

НАКОПИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В КИНЕТИКЕ МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Т.М.ВЕЛИЕВ, С.А.АБАСОВ, И.К.АЛИЕВА, В.А.АЛЕКПЕРОВ, И.М.ИСМАЙЛОВ

Институт Физики АН Азербайджана

370143, Баку, пр. Г.Джавида, 33

Измерялось распределение по долговечности τ - времени ожидания разрыва полимерных плёнок полиэтилена (ПЭ) при одновременном воздействии электрического поля. Сравнивались результаты непрерывных опытов и опытов с прерыванием действия механического напряжения σ и электрического поля E на образцы, оставшиеся целыми после выдержки в течение времени, отвечающего среднему значению lgt . В перерывах варьировались действия температуры и напряжённости электрического поля противоположного знака, в зависимости от которых наблюдалась различная степень регенерации механической долговечности образцов ПЭ в условиях одновременного воздействия электрического поля. Установлено, что накапливающиеся под действием σ и E изменения в кинетике механического разрушения при одновременном приложении электрического поля частично регенерируются. Это позволяет рассматривать кинетику механического разрушения полимеров в условиях одновременного воздействия электрического поля как флуктуационный разрыв напряжённых цепных молекул, ускоренного электрическим полем.

При изучении прочности полимеров эффективным является исследование кинетики разрушения. О том, что разрушение полимера есть кинетическое явление, а не критическое событие свидетельствуют многочисленные данные по разрыву полимерных образцов при достаточно малых напряжениях [1,2]. В этих случаях разрыв происходит не сразу после приложения нагрузки, а по истечению некоторого времени.

Долговечность (τ) уменьшается с ростом растягивающего напряжения (σ). В общем случае τ зависит от температуры (T), структурного состояния полимерного тела, среды, радиационного воздействия и т.д. [1,2]. Таким образом, разрыв нагруженного полимерного тела является завершающим актом процесса подготовки, при котором в полимерном теле со временем накапливаются изменения, приводящие к потере прочности тела. Было показано, что в случае механического разрушения полимеров накапливаемые изменения, которые идентифицируются как флуктуационный разрыв напряжённых цепных молекул, являются необратимыми [2,3]. Кроме того, установлено также ускорение механического разрушения при одновременном приложении электрического поля [4].

Важными являются вопросы обратимости и необратимости элементарных процессов, подготавливающих разрыв тела в условиях одновременного воздействия электрического поля, так как в зависимости от условий технического применения, полимерные диэлектрики подвергаются одновременному воздействию σ , E и T .

В настоящей работе проводилось выяснение степени обратимости накопительных процессов в кинетике механического разрушения полимеров при одновременном воздействии электрического поля.

Выяснение степени обратимости накопительных процессов, ведущих к разрушению, проводилось на основе известного способа

сравнения результатов измерения долговечности при непрерывном действии нагрузки с результатами измерения долговечности при прерывании действия нагрузки.

При изучении долговечности полимеров (так же как и для других материалов) характерным является наличие достаточно сильного разброса значений долговечности для внешне идентичных образцов, разрываемых при заданных значениях σ и E и одинаковых условиях действия нагрузки (температуры, среды). Поэтому измерения с прерыванием действия нагрузки на одиночных образцах не могут дать ясного ответа. В настоящей работе измерения τ проводились на сериях из 30 образцов и анализировались функции распределения образцов по долговечности.

На рис. 1а представлена интегральная функция распределения образцов ПЭ по lgt при одновременном воздействии электрического поля при постоянном значении σ , E и T . По оси ординат отложена функция $\frac{l - n_i}{n}$, где n - полное число образцов в серии, n_i - число образцов, оставшихся целыми после времени выдержки t . Как видно, график этой функции для механической долговечности в условиях одновременного воздействия электрического поля имеет S-образную форму с эффективной шириной распределения $\Delta lgt \approx 1$. Форма распределения приближенно отвечает нормальному распределению случайных величин. Ширина распределения обусловлена, очевидно, вариацией толщины, структуры и дефектности образцов, случайными погрешностями эксперимента и т.д.

