

УДК 541.64 : 539.3 : 537

© 1990

НАКОПИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В КИНЕТИКЕ МЕХАНИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

А. И. Слуцкер, Т. М. Велиев, И. К. Алиева,
В. А. Алекперов, С. А. Абасов

Измерялось распределение по долговечности τ — времени ожидания разрыва (механическое разрушение при постоянном напряжении) и пробоя (электрическое разрушение при постоянной напряженности поля) полимерных пленок из полиэтилена и полиэтилентерефталата. Сравнивались результаты непрерывных опытов и опытов с прерыванием действия нагрузки на образцах, оставшихся целыми после выдержки в течение времени, отвечающего среднему значению $\lg \tau$. В перерывах варьировались продолжительность перерыва, температура, напряжение поля противоположного знака, в зависимости от чего наблюдалась различная степень регенерации прочностных свойств полимерных объектов. Для механического разрушения показана необратимость накапливающихся изменений, которые идентифицируются как флуктуационный разрыв напряженных цепных молекул. Для электрического разрушения установлена способность накапливающихся изменений к регенерации (вплоть до полной). Это позволяет связать кинетику электрического разрушения с формированием во времени объемных электронных зарядов, по достижению критической величины которых и наступает пробой.

Разрыв образца под действием приложенной механической нагрузки и пробой образца под действием электрического поля являются завершающими актами развивающихся в нагруженных объектах процессов, подготавливающих наступление макроскопической потери сплошности. Об этом свидетельствуют многочисленные экспериментальные данные по наблюдению так называемого «задержанного разрушения», когда после приложения некоторой постоянной нагрузки (механической или электрической) разрыв или пробой образца наступает не сразу, а по истечении некоторого времени, продолжительность которого зависит от величины нагрузки, а также от ряда других факторов (температура, структурное состояние объекта, внешняя среда, радиационное воздействие и т. д.) [1, 2]. Время ожидания разрыва (пробоя) принято называть долговечностью τ . Естественно заключить, что в течение этого времени в нагруженном объекте происходят изменения, развиваются процессы, приводящие к полной потере устойчивости объекта к действию нагрузки. Таким образом, разрушение выступает не как критическое событие, а как кинетическое явление.

Исследование кинетики разрушения ведется как феноменологически (по зависимости τ от механического напряжения σ или напряженности электрического поля E , а также температуры T), так и многими прямыми физическими методами [1, 2]. В соответствующих областях температуры установлены механизмы элементарных актов: термофлуктуационные (надбарьерные) и туннельные (подбарьерные) [1, 3, 4].

Важными являются вопросы обратимости и необратимости элементарных процессов, подготавливающих разрыв (пробой) тела.

В настоящей работе проводилось выяснение степени обратимости накопительных процессов в кинетике механического и электрического разрушения ряда полимеров.

Объектами исследования были взяты пленки толщиной в несколько десятков мкм из неориентированных аморфно-кристаллических полимеров: полиэтилена (ПЭ) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ).

В опытах измерялось время ожидания разрыва образцов при действии растягивающей механической нагрузки («механическая долговечность» τ_m) и для таких же образцов — время ожидания пробоя при действии постоянного электрического поля («электрическая долговечность» τ_e).

Механическая долговечность измерялась на разрывном устройстве, поддерживающем постоянно заданное напряжение при растяжении образца [1]. Электрическая долговечность измерялась в ячейке с прижимными полированными электродами. Пробой фиксировался по импульсу тока в цепи.

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

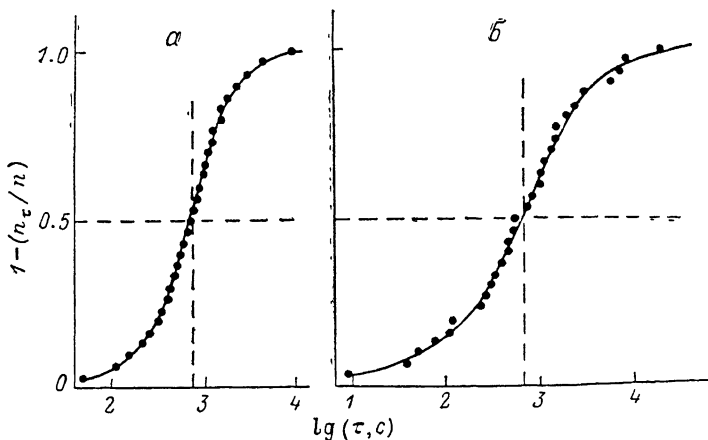


Рис. 1. Интегральное распределение образцов ПЭ по долговечности.

