

УДК 541.64.539.3:537

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ НА НАКОПИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В КИНЕТИКЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

И.К.АЛИЕВА, Т.М.ВЕЛИЕВ

*Азербайджанская Государственная Морская академия
Аз.1000, г.Баку, ул.З.Алиевой, 18
iradealiyevakerim@gmail.com*

Получена: 14.12.2020
Принята к печати: 25.02.2021

Ключевые слова: полимерные композиции, кинетика электрического разрушения, электрическая долговечность, механическое нагружение, накопительные процессы.

РЕФЕРАТ

Измерено распределение по долговечности (τ_c) времени ожидания пробоя полимерных композиций при одновременном воздействии механического растягивающего напряжения. Сравнивались результаты непрерывных опытов и опытов с прерыванием действия напряженности электрического поля (E) и механического напряжения (σ) на образцы, оставшиеся целыми после выдержки в течение времени, отвечающего среднему значению $\lg \tau_c$. В перерывах варьировались действия температуры и напряженности электрического поля противоположного знака, в зависимости от которых наблюдалась различная степень регенерации электропрочностных свойств полимерных композиций.

ВВЕДЕНИЕ

Электрическим разрушением твердого диэлектрика принято называть наступление пробоя в диэлектрическом слое, находящемся между проводящими электродами при приложении напряжения между ними. Установлено, что пробой в этом случае выступает как событие не критического характера, т.е. происходящее при достижении некоторого предельного значения напряженности электрического поля (E), а как явление, имеющее кинетическую природу. Кинетический характер электрического разрушения проявляется прежде всего в том, что пробой данного диэлектрика происходит при различных значениях E, но за различное время действия E, причем чем меньше E, тем больше электрическая долговечность (τ_c) [1-3]. Наличие τ_c означает, что под действием поля в диэлектрике идут процессы, подготавливающие диэлектрик к пробую. Отсюда следует, что процесс состоит из последовательности неких элементарных актов, время

ожидания которых и определяет темпы процессов. Элементарные акты приводят к образованию локальных изменений, которые условно назовем «элементами разрушения». Накопление этих элементов за время τ_c создает условие зарождения и развития магистрального пробоя.

Для электрического разрушения полимеров и их композиции установлена способность накапливающихся изменений к регенерации (вплоть до полной), что позволяет связать кинетику электрического разрушения с формированием во времени объемных электронных зарядов, по достижению критической величины которых и наступает пробой [3-5]. Исследование кинетики электрического разрушения ведется как феноменологически (по зависимости τ_c от E, а также температуры T), так и многими прямыми физическими методами [1-3]. В соответствующих областях температуры установлены механизмы элементарных актов: термофлуктуационные (надбарьерные) и тушительные (подбарьерные) [6,7]. Весьма интересным

явилось обнаружение влияния на t_c не только E и T , но и механического нагружения полимерных и их композиционных образцов [8-10]. Однако изменение накопительных процессов в кинетике электрического разрушения полимерных композиций при наличии механической нагрузки изучено недостаточно.

Важными являются вопросы обратимости и необратимости элементарных процессов, подготавливающих пробой композиционных образцов на основе полимер-полимер в условиях действия механического растягивающего напряжения.

Целью настоящей работы является выяснение степени обратимости накопительных процессов в кинетике электрического разрушения полимерных композиций в механически напряженном состоянии.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Объектами исследования были взяты пленки толщиной 20-30мкм из оптимальных полимерных композиций полипропилен - полиэтилен низкой плотности при соотношении компонентов (ПП+ПЭНП=80+20масс.%) с различными надмолекулярными структурами (ПМС), полученных способом и по методике, описанными в [11].