Из рис. 1 определялось значение долговечности $\tau_1 = 912$ с, отвечающее разрушению половины числа образцов. Далее брались новые серии таких же образцов и выдерживались при таких же σ , E и T в течение времени τ_1 , после

чего нагрузка снималась. В результате оставалась неразрушенной половина числа образцов, с которыми и производились дальнейшие операции.

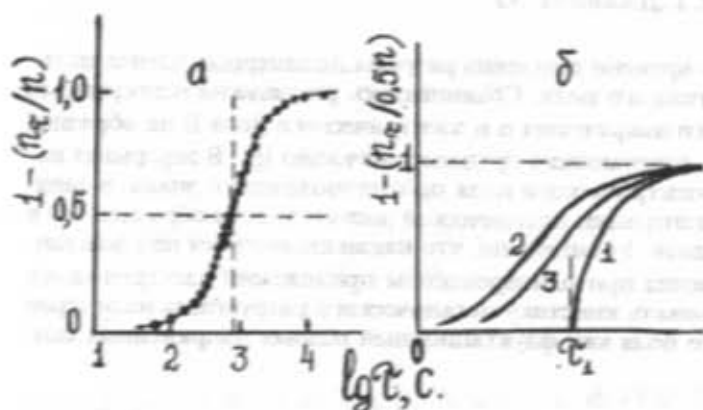


Рис.1 а - Интегральное распределение образцов ПЭ по механической долговечности при одновременном воздействии электрического поля. 30 образцов. $\sigma=55$ Мпа, $E=1,4 \cdot 10^8$ В/м, $T=128$ К. б - Схема распределения образцов по механической долговечности.

Смысл и способ анализа данных схематически пояснен на рис. 1б. Они заключаются в следующем: если допустить, что после выдержки под нагрузкой (σ, E) в течение времени τ_1 в оставшихся неразрушенными образцах накопились изменения за время перерыва рассосались (полная регенерация), то тогда после вторичного приложения той же нагрузки распределение этих образцов по вторичной долговечности должно совпасть с опорной кривой, т.е. с кривой, отвечающей распределению по долговечности второй половины числа образцов на рис. 1б (кривая 1). Если же после выдержки в течение τ_1 и снятия нагрузки накопившиеся изменения полностью сохраняются за время перерыва, то распределение образцов по вторичной долговечности должно пойти в области меньших значений τ , особенно в области начальной (нижней) части распределения (рис. 1б кривая 2). Наконец, если в перерыве между снятием нагрузки и повторным ее приложением в образцах прошла частичная регенерация накопившихся изменений, то распределение образцов по вторичной долговечности должно пойти между кривыми 1 и 2, т.е. соответствовать кривой 3 (рис. 1б).

Данные, отвечающие экспериментальному наблюдению 2 и 3 для полимеров, в том числе для ПЭ, приведены в [3] в случае механического и электрического разрушения. Они показывают, что изменения, накопившиеся в образ-

цах за время τ_1 , сохраняются, если в перерыве образец не нагревать или же не подвергать действию противополога. В случае механического разрушения регенерация накопившихся изменений производилась путем нагревания. Показано, что повышение температуры "отдыха" не привело к изменению распределения образцов по вторичной долговечности, т.е. регенерации изменений не наблюдается [3]. А в случае электрического разрушения путем же нагревания или же приложения противополога (в перерыве) достигалось перемещение распределения по вторичной долговечности от кривой 2 до кривой 1, что отвечало той или иной степени регенерации накопившихся за время τ_1 изменений [3]. Именно это (особенно данные по регенерирующему действию противополога) и привело к заключению, что процесс подготовки образцов к пробе связан, прежде всего, с формированием объемных электрических зарядов (скорее всего, с накоплением электронов в ловушках). И тогда возникает вопрос - может ли происходить регенерация накопившихся изменений в случае механического разрушения при одновременном воздействии электрического поля.

