿与高温下老化过的試样的柔軟性壽命之間是否有一相互关系。

老化溫度 °C	厚度 密尔	測 量 状 态	平 均 ^a 介 質 击 穿 KV												
老化時間, 天			0	0.67	1	2	3	4	5	6	10	14.2	21.3	28	46
200	4	未弯曲的	10.4	10.3	12.0	10.7	11.5	9.5	9.5	—	10.7	9.3	10.9	11.1	9.7
		弯曲过的	9.5	9.0	9.8	12.8	11.8	7.2	7.4	—	9.2	11.5	10.2	10.2	9.7
	7	未弯曲的	13.0	—	11.2	16.2	16.5	13.0	—	14.8	13.3	14.7	13.3	14.7	12.8
		弯曲过的	13.5	—	15.2	16.3	17.3	13.7	—	15.2	15.2	13.5	12.5	11.8	11.3
	10	未弯曲的	15.1	—	17.8	15.8	20.0	15.7	—	14.5	17.1	17.8	16.7	18.2	15.8
		弯曲过的	14.5	—	17.8	16.2	19.7	15.7	—	13.8	16.7	19.3	15.0	13.7	14.5
250	4	未弯曲的	10.4	12.2	10.5	10.8	10.7	0.80	0.71	—	—	—	—	—	—
		弯曲过的	9.5	12.0	9.4	7.7	9.2	0.76	0.61	—	—	—	—	—	—
	7	未弯曲的	13.0	15.3	13.8	14.8	15.2	0.94	0.71	—	—	—	—	—	—
		弯曲过的	13.5	12.7	11.3	9.4	7.8	0.90	0.78	—	—	—	—	—	—
	10	未弯曲的	15.1	—	15.7	15.6	17.0	0.98	1.04	—	—	—	—	—	—
		弯曲过的	14.5	—	15.7	8.7	8.0	0.90	0.98	—	—	—	—	—	—

^a 每一試样三次击穿的平均值。

* 原文空白, 譯者加上的。

結論——比較弯曲与未弯曲試样上的介質击穿的測量并未明确地指明材料的柔軟性壽命。这些試驗將指出, 对于老化过的試样初次繞 $2\frac{1}{2} \times 5$ 吋的撕裂强度試样是沿样本的纵向 (緯綫) 切成的。三个試样按照与上述芯棒弯曲壽命試驗相同的方法同样老化与冷却, 起始裂縫要指示, 試样在不同老化周期后的撕裂强度在 Elmendorb 型紙試驗机上測量。在一星期之內 (不論溫度如何), 一般撕裂强度显示出明显的下降。在起始下降之后沒有重大的变化。試样暴露于 250°C 后的撕裂强度略比 200°C 下的为低。撕裂强度的这些指标并不表示布在热老化后的柔軟性, 而且并未提供一个滿意的試驗終点以指示出高温的影响, 虽然 200°C 下水平似的下降表芯棒弯曲时, 高温可能加速对材料的影响, 这是采用涂在繞芯棒弯曲的表面上的电极測量介質击穿时得到的。

現得稍微有些減緩。

剛度測量在沿織物纵向切成的 $1\frac{1}{2} \times 6$ 吋的試样上进行。这些試样也和从前一样的老化与冷却。老化过的試样切成三块 ($1\frac{1}{2} \times 2$ 吋) 在 Tinius Olsen $1\frac{1}{2}$ 吋一磅的剛度試驗机上作弯曲試驗。剛度以弯曲 15° 度的情况进行計算, 虽然弯曲至一較大的度数的数据也要記錄。这些剛度試驗指出了一些有趣的雛型, 但无明显的終点可以利用。对于 200°C 下的老化, 在 33 天以上剛度仍緩緩增加, 且无漆的损失跡象, 然而在 250°C 老化时, 已

能漆观察到的损失，它在此老化温度下得到的结果中可能包含着一个柔软性的靠不住的指标。

$\frac{3}{4} \times 5$ 吋的介质击穿试样是沿布的径向切成的。这些试样的老化与冷却也与前述相同。每个试样在横向绕一 $\frac{1}{8}$ 吋芯棒弯曲，所用设备与上述 $\frac{1}{8}$ 吋芯棒弯曲寿命试验相同。其时弯曲处正确地处在试样边线，并且试样的介质击穿在弯曲之处加上 $\frac{1}{4}$ 吋直径的电极而获得。为了比较，在未弯曲之处也进行击穿。作出介质击穿对时间的图象，便能发现弯曲处漆开裂时击穿曲线不连续。在 200°C 下老化的试样所得到的结果表明，一直到 46 天无此变化，但在 250°C 时，弯曲与未弯曲的介质击穿值在 24 至 48 小时左右突然分离，这可视为它们的柔软性寿命。前而，指出介质击穿对未弯曲与弯曲过的试样在 250°C 下经 72 小时之后突然下降到一个很低的值是重要的。

