

realistic for MgO crystal structures. Under such conditions, forced oscillations are of elastic resonance nature and transfer into a relaxation mode of oscillations at $R > 10^{-6}$ m.

Key words: *magnesia ceramics, polarization, relaxation, dielectric constant, electrical conductivity*

REFERENCES

1. Budnikov P.P., Bulavin I.A., Vydrík G.A., Kostyukov N.S. et. al. *Novaya keramika* (New ceramics). Moscow, Stroiizdat, 1969, 311 p.
2. Eremin I.E., Eremina V.V., Kostyukov N.S. *Modelirovaniye elektronno-atomnoi struktury kondensirovannykh dielektrikov* (Simulation of electron atomic structure of condensed dielectrics). Blagoveshchensk, Amur State University, 2006, 100 p.

3. Kostyukov N.S., Shcherbakova E.V., Sokolova S.M. *Elektrichestvo – in Russ. (Electricity)*, 2015, No. 7, pp. 62–66.
4. Kostyukov N.S., Sokolova S.M. *Elektrichestvo – in Russ. (Electricity)*, 2014, No. 3, pp. 62–66.
5. *Fizicheskiye velichiny. Spravochnik/Pod red. I.S. Grigor'yeva, E.Z. Zeilikhova* (Physical values. Reference book/Edit. by I.S. Grigor'yev, E.Z. Zeilikhov). Moscow, Energoatomizdat, 1991, 1231 p.

* * *

Электричество, 2016, № 11, с. 51–54.

Электрически активные центры захвата носителей заряда в неполярных и полярных полимерных диэлектриках

НОВИКОВ Г.К., ФЕДЧИШИН В.В.

Исследование электрически активных центров захвата (ЭАЦЗ) в модифицированных полярных и неполярных полимерных диэлектриках проводилось методом электретной поляриметрии в электрическом газовом коронном разряде (ЭГКР) и методом токов термостимулированной деполяризации (ТСД). Полимерные пленки кабельных и конденсаторных полиэтилена ПЭНП, ПЭВП, политетрафторэтилена ПТФЭ, полиэтилентерефталата и поликарбоната ПК модифицировали с помощью радиационной сшивки в электрическом газовом барьерном разряде (ЭГБР), термообработки и механической деформации равномерного растяжения. Показано, что нескомпенсированные перманентные диполи связей С-Н, С-Ф в окончаниях неполярных молекул ПЭНП, ПЭВП, ПТФЭ и перманентные диполи С-Н, С=О на концах и внутри полярных молекул ПЭТФ и ПК являются электрически активными центрами захвата в полярных и неполярных полимерных кабельных и конденсаторных диэлектриках.

Ключевые слова: *полимерные диэлектрики, носители заряда, электрически активные центры захвата, центры рекомбинации, электреты, электропроводность, энергия активации*

Методы измерения спектров токов термостимулированной деполяризации (ТСД) и высоковольтной электретной поляриметрии $U_{\text{Э}}(j_{\text{ЭГКР}})$, показавшие свою эффективность при измерении подвижности электронов и дырок $\mu_{\text{e,p}}$ в полимерах и слюде [1–4], могут быть использованы для изучения физической природы электрически активных центров захвата (ЭАЦЗ) электронов и дырок в неполярных и полярных полимерных кабельных диэлектриках [1–6].

В работе методами электретной поляриметрии и измерения спектров ТСД исследовались механизмы накопления и релаксации заряда в неполярных и полярных кабельных полимерах (электроизоляционных пленках полиэтилена высокой ПЭВП и низкой ПЭНП плотности, политетрафторэтилена ПТФЭ, полиэтилентерефталата ПЭТФ и поликарбоната ПК разной толщины).

В [3, 4] экспериментально доказано выполнение закона Ома для электретной поляризации полимерных диэлектриков в ЭГКР:

$$U_{\text{Э}} = j_{\text{ЭГКР}} N_{\text{ЭАЦЗ}} \sigma_{\text{ЭАЦЗ}} h, \quad (1)$$

где $U_{\text{Э}}$ – электретная разность потенциалов; $j_{\text{ЭГКР}}$ – плотность тока в электрическом газовом коронном разряде (ЭГКР); $N_{\text{ЭАЦЗ}}$, $\sigma_{\text{ЭАЦЗ}}$ – концентрация и сечение электрически активных центров захвата (ЭАЦЗ) электронов и дырок; h – толщина поляризуемого диэлектрика.

Впервые полученное в [1, 6] уравнение (1) удобно использовать для объяснения экспериментальных результатов исследования электретной поляризации полимеров с использованием специального высоковольтного прибора – электретного поляриметра [1, 6, 7].

