

УДК 541.64:537.226

## ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ ПРИ ПОДАВЛЕНИИ ЧАСТИЧНЫХ РАЗРЯДОВ

Бережанский В. Б., Быков В. М., Городов В. В.,  
Закревский В. А., Слуцкер А. И.

Проведено измерение долговечности ряда полимеров в зависимости от напряженности постоянного и переменного (50 Гц) электрического поля и температуры (193–393 К) в условиях, когда уровень частичных разрядов не превышал  $10^{-14}$  Кл. Установлены зависимости экспоненциального типа долговечности от напряженности поля. В температурных зависимостях долговечности обнаружены особенности. Проведен анализ кинетики электрического разрушения полимеров в постоянном поле на основе представлений о туннельной ионизации макромолекул и последующем термофлуктуационном разрыве макроионов в электрическом поле.

Одной из характеристик электрической прочности диэлектриков, т. е. их способности сопротивляться разрушению в электрическом поле, является долговечность — время от момента приложения к диэлектрику напряжения до его пробоя т. Под действием электрического поля со временем происходит ухудшение электроизоляционных свойств, называемое электрическим старением, что обычно связывают с действием на полимер частичных разрядов (ЧР) [1]. Но к настоящему времени известны работы [2–4], в которых содержатся указания на старение полимеров в электрическом поле при отсутствии ЧР.

Цель настоящей работы — экспериментальное изучение зависимости долговечности полимеров от напряженности электрического поля и температуры в условиях, когда разряды практически исключены, т. е. их уровень не превышает  $10^{-14}$  Кл, и обсуждение возможного механизма старения полимеров при отсутствии ЧР.

Исследовали полимеры промышленного производства: ПЭТФ толщиной 50 мкм, ПС (20 мкм) и ПММА (1 мм). Современный уровень технологии производства обеспечивает значительное снижение как концентрации, так и размеров пор в полимерах. Отметим в связи с этим, что электрическая прочность газовых включений резко возрастает с уменьшением размера пор. Поэтому основное внимание было удалено исключению ЧР в зазорах электрод — полимер. Для этого из исследуемых материалов вырезали квадраты 90×90 мм, на центральные участки которых с обеих сторон наносили проводящее покрытие, для чего использовали воднографитовую суспензию (аквадаг). Полученные таким образом электроды имели форму кругов диаметром 20 мм. В результате в образцах отсутствовали зазоры между электродами и полимером. Вследствие этого практически полностью, как установлено в специальных контрольных экспериментах, были исключены ЧР под электродами (во всяком случае их уровень не превышал  $10^{-14}$  Кл).

Для подавления короны на краях электродов и устранения неравномерности электрического поля образцы покрывали полупроводящим лаком ( $\rho_s = 10^9$  Ом). Вид образцов, использовавшихся для испытаний на постоянном и переменном напряжении, показан на рис. 1. Различие в изготовлении образцов для испытаний на переменном и постоянном напряжении объясняется различным распределением испытательного напряжения по поверхности образца в этих двух случаях. Это следует из анализа схем замещения диэлектрика с полупроводящим покрытием (рис. 1). В случае переменного напряжения поверхностные токи замыкаются через распределенные емкости диэлектрика  $C_v$ , и при радиусе полупроводящего покрытия 30–40 мм разность потенциалов между границами полупроводящих покрытий на верхней и нижней сторонах образца мала, коронование не возникает. При испытаниях на постоянном напряжении покрытие необходимо выполнять замкнутым, так как объемные сопротивления диэлектрика  $R_v$  значительно превышают поверхностные со-

