

ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

С.А.АБАСОВ, М.А.РАМАЗАНОВ

*Институт Физики НАН Азербайджана
AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида, 33*

Приведены результаты исследования прочностных свойств полимеров и композиций на их основе. Прочностные свойства изучались кинетическими методами. Предложены механизмы механического и электрического разрушения исследуемых объектов и пути упрочнения полимеров.

При эксплуатации полимерных материалов и изделий, изготовленных из них, важными являются их прочностные свойства, поэтому нами с сотрудниками систематически изучались прочностные свойства различных полимеров и композиций на их основе. Так как для практики важным является прогнозирование прочностных свойств полимеров и композиций на их основе, эти свойства исследовались с помощью кинетических методов. Эти методы также позволяют выяснить механизмы разрушения исследуемых материалов.

В качестве объектов исследования были взяты различные синтетические полимеры: полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), политетрафторэтилен (ПТФЭ), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), поливинилиденфторид (ПВДФ), полимерные композиционные материалы (ПЭ-Se, ПЭ-S, ПП-аминокомплекс крезидитио-фосфорной кислоты ПП-ПЭ, ПВДФ-пъезокерамика).

Были изучены температурно-силовые зависимости механической долговечности $\tau_\sigma = f(T, \sigma)$ исследуемых объектов.

Было показано, что для всех вышеуказанных материалов при постоянной температуре выполняется силовая зависимость механической долговечности в виде

$$\tau_\sigma = A \cdot e^{-\alpha\sigma}, \quad (1)$$

где A и α являются параметрами, зависящими от природы исследуемого материала и температуры испытания.

Изучение зависимости τ_σ от σ при различных температурах показало, что зависимость $\tau_\sigma = f(T, \sigma)$ выражается известной формулой Журкова

$$\tau_\sigma = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}}, \quad (2)$$

где τ_0 , U_0 и γ являются параметрами, определяющими прочностные свойства исследуемого материала. Здесь $\tau_0 \approx 10^{-12} \div 10^{-13}$ сек соответствует собственным колебаниям атомов около своих равновесных положений и одинаково для всех исследуемых материалов, другими словами, τ_0 является универсальной постоянной, U_0 – энергия активации процесса механического разрушения и для данного исследуемого материала является постоянной величиной, γ – структурно-чувствительный коэффициент. Изменение прочностных свойств (τ_σ и σ) данного исследуемого материала под действием различных факторов отражается в изменении коэффициента γ , причем росту τ_σ и σ соответствует уменьшение γ и наоборот [1].

Были изучены также температурно-полевые зависимости электрической долговечности $\tau_e = f(T, E)$ исследуемых объектов.

Было показано, что для всех исследуемых материалов при постоянной температуре выполняется полевая зависимость электрической долговечности в виде

$$\tau_E = B \cdot e^{-\beta E}, \quad (3)$$

где B и β являются параметрами, зависящими от природы изучаемого материала и температуры испытания.

Исследование зависимости τ_E от E при различных температурах показало, что зависимость $\tau_e = f(T, E)$ выражается формулой, аналогичной формуле Журкова (2)

$$\tau_E = \tau_0 e^{\frac{W_0 - \chi E}{RT}}, \quad (4)$$

где τ_0 , W_0 и χ являются параметрами, определяющими прочностные свойства исследуемого материала. $\tau_0 \approx 10^{-12} \div 10^{-13}$ сек имеет такой же смысл, как и в формуле (2), W_0 – энергия активации процесса электрического разрушения и для данного изучаемого материала является постоянной величиной, χ , как γ , является структурно-чувствительным коэффициентом [2-4].

Было установлено, что значения U_0 и W_0 соответствуют, в основном, энергии ковалентных связей между атомами. Для полимеров значения U_0 и W_0 соответствуют энергиям связей между атомами, которые образуют их главные цепи [1-4].

Следует отметить, что коэффициенты γ и χ характеризуют степень неравномерного распределения внешнего механического напряжения σ и интенсивность электрического поля E соответственно, когда исследуемый материал находится под действием механической нагрузки или электрического поля, причем малым значениям γ и χ соответствует более равномерное распределение σ и E и наоборот.