Образцы модифицировали действием излучения γCo^{60} , рентгеновского излучения электрического газового барьерного разряда (ЭГБР), термоотжига и механической вытяжки. Изменение поляризуемости при вытяжке образцов $K_{\text{пол}}$ и $K_{\text{рас}}$ определяли по формуле

$$K_{\text{пол}} = (U_{\text{Э0}} - U_{\text{Эр}}) / U_{\text{Э0}}; K_{\text{рас}} = \Delta l / l, \quad (2)$$

где $U_{\text{Э0}}$, $U_{\text{Эр}}$ – значения $U_{\text{Э}}$ до и после деформации симметричного растяжения полимерной пленки в

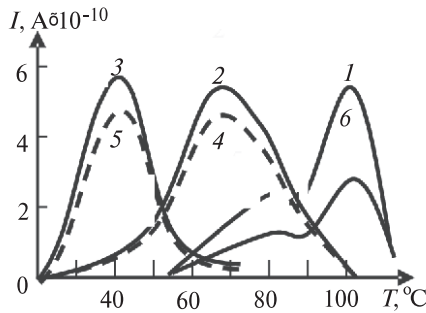


Рис. 1. Влияние дозы излучения ЭГБР (кривые 1, 2, 3) и γ -излучения Co^{60} (4, 5) на спектры токов ТСД электретов из пленки ПЭТФ, $h=10$ мкм: 1 – до облучения; 2 – $t_{ЭГБР}=1$ ч; 3 – $t_{ЭГБР}=2$ ч.; 4 – $D=0,5M_{рад}$; 5 – $D=1M_{рад}$; 6 – отжиг 1 ч при $T=80^\circ$ ПЭТФ, облученного 2 ч в ЭГБР

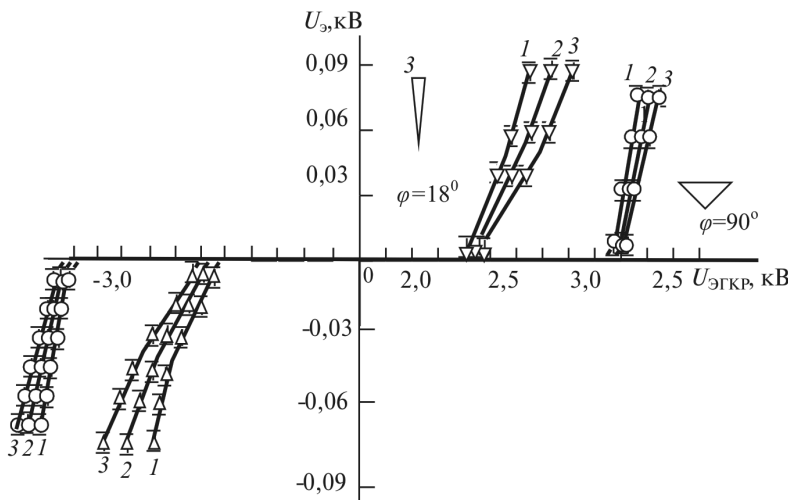


Рис. 2. Зависимости $U_3 = f(U_{ЭГБР})$ при поляризации коронозлектретов из пленки ПЭНП (1, 2, 3 – $l=13, 15$ и 21 мм) (игла–плоскость, $\varphi = 18$ и 90°), $h=10$ мкм, при $T=60^\circ C$

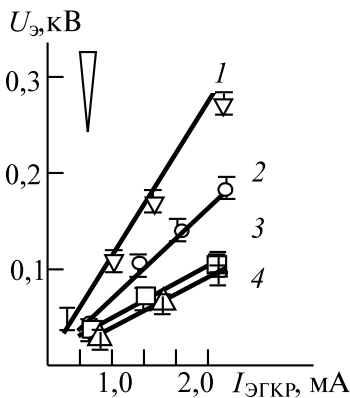


Рис. 3. Зависимость $U_3(I_{ЭГБР})$ ПЭТФ-1, ПК-2, ПЭНП-3, ПТФЭ-4 коронозлектретов, $h=10$ мкм, $E_{ЭГБР}=0,11$ кВ/мм (игла–плоскость, $\varphi = 18^\circ$)

металлическом кольце; Δl – изменение длины l полимерной пленки в результате ее деформации.

Результаты исследования ЭАЦЗ модифицированных полимерных диэлектриков (рис. 1) используются в электретной дозиметрии мягких ионизирующих излучений электрического газового разряда и для определения степени радиационной сшивки полиолефинов [7].