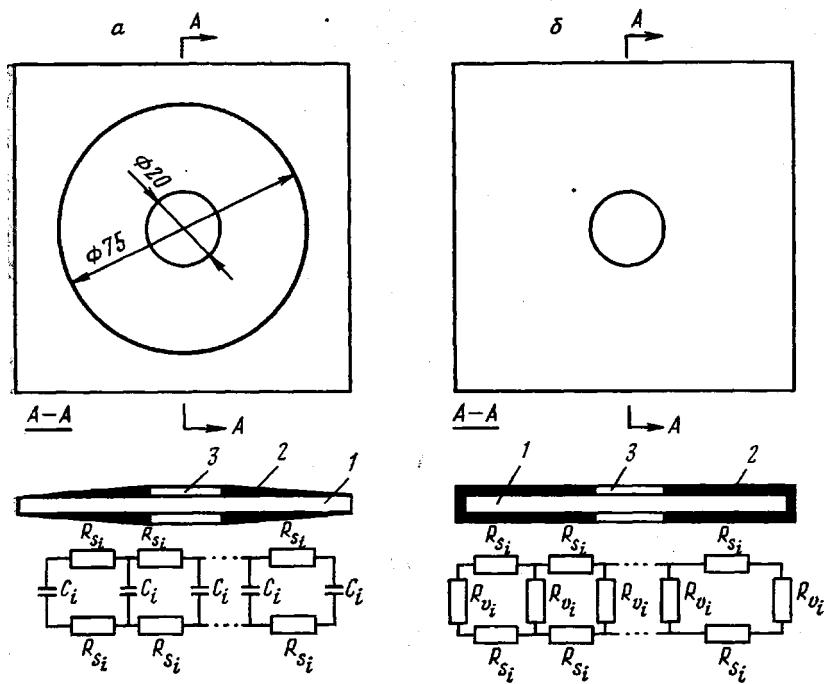


Рис. 1. Образцы для испытаний на переменном (а) и постоянном напряжении (б) и их эквивалентные схемы замещения: 1 – образец, 2 – полупроводящее покрытие, 3 – электрод из аквадага

противления  $R_s$ . Поэтому, для того чтобы создать замкнутую цепь для поверхностных токов и за счет этого обеспечить принудительное, близкое к равномерному, распределение потенциала по поверхности образца, полу проводящий лак наносили по всей поверхности образца (рис. 1, б). Оценочные расчеты показывают, что в выполненных таким образом образцах коэффициент неравномерности поля на краях электродов не превышает 1,03–1,05.

Результаты экспериментов в полулогарифмическом масштабе представлены на рис. 2–4. На рис. 2 показаны зависимости электрической долговечности ПЭТФ от напряженности электрического поля  $E$  при комнатной температуре для постоянного и переменного (50 Гц) напряжения. Каждая точка на этом и последующих рисунках представляет среднюю долговечность партии из 12 образцов, испытанной при данной напряженности поля и температуре. Распределение долговечности образцов внутри партии удовлетворяет как логарифмически нормальному закону, так и закону Вейбулла. Для каждой партии образцов определяли параметры логарифмически нормального распределения и дисперсию этих параметров методом максимального правдоподобия [5]. На рис. 2 (кривые 1' и 2') нанесены результаты испытаний при комнатной температуре образцов ПЭТФ на переменном (50 Гц) и выпрямленном (постоянном) напряжении без подавления ЧР.

При проведении этих испытаний квадратный образец пленки ПЭТФ толщиной 50 мкм устанавливали на заземленный латунный электрод диаметром 20 мм так, чтобы электрод размещался в центре образца. Сверху на образец устанавливали такой же латунный электрод, присоединенный к высоковольтному выводу испытательной схемы; вес электрода составлял ~100 г. Следует отметить условный характер этих результатов, так как скорость старения при наличии ЧР зависит от их мощности и величины переносимого ими заряда [1], которые в свою очередь зависят от условий проведения эксперимента (напряжения на электроде, толщины образца, качества электродов). Вместе с тем, говоря о роли ЧР в пробое диэлектриков, можно отметить, что полученные данные позволяют думать, что при определенных условиях, в частности тех, которые были реализованы в наших опытах, наличие ЧР не приводит к значительному снижению долговечности.

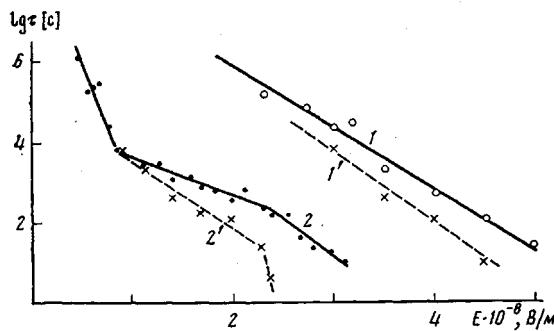


Рис. 2. Зависимости долговечности ПЭТФ от напряженности электрического поля при 293 К на постоянном (1, 1') или переменном напряжении (2, 2') с подавлением (1, 2) или без подавления ЧР (1'', 2'')

