

УДК 541.64 : 537.5

**ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ
ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ
И ВЛИЯНИЕ НА НЕЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ**

*Багиров М. А., Абасов С. А., Рагимов Я. Г.,
Аббасов Т. Ф.*

Исследована температурно-временная зависимость электрической прочности полимерных пленок поликапролактама (ПКЛ), ПВХ и влияние на эту зависимость электрических разрядов и ориентационной вытяжки. Установлено, что после электрического старения и ориентационной вытяжки величина энергии активации процесса электрического разрушения W_0 не меняется, а изменение электрических прочностных свойств обусловлено изменением структурно-чувствительного коэффициента κ . Показано, что величина W_0 соответствует энергии активации химических связей, и процесс электрического разрушения полимеров происходит в основном по этим связям. Предложен механизм электрического разрушения полимеров.

Для ряда полимеров (ПЭ, ПЭТФ) при исследовании их электрической прочности было показано, что время жизни τ_s (время, прошедшее от момента приложения к образцу высокого электрического поля до его пробоя) экспоненциально уменьшается в зависимости от напряженности электрического поля E и температуры T

$$\tau_s = C \exp \left(\frac{W_0 - \kappa E}{RT} \right) \quad (1)$$

где W_0 является энергетической характеристикой процесса электрического разрушения, κ — коэффициентом, чувствительным к изменению структуры материала, а предэкспоненциальный множитель C незначительно зависит от напряженности электрического поля [1].

Для анализа механизма электрического разрушения полимеров необходимо изучить влияние различных электрофизических факторов на температурно-временную зависимость электрической прочности для широкого круга полимеров и определить значение параметров W_0 и κ в уравнении (1).

В связи с этим в данной работе изучена температурно-временная зависимость электрической прочности полимерных пленок поликапролактама (ПКЛ), ПВХ и влияние на эту зависимость электрических разрядов и ориентационной вытяжки.

Выбор электрических разрядов в качестве влияющих факторов обусловлен тем, что их воздействие вызывает деструкцию (разрывы химических связей), спивку полимерных цепей, в результате чего изменяются межмолекулярные связи [2, 3]. Изучение влияния ориентационной вытяжки связано с тем, что при ориентации увеличение плотности упаковки макромолекул приводит к усилению межмолекулярных связей.

Измерение времени жизни (времени до пробоя) исследуемых полимерных пленок под действием электрического поля с частотой 50 Гц при различных температурах осуществлялось по методике, описанной в [1].

Предварительное электрическое старение полимерных пленок осуществляли в испытательной ячейке [4]. Ориентационную вытяжку испытуемых образцов проводили с последующей термофиксацией [5].

На рис. 1 приведены зависимости логарифма времени жизни полимерных пленок ПКЛ и ПВХ от напряженности электрического поля E при различных температурах.

При постоянных температурах зависимость времени жизни τ_a от E выражается экспоненциальной формулой: $\tau_a = B \exp(-\beta E)$, где параметры B и β зависят от природы полимера и температуры испытания.

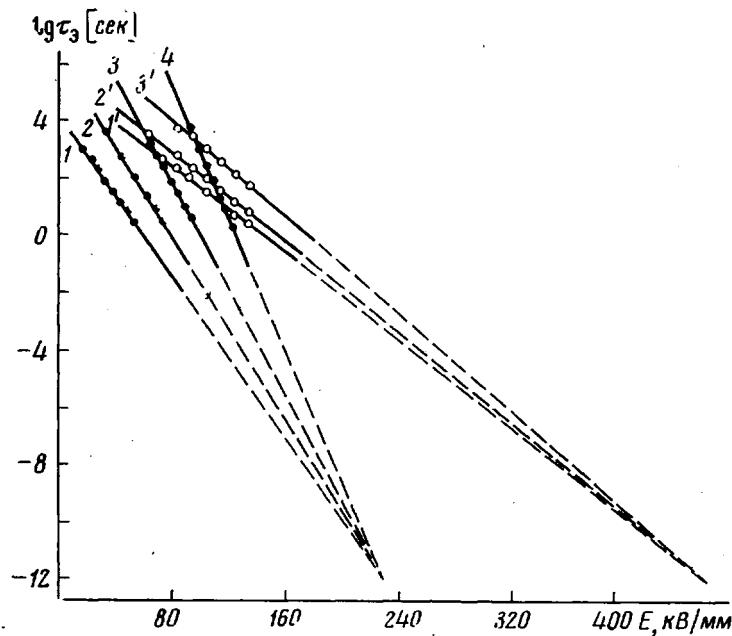


Рис. 1. Зависимости времени жизни полимерных пленок ПКЛ (1—4) и ПВХ (1'—3') от напряженности электрического поля при 353 (1), 288 (2), 248 (3), 188 (4), 338 (1'), 293 (2') и 258° К (3')

Для определения температурной зависимости времени жизни на основе данных, приведенных на рис. 1, были построены зависимости $\lg \tau_a$ от $1/T$ при различных значениях E (рис. 2).