奥尔——库宁玻璃纤维公司提出了已在 200°C 与 250°C 下老化过不同时间（直至 15 天为止）的试样的介质击穿数据。对弯曲三种厚度的试样均用 $\frac{1}{16}$ 吋直径的芯棒。除了 4 密尔厚的试样外，这些数据表明，绕 $\frac{1}{16}$ 吋直径的芯棒弯曲老化过的试样可能过于严酷。然而对此数据有一点要加以说明的是，此数据对老化过的试样用 $\frac{1}{16}$ 吋直径的芯棒弯曲提供了一个实在的加速方法，以使得那些特别弯曲过的试样的介质击穿下降。奥文——库宁试验室还报导了漆膜的明显的变化。此数据也象介质击穿值一样包括在下表中。

奥文——库宁玻璃纤维公司

关于硅有机玻璃漆布 №1 样本的数据

介质击穿试验

目的——决定在高温下老化不同的时间对未弯曲以及绕一 $\frac{1}{16}$ 吋直径的芯棒弯曲后的试样介质击穿的影响，并观察漆膜呈现什么物理状况。

老化时间，天	介 质 击 穿 KV											
	名义厚度，4 密尔				名义厚度，7 密尔				名义厚度，10 密尔			
	在 200°C 下老化		在 250°C 下老化		在 200°C 下老化		在 250°C 下老化		在 200°C 下老化		在 250°C 下老化	
	未弯曲的	弯曲过的	未弯曲的	弯曲过的	未弯曲的	弯曲过的	未弯曲的	弯曲过的	未弯曲的	弯曲过的	未弯曲的	弯曲过的
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	8.3	6.9	8.3	6.9	15.2	12.7	15.2	12.7	21.0	8.8	21.0	18.8
1	7.6	8.0	9.2	8.0	14.8	12.0	16.2	9.6	23.0	19.3	22.4	12.3
2	8.3	6.5	9.4	5.9	15.0	10.7	14.6	6.1	22.9	18.0	20.5	9.5
3	8.3	8.2	8.3	5.4	14.0	10.8	14.5	6.4	18.3	14.6	24.5	8.3
4	7.8	7.8	8.5	5.7	12.8	9.5	13.9	5.8	17.4	15.2	21.7	8.4
5	9.1	7.4	8.6	4.0	15.1	8.3	14.9	5.6	21.9	16.8	20.0	7.3
6	9.8	7.7	9.4	6.4	14.0	7.7	14.6	3.7	22.5	15.1	19.1	5.2

(接前表)

7	8.6	8.6	9.8	5.5	15.7	9.7	15.1	5.0	20.7	14.6	17.2	6.7
8	8.6	6.1	8.4	5.4	14.6	7.3	14.8	2.9	22.9	16.1	19.9	5.1
9	7.8	7.6	10.0	4.5	13.4	9.0	15.0	4.6	19.3	15.1	21.0	5.4
10	8.6	6.4	8.9	4.4	15.0	8.9	14.8	1.5	22.9	11.1	22.7	5.6
11	8.3	7.0	7.3	3.9	15.1	8.0	13.7	3.2	20.0	10.3	19.5	4.0
12	8.8	8.1	8.0	1.4	13.9	7.3	12.6	1.4	18.8	10.5	9.0	1.7
13	8.8	6.5	8.3	4.0	14.6	7.4	10.4	1.2	23.1	10.4	16.9	2.4
14	8.8	8.0	7.1	4.0	15.2	7.1	10.5	1.2	19.1	9.8	7.9	1.3
15	8.7	7.3	7.2	2.7	14.5	7.5	10.6	1.0	24.8	9.9	1.3	1.1