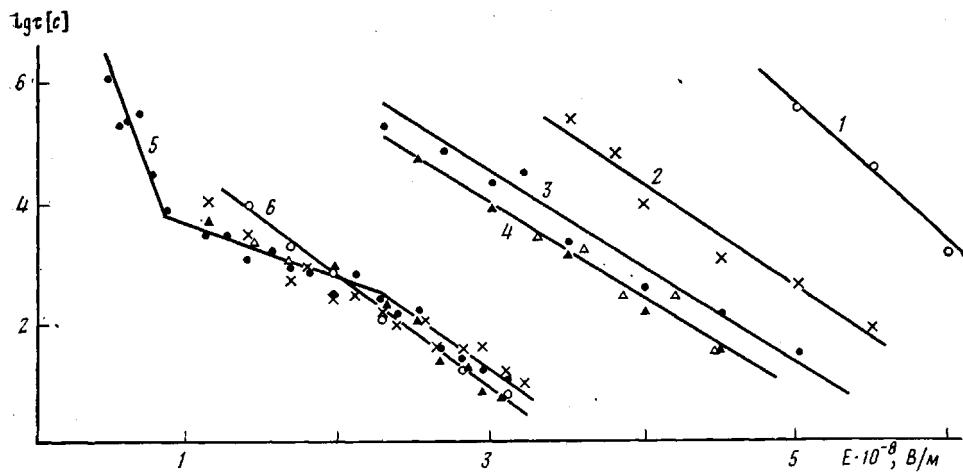


Рис. 3. Зависимости долговечности ПЭТФ от напряженности электрического поля при постоянном напряжении и температурах 193 (1), 243 (2), 293 (3), 343 (светлые треугольники) и 393 К (темные) (4), а также на переменном напряжении при тех же температурах (5, 6). Кривые 5, 6 проведены через точки, соответствующие 293 (5) и 193 К (6)

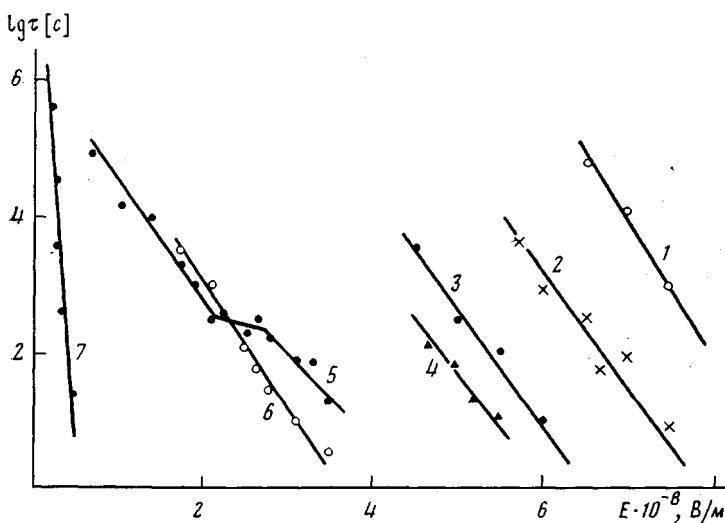


Рис. 4. Зависимости долговечности ПС от напряженности электрического поля при постоянном напряжении и температурах 193 (1), 243 (2), 293 (3), 343 К (4), а также при переменном напряжении и температурах 293 (5) и 193 К (6). Показана также зависимость для ПММА при переменном напряжении 50 Гц и 293 К (7)

Воздействие ЧР, как и следовало ожидать, снижается с уменьшением напряженности поля, так что при 85 МВ/м кривые 2 и 2' (рис. 2) сливаются. Напротив, в сильных полях эффективность воздействия ЧР возрастает, что приводит к резкому снижению долговечности при  $E > 225$  МВ/м.

Полученные данные показывают, что при отсутствии ЧР или в условиях значительного снижения их интенсивности происходит старение полимерных диэлектриков, чем и обусловливается временная зависимость их диэлектрической прочности. Этот вывод находится в соответствии с результатами работ [2-4]. Из данных, показанных на рис. 2, следует, что

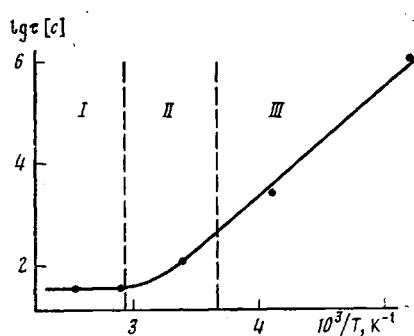


Рис. 5. Зависимость долговечности ПЭТФ от обратной температуры при  $E=0,45$  ГВ/м (по данным рис. 3)

в переменном поле при 243, 343 и 393 К. Таким образом, для переменного напряжения характерна слабая зависимость  $\tau$  от температуры.