а — механическое разрушение 30 образцов. $\sigma = 95$ МПа, $T = 128$ К; б — электрическое разрушение 30 образцов. $E = 5.0 \cdot 10^8$ В/м, $T = 200$ К.

результатов измерения долговечности при непрерывном действии нагрузки (как механической, так и электрической) с результатами измерения долговечности при прерывании действия нагрузки. Результаты опытов подобного типа для механического разрушения твердых тел, в том числе и полимеров, описаны в [1, 5]. Следует отметить, однако, что количественный анализ результатов опытов проводился без должного учета статистики долговечности.

Для электрического разрушения подобные опыты проведены на керамиках, причем статистика долговечности учитывалась более строго [6].

При изучении долговечности полимеров (так же как и для других материалов) характерным является наличие достаточно сильного разброса значений долговечности для внешне идентичных образцов, разрываемых или пробиваемых при заданных значениях σ или E и поддержании одинаковыми условий 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. 1 представлены интегральные функции распределения образцов ПЭ по $\lg \tau$ при соответствующих σ , E и T . По оси ординат отложена функция $1 - n_\tau/n$, где n — полное число образцов в серии; n_τ — число образцов, оставшихся целыми после времени выдержки τ . Как видно, графики этих функций и для τ_m , и для τ_e имеют единообразную S-форму с эффективной шириной распределения $\Delta \lg \tau \approx 1.5$. Форма распределения близка к нормальному распределению случайных величин (интегралу

вероятности). Ширина распределения обусловлена, очевидно, вариацией структуры и дефектности образцов, микрошероховатости электродов и т. д.

Из рис. 1 определены значения долговечности $\tau_{1x}=760$ и $\tau_{1b}=660$ с, отвечающие разрушению половины числа образцов. Далее брались новые серии таких же образцов и выдерживались при таких же значениях σ , E и T в течение времени τ_{1x} и τ_{1b} соответственно, после чего нагрузка (σ или E) снималась. В результате оставалась неразрушенной половина числа образцов, с которыми и производились дальнейшие операции.

Смысл и способ анализа данных схематически пояснен на рис. 2. Здесь

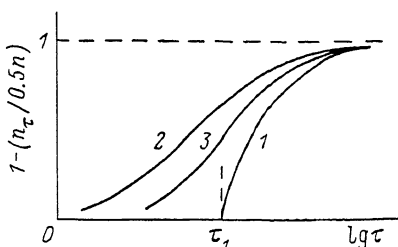


Рис. 2. Схема распределения образцов по долговечности.

1 — разрушенные за время, превышающее τ_1 ; 2 — то же распределение, но по $\lg(\tau - \tau_1)$ — по вторичной долговечности; 3 — распределение по вторичной долговечности тех же образцов при их 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 неразрушенными образцов (с ординатой 1 — $n_\tau/0.5n$). Если допустить, что после выдержки под нагрузкой в течение времени τ_1 в оставшихся неразрушенными образцах накопившиеся изменения за время перерыва рассосались (полная регенерация), то тогда после вторичного приложения той же нагрузки распределение этих образцов по вторичной долговечности должно совпасть с кривой 1. Если же после выдержки τ_1 и

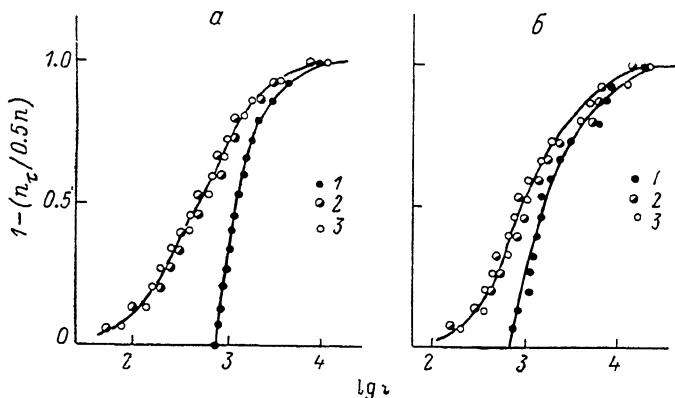


Рис. 3. Интегральное распределение образцов ПЭ по долговечности.