Как выше было отмечено, структурно-чувствительные коэффициенты γ и χ отражают в своих изменениях, соответственно, изменения механических (τ_σ и σ) и электрических (τ_E и E) прочностных свойств, когда исследуемые полимерные материалы подвергаются различным обработкам (воздействиям ультрафиолетового облучения, электрических разрядов, теплоты ориентационной вытяжки и т.д., а также введение в полимеры селена, серы, аминоккомплекса крезилдитиофосфорной кислоты (КТФ), пьезокерамиков и т.д.), в результате чего изменяется их физическая структура. Однако при этом величины энергии активации не меняются [4-12].

Неизменность величин энергии активации U_0 и W_0 указывает на то, что механическое и электрическое разрушение исследуемого материала происходит с разрывами химических связей. Отражение изменений механических и электрических прочностных свойств исследуемых материалов под действием различных факторов в изменениях структурно-чувствительных коэффициентов γ и χ указывает на изменение физической структуры, в основном, надмолекулярной структуры (НМС). Эти изменения физической структуры, прежде всего, связаны с изменениями межмолекулярных связей [5]. Таким образом, изменения механических и электрических прочностных свойств полимерных материалов под действием различных факторов, отражающихся в изменениях структурно-чувствительных коэффициентов, объясняются тем, что под действием внешнего фактора меняются не сами химические связи, а их степень нагружения.

Опыты показали, что при введении в ПЭ в количестве 0,3 масс% селена или серы, в ПП – 0,25 масс% КТФ и в ПП – 20 масс % ПЭ их прочностные свойства максимально увеличиваются. Это, прежде всего, связано с изменением НМС.

Микроскопические исследования показали, что при этом происходит измельчение крупных сферолитов, а это приводит к образованию более упорядоченной структуры, более равномерному распределению напряжения, действующего на образец и, в конечном итоге, к росту прочности [6-8].

Чтобы выяснить роль электрических зарядов, в первую очередь электронов, в процессе электрического разрушения полимеров, а также их роль в процессе механического разрушения при одновременном воздействии электрического поля были сняты кривые электротермолюминесценции некоторых полимеров (предварительно, при температурах, близких к температуре жидкого азота, температурная зависимость люминесцентного свечения) и температурные зависимости электрической долговечности τ_E , а также механической долговечности при одновременном воздействии электрического поля $\tau_{\sigma E}$ и, эти кривые зависимости были сравнены [9,10]. Опыты показали, что температурные интервалы максимумов кривой электротермолюминесценции соответствуют температурным интервалам минимумов зависимостей $\lg \tau_E = f(T)$ и $\lg \tau_{\sigma E} = f(T)$. Это указывает на то, что в результате воздействия (ударов) электронов, освобожденных из ловушек, электрическая τ_E и механическая долговечность $\tau_{\sigma E}$ уменьшаются.

Чтобы изучить влияние электрического заряда, накопившегося в полимерах, на их прочностные свойства, они предварительно подвержены электротермополяризации (при заданной температуре T_n в течение времени t_n полимерный образец подвергается действию постоянного электрического поля с интенсивностью E_n), а затем методом термостимулированной деполяризации (ТСД) количество накопившегося заряда было определено в зависимости от различных факторов (напр. от количества КТФ, введенного в ПП). Параллельно были определены электрическая и механическая прочности образцов из ПП, подвергнутых действию электротермополяризации в зависимости от количества добавки КТФ. Было установлено, что с ростом количества электрического заряда в ПП в зависимости от количества добавки КТФ параллельно также увеличиваются электрическая и механическая прочности ПП. Это объясняется тем, что под действием поляризованных зарядов, образующихся под действием постоянного электрического поля при электротермополяризации, в полимере образуется упорядоченная структура и в результате этого увеличивается прочность полимера [13].

В последние годы нами с сотрудниками были исследованы прочностные свойства композиционных материалов на основе различных полимерных матриц и пьезокерамик. Было показано, что изменение электрической и механической прочностей композиций в зависимости от объемного содержания пьезокерамики связано с изменением взаимодействий между фазами полимерной матрицы и пьезокерамики [11, 12, 14-16].

Исследование кинетики механического разрушения полимеров при очень низких температурах (90÷170К) показало, что в этом интервале температуры механическая долговечность τ_σ не зависит от температуры, т.е. наблюдается температурное “плато” долговечности τ_σ . На основе этого экспериментального факта сделан очень важный вывод о том, что в указанном температурном интервале кинетика механического разрушения полимеров сопровождается не термофлуктуационным (надбарьерным) механизмом, а туннельным (подбарьерным) механизмом [17].