Для ПС получены подобные данные. Они представлены на рис. 4. Зависимости 1-4 соответствуют измерениям на постоянном напряжении при 193, 243, 293 и 343 К, зависимости 5, 6 — измерениям на переменном напряжении при 293 и 193 К. На рис. 4 показана также зависимость  $lg \tau(E)$ , измеренная при комнатной температуре на переменном напряжении для ПММА (прямая 7). Измерения в постоянном поле для этого полимера затруднены из-за невозможности избежать разрядов при приложении к образцам толщиной 1 мм очень высоких напряжений. Удалось получить только значения  $lg \tau$  при 65 и 80 МВ/м. Они равны соответственно 5,3 и 5,1 ( $\tau$  в секундах). Интересно, что при 193 К в переменном поле исчезают изломы на зависимостях  $lg \tau(E)$  как для ПЭТФ, так и для ПС (рис. 3, 4, прямые 6). Это означает, что изломы на зависимостях  $lg \tau(E)$  не связаны со спецификой переменного поля, а определяются свойствами исследованных полимеров при некоторых температурах. Об этом говорит и то, что для ПММА зависимость  $lg \tau(E)$  в переменном поле прямолинейна во всем изученном диапазоне изменения  $\tau = 10^4 - 10^5$  с (рис. 4, прямая 7).

Обращает на себя внимание неравномерность влияния температуры на долговечность при заданной величине напряженности электрического поля  $E$  на выпрямленном (постоянном) напряжении как для ПЭТФ, так и для ПС. При охлаждении до температур ниже комнатной долговечность резко (как будет показано ниже — экспоненциально) увеличивается, в то время как при повышенных, по сравнению с комнатной, температурах эта зависимость выражена либо гораздо слабее (при изменении температуры от 293 до 343 К), либо вообще отсутствует (при увеличении температуры от 343 до 393 К для ПЭТФ). Это наблюдение иллюстрируется рис. 5, на котором показана температурная зависимость долговечности ПЭТФ, построенная по точкам, взятым из рис. 3 при  $E=0,45$  ГВ/м. Видно, что для зависимости  $lg \tau(1/T)$  при  $E=\text{const}$  характерно наличие трех областей: высокотемпературной области I, в которой  $\tau$  не зависит от  $T$ .

скорость старения полимеров в переменном электрическом поле заметно выше, чем в постоянном. Следует отметить, что в переменном поле на частоте 50 Гц при комнатной температуре зависимость  $lg \tau(E)$  содержит два перегиба, а при постоянном напряжении имеет приблизительно прямолинейный характер (рис. 2). Прямые 1-4 на рис. 3 соответствуют измерениям долговечности ПЭТФ при постоянном напряжении при 193, 243, 293 и 343 К. Зависимость  $lg \tau(E)$  при 393 К не отличается от такой же зависимости при 343 К. Кривые 5 и 6 отражают характер изменения  $lg \tau(E)$  в переменном поле при 293 и 193 К соответственно. Экспериментальные точки, полученные

в переменном поле при 243, 343 и 393 К, ложатся на кривую 5, полученную для 293 К.

(горизонтальный отрезок), области низких температур III, в которой т экспоненциально зависит от  $T$  (отрезок наклонной прямой), и переходной области II (криволинейная часть зависимости  $\lg \tau(1/T)$ ).

Рассмотрим возможный механизм старения полимеров в постоянном электрическом поле. Прежде всего, отметим, что старение полимеров следует, по всей видимости, связывать с разрывом макромолекул в сильных электрических полях. На это указывают данные об образовании пор (половин) в полимерах, подвергнутых воздействию сильных электрических полей [3, 6], а также обнаруженное в работах [2, 4] изменение ИК-спектра ПЭ, состаренного в электрическом поле, свидетельствующее о возникновении двойных связей  $C=O$  и  $C=C$ . Новые атомные группировки несомненно являются результатом протекания химических превращений, инициированных ионами или свободными радикалами, образующимися при разрыве межатомных связей.

