

УДК 541.64:539.3

## МЕХАНИЧЕСКАЯ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ И ВРЕМЯ ОЖИДАНИЯ ПРОБОЯ ПОЛИЭТИЛЕНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Мустафаев Р. А., Абасов С. А., Гусейнов Т. И.,  
Алиева И. К., Велиев Т. М.

Исследована механическая долговечность промышленного полиэтилена и полиэтиленов, синтезируемых в присутствии катализаторов типа TiCr и MgAlTi в сильном электрическом поле, а также их время ожидания пробоя при одновременном наложении механической нагрузки при 163 К. Наложение электрического поля к образцу заметно уменьшает механическую долговечность ПЭ. Механическая нагрузка, создавая при 163 К в образце микродефекты и очаги ионизационных процессов, приводит к уменьшению времени ожидания пробоя ПЭ.

Необходимость проводимой работы связана с бурным развитием ряда областей современной техники, где в последние годы резко возрос интерес к свойствам полимерных материалов при криогенных температурах, включая температуру жидкого гелия. Кроме того, исследование полимеров при низких температурах имеет большое значение также для понимания ряда важнейших вопросов физики и физикохимии полимеров в целом [1].

Среди большого числа полимерных материалов, используемых в различных отраслях техники, особое место занимают полимерные изоляционные материалы, потребление которых интенсивно возрастает. Уникальность свойств полимеров заключается в сочетании высокой электрической и механической прочности, а также способности противостоять воздействию больших электрического и механического напряжений и длительно работать в условиях воздействия динамического механического напряжения. Поэтому исследования прочностных свойств — механической долговечности  $\tau_c$  и времени ожидания пробоя  $\tau_E$  при воздействии электрического поля, механического напряжения и температуры, правильно отражают особенности условий эксплуатации полимерных изоляционных материалов при криогенных температурах.

В настоящей работе излагаются результаты исследований механической долговечности  $\tau_c$  в сильном электрическом поле, а также электрической долговечности  $\tau_E$  при одновременном наложении механической нагрузки при температуре 163 К промышленного ПЭ, а также ПЭ, синтезируемых в присутствии катализаторов TiCr и MgAlTi с различными показателями текучести расплава  $I$  (г/10 мин).

Для изучения прочностных свойств из указанных в таблице ПЭ изготавливали образцы в виде пленки толщиной 50–60 мкм путем горячего прессования гранул при 393 К, давлении 1500 МПа в пресс-форме, которые в дальнейшем быстро охлаждали со скоростью 2000 град/мин.

При определении  $\tau_c$  к металлическим электродам прикладывалось переменное синусоидальное напряжение с частотой 50 Гц и амплитудой до 4 кВ. Испытание на механическую долговечность проводили на разрывной машине, позволяющей поддерживать постоянные величины механического напряжения в образце. К разрывной машине приспособливали электродные системы острье – плоскость, позволяющие получить неоднородное электрическое поле. Величину электрического напряжения подбирали так, чтобы она не привела к пробою образца и инициированию разряда при 163 К. Чувствительность системы регистрации по разряду для обнаружения его возникновения доводилась до  $\sim 10^{-16}$  Кл.

### Характеристика образцов

Образец, №	Объекты	Обозначение	Условия синтеза			$I, \text{ г}/10 \text{ мин}$
			катализатор	температура, К	давление, МПа	
1	ПЭ-10 «гексановый»	I	MgAlTi	433–443	350	4,0
2	ПЭ	II	TiCr	413±10	400	4,0
3	ПЭВП (промышленный) марки П-50	III	—	—	—	—
4	ПЭ; $C_2 - C_{10}$ – сополимер этилена с деценом-1	IV	TiCr	413	350	2,3
5	ПЭ	V	MgAlTi	413	400	2,3
6	ПЭ-6 «гексановый»	VI	MgAlTi	433	350	2,3

Испытания на время ожидания пробоя  $\tau_E$  при одновременном наложении механического напряжения, величина которого изменяется от 0 до 40 МПа, проводили при приложении к электродам синусоидального напряжения промышленной частоты. Один из электродов являлся плоским с необходимыми закруглениями и диаметром 17 мм, на которой помещали образец из пленок ПЭ. Второй электрод являлся цилиндром диаметром 6 мм с закругленной торцевой частью. Для определения  $\tau_o$  и  $\tau_E$  образцы из пленок ПЭ толщиной 50 мкм вырезали в форме двойной лопатки.