Как видно, температурная зависимость времени жизни описывается выражением

$$\tau_a = C \exp(W/RT), \quad (2)$$

где W — энергия активации процесса электрического разрушения и зависит от напряженности электрического поля E . Для определения зависимости W от E выражение (2) перепишем в следующем виде:

$$W = 2,3RT(\lg \tau_a - \lg C)$$

Учитывая, что предэкспоненциальный множитель C слабо зависит от E , можно принять $\lg C = \lg \tau_0 = -12$ и вычислить W для всех значений $\lg \tau_a$ и температуры T , приведенных на рис. 1. Результаты этих вычислений показаны на рис. 3, из которого следует, что для пленок ПКЛ и ПВХ W линейно уменьшается с ростом E , т. е. выполняется формула $W = W_0 - \kappa E$.

Из экспериментальных данных, приведенных на рис. 1—3, следует, что температурно-временная зависимость электрической прочности пленок ПКЛ и ПВХ также описывается уравнением (1).

Вычисленные значения параметров W_0 и κ для исходных, состаренных и ориентированных полимерных пленок ПЭ и ПЭТФ (на основе данных работы [1]) и для ПКЛ и ПВХ (из рис. 3, 4) показаны в табл. 1. Для сравнения в эту таблицу включены значения энергии активации процесса механического разрушения U_0 и структурно-чувствительного коэффициента γ , входящие в уравнение Журкова [6, 7]: $\tau_m = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}\right)$.

Из табл. 1 видно, что величина начальной энергии активации процесса электрического разрушения W_0 для изученных нами полимеров, как и величина начальной энергии активации механического разрушения U_0 [6–8], близка к энергии активации термодеструкции (составляет десятки килокалорий на моль).

Можно было предположить, что значения W_0 соответствуют или энергиям активации распада химических связей, или же энергиям активации одновременного распада многих межмолекулярных связей.

Для выяснения роли химических и межмолекулярных связей при электриче-

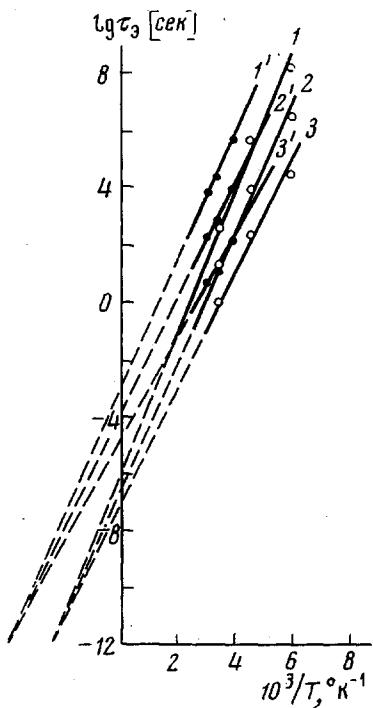


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости времени жизни полимерных пленок ПКЛ (1–3) и ПВХ (1'–3') от температуры при напряженности электрического поля 40 (1, 1'), 60 (2), 80 (2', 3) и 120 кВ/мм (3')

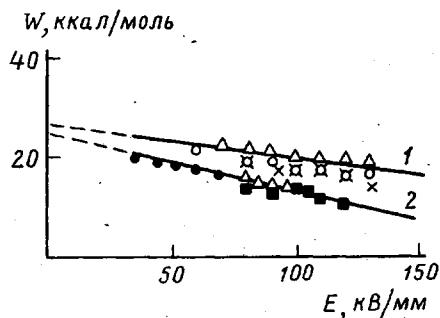


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость энергетической характеристики процесса электрического разрушения полимерных пленок ПКЛ (1) и ПВХ (2) от напряженности электрического поля

ском разрушении полимеров было изучено влияние электрических разрядов и ориентационной вытяжки на температурно-временную зависимость электрической прочности ПЭ и ПКЛ. При электрическом старении и ориентационной вытяжке полимеров межмолекулярные связи изменяются, а химические остаются неизменными.