Образцы брались в виде неориентированных пленок. Они заключались между плоскими металлическими прижимными электродами, на которые подавалось постоянное по знаку электрическое напряжение величиной до 10-15 кВ, образцы находились в зажимах для механического растягивающего нагружения. Все электроннагружающее устройство помещалось в термостат, позволяющий устанавливать и поддерживать в образце требуемую температуру. После установления измеряемой температуры T на образцы одновременно подавалось электрическое напряжение и прикладывалось одностороннее растягивающее механическое напряжение величиной 40МПа. Механические напряжения выбирались небольшими, чтобы избежать значительной ориентационной вытяжки образцов полимерных композиций. Ось механического растяжения и вектор элек-

трической напряженности в образцах между электродами были ортогональными друг другу.

В условиях комбинаций электрического и механического воздействия образец выдерживался до наступления пробоя и определялась величина электрической долговечности t_c . Пробой фиксировался по импульсу тока в цепи.

Выяснение степени обратимых накопительных процессов, ведущих к пробую, проводилось на основе известного способа - сравнения результатов измерения долговечности при непрерывном действии нагрузки с результатами измерения долговечности при прерывании действия нагрузки. Результаты опытов подобного типа для механического разрушения твердых тел, в том числе полимеров, описаны в [12,3]. Для электрического разрушения пробные опыты проведены на полимерных и композиционных диэлектриках, причем статистика долговечности учитывалась более строго [3,4].

Вследствие характерного разброса t_c для каждой комбинации условий: E , σ и T производились измерения t_c для 30 образцов, находилось среднее значение t_c и анализировались функции распределения образцов по долговечности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На Рис.1 представлены интегральные функции распределения медленно охлажденных (МО) и быстроохлажденных (БО) образцов полимерных композиций по $\lg t_c$ при одновременном воздействии механического растягивающего напряжения при постоянном значении E , σ и T . По оси ординат отложена функция $1-n_p/n$, где n -полное число образцов в серии, n_p - число образцов, оставшихся целыми после времени выдержки t . Как видно, графики этих функций для электрической долговечности при приложении растягивающего напряжения σ имеет S - образную форму с эффективной шириной распределения $\Delta \lg t_c \approx 1,0$. Форма распределения приближенно отвечает

нормальному распределению случайных величин. Ширина распределения обусловлена, очевидно, вариацией структуры и дефектности образцов, микрошероховатности электродов и т.д.

Из Рис.1 определялись значения долговечности $t_1=510С$ для МО (а) и $t_1=1620$ для БО (б), отвечающие пробую половины общего

числа образцов. Далее брались новые серии таких же образцов и выдерживались при таких же значениях E , σ и T в течение времени t_1 , после чего нагрузки (E , σ) снимались. В результате оставалась непробитой половина числа образцов, с которыми и производились дальнейшие операции.

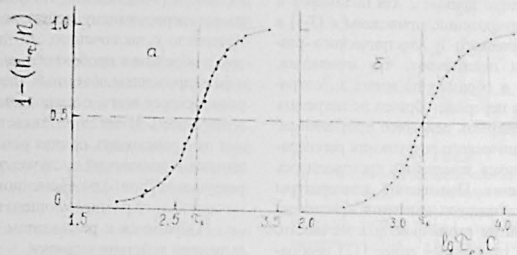


Рис.1

Интегральное распределение образцов полимерных композиций ПП-ПЭНП во времени ожидания пробоя (долговечности) в постоянном электрическом поле при действии механического растягивающего напряжения, напряженности механической нагрузки $\sigma=40$ Мпа, температура 223К, электрическое разрушение по 30 образцам, а-МО, $E=2.2 \cdot 10^6$ В/м; б-БО, $E=4.8 \cdot 10^6$ В/м

Смысл и способ анализа данных схематически пояснен на Рис.2.

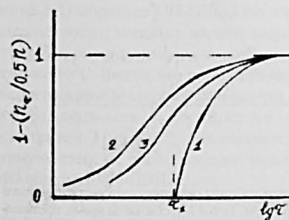


Рис.2

Схема распределения образцов по долговечности. 1 - оставшиеся непробитыми после выдержки в течение времени t_1 ; 2 - то же распределение по $\lg(t-t_1)$ во второй долговечности; 3 - распределение по вторичной долговечности тех же образцов, подвергнутых частичной регенерации.

