

# К механизму электрического старения полимерных изоляционных материалов

Г. М. Керимли

*Igdir University, Igdir, Turkey,  
Rıza Yalçın Cad. PK: 76000,  
e-mail: [genber.kerimli@igdir.edu.tr](mailto:genber.kerimli@igdir.edu.tr)*

Приведены результаты исследований взаимосвязей структуры и свойства образцов поливинилиденфторида (ПВДФ), подвергнутых воздействию тлеющего и факельного разрядов, осуществляемых в среде остаточных газов атмосферного воздуха, аргона и SF<sub>6</sub>. Показано, что количество накопленных электрических зарядов в образцах, подвергшихся воздействию электрического разряда, зависит от дефектов и степени дефектности образцов. Были исследованы процессы термостимулированной релаксации зарядов с образцов ПВДФ. Это дает возможность качественно оценить изменение размеров дефектов и степени дефектности образцов путем изменения свойства материала.

*Ключевые слова:* полимерные диэлектрики, электрический разряд, газовые включения, электроизоляция, электрический разряд, поливинилиденфторид, кристаллизация.

УДК 621.9.04.8.4+539.2.678.01

## ВВЕДЕНИЕ

Полимерные диэлектрические материалы, широко используемые в качестве электроизоляции в изделиях и устройствах электроэнергетических и других промышленных отраслей в качестве изоляционных материалов (конденсаторное производство, кабельная промышленность, трансформаторные устройства и др.), зачастую содержат в своем объеме газовые включения. Их наличие обусловлено технологией изготовления, которая в свою очередь определяет также надмолекулярную структуру изоляционного материала.

В газовых включениях высоковольтной изоляции в зависимости от их размеров и величины приложенного напряжения развиваются процессы ионизации определенной интенсивности, из-за которых она разрушается в сильных электрических полях [1–3].

В связи с вышеизложенным представляет интерес изучение некоторых физических процессов, происходящих как на поверхности, так и в объеме кристаллизующихся полимеров, в зависимости от надмолекулярной структуры исследуемых образцов. Другими словами, нами сделана попытка выявить роль надмолекулярной структуры в процессе старения полимерного диэлектрика, подвергнутого воздействию электрических разрядов.

В работе также исследовались процессы, происходящие в пленке поливинилиденфторида (ПВДФ), подвергнутого воздействию электрического разряда, осуществляемого в среде остаточных газов атмосферного воздуха, аргона и SF<sub>6</sub>.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Известно, что количество накопленных зарядов в образцах, подвергшихся воздействию электрического разряда, зависит от размера и степени их дефектности. Поэтому для оценки количества релаксированных зарядов нами был использован метод термостимулированной релаксации (ТСР) зарядов с образцов, который заключается в следующем. Исследуемый образец путем воздействия электрического разряда приводился в неравновесное состояние при комнатной температуре. Затем при равномерном увеличении температуры стимулировался его переход из возбужденного (неравновесного) состояния в равновесное. Далее, построив график температурно-временной зависимости тока регистрации, вызванного релаксационными процессами, вычисляли площадь, заключенную под кривой  $i = f(t)$  (где  $t$  – время релаксации), которая равна суммарному заряду, релаксируемому в образце.

Принципиальная электрическая схема представлена на рис. 1.

Давление остаточного газа в реакторе с образцом перед напуском плазмообразующего газа составляло 10<sup>-4</sup> Па. Давление (10<sup>2</sup> