

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА

Т.М. ВЕЛИЕВ, С.А. АБАСОВ, М.Дж. ЗЕЙНАЛОВА, И.К. АЛИЕВА, С.Ш. БЕДИРХАНОВА

*Институт Физики АН Азербайджана,*

*Баку, 370143, пр. Г. Джавида, 33*

На основе изучения влияния степени ориентационной вытяжки и времени воздействия разрядов на температурные зависимости механической долговечности полиэтилена (ПЭ) в электрическом поле, показано, что структурные изменения существенно влияют на его прочностные и релаксационные свойства. С увеличением степени ориентационной вытяжки на температурных зависимостях механической долговечности наблюдается ее рост и релаксационные переходы смещаются в сторону высоких температур. Однако, с увеличением длительности воздействия разряда, степень снижения долговечности увеличивается, причем релаксационные переходы смещаются в сторону более низких температур.

Ранее нами было показано, что приложение электрического поля заметно уменьшает механическую прочность полимерных диэлектриков в криогенных температурах, причем на температурных зависимостях времени ожидания пробоя (электрической долговечности) и механической долговечности при одновременном воздействии электрического поля наблюдаются максимумы и минимумы [1]. При этом было показано, что релаксационные процессы и образовавшиеся под действием электрического поля в полимере заряды играют существенную роль в процессе электрического и механического разрушения полимерных диэлектриков в условиях действия электрического поля.

Физико-механические свойства полимеров являются одним из важнейших эксплуатационных показателей в любой области их применения. В зависимости от условий технического применения полимерные диэлектрики подвергаются воздействию механического напряжения, электрических разрядов и температуры.

Важными являются вопросы изучения влияния структурных изменений на температурные зависимости механической долговечности полиэтилена (ПЭ) при одновременном воздействии электрического поля.

Структурные изменения в ПЭ производились под действием внешних факторов, таких как ориентационная вытяжка и электрические разряды. Известно, что ориентационная вытяжка в полимерных диэлектриках создает одноосно-ориентированное состояние, в результате чего происходит упорядочение структуры [2]. Однако, воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики приводит, в основном, к разупорядочению структуры в результате окислительно-деструктивных процессов [3-5]. Поэтому можно было предполагать, что структурные изменения, происходящие в ПЭ под действием внешних факторов (ориентационная вытяжка, электрический разряд) должны отражаться на процессах молекулярной релаксации в полимере в электрическом поле, т.е. в процессах освобождения зарядов из ловушек при релаксационных переходах.

С этой целью были изучены температурные зависимости механической долговечности исходных, ориентированных и состаренных ПЭ пленок при наложении электрического поля.

Электрическое старение осуществляли в специальной ячейке, состоящей из металлической пластины, на

которую помещали испытуемый образец полимерной пленки, воздушного зазора величиной  $1,5 \cdot 10^{-3}$  м, стеклянной пластины той же толщины и верхнего высоковольтного электрода [3].

Температурные зависимости прочностных свойств исходных, ориентированных и состаренных образцов ПЭ, изучались при одновременном воздействии электрического поля. Образец охлаждали до температуры измерения, выдерживали в течение 15-20 минут при этой температуре, после чего последовательно прикладывали электрическое поле и механическое напряжение и измеряли время до механического разрушения.

На рис.1 приведены температурные зависимости механической долговечности  $\tau_{\sigma E} = f(T)$  исходного, ориентированного и состаренного ПЭ при определенном значении приложенного электрического поля  $E$  и механического напряжения  $\sigma$ . Точки на температурных зависимостях являются среднеарифметическими из двадцати (20)

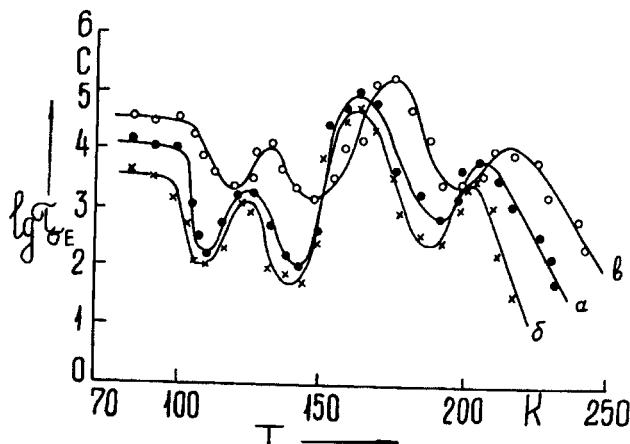


Рис.1. Температурная зависимость логарифма механической долговечности ПЭ при одновременном воздействии электрического поля, напряженность  $E = 3 \cdot 10^7$  В/м,  $\sigma = 55$  МПа: а - исходная пленка; б - после старения в воздухе при  $U_{CT} = 9 \cdot 10^3$  В и  $t_{CT} = 5$  час; в - после ориентационной вытяжки при  $\lambda = 5$ .

образцов. Для каждого среднеарифметического значения механической долговечности  $lg\tau_{\sigma E}$  была построена функция распределения в координатах  $N$  от  $lg\tau_{\sigma E}$ , где  $N$  - число разорванных образцов при заданном значении

$lg\tau_{\sigma E}$ , после чего построена зависимость  $dN=dIgr_{\sigma E}$  от  $lg\tau_{\sigma E}$ . Показано, что отклонение от среднеарифметического значения  $lg\tau_{\sigma E}$  в интервале температур измерения от 93 до 250 К составляет от  $\pm 0,2$  до  $\pm 0,4$ . Видно, что, как для исходного (кривая а), так и для ориентированного (кривая в) и состаренного (кривая б) ПЭ, на температурных зависимостях долговечности при приложении электрического поля наблюдаются максимумы и минимумы. Сравнение экспериментальных результатов, приведенных на рис.1, показывает, что температурная зависимость  $\tau_{\sigma E}$  ориентированного образца приводит к смещению наблюдаемых максимумов и минимумов в сторону высоких температур (кривая в), а для состаренного ПЭ положение экстремальных точек смещается в сторону низких температур (кривая б), относительно исходного образца (кривая а). Эти результаты показывают, что изменение молекулярной структуры ПЭ под действием различных внешних факторов приводит к смещению (изменению) температурных интервалов релаксационных переходов.

Известно, что типы молекулярного движения определяются химическим строением и структурой полимера [6]. Каждый тип молекулярного движения обычно связан с определенным релаксационным процессом, причиной возникновения которого и является данный вид молекулярной подвижности. Важнейшие физические свойства, в том числе и прочностные характеристики, тесно связаны с этими явлениями [7]. Полагаем, что структурные изменения ПЭ, происходящие под действием различных внешних факторов, приводят к изменению температурных интервалов релаксационных переходов, по этой же причине на температурных зависимостях долговечности ПЭ при приложении электрического поля наблюдается смещение релаксационных переходов.

Действительно, по мере нагревания ПЭ при определенных температурах в нем размораживаются молекулярные движения различного вида, способствующие развитию процесса опустошения ловушек, в результате чего образуются свободные заряды. По-видимому, разупорядоченная структура ускоряет этот процесс и приводит к смещению релаксационных переходов, и, соответственно, смещаются экстремальные точки температурных зависимостей механической долговечности ПЭ в сторону низких температур, а упорядоченная структура, наоборот замедляет этот процесс, и происходит смещение релаксационных переходов в сторону высоких температур.

Эти экспериментальные результаты еще раз подтверждают, что, во-первых, основной причиной уменьшения долговечности  $\tau_{\sigma E}$  ПЭ в условиях действия электрического поля является динамическое возмущение связей в макромолекулах ускоренными электронами, освобожденными из ловушек в определенных температурных интервалах, соответствующих релаксационным переходам, во-вторых, изменение молекулярной структуры влияет на релаксационные свойства ПЭ.

Интересными с точки зрения влияния структурных изменений на процессы опустошения ловушек и изменения долговечности  $\tau_{\sigma E}$  являются результаты измерений зависимости  $lg\tau_{\sigma E}=f(T)$  при различных степенях ориентационной вытяжки (рис.2) и длительностях воздействия

электрического разряда в случае  $\sigma=const$  и  $E=const$  (рис.3). Видно, что с увеличением степени вытяжки на температурной зависимости долговечности наблюдается ее рост, причем релаксационные переходы с увеличением степени вытяжки смещаются в сторону высоких температур (рис.2), а, с увеличением длительности воздействия электрического разряда, степень снижения долговечности увеличивается, а релаксационные переходы смещаются в сторону более низких температур (рис.3). Зависимость положения максимумов и минимумов на кривой механической долговечности ПЭ от степени вытяжки и от длительности воздействия электрического разряда свидетельствует, как нам кажется, о влиянии структурных изменений на молекулярную подвижность цепей, и, следовательно, на процесс опустошения ловушек.

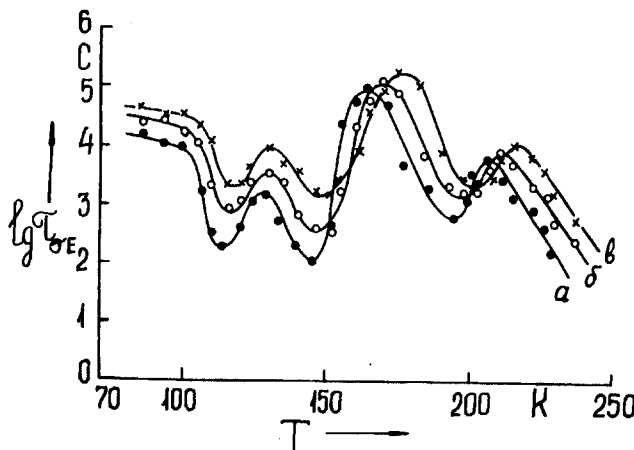


Рис.2. Температурная зависимость  $lg\tau_{\sigma E}$  ПЭ с различной степенью ориентационной вытяжки при  $E=3 \cdot 10^7$  В/м,  $\sigma=55$  МПа, а -  $\lambda=1$ ; б -  $\lambda=3$ ; в -  $\lambda=5$ .