На рис. 2 и 3 представлены зависимости $U_3(U_{ЭГБР})$ и $U_3(I_{ЭГБР})$ для коронозлектретов из пленок ПЭНП, ПТФЭ, ПЭТФ и ПК толщиной 10 мкм, поляризованных в системе электродов «игла–плоскость». Видно, что при отсутствии тока коронного разряда электретная поляризация отсутствует и зависимости U_3 от тока $I_{ЭГБР}$ и толщины h носят линейный характер. Экспериментальные результаты рис. 2 и 3 являются подтверждением справедливости формулы (1) при поляризации коронозлектретов. Из рис. 3 и 4 также следует, что соотношение между электретной поляризуемостью однослойных пленок неполярных ПЭНП, ПТФЭ и полярных ПЭТФ и ПК соответствует пропорции 1:1:3:2.

На рис. 5 и 6 представлены результаты исследования необратимого влияния радиационной сшивки рентгеновским излучением ЭГБР на электретную поляризацию и спектры токов ТСД ПЭНП, ПЭВП, ПЭТФ и влияния высокотемпературного отжига на электретную поляризацию слюды. Из экспериментов следует, что после радиационной сшивки полимеров и высокотемпературного отжига слюды в них существенным образом уменьшается концентрация электрически активных центров захвата носителей заряда $N_{зацз}$. Представленные экспериментальные результаты также являются убедительным доказательством выполнения закона Ома (1) при электретной поляризации органических и неорганических диэлектриков (полимерных и слюдяных коронозлектретов).

Экспериментами по исследованию влияния симметричной механической вытяжки на электретную поляризацию полярных и неполярных полимеров (рис. 7) показано, что ЭАЦЗ в полярных и неполярных полимерных диэлектриках имеют дипольную физическую природу.

При симметричной механической вытяжке полимера ЭАЦЗ уменьшает составляющую своего дипольного момента $\bar{\mu}_n$ в направлении нормали к поверхности диэлектрика, что определяет вероятность его возбуждения и сопровождается уменьшением вероятности захвата заряженной частицы в веществе электрета. Энергия возбуждения W полярного ЭАЦЗ пропорциональна квадрату скалярного произведения производной $\bar{\mu}$ по нормальной координате на электрический вектор \bar{E} :

$$W = K \int \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial q} \bar{E} \right)^2 dn. \tag{3}$$

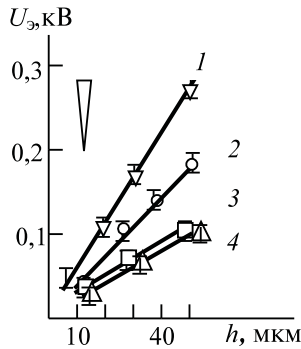


Рис. 4. Зависимость $U_3(h)$ ПЭТФ (1), ПК (2), ПЭНП (3), ПТФЭ (4) короноэлектретов, $E_{ЭГКР} = 0,11$ кВ/мм (игла–плоскость, $\varphi = 18^\circ$)

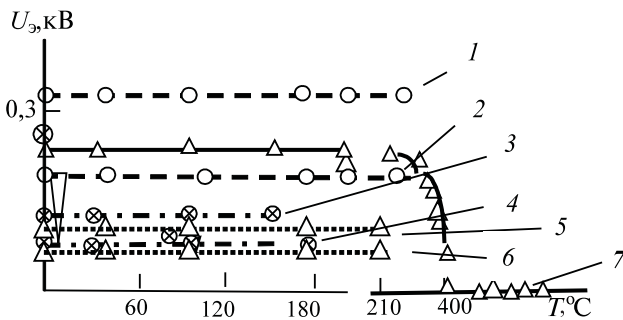


Рис. 5. Зависимости $U_3=f(T)$ ($I_{ЭГКР}=1$ мА) короноэлектретов из пленки несшитого (1) и сшитого (2) ПЭТФ-1; несшитого (3) и сшитого (4) ПЭНП; несшитого (5) и сшитого (6) ПЭВП; кристалла слюды мусковит (7)

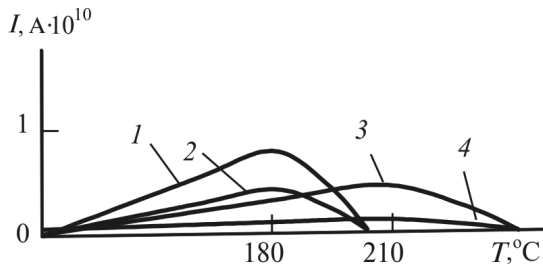


Рис. 6. Спектры токов ТСД ПЭНП (кривые 1, 2) и ПЭВП (кривые 3, 4) толщиной 250 мкм, до (1, 3) и после (2, 4) радиационной сшивки рентгеновским излучением ЭГБР