Предположение о термофлуктуационном разрыве полимерных молекул в электрическом поле высказывалось ранее [7]. При этом полагали, что разрыв связей в макромолекулах инициируется механическими напряжениями, возникающими в полимерном диэлектрике при помещении его в электрическое поле. Однако непосредственный разрыв нейтральных молекул вследствие действия механических напряжений, возникающих в диэлектрике, помещенном в электрическое поле, исключается. Напряжение в диэлектрике с  $\epsilon=2-3$  в полях 1 ГВ/м равно 1 МПа, что в  $\sim 10^4$  раз меньше прочности химических связей. Но очевидно, что электрические поля будут оказывать сильные влияния на заряженные (ионизированные) фрагменты макромолекул. В сильных электрических полях вследствие туннелирования электронов из-за снижения высоты и изменения формы потенциальных барьеров может происходить ионизация макромолекул. Простые оценки показывают, что ионизация макромолекул с достаточно высокой скоростью происходит в полях с напряженностью 3 ГВ/м [8], что в  $\sim 10$  раз превосходит напряженность полей, в которых обычно изучается долговечность полимеров (рис. 2-4). Однако обычно полагают, что локальные напряженности электрического поля  $E_l$  в реальных полимерах превышают среднюю напряженность  $E_{cp}=U/d$  ( $U$  – напряжение, приложенное к образцу,  $d$  – его толщина). В случае постоянного напряжения это можно объяснить резкой разницей в электропроводности отдельных областей полимеров, обусловленной в свою очередь различием в плотностях и степени упорядоченности взаимного расположения макромолекул в разных микрообъемах.

В подтверждение вывода о возможности ионизации молекул можно сослаться на ряд экспериментальных данных. Это результаты работ [9, 10], в которых наблюдалась ионизация молекул жидких углеводородов в неоднородном электрическом поле. Сюда же следует отнести наблюдения свечения в области повышенной напряженности поля в процессе старения полимера [3] и термолюминесценции полимера, выдержанного в электрическом поле при низкой температуре [11].

Ионизация макромолекул вследствие туннелирования электрона является, по нашему мнению, наиболее вероятной начальной стадией электрического разрушения полимеров. С этой точки зрения величину 3 ГВ/м можно рассматривать как предельную (теоретическую) электрическую прочность полимерных диэлектриков. Прочность реальных полимеров может приближаться к этому пределу. Необходимым условием для этого является, по-видимому, достаточно высокая однородность структуры полимера. Поэтому аморфные полимеры представляются более перспективными объектами для получения повышенной электрической прочности по сравнению с аморфно-кристаллическими (во всяком случае в постоянных полях).

Для дальнейшего важно отметить, что для больших молекул характерна автолокализация дырок. Как показано в работе [12], положительный заряд в макромолекуле с одинаковыми длинами связей локализуется на 4–5 связях, составляющих скелет макромолекулы. При флуктуационном же удлинении одной из связей в полимерной цепочке вследствие

возникновения локального донорного уровня весь заряд локализуется на этой связи [13].

В электрическом поле происходит снижение энергии диссоциации связи  $D^+$  из-за того, что на связь, при условии локализации на ней заряда, действует сила  $eE$  ( $e$  — заряд электрона). В поле с напряженностью 1 ГВ/м эта сила сравнима с силой межатомного взаимодействия. Снижение энергии диссоциации связи под действием постоянной растягивающей силы рассмотрено в работе [14].

Таким образом, разрыв макромолекул в полимерах под действием электрического поля, как предполагается, является двухступенчатым процессом, на первой стадии которого происходит ионизация макромолекул вследствие туннельного перехода электронов, а на второй — термофлуктуационный разрыв образовавшихся макроионов.

Основываясь на этом, можно качественно объяснить приведенную на рис. 5 зависимость электрической долговечности на постоянном напряжении от температуры. При повышенных температурах время ожидания термофлуктуационных разрывов мало по сравнению со временем ожидания актов туннелирования, и поэтому долговечность практически не зависит от температуры. При низких температурах стадия ожидания разрывов доминирует по времени, и долговечность экспоненциально возрастает с понижением температуры. Таким образом, полученные данные находятся в качественном согласии с представлениями о двухступенчатом спаде макромолекул как основе механизма старения полимеров в электрическом поле. Количественные оценки коэффициентов локального усиления напряженности электрического поля и барьера диссоциации макроиона были проведены с учетом изложенных представлений. При 343 К долговечность определяется скоростью туннелирования, т. е.  $\tau \sim \exp(\beta/E)$ , что позволяет оценить из наклона этой кривой в координатах  $\lg \tau - 1/E$  коэффициент локального усиления поля ( $q=30$ ). Далее по наклону прямолинейного участка кривой  $\lg \tau - 1/T$  (рис. 5, область III) с учетом полученного значения  $q$  определили барьер диссоциации макроиона ( $D^+=1,2$  эВ). Полученные значения  $q$  и  $D^+$  представляются достаточно реалистичными, что также укрепляет представления о двухступенчатом механизме процесса, ведущего к пробою.