Изучение температурно-временной зависимости электрической прочности пленок ПЭ и ПКЛ, подвергнутой воздействию разрядов, в режиме $U_{cr}=9$ кВ, $t_{cr}=5$ час. (рис. 4) показало, что после электрического старения время жизни (электрическая прочность) уменьшается (при $T=\text{const}$, $E=\text{const}$).

Из табл. 1 видно, что величина W_0 для пленок ПЭ и ПКЛ не изменяется после воздействия разрядов, а уменьшение электрических прочностных свойств отражается в увеличении структурно-чувствительного коэффициента κ .

Таблица 1

Физические параметры исходных (а), состаренных (б) и ориентированных полимеров (в)

Полимеры	W_0 , ккал/моль			χ , $\frac{\text{ккал}\cdot\text{мм}}{\text{моль}\cdot\text{кВ}}$			E , $\frac{\text{кВ}}{\text{мм}}$ (при 20° и $\lg \tau_0 = 0$)			U_0 , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$		γ , $\frac{\text{ккал}\cdot\text{мм}^2}{\text{моль}\cdot\text{кг}}$	
	а	б	в	а	б	в	а	б	в	а	а	а	а
ПЭ	26	26	26	0,073	0,106	0,061	140	110	170	23	1,00		
ПЭТФ	26	—	—	0,066	—	—	—	—	—	58	1,11		
ПКЛ	25	25	25	0,120	0,360	0,070	77	24	114	45	0,29		
ПВХ	25	—	—	0,061	—	—	—	—	—	35	0,75		

Изучение влияния ориентационной вытяжки (степень вытяжки $\lambda=6$) пленок ПЭ и ПКЛ на их температурно-временную зависимость электрической прочности показало, что время жизни ориентированной пленки больше (при $T=\text{const}$, $E=\text{const}$), чем время жизни исходной пленки (рис. 4).

Как видно из табл. 1, после ориентационной вытяжки пленок ПЭ и ПКЛ величина W_0 также не изменяется (как в случае воздействия разрядов), а увеличение электрической прочности связано с уменьшением величины χ .

Неизменность энергии активации процесса электрического разрушения после воздействия разрядов и ориентационной вытяжки, как и неизменность величины энергии активации процесса механического разрушения от воздействия указанных факторов [4, 6–9], свидетельствует о том, что величина W_0 соответствует энергии активации разрыва химических связей, и процесс электрического разрушения полимеров в основном происходит по химическим связям.

Из формулы (1) температурно-временной зависимости электрической прочности следует, что величина W_0 снижается при приложении электрического поля на величину χE , т. е. $W(E)=W_0-\chi E$.

По аналогии со структурно чувствительным коэффициентом γ , который характеризует степень неоднородности распределения внешнего механического напряжения между макромолекулами и связан с коэффициентом перенапряжения q [8], можно сделать попытку связать коэффициент χ , также являющийся структурно-чувствительным коэффициентом в случае, когда полимерная пленка находится под действием электрического поля, с локальным характером электрического разрушения и коэффициентом электрического перенапряжения.

Если предположить, что в процессе электрического разрушения полимеров элементарным актом является перемещение одноэлектронного заряда e на межатомное расстояние δ под действием локального поля с напряженностью $E_{\text{лок}}$ и это перемещение производит работу снижения энергетического барьера $\Delta W=e\delta E_{\text{лок}}$, то получим

$$e\delta E_{\text{лок}}=\chi E; \quad E_{\text{лок}}=\frac{\chi F}{e\delta}, \quad (3)$$

где $e\delta=10^{-17}$ эрг·см/СГСЭ $e\delta$. пот.

Если значения χ для исследованных нами полимеров и $e\delta$ подставить в выражение (3), то можно вычислить коэффициент электрического перенапряжения: $p=E_{\text{лок}}/E=\chi/e\delta$.

В табл. 2 приведены значения коэффициентов χ и p для исследованных полимеров.