а — механическое разрушение. $\sigma=95$ МПа, $T=128$ К. 1 — разрушение за время, превышающее $\tau_1=760$ 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; б — электрическое разрушение. $E=5.0 \cdot 10^6$ В/м, $T=200$ К. Точки 1 — пробитые за время, превышающее $\tau_1=660$ с; 2 — распределение тех же образцов по $\lg(\tau - \tau_1)$; 3 — измеренное распределение образцов по вторичной долговечности после «отдыха» в течение $1.8 \cdot 10^4$ с при 200 К.

снятия нагрузки накопившиеся изменения полностью сохраняются за время перерыва, то распределение образцов по вторичной долговечности должно получаться путем перестроения кривой 1 от значений по $\lg \tau$ к значениям $\lg(\tau - \tau_1)$ и принять вид кривой 2 (рис. 2), т. е. пойти в области меньших значений τ , особенно в области начальной (нижней) части распределения. 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.

Обратимся к результатам опытов с прерыванием действия нагрузки.

На рис. 3, а, б точками 1 представлены распределения по долговечности при непрерывном действии нагрузки для образцов ПЭ с долговеч-

ностью, превышающей $\tau_{1м} = 760$ и $\tau_{1з} = 660$ с, т. е. перенормированные от n на $0.5n$ верхние части кривых распределения (рис. 1). Точки 2 — результаты перестроения точек 1 по координате $\lg(\tau - \tau_1)$. Точки 3 — экспериментальные данные по вторичной долговечности после выдержки образцов под нагрузкой в течение времени τ_1 и перерыва действия нагрузки (10^4 с при $T = 128$ К для механического разрушения и $1.8 \cdot 10^4$ с при $T = 200$ К для электрического разрушения). Близость точек 2 и 3 на рис. 3, а, б свидетельствует о том, что за время первой выдержки под нагрузкой τ_1 в образцах накопились изменения, которые сохранились в перерыве действия нагрузки при тех же температурах, в которых действовала нагрузка, и привели к более низким значениям вторичной долговечности.

Итак, на данной стадии исследования для ПЭ закономерности кинетики как механического, так и электрического разрушения оказались единообразными. Соответствующие данные для ПЭТФ являются подобными.

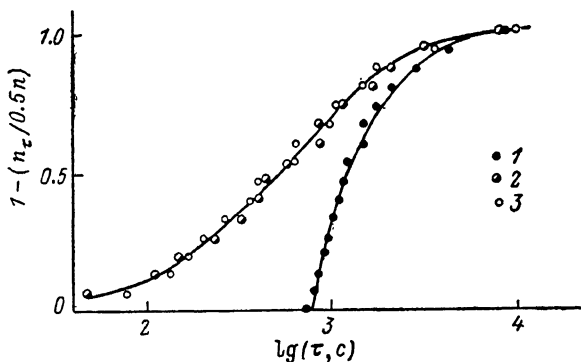


Рис. 4. Интегральное распределение образцов ПЭ по долговечности для механического разрушения.

$\sigma = 95$ МПа, $T = 128$ К. Точки 1 — разрушенные за время, превышающее $\tau = 760$ с; 2 — распределение тех же образцов по $\lg(\tau - \tau_1)$; 3 — измеренное распределение образцов по вторичной долговечности после «отдыха» в течение 10^3 с при 323 К (отсутствие регенерации).

Т. е. в условиях кинетики механического и электрического разрушения при сравнительно низких температурах накапливающиеся изменения в обоих случаях выступают как необратимые.

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

Для механического разрушения во время «отдыха» образцы выдерживались при повышенной температуре. Результаты таких опытов, когда в перерыве разгруженные образцы ПЭ выдерживались при 323 К в течение 10^3 с, представлены на рис. 4 (точки 3). Видно, что повышение температуры «отдыха» не привело к изменению распределения образцов по вторичной долговечности. Т. е. регенерации изменений не наблюдается. Это позволяет заключить, что изменения, вызванные действием механической нагрузки, являются достаточно устойчивыми.