На рис. 1 представлены зависимости  $\lg \tau_o$  промышленного ПЭ, а также для ПЭ, синтезируемых в каталитических системах TiCr и MgAlTi с различными  $I$  от разрывного напряжения  $\sigma$ . Видно, что механическая прочность ПЭ с  $I=4,0$  больше, чем ПЭ-III, а также больше, чем для других исследуемых ПЭ.

На рис. 2 приведены зависимости  $\lg \tau_o$  для ПЭ-I от  $\sigma$  при одновременном приложении различных по величине электрических полей. При наложении поля векторы электрической напряженности  $E$  и механического напряжения  $\sigma$  взаимно перпендикулярны. Видно, что наложение сильного электрического поля приводит к заметному уменьшению долговечности ПЭ при одном и том же  $\sigma$  по сравнению с исходной ( $E=0$ ). С увеличением  $E$  возрастает степень снижения долговечности при заданном  $\sigma$ , что, по-видимому, связано с повышением энергии и числа эффективных электронов, возмущающих молекулярные связи полимера.

Результаты исследования также показывают, что при 163 К зависимость  $\tau_o$  от  $\sigma$  как при  $E=0$ , так и при различных значениях  $E$  выражается экспоненциальной формулой

$$\tau_o = A \exp(-\alpha_E \sigma) \quad (1)$$

Коэффициенты  $A$  и  $\alpha_E$  зависят от свойств изучаемого диэлектрика и температуры испытания.

На рис. 3 представлены изменения  $\lg \tau_o$  пленок ПЭ под действием электрического поля при  $\sigma=75$  МПа для случая  $E \perp \sigma$ . Видно, что при  $\sigma=\text{const}$  до некоторого значения  $E^*$  величина  $\lg \tau_o$  практически не изменяется, а дальнейшее увеличение  $E$  приводит к уменьшению  $\tau_o$ . Определение величины электрического поля  $E^*$  при  $T=\text{const}$ , после которой начинается уменьшение  $\tau_o$ , имеет практическое значение при проектировании электротехнических установок. Сравнение полученных результатов показывает, что для промышленного ПЭ уменьшение  $\tau_o$  в зависимости от  $E$  наступает при меньших значениях, чем для ПЭ, синтезируемых на каталитических системах, причем при прочих равных условиях ( $\sigma=\text{const}$ ,  $T=\text{const}$ ) степень снижения  $\tau_o$  в зависимости от  $E$  для промышленного ПЭ-III сильнее, чем для ПЭ, полученных на каталитических системах. Эти результаты еще раз подтверждают, что ПЭ, синтезируемые в присутствии катализаторов TiCr и MgAlTi, прочнее, чем промышленный ПЭВП.

На рис. 4 показана зависимость  $\lg \tau_E$  от  $E$ . Видно, что как  $\tau_o$  (рис. 1), так и  $\tau_E$  ПЭ с  $I=4,0$ , синтезируемых на MgAlTi и TiCr, больше по сравнению с  $\tau_E$  ПЭВП-III и ПЭ с  $I=2,3$ .

На рис. 5 приведена зависимость  $\lg \tau_{Eo}$  ПЭ-I при одновременном наложении механического напряжения при 163 К. Экспериментальные результаты показывают, что с увеличением  $\sigma$  значения  $\tau_E$  заметно уменьшаются.