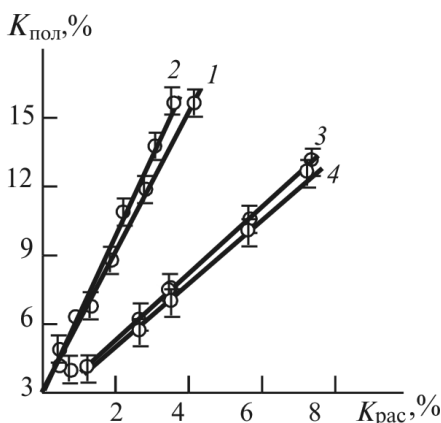


Рис. 7. Зависимость $K_{пол}=f(K_{рас})$ для: 1 – ПЭТФ пленки, $h=10$ мкм; 2 – ПК пленки, $h=10$ мкм; 3, 4 – ПЭНП и ПЭВП пленки, $h=120$ мкм; деформация симметричного растяжения

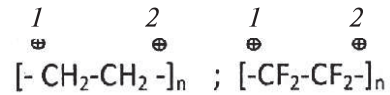


Рис. 8. Схематическое представление электретной поляризации элементарных звеньев неполярных ПЭ и ПТФЭ в униполярном ЭГКР

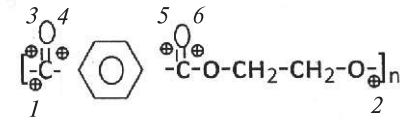


Рис. 9. Схематическое представление электретной поляризации элементарного звена полярного ПЭТФ в униполярном ЭГКР

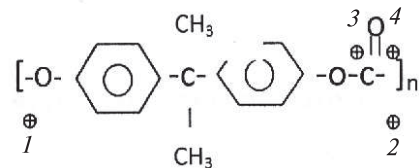


Рис. 10. Схематическое представление электретной поляризации элементарного звена полярного ПК в униполярном ЭГКР

На рис. 8 и 10 схематически представлена электретная поляризация элементарных звеньев полимерных молекул ПЭ, ПТФЭ, ПЭТФ и ПК, облученных ионами униполярного положительного ЭГКР. При облучении в ЭГКР траектория движения иона соответствует направлению силовых линий электрического поля и всегда направлена в сторону источника электрического поля – притягивающего диполя в структуре полимера. Согласно схеме на рис. 8 при поляризации неполярных ПЭ и ПТФЭ положительные ионы ЭГКР вызывают электретную поляризацию за счет отрыва двух электронов только в двух нескомпенсированных полярных связях, расположенных в позициях 1 и 2 на концах полимерного звена. При поляризации полярного ПЭТФ согласно схеме на рис. 9 молекулярное звено ПЭТФ в положительном ЭГКР теряет 6 электронов в позициях 1, 2, 3, 4, 5 и 6. При поляризации полярного ПК в тех же условиях молекулярное звено ПК теряет 4 электрона в позициях 1, 2, 3, 4 (рис. 10).

Таким образом, согласно схемам электретной поляризации, представленным на рис. 8–10, при одновременном измерении электретной поляризации в униполярном положительном электрическом газовом коронном разряде ПЭ, ПЭТФ, ПК и ПЭТФ с использованием высоковольтного электретного поляриметра [1, 7] для однотолщинных образцов отношение электретных поляризуемостей должно составлять $U_{3ПЭ}:U_{3ПТФЭ}:U_{3ПЭТФ}:U_{3ПК}=1:1:2:3$, что полностью соответствует полученным экспериментальным результатам (рис. 4 и 5) и подтверждает вывод о полярной физической

природе ЭАЦЗ в неполярных и полярных полимерных диэлектриках.

Выводы. 1. В неполярных полимерах (ПЭНП, ПЭВП, ПТФЭ) при электретной поляризации электрически активными центрами захвата являются полярные связи (С-Н, С-Ф), расположенные в окончаниях полимерной макромолекулы.

В полярных полимерах (ПЭТФ и ПК) при электретной поляризации электрически активными центрами захвата являются полярные связи (С-Н), расположенные в окончаниях полимерной макромолекулы, и боковые полярные связи (С=О), расположенные в основной цепи полимерной макромолекулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков Г.К., Потапов В.В., Сулов К.В., Федчишин В.В. Электротехнологическое и конструкционное материаловедение. — Иркутск: Изд-во Иркутского государственного технического университета, 2014, 366 с.
2. Ушаков В.Я. Изоляция установок высокого напряжения. — М.: Энергоатомиздат, 1994, 496 с.
3. Новиков Г.К., Федчишин В.В. Рекомбинация и подвижность носителей заряда в полимерных и слюдяных электретах. — Изв. вузов. Химия и химическая технология, 2015, № 2, с. 18–21.