Кривая 1 - верхняя часть кривых распределения Рис.1, т.е. построенная от уровня 0,5 на Рис.1 и перенормированная на полное число оставшихся непробитыми образцов (n ординат $1-n_p/0.5n$). Это заключается в следующем: если допустить, что после выдержки под нагрузкой (E , σ) в течение времени t_1 оставшиеся непробитыми образцы накопились изменения за время прерыва рассосались (полная регенерация), то тогда после вторичного приложения той же нагрузки (E , σ) 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.2 (кривая 1). Если же после выдержки в течение t_1 и снятия нагрузки (E , σ) накопившиеся изменения полностью сохраняются за время прерыва, то распределение образцов по вторичной долговечности должно пойти в область меньших значений t , особенно

в область начальной (нижней) части распределения (Рис.2 кривая 2). Наконец, если в перерыве между снятиями нагрузки (E, σ) и повторном ее приложении 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.2).

Данные, отвечающие экспериментальному наблюдению кривые 2 для полимеров и полимерных композиций, приведены в [3-5] в случае механического и электрического разрушения. Они показывают, что изменения, накопившиеся в образцах за время t_1 , сохраняются, если в перерыве образец не нагревать или же не подвергать действию противополога. В случае механического разрушения регенерация накопившихся изменений производилась путем нагревания. Повышение температуры «отдыха» не привело к изменению распределения образцов по вторичной долговечности. Подтверждена отмеченная ранее [12] необра-

тимность накапливающихся изменений при механическом разрушении полимеров. А в случае электрического разрушения путем нагревания или приложения противополога (в перерыве) достигалось перемещение распределения по вторичной долговечности от кривой 2 до кривой 1 (Рис.2) и установлена обратимость, накапливающихся изменений при электрическом разрушении полимеров и композиций на их основе [3-5]. Именно это (особенно данные по регенерирующему действию противополога) и привело к заключению, что процесс подготовки образцов к пробному связью, прежде всего, с формированием объемных электрических зарядов (скорее всего, с накоплением электронов в ловушках). И тогда возникает вопрос – может ли происходить полная регенерация накопившихся изменений в случае электрического разрушения при одновременном воздействии механического растягивающего напряжения.

Обратимся к результатам опытов с перерыванием действия нагрузки.

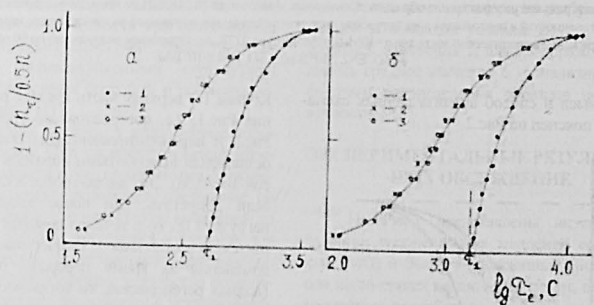


Рис.3

Интегральное распределение образцов ПП-ПЭНП по долговечности при действии механического растягивающего напряжения; $\sigma=40\text{МПа}$, $T=223\text{К}$. а - МО, $E=2,2 \cdot 10^8\text{ В/м}$; б - БО, $E=4,8 \cdot 10^8\text{ В/м}$. Точки 1-пробитые за время, превышающее t_1 (510С для МО, 1620С для БО); 2 - распределение тех же образцов по $\lg(t-t_1)$; 3 - измеренное распределение образцов по вторичной долговечности после «отдыха» в течение 1,8·10³С при 223К.