В заключение следует сказать, что электроны, отрываемые полем от макромолекул (и инжектированные из электродов), по всей видимости, не могут инициировать образование лавин в сплошном полимерном веществе. В органических молекулярных твердых телах (и в том числе, естественно, в полимерах), молекулы которых не обладают положительным средством к электрону, квазисвободные электроны двигаются в межмолекулярном пространстве, не принадлежа ни к одной из молекул, находясь на так называемом уровне  $V_0$ , рассматриваемом как дно зоны проводимости. Его положение зависит от соотношения между поляризацией вещества единичным зарядом и энергией отталкивания электрона электронными облаками соседних молекул, а также от расстояния между молекулами, т. е. от плотности или величины свободного объема. В чистых органических жидкостях он расположен на нескольких десятых эВ ниже уровня вакуума. Длина пробега квазисвободного электрона в полимере, по-видимому, сравнима с расстоянием между молекулами и, следовательно, не превышает 1 нм. Вследствие этого электрон, двигаясь прямолинейно, не сможет набрать в поле энергию, достаточную для ударной ионизации молекул. Это обстоятельство также свидетельствует в пользу рассматриваемого механизма пробоя, связанного с образованием в результате разрыва макромолекулы порообразных разрыхленных областей, способных пробиваться в приложенных полях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Койков С. Н., Цикун А. Н. Электрическое старение твердых диэлектриков. Л.: Энергия, 1968, с. 85.
2. McKean A. L. IEEE Trans. Power Apparatus and Systems, 1976, v. 95, № 1, p. 253.

3. *Shibuya Y., Zoledzowski S., Colderwood I. H.* IEEE Trans. Power Apparatus and Systems, 1977, v. 96, № 1, p. 198.
4. *Борисова М. Э., Койков С. Н., Орос Я.* Электричество, 1982, № 12, с. 58.
5. *Кендалл Д., Стюарт А.* Статистические выводы и связи. М.: Наука, 1973, с. 58.
6. *Робежко А. Л., Важов В. Ф., Ефремов Г. В., Лебедев С. М., Ушаков В. Я.* Физика твердого тела, 1981, 23, № 11, с. 3360.
7. *Дмитриевский В. С.* Электротехника, 1973, № 3, с. 56.
8. *Закревский В. А., Слуцкер А. И.* Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 6, с. 1201.
9. *Shnabel W., Schmidt W. F. J.* Polymer Sci. Polymer Symp., 1973, № 42, p. 273.
10. *Dotoku K., Yamada H., Skamito S., Noda S., Yoshida H.* J. Chem. Phys., 1978, v. 69, № 3, p. 1121.
11. *Гезалов Х. Б., Керимов М. К.* Высокомолек. соед. Б., 1979, т. 21, № 8, с. 598.
12. *Овчинников А. А.* Журн. структ. химии, 1965, т. 6, № 2, с. 291.
13. *Бурмистрова О. П., Губанов А. И.* Механика композитных материалов, 1983, № 1, с. 155.
14. *Kauzmann W., Eyring H.* J. Amer. Chem. Soc., 1940, v. 62, № 10, p. 3113.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт электромашиностроения

Поступила в редакцию  
6.III.1985

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

### ELECTRICAL AGEING OF POLYMERIC DIELECTRICS IN CONDITIONS OF DEPRESSION OF PARTIAL DISCHARGES

Berezhanskii V. B., Bykov V. M., Gorodov V. V., Zakrevskii V. A.,  
Slutsker A. I.

#### S u m m a r y

Durability of some polymers has been measured for various intensities of direct and alternating (50 Hz) electrical field and temperatures (193-393 K) in conditions of the level of partial discharges  $\leq 10^{-14}$  C. The exponential dependences of durability on the field intensity were found. The temperature dependences of durability were shown to have some peculiarities. The kinetics of electrical fracture of polymers in the direct field was analysed basing on concepts about tunnel ionization of macromolecules and subsequent thermofluctuation rupture of macroions in the electrical field.