Обратимся к результатам опытов с прерыванием действия нагрузки.

На рис. 2 точками 1 представлены распределения по механической долговечности в условиях одновременного воздействия электрического поля при непрерывном действии нагрузки (σ, E) для образцов ПЭ с долговечностью, превышающей $\tau_1=912$ с, т.е. перенормированные от n на $0,5n$ верхние части кривых распределения (рис. 1а). Точки 2 - результаты перестроения точек 1 по координате $\lg(\tau - \tau_1)$.

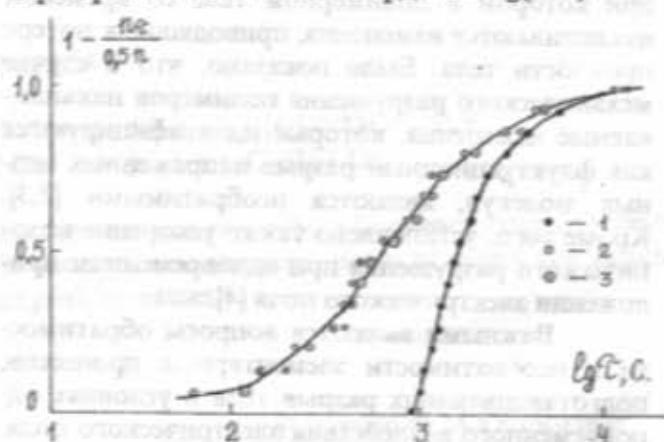


Рис. 2 - Интегральное распределение образцов ПЭ по механической долговечности при одновременном приложении электрического поля. $\sigma=55$ Мпа, $E=1,4 \cdot 10^8$ В/м, $T=128$ К.

Точки 1 - разрушение за время, превышающее $\tau_1 = 912$ с; 2 - распределение тех же образцов по $\lg(\tau - \tau_1)$; 3 - измеренное распределение образцов по вторичной долговечности после "отдыха" в течение 10^4 с при 128 К.

Точки 3 - экспериментальные данные по вторичной долговечности после выдержки образцов под нагрузкой (σ, E) в течение времени t_1 и перерыва действия нагрузки 10^4 с при $T=128$ К для механического разрушения при одновременном приложении электрического поля. Близость точек 2 и 3 на рис. 2 свидетельствует о том, что за время первой выдержки в течение t_1 под действием σ, E в образцах накопились изменения, которые сохранились в перерыве действия нагрузки (σ, E) при той же температуре, при которой действовала нагрузка, и привели к более низким значениям вторичной долговечности.

Таким образом, в кинетике механического разрушения полимеров в условиях одновременного воздействия электрического поля при низких температурах накапливающиеся изменения выступают как необратимые.

Перейдем теперь к опытам, когда во время перерыва (снятия нагрузки) будем менять воздействие на образцы.

В случае механического разрушения при одновременном приложении E во время "отдыха" были применены два вида воздействия: повышение температуры, а также наложение на образец постоянного электрического поля противоположного знака (противополе).

На рис. 3 (кривая 3) показано распределение образцов ПЭ по вторичной долговечности, когда во время перерыва действия σ, E образцы выдерживались при 313 К в течение 10^3 с. Видно, что произошло смещение распределения в сторону повышения вторичной долговечности, т.е. по отношению к кривой 2. Это означает, что в образцах ПЭ произошла определенная степень регенерации накопившихся изменений.

На рис. 3 (кривая 4) также показано, влияние противополя на вторичную долговечность ПЭ. Видно, что и здесь за время "отдыха" происходит регенерация накопившихся изменений. Однако, следует отметить, что в обоих случаях регенерацию сделать практически полной невозможно, как в случае электрического разрушения [3].