Для электрического разрушения во время «отдыха» были применены два вида воздействия: как и в предыдущем случае, повышение температуры, а также наложение на образец постоянного электрического поля противоположного знака (противополе). Результаты представлены на рис. 5.

На рис. 5, а (точки 3) показано распределение образцов ПЭ по вторичной долговечности, когда во время перерыва действия электрического поля образцы выдерживались при 323 К в течение 10^3 с. Видно, что произошло смещение распределения в сторону повышения вторичной долговечности. В соответствии со смыслом кривой 3 на рис. 2 это означает определенную степень регенирования изменений в образцах ПЭ.

На рис. 5, б показано влияние противопололя на вторичную долговечность ПЭ. Видно, что и здесь за время «отдыха» происходит регенерация

накопившихся изменений. При этом регенерацию можно сделать практически полной (точки 4 на рис. 5, б).

Таким образом, выявилась существенная разница в характере накапливающихся под нагрузкой изменений для механического и электрического разрушений полимеров: необратимые для механического и обратимые для электрического.

Вопрос о степени обратимости изменений, ведущих или подготавливающих макроскопическое разрушение нагруженных тел, является интересным как в научном, так и в техническом отношении. В физическом плане это позволяет более детально судить об элементарных процессах,

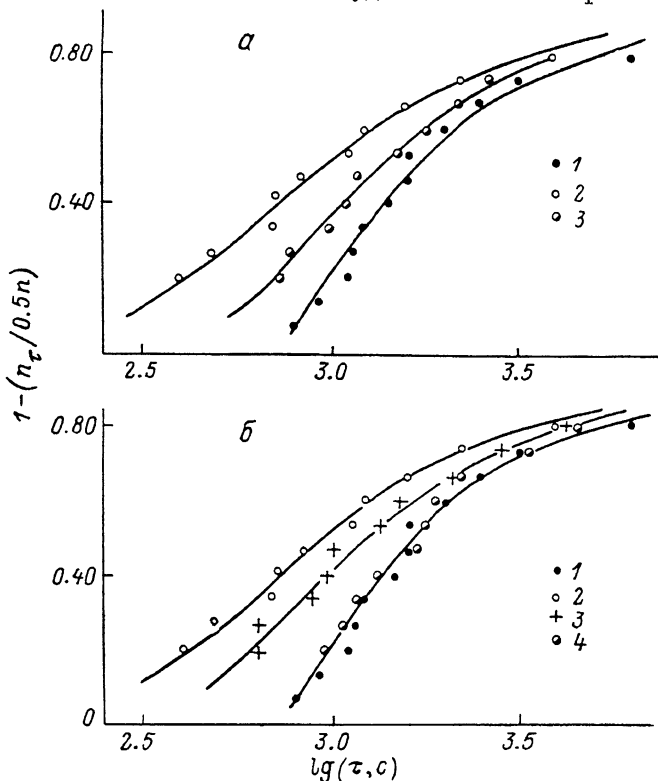


Рис. 5. Интегральное распределение образцов ПЭ по долговечности для электрического разрушения. $E=5.0 \cdot 10^8$ В/м, $T=200$ К.

а: точки 1 — пробитые за время, превышающее $\tau_1=660$ с; 2 — измеренное распределение образцов по вторичной долговечности после «отдыха» в течение $1.8 \cdot 10^4$ с при 200 К; 3 — после «отдыха» в течение 10^5 с при 333 К (частичная регенерация прогревом); б: 1, 2 — то же, что и для а; 3 — после «отдыха» в течение 10^5 с при 200 К и действии противоположно $2.4 \cdot 10^8$ В/м; 4 — после «отдыха» в течение 10^5 с при 200 К и действии противоположно $4.2 \cdot 10^8$ В/м (частичная и полная регенерация противопололем).

подготавливающих разрушение. Для техники же это определяет возможности продления работоспособности конструкций.