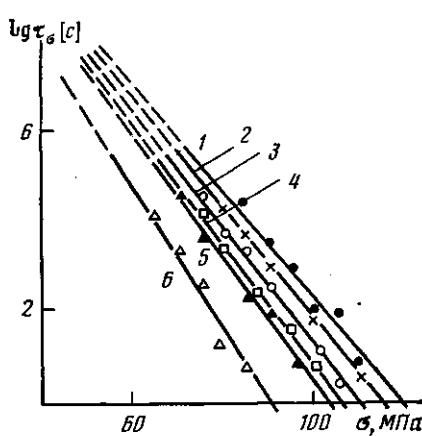


Рис. 1

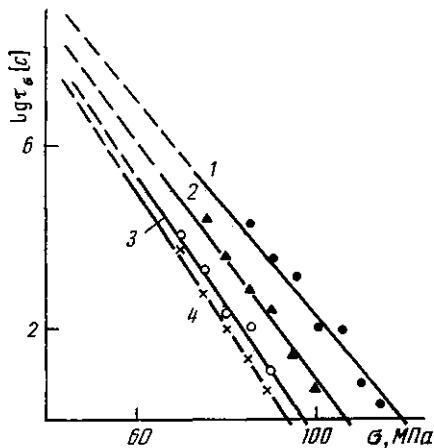


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость механической долговечности промышленного ПЭВП, а также ПЭ, полученных в присутствии катализаторов TiCr и MgAlTi, от напряжения.  $T=163$  К;  $E=0$ . Здесь и на рис. 4 номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

Рис. 2. Зависимость механической долговечности ПЭ-І в электрическом поле.  $E \cdot 10^{-7} = 0$  (1); 2,5 (2); 3,0 (3) и 3,5 В/м (4).  $T=163$  К;  $E \perp \sigma$

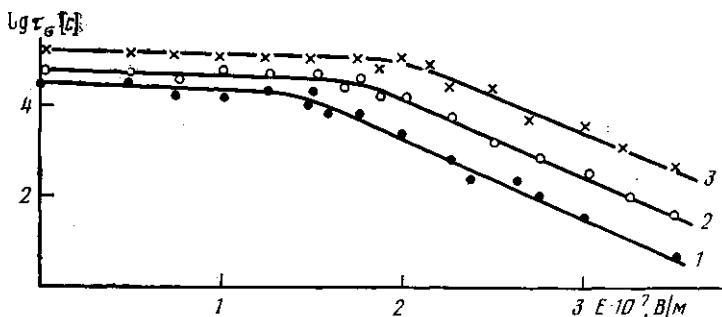


Рис. 3. Влияние поперечного электрического поля на механическую долговечность ПЭ-ІІІ (1), ПЭ-ІІ (2) и ПЭ-І (3)

При 163 К как при  $\sigma=0$ , так и при  $\sigma \neq 0$  зависимости  $\lg \tau_e$  от  $E$  выражаются экспоненциальной формулой

$$\tau_e = B \exp(-\beta E), \quad (2)$$

где  $B$  и  $\beta$  зависят от природы изучаемого материала и температуры.

Рассмотрим возможные причины, обуславливающие изменения  $\tau_e$  и  $\tau_e$  при воздействии электрического и механического полей соответственно.

Наблюдаемое уменьшение  $\tau_e$  при наложении электрического поля можно объяснить развитием объемных процессов (ионизационными явлениями в микродефектах, инжеекцией зарядов с электродов в глубь образца и т. д.), развивающихся в ПЭ под действием внешнего поля [2, 3]. В снижении механической прочности полимерного образца в условиях действия сильного электрического поля при криогенных температурах, по-видимому, немаловажную роль играет и образование новых микродефектов в процессе охлаждения. Действительно, охлаждение полимерного материала до 163 К связано с переходом через температуру стеклования, что сопровождается перестройкой структуры и возникновением больших внутренних напряжений. При этом вследствие неравномерного распределения внутренних напряжения и тепловой энергии в кристаллической и аморфной фазах образуются новые микротрещины, а также развиваются уже существующие микротрещины по наиболее ослабленным направлениям различными дефектами.