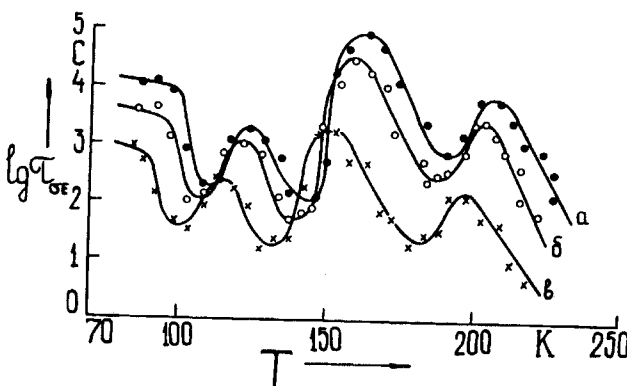


Рис.3. Температурная зависимость  $lg\tau_{\sigma E}$  ПЭ, подвергнутого воздействию электрических разрядов в течение различных времен при  $\sigma=55$  МПа,  $E=3 \cdot 10^7$  В/м. а - исходный образец; б - после старения в воздухе  $U_{CT}=9 \cdot 10^3$  В и  $t_{CT}=5$  час; в - тоже  $U_{CT}=9 \cdot 10^3$  В и  $t_{CT}=10$  час.

Таким образом, результаты данной работы свидетельствуют о том, что электрические разряды и ориентационная вытяжка влияют на релаксационные свойства ПЭ. В зависимости от степени ориентационной вытяжки на температурных зависимостях механической долговечности наблюдается их рост и релаксационные переходы смещаются в сторону более высоких температур. А с увеличе-

нием длительности воздействия разряда, степень снижения этих характеристик увеличивается, причем релакса-

ционные переходы смещаются в сторону низких температур.

- [1] С.А. Абасов, М.А. Курбанов, Т.М. Велиев, М.М. Кулиев. ФТТ, 1982, т. 24, № 3, с. 693-695.
- [2] В.М. Кулезнев, В.А. Шершнев. Химия и физика полимеров, М.: Высшая школа, 1988.
- [3] М.А. Багиров, В.П. Малин, С.А. Абасов. Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики, Баку, Элм, 1975.
- [4] Л.С. Сатиро. Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по физике диэлектриков, Томск, 23-25

- ноября, 1988, с. 52.
- [5] Т.Ф. Абасов. Тезисы докладов Республиканской научно-технической конференции "Модификация полиолефинов, их переработка, свойства и применение", Баку, 18-20 октября, 1990, с. 13.
- [6] И.И. Тугов, Г.И. Костыркина. Химия и физика полимеров, М.: Химия, 1989.
- [7] Р.М. Алигулиев. Релаксационная спектроскопия полимерных диэлектриков, Баку, Элм, 1997.

**Т.М. Vəliyev, S.A. Abasov, M.C. Zeynalova, İ.K. Əliyeva, S.Ş. Bədirxanova**

## **ELEKTRİK SAHƏSİNDƏ POLİETİLENİN MEXANİKİ YAŞAMA MÜDDƏTİNİN TEMPERATUR ASILILIĞINA QURULUŞ DƏYİŞMƏLƏRİNİN TƏ'SİRİ**

Elektrik sahəsində polietilenin (PE) mexaniki yaşama müddətinin temperatur, asılılığına elektrik boşalmasının və orientasiya dartılmasının təsirinin öyrənilməsi əsasında göstərilmişdir ki, quruluş dəyişmələri onun möhkəmlik və relaksasiya xassələrinə kəskin təsir edir. Orientasiyanın dartılma dərəcəsinin yüksəlməsi ilə, mexaniki yaşama müddətinin temperatur asılılığında onun artması müşahidə edilir və relaksasiya keçidləri nisbətən yüksək temperaturlara tərəf sürüşür. Lakin, elektrik boşalmasının təsir müddətinin artması ilə mexaniki yaşama müddəti azalır və relaksasiya keçidləri nisbətən aşağı temperaturlarda müşahidə edilir.

**T.M. Veliyev, S.A. Abasov, M.G. Zeynalova, I.K. Aliyeva, S.Sh. Bedirhanova**

## **THE INFLUENCE OF THE STRUCTURAL CHANGE ON TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE MECHANICAL LONGEVITY OF POLYETHYLENE IN ELECTRICAL FIELD**

On the basis of investigation of influence of degree of orientational extract and time of influence of discharge on temperature dependence of mechanical longevity of polyethylene in strong electrical field has been shown that structural changes have influence on its relaxation properties.

It is observed with the increase of degree of orientational extract the temperature dependence of mechanical longevity increase and relaxation transitions shift to high temperature region. But, with the increase of time of influence of discharge the degree of decrease of longevity increases and relaxation transitions shift to low temperature region.