

ниже. Это связано с тем, что основные изменения при повышении температуры претерпевает узкая компонента, которая в образце со сравнительно невысокой кратностью растяжения ( $\lambda=7$ ) мала.

Обнаруженное падение эффективного продольного размера кристаллитов при повышении температуры в рамках рассматриваемой схемы строения ориентированного полимера хорошо объясняется исчезновением протяженных линейных систем (цепи кристаллитов и выпрямленные проходные макромолекулы в трансконформации в аморфных областях) вследствие появления гош-конформеров в аморфных областях. В высокоориентированном ПЭ ( $\lambda=25$ ) количество таких линейных систем больше, а потому уменьшение  $l_{002}$  в нем значительно больше, чем в образцах ПЭ с невысокой кратностью растяжения ( $\lambda=7$ ).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Петерлин А. В кн.: Сверхвысокомодульные полимеры. Л.: Химия, 1983, с. 205.
2. Зубов Ю. А., Чевалун С. Н., Озерин А. Н., Щирец В. С., Селихова В. И., Озерина Л. А., Чичагов А. В., Аулов В. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 8, с. 1766.
3. Capaccio G., Clements J., Hine P. J., Ward I. M. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, № 9, p. 1435.
4. Зубов Ю. А. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: НИФХИ, 1976. 252 с.
5. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Щирец В. С., Озерин А. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1681.
6. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972, с. 238.
7. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961, с. 604.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
14.V.1984.

УДК 541.64:537.226

#### О ВОЗМОЖНОМ МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОТЕПЛОВОГО ПРОБОЯ ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ НА ПОСТОЯННОМ ТОКЕ

Шуваев В. П., Сажин Б. И.

Известно [1, 2], что для многих полимерных диэлектриков в определенном интервале температур  $T$  наблюдается существенное снижение электрической прочности  $E_{\text{пр}}$  с ростом  $T$ . Вопрос о механизме влияния температуры на  $E_{\text{пр}}$  остается дискуссионным. Для постоянного тока разработан ряд теорий и физических моделей с целью описания зависимости  $E_{\text{пр}}$  от  $T$ . Наиболее распространенной из них является теория [3] электротеплового пробоя Фока, согласно которой разрушение диэлектрика происходит вследствие разогрева его нарастающим с температурой электрическим током

$$E_{\text{пр}} = \left[ \frac{8\lambda}{AL^2\gamma(T)} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \Phi(C) \quad (1)$$

$$C = \frac{\lambda_1 \sigma L}{\lambda(\lambda_1 + \sigma h)}, \quad (2)$$

где  $\gamma$  — удельная объемная электропроводность диэлектрика;  $A$  — параметр, определяемый из угла наклона зависимости  $\ln \gamma - T$ ;  $L$  и  $h$  — соответственно толщина образца и электродов;  $\lambda$  и  $\lambda_1$  — соответственно коэффициенты

теплопроводности диэлектрика и металла электродов;  $\sigma$  — коэффициент теплопередачи от электродов в окружающую среду, равный  $10 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{К}^{-1}$  [4] для теплопередачи от металла в воздух. Нормированные значения  $\Phi(C)$  приведены в работе [4].

Позднее Старком и Гартоном [5] предложена теория электромеханического пробоя, согласно которой образец механически разрушается за счет сил электростатического сжатия. В этом случае

$$E_{\text{пп}} = \left[ \frac{Y(T)}{2,73\epsilon_0\epsilon(T)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

где  $Y$  — модуль упругости,  $\epsilon_0$  и  $\epsilon$  — соответственно диэлектрическая проницаемость вакуума и относительная диэлектрическая проницаемость диэлектрика.

К числу других теорий следует отнести так называемую высокотемпературную теорию [6] Фрелиха для неупорядоченных (аморфных) диэлектриков, а также теорию [7] свободного объема в диэлектрике и представления о пространственном заряде [8].

Известно [9], что электропроводность полимерных диэлектриков может существенно зависеть от напряженности электрического поля  $E$ . Влияние  $E$  на  $\gamma$  не рассматривается в теории электротеплового пробоя, по крайней мере, в явном виде. Поэтому строгая экспериментальная проверка формулы Фока представляется довольно затруднительной, поскольку определить величину  $\gamma$  при  $E$ , соответствующей пробивному напряжению, весьма сложно. Дальнейшее уточнение соотношения (1) сводится к учету зависимости  $\gamma$  от  $E$ . Попытки подобного рода были предприняты рядом авторов, в частности, в работах [10, 11] с использованием эмпирических соотношений для температурно-полевой зависимости  $\gamma$ . Очевидным недостатком эмпирических соотношений является ограниченность их применения к другим полимерам и неясность механизма возрастания электропроводности с увеличением напряженности электрического поля.