На Рис.3 (а, б) точками 1 представлены распределения по электрической долговечности в условиях действия растягивающего напряжения при непрерывном действии нагрузки (E, σ) с долговечностью, превышающей

$t_1=510\text{С}$ для МО и $t_1=1620\text{С}$ для БО образцов композиций ПП-ПЭНП, т.е. перенормированные от n на 0,5 n верхние части кривых распределения. Точки 2 - результаты перестроения точек 1 по координате $\lg(t-t_1)$. Точки 3 - экспе-

риментальные данные по вторичной долговечности после выдержки образцов под нагрузкой (E, σ) в течение времени t_1 и перерыва действия нагрузки (1,8·10³С при 223К). Близость точек 2 и 3 на Рис.3 (а,б) свидетельствуют о том, что за время первой выдержки в течение t_1 под действием E, σ в образцах накопились изменения, которые сохранились в перерыве действия нагрузки (E, σ) при той же температуре, при которой действовала нагрузка, и привели к более низким значениям вторичной долговечности.

Итак, на данной стадии исследования для МО и БО образцов полимерных композиций ПП-ПЭНП закономерности кинетики электрического разрушения при механическом нагружении оказались единообразными, т.е. при низких температурах накапливающиеся изменения в обоих образцах ПП-ПЭНП выступают как необратимые.

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

В случае электрического разрушения при механическом нагружении σ во время «отдыха» были применены два вида воздействия: повышение температуры, а также наложение на образец постоянного электрического поля противоположного знака (противополе).

На Рис.4 (кривая 3) показано распределение МО образцов ПП-ПЭНП по вторичной долговечности, когда во время перерыва действия E, σ образцы выдерживались при 350К в течение 10³С. Видно, что произошло смещение распределения в сторону повышения вторичной долговечности. В соответствии со смыслом кривой 3 на Рис.2, это означает определенную степень регенерирования изменений в МО образцах ПП-ПЭНП.

На Рис.4 (кривая 4) также показано влияние противополога на вторичную долговечность МО образцов ПП-ПЭНП. 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 без воздействия механического напряжения [3-5]. Соответ-

ствующие данные для БО образцов ПП-ПЭНП являются подобными.

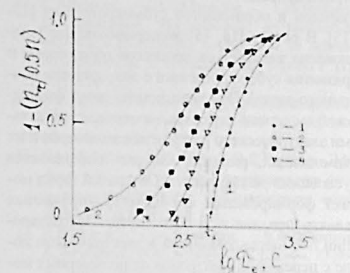


Рис.4

Интегральное распределение МО образцов ПП-ПЭНП по долговечности при действии механического растягивающего напряжения; $E=2,2 \cdot 10^8\text{ В/м}$, $\sigma=40\text{МПа}$, $T=223\text{К}$. Точки 1 - пробитые за время, превышающее $t_1=510\text{С}$; 2 - измеренное распределение образцов по вторичной долговечности после «отдыха» в течение 1,8·10³С при 223К; 3 - после «отдыха» в течение 10³С при 350К (частичная регенерация прогревом); 4 - после «отдыха» в течение 10³С при 223К и действия противополога $E_{\text{пр}}=2,2 \cdot 10^8\text{ В/м}$ (частичная регенерация противопологом).

Таким образом, выявилась существенная разница в характере накапливающихся под нагрузкой (электрической, механической) изменений для нагруженных полимерных композиций, т.е. накапливающиеся изменения в процессе кинетики электрического разрушения при механическом нагружении частично регенерируются.

Вопрос об элементарных актах процесса, определяющего электрическую долговечность полимерных композиций в условиях действия механического растягивающего напряжения, является интересным с точки зрения изучения механизма разрушения полимерных композиций при механическом нагружении.

Рассмотрим возможные причины влияния механического разрушения на накопительные процессы в кинетике электрического разрушения полимерных композиций и причину неполной регенерации накапливаемых изменений.

Известно, что длительные воздействие электрического поля на полимерные диэлектрики приводит к накоплению в них объемных зарядов и образованию субмикротрещин [13-15]. В работе [14, 15] экспериментально установлена взаимосвязь процессов образования и развития субмикротрещин с накоплением объемного заряда. Эти процессы по своей физической сущности являются элементарными актами электрического разрушения полимеров и их композиций, развитие которых определяется условиями эксперимента. Объемный заряд может формироваться как из инжектированных электронов, так и за счет внутренней ионизации полимерных молекул в электрическом поле с переходом электронов от полимерных молекул в межмолекулярные ловушки [16]. Уменьшение электрической прочности образцов полимерных композиций при одновременном воздействии на них электрического поля и механического растягивающего напряжения объясняется ускоренным накоплением объемных зарядов и ростом микротрещин, вследствие чего в развивающихся неоднородностях композиционного образца интенсивно проходят процессы инжекции и внутренней ионизации. Естественно, что с образованием различных дефектов и изменением поверхностных состояний в композиционном образце тесно связана интенсивность этих процессов при приложении электрического поля.