С образованием различных дефектов в полимерной пленке тесно свя-

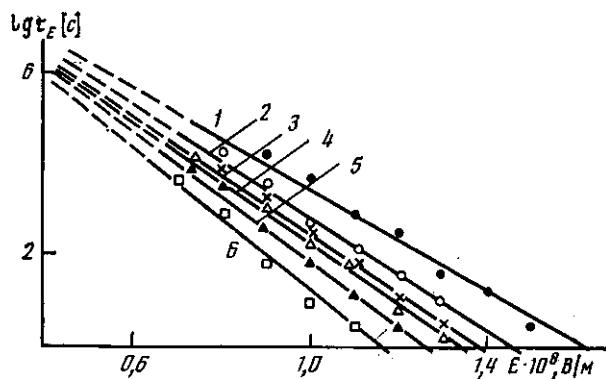


Рис. 4. Зависимость времени ожидания пробоя ПЭ от напряженности электрического поля.  $T=163$  К;  $\sigma=0$

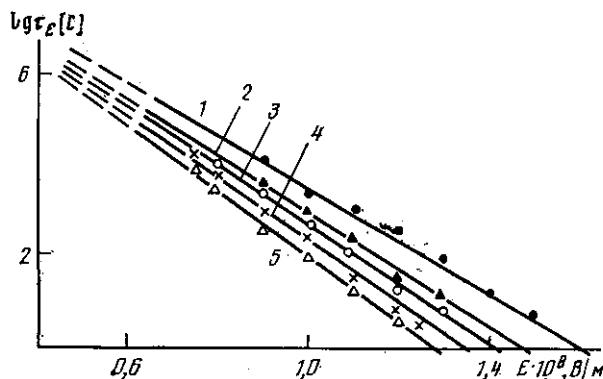


Рис. 5. Зависимость времени ожидания пробоя ПЭ-І при 163 К и одновременном наложении механического напряжения  $\sigma=0$  (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4) и 40 МПа (5)

зано появление дополнительных объемных зарядов, возникающих в основном вследствие ионизационных процессов при приложении к пленке сильного электрического поля. Различные процессы (возмущения макромолекул, разрыв химической связи и т. д.), приводящие к разрушению образца, в свою очередь тесно связаны с образованием этих объемных зарядов, а также накоплением и рекомбинацией их на стенах микродефектов. Образовавшиеся заряды вызывают дополнительное возмущение межатомных связей, следовательно, еще больше снижается высота потенциального барьера и тем самым увеличивается вероятность разрыва возмущенных химических связей за счет тепловых флуктуаций [4, 5]. Накопление таких разорванных связей приводит к быстрому разрушению образца в условиях действия сильного электрического поля при криогенных температурах.

Не все образовавшиеся электроны участвуют в процессе возмущения макромолекул, так как часть электронов захватывается ловушками (межмолекулярными полостями, низкомолекулярными примесями, свободными радикалами, молекулами кислорода, являющимися сильными акцепторами электронов), образуя связанные заряды [6]. Поэтому в зависимости от величины электрического поля, температуры, концентрации свободных радикалов и примесей в образце число эффективных, т. е. возмущающих макромолекул, электронов будет изменяться, изменится и концентрация разорванных химических связей, определяющая долговечность ПЭ. Неизменность  $lg t_b$  до определенного значения  $E$  (рис. 3) может быть связана с тем, что при этих значениях напряженность поля недостаточна для инициирования в объеме вторичных процессов или же интенсивность указанных процессов так мала, что образовавшиеся в результате указанных явлений электроны практически полностью захватываются, т. е. идет заполнение

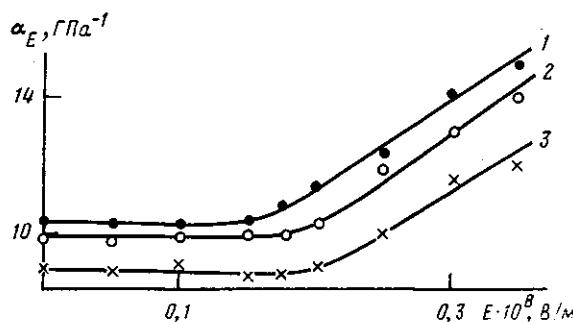


Рис. 6. Зависимость  $\alpha_E$  от  $E$  для ПЭ-III (1), ПЭ-II (2) и ПЭ-I (3).  $T=163$  К

нение ловушек носителями заряда, и, следовательно, отсутствует процесс возмущения макромолекул, обусловленный ударами частиц, поэтому долговечность определяется в основном воздействием механической нагрузки.