При проведении определения τ_σ и τ_E полимеров с перерывами и одновременного воздействия на них различных факторов во время перерыва (нагревание образца или воздействие на образец электрическим полем противоположной полярности) было установлено, что накопительные (элементарные) процессы в кинетике механического разрушения являются

необратимыми, а в кинетике электрического разрушения эти процессы являются частично или даже полностью обратимыми [18]. Однако было показано, что накопительные процессы в кинетике механического разрушения полимеров при одновременном воздействии электрического поля, а также накопительные процессы в кинетике электрического разрушения полимеров при совместном воздействии механической нагрузки являются частично обратимыми [19].

1. С.Н.Журков, С.А.Абасов, *Высокомол. соед.*, **3** (1961) 441.
2. М.А.Багиров, Я.Г.Рагимов, Т.Ф.Аббасов, С.А.Абасов, *ФТТ*, **15** (1973) 1579.
3. П.Н.Джафарова, М.А.Багиров, С.А.Абасов, *Известия АН Азерб. ССР, сер. ФТМН*, № 4 (1975) 101.
4. М.А.Багиров, С.А.Абасов, Я.Г.Рагимов, Т.Ф.Аббасов, *Высокомол. соед.*, **(А)20** (1978) 1109.
5. С.Н.Журков, С.А.Абасов, *Высокомол. соед.*, **3** (1961) 450.
6. Г.Б.Абдуллаев, С.И.Мехтиева, И.М.Исмаилов, С.А.Абасов, В.А. Алекперов, *Известия АН Азерб.ССР, сер. ФТМН*, №1 (1978) 8.
7. С.А.Абасов, Ш.В.Мамедов, В.А.Алекперов, Т.М.Велиев, *Fizika*, **1** №1 (1995) 50.
8. С.А.Абасов, Я.Г.Рагимов, З.Ч.Эфендиева, В.А. лекперов, *Fizika*, **2** №2 (1996) 48.
9. С.А.Абасов, М.А.Курбанов, Т.М.Велиев, М.М.Кулиев, *ФТТ*, **24** (1982) 693.
10. М.А.Курбанов, С.А.Абасов, Б.А.Гусейнов, М.М.Кулиев, Т.М.Велиев, *Высокомол.соед.*, **(А)25** (1983) 721.
11. S.A.Abasov, M.A.Ramazanov, Z.E.Mustafaev, *Физика*, **7** №4 (2001), 24.
12. С.А.Абасов, М.А.Рамазанов, *Физика*, **5** №2 (1999) 11.
13. С.А.Абасов, В.А.Алекперов, М.А.Рамазанов, З.Ч.Эфендиева, *Физика*, **3** №2 (1997) 16.
14. М.А.Рамазанов, С.А.Абасов, *Проблемы энергетики*, №2 (2001) 86.
15. М.А.Рамазанов, С.А.Абасов, З.Э.Мустафаев, *Новые технологии-21 век*, №6 (2001) 26.
16. З.Э.Мустафаев, М.А.Рамазанов, С.А.Абасов, *Азербайжан МЕА Хябярляри, физ.-рийаз. вя техн. елмляр и серийасы*, №2 (2002) 26.
17. А.И.Слуцкер, Т.М.Велиев, И.К.Алиева, С.А.Абасов, *ФТТ*, **31** (1989) 120.
18. А.И.Слуцкер, Т.М.Велиев, И.К. лиева, В.А.Алекперов, С.А.Абасов, *ФТТ*, **32** (1990) 2339.
19. Т.М.Велиев, С.А.Абасов, И.К.Алиева, В.А.Алекперов, И.М.Исмаилов, *Физика*, **3**№3 (1997) 9.

POLİMERLƏR VƏ ONLARIN ƏSASINDA ALINMIŞ KOMPOZİSİYANIN MÖHKƏMLİK XASSƏLƏRİ

S.A.ABASOV, M.Ə.RAMAZANOV

Məqələdə polimerlər və onların əsasında alınmış kompozisiyaların möhkəmlik xassələri kinetik üsullarla tədqiq olunmuşdur. Tədqiq olunan polimer nümunələrin mexaniki və elektrik dağılma mexanizmləri və onların möhkəmliklərinin artırılması yolları göstərilmişdir.

MECHANICAL PROPERTIES OF POLIMERS AND COMPOSITIONS ON THEIR BASIS

S.A.ABASOV, M.A.RAMAZANOV

The results of research mechanical properties of polimers and compositions on their basis were given. Mechanical properties were studied by analysis. The mechanism of mechanical and electrical destruction these materials and ways of their hardening were offered.

Редактор:М.Алиев