Elektrichestvo (Electricity), 2016, No.11, pp. 51–54.

Electrically Active Centers Charge Trapping Non-Polar and Polar Polymer Dielectrics

NOVIKOV Gennadii Kirillovich (*Irkutsk National Research Technical University – INRTU, Irkutsk, Russia*) – Associate Professor, Cand. Sci. (Eng.)

FEDCHISHIN Vadim Valentinovich (*INRTU, Irkutsk, Russia*) – Head of Power Engineering Institute, Cand. Sci. (Eng.)

The study of electrically active centers EATSZ capture in modified polar and non-polar polymer dielectrics conducted by electret polarimetry in the electric gas corona EGKR and method of thermally stimulated depolarization current TSD. Polymer films and capacitor cable polyethylene LDPE, HDPE, PTEE polytetrafluoroethylene, polyethylene terephthalate, and polycarbonate PC modified with a radiation cross-linking in the electric discharge gas barrier EGBR, mechanical deformation and heat treatment uniform tension. It is shown that uncompensated permanent dipoles C-H bonds, CF in the endings of nonpolar molecules of LDPE, HDPE, PTFE and permanent dipoles C-H, C=O at the ends and within the polar molecules of PET and PC are electrically active centers EATSZ capture in polar and non-polar polymer cable and capacitor dielectrics.

Key words: *polymer dielectrics, electrically active centers trapping carrier, recombination centers, traps, electrets, conductivity, activation energy*

REFERENCES

1. Novikov G.K., Potapov V.V., Suslov K.V., Fedchishin V.V. *Elektrotehnologicheskoye i konstruktsionnoye materialovedeniye* (Electro-technological and structural materials science). Irkutsk, Irkutsk State Technical University, 2014, 366 p.
2. Ushakov V.Ya. *Izolyatsiya ustanovok vysokogo napryazheniya* (Insulation for high-voltage engineering power plants). Moscow, Energoatomizdat, 1994, 496 p.
3. Novikov G.K., Fedchishin V.V. *Izv. vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya – in Russ. (News of Higher Education Institutions. Chemistry and Chemical Technology)*, 2015, No. 2, pp. 18–21.

4. *Электреты*/Пер. с англ. под ред. Г. Сесслера. — М.: Мир, 1983, 487 с.

5. Новиков Г.К. Ионизирующие излучения газового разряда и электретный эффект в полиолефиновых диэлектриках. — Изв. вузов. Физика, 2011, № 4, с. 17–22.

6. Новиков Г.К., Федчишин В.В. Токовая модель и выполнение закона Ома при поляризации центров захвата в полимерных кабельных электретах. — Электротехника, 2011, № 10, с. 62–66.

7. Патент № 2247974 (РФ). Способ контроля сшивки полиэтиленовой кабельной изоляции/Г.К. Новиков, А.И. Смирнов, А.С. Жданов. — БИ, 2003, № 7.

[18.05.2016]

А в т о р ы : Новиков Геннадий Кириллович окончил физический факультет Иркутского государственного университета (ИГУ) в 1971 г. Кандидатскую диссертацию защитил в ИГУ в 1995 г. Доцент кафедры электроснабжения и электротехники Иркутского национального исследовательского технического университета (ИрННТУ).

Федчишин Вадим Валентинович окончил в 1985 г. энергетический факультет Иркутского государственного технического университета. В 1996 г. защитил кандидатскую диссертацию. Директор Института энергетики ИрННТУ.

4. *Elektrety*/Per. s ang. pod red. G. Sesslerera (Electrets/Transl. from English. Edit by G. Sessler). Moscow, Publ. «Mir», 1983, 487 p.

5. Novikov G.K. *Izv. vuzov. Fizika – in Russ. (News of Higher Education Institutions. Physics)*, 2011, No. 4, pp. 17–22.

6. Novikov G.K. *Elektrotehnika – in Russ. (Power Engineering)*, 2011, No. 10, pp. 62–66.

7. Patent RF No. 2247974. *Sposob kontrolya sshivki polyetilenovoi kabel'noi izolyatsii* (The cross-linking polyethylene cable insulation/G.K. Novikov). Bulletin of inventions, 2003, No. 7.