Из табл. 2 следует, что значение коэффициента электрического перенапряжения для исследованных полимеров меняется в интервале 13–75, что является весьма интересным результатом, показывающим, что локаль-

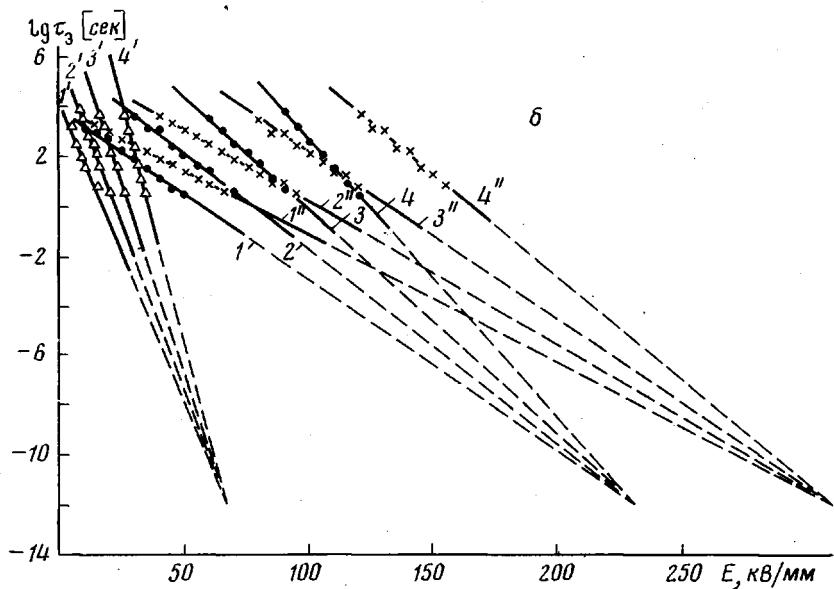
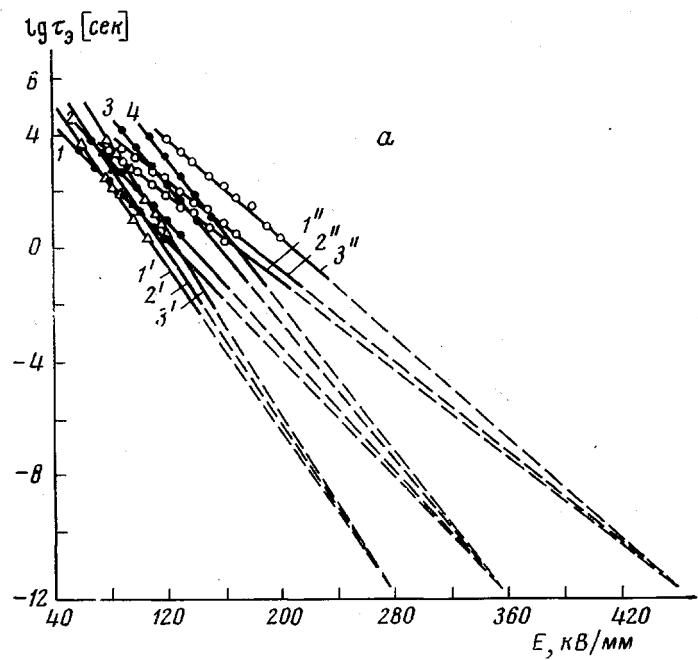


Рис. 4. Зависимости времени жизни исходной (1—4), состаренной (1'—4') и ориентированной (1''—4'') полимерных пленок ПЭ (а) и ПКАЛ (б) от напряженности электрического поля при различных температурах:
а: 1 — 323, 1' — 353, 2 — 293, 2' — 258, 3 — 223, 3' — 208, 4 — 173° К; б: 1, 1', 2, 2', 3, 3' — 188° К.

ные поля, под действием которых идет «подготовка» к пробою, оказываются на порядок более высокими, чем средние поля. Отметим, что здесь получается ситуация, идентичная с процессом механического разрушения [8].

Можно полагать, что локальные электрические поля с напряженностью $E_{лок}$, величина которой на порядок больше, чем напряженность средних полей E , приложенных к испытуемому образцу, могут возникать в различных неоднородностях (трещинах, порах и других структурных дефек-

Таблица 2

Значения коэффициентов для исследованных полимеров

Полимеры	χ								
	$\frac{\text{ккал} \cdot \text{мм}}{\text{моль} \cdot \text{кВ}}$			$10^{-17} \frac{\text{эрз} \cdot \text{см}}{\text{СГСЭ ед. пот}}$			$p = \frac{\chi}{e\delta}$		
	a	b	v	a	b	v	a	b	v
ПЭ	0,073	0,106	0,061	15,33	22,26	12,81	15	22	13
ПЭТФ	0,066	—	—	13,86	—	—	14	—	—
ПКЛ	0,120	0,360	0,070	25,20	75,60	14,70	25	76	15
ПВХ	0,061	—	—	13,00	—	—	43	—	—

П р и м е ч а н и е. а — исходных, б — состаренных, в — ориентированных полимеров.