В настоящей работе на основе выбранной модели ионной электропроводности в высоких полях предложено уточненное выражение для электротеплового пробоя с учетом зависимости электропроводности от напряженности электрического поля.

В работе [9] на основе представлений о деформации ионных пар под действием сильного электрического поля нами предложено выражение, описывающее концентрацию свободных ионов (ионов проводимости) в зависимости от напряженности электрического поля

$$n(E) = n_0 \cdot \exp\left(\frac{qr_0E}{2kT}\right), \quad (4)$$

где  $n_0$  — концентрация ионов в отсутствие электрического поля,  $r_0$  — расстояние между анионом и катионом в ионной паре в отсутствие электрического поля. Соответственно для ионной электропроводности справедливо соотношение

$$\gamma_i(E, T) = \gamma_{\text{ом}}(T) \cdot \exp\left(\frac{qr_0E}{2kT}\right), \quad (5)$$

где  $\gamma_{\text{ом}}$  — омическая электропроводность, соответствующая  $E=0$ ,  $\gamma_i$  — так называемая истинная электропроводность, рассчитываемая из эффективной проводимости  $\gamma_{\text{эфф}}$  по формуле

$$\gamma_i = \gamma_{\text{эфф}} \cdot (1 - P/V)^{-1}, \quad (6)$$

где  $P$  — высоковольтная поляризация,  $V$  — электрическое напряжение. Выполнимость соотношения (5) была экспериментально подтверждена в работах [9, 12] для ПЭ высокого давления, ПП и ПС до полей  $1 \cdot 10^8 \text{ В/м}$ , а в работе [13] — до полей  $4 \cdot 10^8 \text{ В/м}$  для ПЭ высокого давления. Величина  $r_0$

для указанных полимеров составляет (0,5–0,7) нм, что хорошо согласуется с теорией [14] диссоциации ионных пар в диэлектрических материалах.

Если допустить в качестве одного из возможных механизмов, что разогрев полимерного диэлектрика осуществляется ионным током вследствие диссоциации ионных пар ионогенных примесей в высоком электрическом поле, то с учетом формулы (5) вместо уравнения (1) можно написать

$$E_{\text{пр}} = \left[ \frac{8\lambda}{AL^2\gamma_{\text{ом}}(T)} \right]^{\frac{1}{q}} \cdot \exp \left( -\frac{qr_0 E_{\text{пр}}}{4kT} \right) \cdot \Phi(C) \quad (7)$$

Это соотношение отличается от формулы Фока экспоненциальным множителем, учитывающим зависимость электропроводности от поля при заданной температуре окружающей среды. При каждой фиксированной температуре величина  $\gamma$  соответствует той напряженности электрического поля, при которой происходит пробой диэлектрика. При этом определение величины  $\gamma_{\text{ом}}$  не представляет экспериментальных трудностей.

Проверка выполнимости соотношения (7) была проведена для пленок ПВДФ, полученного блочной полимеризацией, поскольку этот полимер

**Электропроводность  $\gamma_{\text{ом}}$ , относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  и модуль упругости  $Y$  ПВДФ при различных температурах**

$T, \text{К}$	$\gamma \cdot 10^{13}, \text{Ом} \cdot \text{м}^{-1}$	$\epsilon$ [17]	$Y \cdot 10^{-9}, \text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$ [17]
293	0,6	9,4	1,9
313	1,2	10,5	1,4
333	7	11,6	1,1
353	35	12,7	0,95
373	250	13,8	0,8

имеет повышенную проводимость и для него разумно предположить электропроводовую форму пробоя при повышенных температурах. Так как при полях порядка  $10^8 \text{ В/м}$  наблюдается значительная электроформовка, образцы пленок ПВДФ толщиной 20 мкм перед определением значений  $\gamma_{\text{эф}}$  подвергались предварительной выдержке в поле напряженностью  $7,5 \cdot 10^7 \text{ В/м}$  в течение 1 ч; за это время ток достигал стационарного значения. Значения  $P$ , необходимые для расчета  $\gamma_{\text{и}}$  по соотношению (6), были определены методом Берана – Квиттиера [15]. Значения  $\gamma_{\text{ом}}$  в интервале температур 293–373 К приведены в таблице, а  $\gamma_{\text{эф}}$  и  $P$  при различных напряженностях электрического поля и  $T=300 \text{ К}$  таковы:

$E \cdot 10^{-7}, \text{В/м}^{-1}$	1	3	5	7,5
$\gamma_{\text{эф}} \cdot 10^{15}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	0,4	0,6	1,2	3,3
$P, \text{В}$	195	580	950	1350

Рассчитанная из зависимости  $\gamma_{\text{ом}}$  от  $T$  величина параметра  $A$  составляет  $0,06 \text{ К}^{-1}$ . Зависимость  $\gamma_{\text{и}}$  от напряженности электрического поля представлена на рис. 1. Вычисленная по углу наклона прямой  $\lg \gamma_{\text{и}} - E$ , согласно соотношению (5), величина параметра  $r_0$  при  $q=1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ , составляет 0,5 нм.