Таким образом, накапливающиеся изменения в процессе кинетики механического разрушения при одновременном приложении электрического поля частично регенерируются.

Вопрос об элементарных актах процесса, определяющего механическую долговечность полимера в условиях одновременного воздействия электрического поля, является интересным с точки зрения изучения механизма разрушения полимерных тел в электрическом поле. Ранее было показано, что приложение E к образцу полимерных тел приводит к уменьшению его τ , причем до некоторого значения напряженности

E значение τ не изменяется, а затем с увеличением величины E происходит уменьшение τ [4].

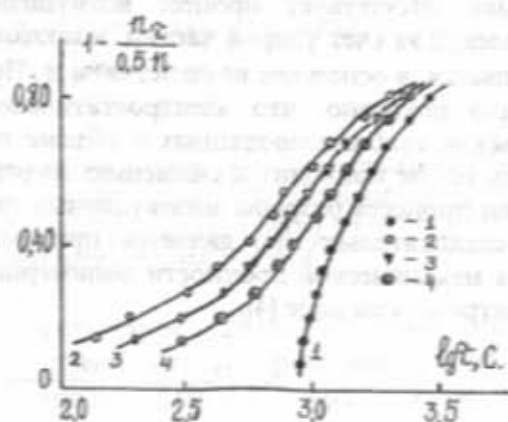


Рис. 3 - Интегральное распределение образцов ПЭ по механической долговечности при одновременном приложении электрического поля. $\sigma=55$ Мпа, $E=1,4 \cdot 10^8$ В/М, $T=128$ К.

Точки 1 - разрушение за время, превышающее $t_1 = 912$ с; 2 - измеренное распределение образцов по вторичной долговечности после "отдыха" в течение 10^4 с при 128 К; 3 - После "отдыха" в течение 10^3 с при 313 К (частичная регенерация прогревом); 4 - После "отдыха" в течение 10^4 с при 128 К и действия противополя $E_{ант} = 0,5 \cdot 10^8$ В/М (частичная регенерация противополем).

При этом установлено, что причиной уменьшения механической долговечности τ полимерных тел в электрическом поле является динамическое возмущение молекулярных связей ускоренными электронами, приводящие к снижению энергии активации разрыва химических связей [4]. Следует отметить, что не все образовавшиеся электроны будут участвовать в процессе возмущения макромолекул, так как часть электронов захватывается ловушками (свободные радикалы, молекулярные полости, низкомолекулярные примеси, молекулу кислорода и фтора, являющиеся сильными акцепторами электронов), образуя связанные заряды [5]. Поэтому в зависимости от величины E , концентрации свободных радикалов и примесей в образце число эффективных, т.е. возмущающих макромолекул, электронов будет изменяться, и, следовательно, изменится концентрация разорванных химических связей, определяющая τ полимерных тел при приложении E . Неизменность τ до определенного значения приложенного E связана тем, что при этих значениях E напряженность поля недостаточна для инициирования в объеме полимерных тел электронных процессов или же интенсивность указанных процессов так мала, что образовавшиеся в результате этих явлений электроны

фактически полностью захватываются, т.е. идет заполнение ловушек носителями заряда, и, следовательно, отсутствует процесс возмущения макромолекул за счет ударов частиц, и поэтому τ определяется, в основном воздействием σ . При этом было показано, что электростатическое поле зарядов, стабилизированных в объеме полимерных тел не приводит к снижению энергии активации процесса разрыва молекулярных связей, и, следовательно, не является причиной снижения механической прочности полимерных тел в электрическом поле [4].

Можно предположить, что заряды (в основном электроны), захваченные ловушками рассасываются при повышении температуры или при действии противоположа, что и является причиной регенерации накопившихся изменений.

Итогом настоящей работы является полученные на основе статистического анализа долговечности данные о характере накопительных процессов, ведущих к разрыву полимеров при одновременном приложении электрического поля и установление частичной обратимости этих элементарных процессов.