По данным  $\lg \tau_o = f(\sigma)$ , получаемым при различных значениях напряженности приложенного электрического поля, был построен график зависимости  $\alpha_E$  от  $E$  (рис. 6). Видно, что при  $E > E^*$  величина  $\alpha_E$  линейно растет с увеличением напряженности электрического поля, т. е.

$$\alpha_E = \alpha^* + m(E_i - E^*), \quad (3)$$

где параметр  $\alpha^*$ , определяемый по наклону зависимостей  $\lg \tau_o$  от  $\sigma$  при значениях напряженности поля, соответствующих области  $E_i < E^*$ ;  $m$  — параметр, характеризующий рост  $\alpha_E$  с увеличением  $E$  при  $E_i > E^*$ . Следовательно, формулу для определения механической долговечности ПЭ в сильном электрическом поле следует записать в виде

$$\tau_o = A \exp [-(\alpha^* + m\Delta E)\sigma], \quad (4)$$

где  $\Delta E = E_i - E^*$ .

Ранее было показано [5, 7], что процесс электрического разрушения полимерных диэлектриков носит кинетически-активационный характер, имеет термофлуктуационную природу и включает в себя элементарные акты разрыва химических связей. Предполагалось, что при приложении к образцу электрического поля заряды, образовавшиеся в объеме вследствие ионизационных процессов, возмущают межатомные связи, в результате чего снижается начальный энергетический барьер и происходят разрывы химических связей под действием тепловых флуктуаций, накопление которых приводит к электрическому пробою образца.

Полагаем, что механические нагружения образца ПЭ при криогенных температурах приводят к изменению условия возникновения микродефектов и, следовательно, развитию инжекционных процессов, а это в свою очередь проявляется в изменении (уменьшении)  $\tau_E$  при криогенных температурах (рис. 5). Полученные результаты позволяют прогнозировать срок службы полимерных изоляционных материалов, которые в процессе эксплуатации зачастую одновременно находятся под действием механических, температурных и электрических полей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Перепечко И. И. Свойства полимеров при низких температурах. М., 1977. С. 272.
2. Tsuneo N., Katsumi Y., Yoshiro I. // Trans. Inst. Elec. Engng Japan. A. 1976. V. 96. P. 384.
3. Kosaki M., Shimizu N., Horii K. // IEEE Conf. Rec. Intern. Symp. Elec. Insul. Montreal. 1976. № 4. P. 132.
4. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. С. 576.
5. Абасов С. А. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Баку: Азерб. гос. ун-т, 1975. С. 46.
6. Закревский В. А., Слуцкер А. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1201.

7. Багиров М. А., Абасов С. А., Курбанов М. А., Джабарова П. Н. // Матер. Всесоюз. совещ. «Влияние ионизирующего излучения на диэлектрические материалы, включая полимеры». Душанбе, 1979. С. 182.

Азербайджанский политехнический  
институт им. Ч. Ильдрыма

Поступила в редакцию  
22.IX.1987

**MECHANICAL DURABILITY AND WAITING TIME OF BREAK-DOWN  
OF POLYETHYLENES PREPARED WITH VARIOUS CATALYSTS**

**Mustafaev R. A., Abasov S. A., Guseinov T. I., Alieva I. K.,  
Veliev T. M.**

**S u m m a r y**

Mechanical durability of commercial PE and PE synthesized in the presence of TiCr and MgAlTi catalysts has been studied in the strong electrical field as well as waiting time of break-down under simultaneous action of mechanical load at 163 K. The action of the electrical field essentially decreases the mechanical durability of PE. The mechanical load at 163 K creates the microdefects and nucleation sites of ionization and as a result decreases the waiting time of PE break-down.