Используя полученные данные по  $\gamma_{\text{ом}}$  и  $r_0$ , рассчитаны значения  $E_{\text{пр}}$  по формуле (7). Необходимые параметры  $\lambda$ ,  $\lambda_1$  и  $\sigma$  составляют соответственно  $0,126 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  [16],  $400 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  и  $10 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$  [14]. Как видно из рис. 2, значения  $E_{\text{пр}}^*$ , рассчитанные по соотношению (7), хорошо совпадают с экспериментальными, полученными в работе [17] для пленок ПВДФ толщиной 12 мкм при  $T > 310 \text{ К}$ . Быстро с тем, значения  $E_{\text{пр}}$ , рассчитанные по уравнению (3), согласно теории электромеханического пробоя, в 3 раза превышают экспериментально измеренные величины. Неприменимость теории пробоя Фрелиха к ПВДФ доказана в работе [17].

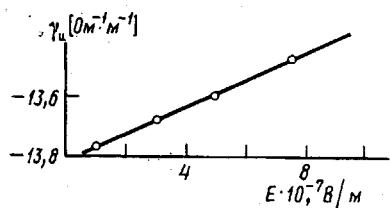


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость истинной электропроводности пленок ПВДФ толщиной 20 мкм от напряженности электрического поля при 300 К

Рис. 2. Зависимость электрической прочности пленок ПВДФ толщиной 12 мкм от температуры: 1 – экспериментальные данные по работе [17]; 2 – расчет по формуле (7), 3 – по формуле (3)

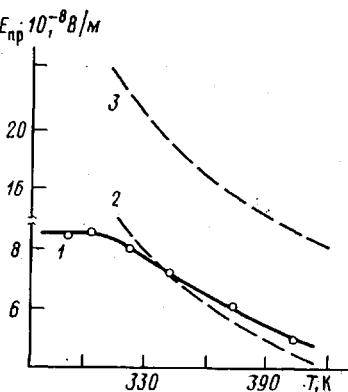


Рис. 2

Таким образом, можно заключить, что снижение электрической прочности пленок ПВДФ, как, по-видимому, и других полимеров, с ростом температуры обусловлено преимущественно электротепловым пробоем. Результаты количественного сопоставления экспериментальных и рассчитанных по формуле (7) значений  $E_{np}$  свидетельствуют в пользу представлений о дополнительной диссоциации ионогенных примесей под действием высокого электрического поля, что в свою очередь может привести к тепловому пробою полимерных пленок.

Выражаем искреннюю благодарность С. Н. Койкову и сотрудникам кафедры изоляции, кабелей и конденсаторов Ленинградского политехнического института им. М. И. Калинина за обсуждение результатов данной работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Adamec V. 22<sup>th</sup> Internat. Wiss. Kolloq. Techn. Hochsch. Ilmenau: S. L. 1977, p. 55.
2. Artbauer J., Graic J. Acta techn., 1966, v. 11, № 3, p. 416.
3. Фок В. А. В кн.: Тр. Ленингр. физ.-техн. лаборатории, 1928, т. 5, № 1, с. 52.
4. Тареев Б. М. Физика диэлектрических материалов. М.: Энергия, 1973.
5. Stark K. H., Garton C. G. Nature, 1955, v. 176, № 4, p. 1225.
6. Fröhlich H. Proc. Roy. Soc. A, 1947, v. 138, № 2, p. 532.
7. Artbauer J. Kolloid-Z., 1965, B. 202, № 1, S. 15.
8. Hippel A., Alger R. S. Phys. Rev., 1949, v. 76, № 1, p. 127.
9. Шувалов В. П., Сажин Б. И., Скурихина В. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 5, с. 1058; 1970, т. 12, № 12, с. 2728.
10. Lawson W. G. Brit. J. Appl. Phys., 1965, v. 16, № 12, p. 1805.
11. Электрические свойства полимеров/Под ред. Сажина Б. И. Л.: Химия, 1977, с. 76.
12. Скурихина В. С., Шувалов В. П., Сажин Б. И. В кн.: Моделирование структуры и свойств полимеров. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1981, с. 52.
13. Miyairi K., Yamada T. J. Appl. Phys. Japan, 1977, v. 16, № 8, p. 1449.
14. Сухотин А. М. Вопросы теории растворов электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью. Л.: Госхимиздат, 1959.
15. Beran O., Guittner F. Z. Phys., 1930, B. 64, № 4, S. 760.
16. Справочник по пластическим массам/Под ред. Катаева В. М. М.: Химия, 1975, т. 1.
17. Hikida M., Nagao M., Sawa G., Ieda M. J. Phys. D, 1980, v. 13, № 4, p. 661.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
17.V.1984