样本的物理状况

老化温度 °C	名义厚度 密尔	记 要	
		未弯曲的试样	弯曲过的试样
200	4	颜色无变化, 15天后脆性很小, 15天内未开裂。	除8天后弯曲处微有裂痕、15天后很少变化外, 均与未弯曲试样相同。
250	4	颜色很少变化, 6小时后发脆, 15天后脆性很少变化, 15天内未开裂。	除6天后弯曲处微有裂痕且12天后慢慢地趋于严重以外, 均与未弯曲试样相同。
200	7	颜色很少变化, 4小时后发脆, 且随老化时间增加越来越脆, 15天后非常脆, 15天内未开裂。	除2天后微有裂痕, 12天后裂痕严重而外, 均与未弯曲试样相同。未开裂。
250	7	试样变暗, 且随着时间增加越来越脆, 14天后非常脆, 并有裂痕出现, 15天后严重开裂。	除2天后弯曲处出现裂痕、5天后非常严重而外, 均与未弯曲试样相同。
200	10	与200°C下7密尔厚的试样相同。	除7天后微有裂痕、然后逐渐严重而外, 均与未弯曲试样相同。15天内未开裂。
250	10	颜色很少变化, 4小时后发脆, 随着时间增加越来越脆, 12天以后非常脆, 而且开裂。	除2天后弯曲处出现裂痕并逐渐严重而外, 均与未弯曲试样相同。4天后裂痕非常严重, 12天后严重开裂。

由西屋试验室提出的介质击穿数据同样是在200°C与250°C下老化过的试样上得到的; 也用1/16吋直径的芯棒弯曲。同样证明, 这一特殊直径的芯棒能够满意地用于4密尔厚的材料, 但对于7密尔与10密尔厚的材料, 用1/16吋直径的芯棒时, 对于这些老化过的试样而言漆膜的延伸率却过于严酷。再者这两种厚度的介质击穿的结果也与奥文——库宁玻璃纤维试验室的相同的试验一致, 甚至对在250°C下老化过的未弯曲试样也如此, 正如图1(略)指出的那样, 图中比较了三个试验室的未弯曲试样。

西屋关于硅有机玻璃漆布 №1 样本的电性数据

介 质 击 穿 试 验

目的——决定在高温下老化不同的时间对未弯曲与绕—1/16吋直径的芯棒弯曲后的试样的介质击穿的影响，并观察漆膜呈现的物理状况。

老化时间，天	介 质 击 穿 KV											
	厚 度 4 密 尔				厚 度 7 密 尔				厚 度 10 密 尔			
	在200°C下老化		在250°C下老化		在200°C下老化		在250°C下老化		在200°C下老化		在250°C下老化	
	未弯曲的	弯曲过的	未弯曲的	弯曲过的	未弯曲的	弯曲过的	未弯曲的	弯曲过的	未弯曲的	弯曲过的	未弯曲的	弯曲过的
0	8.3	7.9	8.3	7.9	14.1	12.7	14.1	12.7	18.8	16.8	18.8	16.8
3	10.3	11.1	10.4	8.5	18.6	13.5	13.8 ^a	1.9 ^a	19.0	16.8	0.75 ^a	2.3 ^a
4	8.5	8.7	7.2	6.6	16.1	13.4	8.5	0.6	18.9	17.2	—	1.1
5	8.9	7.2	6.4	5.5	13.5	12.6	8.0	—	13.2	14.3	—	—
6	10.5	8.1	8.3	4.7	11.2	10.2	1.0	—	19.2	10.1	—	—
7	7.1	7.3	5.1	4.7	10.3	9.2	—	—	14.9	11.7	—	—
10	8.4	4.8	7.5	4.8	14.1	5.1 ^a	—	—	7.8 ^a	5.4 ^a	—	—
11	10.2	5.6	4.2	2.1	11.7 ^a	3.0	—	—	8.5	1.0	—	—
12	8.8	4.7 ^a	4.3	0.6 ^a	8.4	0.9	—	—	2.8	—	—	—
13	8.1	3.1	1.4 ^a	—	1.6	—	—	—	0.6	—	—	—
14	8.9	3.0	0.6	—	1.2	—	—	—	—	—	—	—

^a 与相应于最先观察到漆膜开裂的时间一致。

新澤西木材表面处理公司积累了有关这种硅有机玻璃漆布在200°C下老化过的试样的大量数据。因而，该公司提議对不同厚度的试样采用不同直径的芯棒，绕不同直径的芯棒弯曲时，不同厚度试样最外层漆膜的延伸率的大小列于图2中（略）。假定玻璃纤维的延伸率是零。因为他们的数据仅仅限于试验材料在低温下老化过的那些试样，这些数据指出了得出一个满意的试验终点的结论所要求的时间，基于此样本，对于200°C的老化温度应要求老化时间为12天才能使弯曲过的试样的介电强度降低至其起始值的65%。

这些涉及到不同试验技术的报告，在参加这一试验的委员们中作为一个基础详细讨论过。下面是一些结论的概括，是为了起草一个表明高温对此材料的影响的试验方法而引出的。它们是：

1. 第二号样本（№2样本）应送到每一个参加的试验室。此样本同样要有三种不同的厚度，然而，对所有三种厚度应有不同结构的玻璃布底材，至少包括一种相当粗糙的玻璃丝布。