Процесс развития электрического разрушения исследуемых композиционных образцов отличается при относительно малых величинах механического напряжения. Как следует из полученных результатов [8-10], по мере повышения механического напряжения уменьшается электрическая долговечность образцов. Это свидетельствует о том, что наряду с высоким электрическим полем одной из причин появления в полимерных и композиционных образцах объемных зарядов и неоднородностей в виде микротрещин является их механически напряженное состояние [8,9]. По-видимому, по этой же причине не получается полная регенерация накапливаемых под действием электрического поля и механического напряжения изменений в кинетике электриче-

ского разрушения при одновременном воздействии механического напряжения, так как комбинацию микротрещин в отличие от металлов [17,18], невозможно провести в полимерных и композиционных образцах [12]. В этом можно видеть специфику процесса разрушения полимеров и композиций на их основе. Отметим здесь, что в отличие от полимеров регенерация сплошности при механическом разрушении тел трехмерной атомно-молекулярной структуры, в частности металлов, оказывается возможно [17,18]. При создании соответствующих условий (температура, давление) удастся в значительной мере восстанавливать исходную целостность объектов («залечивать» накопившиеся микротрещины и поры) и тем самым многократно повышать их механическую долговечность [17]. А при воздействии гидростатического давления или двухстороннего сжатия как для меди, так и аморфного сплава установлено, что в приповерхностных слоях процесс залечивания протекает более активно, чем в объеме [18], причем близкорасположенные поры залечиваются интенсивно за счет взаимодействия их полей напряжений.

Можно предположить, что заряды (в основном электроны), захваченные ловушками, рассасываются при повышении температуры или при действии противополога, а образовавшиеся субмикротрещины не рассасываются, т.е. не «залечиваются», что и является причиной не полной регенерации накопившихся изменений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе статистического анализа долговечности получены данные о характере накопительных процессов, ведущих к пробое полимерных композиций при одновременном приложении механического растягивающего напряжения и установление частичной обратности этих элементарных процессов.

1. В.Б.Бережанский, В.М.Быков, В.В.Городов, В.А.Закревский, А.И.Слуцкер. *Электрическая долговечность полимеров при отсутствии частичных разрядов*, ЖТФ, 55 (1985) 1663-1666.
2. В.А.Закревский, Н.Т.Сударь. *Электрическое разрушение тонких полимерных пленок*, ФТТ, 47 (2005) 931-936.
3. И.К.Алиева, Т.М.Велиев. *Кинетика механического и электрического разрушения полимеров*, ДГМА, Баку, (2018) 192.
4. И.К.Алиева, Т.М.Велиев. *Элементарные процессы в кинетике электрического разрушения полимерных композиций*, Проблемы энергетики, (2020) 1.
5. И.К.Алиева. *Туннельные и накопительные процессы в кинетике механического электрического разрушения полимеров*, Автореф. дис. на соискание степени канд. физ.-мат. наук, Баку, (1998) 27.
6. А.И.Слуцкер, Д.Д.Каров, Ю.И.Поликарпов. *Атомно-молекулярная флукуационная динамика*, СПб.: Изд-во политехи. ун-та, (2011) 238.
7. А.И.Слуцкер, Т.М.Велиев, И.К.Алиева, В.А.Алекперов, Ю.И.Поликарпов, Д.Д.Каров. *Особенности кинетики электрического разрушения полимеров*, ФТТ, 58 (2016) 1826-1835.
8. М.А.Багиров, Т.Ф.Аббасов, Ф.Ш.Керимов. *Исследование электрической прочности модифицированного полиэтилена в механически напряженном состоянии*, ВМС, 27(6) (1985) 462-464.
9. S.Nishijima, M.Hara. *Mechanical influence on long-term dielectric performance of insulants*, Cryogenics, 38 (1998) 1105.
10. А.И.Слуцкер, Т.М.Велиев, И.К.Алиева, В.А.Алекперов, Ю.И.Поликарпов, Д.Д.Каров.