так) твердых тел, в частности в полимерах. В пользу этого предположения следует отнести также изменения вычисленных значений p после ориентационной вытяжки и электрического старения полимеров, действия которых приводят к изменению распределения внешнего электрического поля в образце. Из табл. 2 видно, что после ориентационной вытяжки коэффициент перенапряжения уменьшается. Это уменьшение, возможно, связано с тем, что при ориентации из-за параллелизации и увеличения плотности упаковки макромолекул полимера, распределение электрического поля становится более равномерным, так как число неоднородностей в образце при этом уменьшается. Однако после воздействия разрядов коэффициент перенапряжения p увеличивается. Это указывает на то, что разрывление полимерных цепей под действием разрядов в результате их деструкции приводит к относительно неравномерному распределению электрического поля, так как при этом число неоднородностей в образце увеличивается.

Исходя из вышеизложенного, механизм электрического разрушения полимеров в рассматриваемых случаях можно сформулировать следующим образом: при приложении внешнего электрического поля к полимерному образцу вследствие ионизационных процессов ускоренные электроны и ионы, возникающие в различных неоднородностях (трещинах, порах, воздушных включениях и т. д.) под действием локальных полей, «бомбардируют» макромолекулы, вызывая возмущение межатомных связей, в результате чего увеличивается вероятность разрыва этих связей под действием тепловых флуктуаций. Накопление таких разорванных связей приводит в последующем к пробою полимерного образца.

Таким образом, приведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что после воздействия электрических разрядов и ориентационной вытяжки величина W_0 не меняется, а изменение электрических прочностных свойств обусловлено изменением структурно-чувствительного коэффициента χ . Величина W_0 соответствует энергии активации химических связей и, следовательно, процесс электрического разрушения полимеров происходит в основном по этим связям.

Институт физики
АН АзербССР

Поступила в редакцию
25 VII 1977

Сектор радиационных исследований
при Президиуме АН АзербССР

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Багиров, Я. Г. Рагимов, Т. Ф. Аббасов, С. А. Абасов, Физика твердого тела, 15, 1579, 1973.
2. Т. И. Гусейнов, С. А. Абасов, М. А. Багиров, Механика полимеров, 1968, 59.
3. М. А. Багиров, С. А. Абасов, Т. Ф. Аббасов, Изв. АН АзербССР, серия физ.-техн. и матем. н., 1972, № 2, 56.

4. *M. A. Багиров, В. П. Малин, С. А. Абасов*, Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики, «Элм», Баку, 1975, стр. 14.
5. *С. А. Абасов, Т. Ф. Аббасов, М. А. Багиров, Т. И. Гусейнов*, Высокомолек. соед., *A12*, 2740, 1970.
6. *С. Н. Журков, С. А. Абасов*, Высокомолек. соед., *4*, 1703, 1962.
7. *С. Н. Журков, С. А. Абасов*, Высокомолек. соед., *3*, 450, 1961.
8. *В. Р. Регель, А. И. Слуцкер*, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974, стр. 80, 132.
9. *Я. Г. Рагимов, М. А. Багиров, С. А. Абасов, Т. Ф. Аббасов*, Изв. АН АзербССР, серия физ.-техн. и матем. н., 1974, № 4, 18.

TEMPERATURE-TIME DEPENDENCE OF THE ELECTRIC STRENGTH OF POLYMERS

Bagirov M. A., Abasov S. A., Ragimov Ya. G., Abbasov T. F.

Summary

The investigation of the temperature-time dependence of the electric strength of polycaprolactam and PVC films and of the influence of electric discharges and orientational stretching on this dependence has shown that after electrical ageing and orientational stretching, the activation energy of the electrical fracture process W_0 does not change. The change in the electric strength properties is caused by that in the structure-sensitive coefficient ν . The value of W_0 corresponds to the activation energy of the chemical bonds, and electrical fracture of polymers occurs mainly over these bonds. A mechanism of electrical fracture of polymers is suggested.