В данной работе подтверждена отмеченная ранее [1, 5] необратимость накапливающихся изменений при механическом разрушении полимеров. Это хорошо согласуется с представлением о накоплении со временем разрывов цепных молекул. Именно акт разрыва механически напряженной цепной молекулы, осуществляемый флуктуационным механизмом, выступает в качестве элементарного акта разрушения полимеров [1]. На основе таких молекулярных разрывов и развивается дальнейший процесс разрушения полимера: образование зародышевых трещин, их накопление, рост, слияние, формирование магистральных трещин и разрыв всего образца [1].

Представляется естественным, что рекомбинация разрыва цепной молекулы достаточно маловероятна, поскольку после разрыва вторичные свободнорадикальные реакции, «скручивание» разгруженных разрывом

участков молекулы препятствуют регенерации ее целостности [1, 7]. В этом можно видеть специфику процесса разрушения полимеров. Отметим здесь, что регенерация сплошности при механическом разрушении тел трехмерной атомно-молекулярной структуры, в частности металлов, оказывается возможной [8]. При создании соответствующих условий (температура, давление) удается в значительной мере восстанавливать исходную целостность объектов («залечивать» накопившиеся микротрещины и поры) и тем самым многократно повышать их механическую долговечность [8].

Вопрос об элементарных актах процесса, определяющего электрическую долговечность полимера, остается пока недостаточно выясненным. Имеющиеся данные свидетельствуют о флуктуационном механизме этих актов [9, 10]; обсуждаются различные процессы на электронном и атомно-молекулярном уровне [11, 12]. Полученные в настоящей работе данные о регенерируемости изменений, накопление которых приводит к электрическому разрушению (пробой) полимеров, позволяют сделать некоторые заключения о характере этих изменений по крайней мере для исследованных случаев. По-видимому, здесь накапливаются изменения только на электронном уровне. Молекулярные перегруппировки, разрывы молекул, очевидно, заметной роли не играют. Наиболее естественным представляется для находящегося под электрическим напряжением полимерного диэлектрика формирование в нем со временем объемных зарядов, по достижению достаточной величины которых и наступает пробой. Объемный заряд может формироваться как из инжектированных электронов (гомозаряд), так и за счет внутренней ионизации полимерных молекул в электрическом поле с переходом электронов от полимерных молекул в межмолекулярные ловушки [13]. Детализация электронных процессов в подготовке электрического пробоя полимеров остается задачей дальнейших исследований.

Итогом настоящей работы являются полученные на основе статистического анализа долговечности данные о характере накопительных процессов, ведущих к разрыву (пробой) полимеров, с подтверждением необратимости этих процессов в случае механического разрушения и установлением обратимости в случае электрического разрушения для исследованных полимерных объектов.

Список литературы

- [1] Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. 560 с.
- [2] Койков С. Н., Цикин А. Н. Электрическое старение твердых диэлектриков. Л., 1968. 186 с.
- [3] Салганик Р. Л., Слуцкер А. И., Айдаров Х. // ДАН СССР. 1984. Т. 274. № 6. С. 1362—1366.
- [4] Дахия М. С., Закревский В. А., Слуцкер А. И. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 12. С. 3614—3619.
- [5] Журков С. Н., Нарзуллаев Б. Н. // ЖТФ. 1953. Т. 23. № 10. С. 1677—1689.
- [6] Дахия М. С., Закревский В. А., Слуцкер А. И. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 9. С. 2700—2706.
- [7] Закревский В. А., Куксенко В. С., Савостин А. Я. и др. // ФТТ. 1969. Т. 11. № 7. С. 1940—1945.
- [8] Бетехтин В. И., Петров А. И., Орманов Н. К. и др. // ФММ. 1989. Т. 67. № 2. С. 318—322.
- [9] Багиров М. А., Рагимов Я. Г., Аббасов Т. Ф., Абасов С. А. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 5. С. 1579—1584.
- [10] Бережанский В. Б., Быков В. М., Городов В. В. и др. // Электричество. 1967. № 5. С. 14—18.
- [11] Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сажина. Л., 1986. 224 с.
- [12] Робейко А. Л., Важов В. Р., Ефремова Г. В. и др. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 11. С. 1201—1206.
- [13] Закревский В. А., Слуцкер А. И. // Высокомолекул. соед. 1984. Т. А26, № 6. С. 1201—1206.