Влияние механического нагружения на электрическую прочность полимеров, ФТТ, 59 (2017) 183-188.

11. С.А.Абасов, Ш.В.Мамедов, Т.М.Велиев, В.А.Алекперов. *Исследование прочностных свойств и структуры композиций на основе полипропилена и полиэтилена*, Физика1 (1) (1995) 50-55.
12. В.Р.Регель, А.И.Слуцкер, Э.Е.Томашевский. *Кинетическая природа прочности твердых тел*, Москва (1974) 560.
13. С.М.Лебедев, В.Ф.Вахов, В.Я.Ушаков. *Эффект объемного заряда в полимерах при длительном воздействии электрического поля*, ЖТФ, 4 (1983) 752-754.
14. В.Я.Вахов, С.А.Лопаткин, В.В.Пикитин, А.Д.Робекко, В.А.Сурнин, В.Я.Ушаков. *О роли неоднородностей полимеров в развитии разрядной пог. действием электрического пол.*, ФТТ, 27 (1985) 2361-2366.
15. В.Я.Вахов. *Триацилирование в полимерных диэлектриках при длительном воздействии электрического поля*, Известия, Физика, 32 (2007) 10-15.
16. В.А.Закревский, А.И.Слуцкер. *Возможные механизмы распада макромолекул в механических и электрических полях*, Высокомолекулярные соединения, 26а (1984) 1201-1206.
17. В.И.Бетехтин, А.И.Петров, Н.К.Орманов. *Поры в твердом теле*, ФАИМ, 67 (1989) 318-322.
18. В.И.Бетехтин, С.Ю.Веселков, Ю.М.Даль, А.Г.Кадомцев, О.В.Амосова. *Теоретическое и экспериментальное исследование влияния внешней нагрузки на поры в твердых телах*, ФТТ, 45 (2003) 618-624.

POLİMER KOMPOZİTLƏRİN EKEMTRİK DAĞILMA KİNETİKASININ YİĞİLMƏ PROSESİLƏRİNƏ MEKANİK YÜKLƏNMƏNİN TƏSİRİ

İ.K.ALİYEVA, T.M.VƏLİYEV

Polimer kompozitlərin elektrik yaşama müddətinə, mexaniki yükün etdiyi hallarda paylanma sürəti ötürülmüşdür. Elektrik sahəsi (E) və mexaniki yükün (σ) fasiləli və fasiləsiz təsiri zamanı nümunələrin ləğv, müqayisə edilmişdir. Fasilə zamanı temperaturun və əks istiqamətli sahənin qiymətlərin dəyişməsindən asılı olaraq, nümunələrin elektrik möhkəmlik xassələrində müxtəlif dərəcədə regenerasiya olunma müşahidə edilmişdir.

**THE INFLUENCE OF MECHANICAL LOADING ON ACCUMULATING PROCESSES IN KINETICS
ELECTRIC DESTRUCTION POLYMER COMPOSITIONS**

I.K.AЛИEBA, T.M.BEЛИEB

The distribution over the durability (τ) the waiting time for the breakdown of polymer compositions under the simultaneous action of mechanical tensile stress has been measured. The results of continuous experiments and experiments with the interruption of the action of the electric field strength (E) and mechanical stress (σ) on the samples, which remained intact after holding for a time corresponding to the average value of $1/g\tau$, were compared. During the breaks, the effects of temperature and electric field strength of the opposite sign were varied, depending on which a different degree of regeneration of the electrical strength properties of polymer composites was observed.