1. С.Н.Журков, С.А.Абасов. Высokомолекулярные соединения, 1961, т.3, № 3, с. 441-449.
2. В.Р.Регель, А.И.Слущер, Э.Е.Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. - М.: Наука, 1974. - 560 с.
3. А.И.Слущер, Т.М.Велиев, И.К.Алиева, В.А.Алекперов, С.А.Абасов. ФТТ, 1990, т.32, № 8, с.2339-2344.
4. С.А.Абасов, М.А.Курбанов, Т.М.Велиев, М.М.Кулиев. ФТТ, 1982, т. 24, № 3, с.693-695.
5. В.Р.Закревский, А.И.Слущер. Высokомолекулярные соединения, 1984, А, т.26, № 6, с.1201-1206.

T.M.VƏLİYEV, S.A.ABASOV, İ.K.ƏLİYEV, V.Ə.ƏLƏKBƏROV, İ.M.İSMAYILOV

ELEKTRİK SAHƏSİNİN EYİNİ VAXTDA TƏ "SİRİ ZAMANI POLİETİLENİN MEXANİKİ DAĞILMA KİNETİKASINDA YİĞİLMƏ PROSESİLƏRİ

Polietilenin (PE) pilyonkasının τ yaşama müddətinin (qırılmanın gözlənilmə zamanının) elektrik sahəsinin eyni vaxtda tə'siri zamanı paylanması ölçülmüşdür. Fasiləsiz təcrübələrin nəticələri ilə lgt orta qiymətinə bərabər müddət ərzində bütöv (qırılmamış) qalmış nümunələrə σ mexaniki gərginliyinin və E elektrik sahəsinin tə'sirlərinin kəsilməsi (fasiləsi) ilə aparılmış təcrübələrin nəticələri müqayisə edilmişdir. Fasilələrdə temperaturun və elektrik sahəsi intensivliyinin tə'sirləri dəyişdirilmişdir ki, bunlardan da asılı olaraq PE nümunələrinin mexaniki yaşama müddətinin elektrik sahəsinin eyni vaxtda tə'siri şəraitində müxtəlif dərəcədə regenerasiya (bərpa) olması müşahidə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, elektrik sahəsinin eyni vaxtda tə'siri zamanı mexaniki dağılmanın kinetikasında σ və E-nin tə'siri altında yığılan dəyişikliklər (dəyişmələr) qismən regenerasiya (bərpa) olurlar. Bu nəticə isə elektrik sahəsinin eyni vaxtda tə'siri şəraitində polimerlərin mexaniki dağılma kinetikasına elektrik sahəsi ilə sür'ətlənən fluktuasiya qırılmaları kimi baxmağa imkan verir.

T.M.Veliev, S.A.Abasov, I.K.Alieva, V.A.Alekperov, I.M.Ismailov

ACCUMULATED PROCESSES IN KINETICS OF MECHANICAL DESTRUCTION OF POLYETHYLENE AT SIMULTANEOUS INFLUENCE OF ELECTRICAL FIELD

The distribution of lifetime τ -in waiting the breakdown of polymer films of simultaneous influence of electrical field were measured. The results of continuous experiments and experiments with breakdown action of mechanical tension σ and electrical field E on samples staying unbroken in the course of time, replying for the middle significant lgt were compared. The intervals changed the influence of temperature and tension of electrical field of opposite mark. Depending from which are observed the different agreement of regeneration of mechanical lifetime of samples in condition simultaneous influence of electrical field. Determined that, accumulated under the influence σ and E changes in kinetics of mechanical destruction at simultaneous application of electrical field partially regenerated. This is permitted us to consider the kinetics of mechanical breakdown of polymers in condition simultaneous influence of electrical field as fluctuational breakdown of tension valuable molecular which is accelerated by electrical field.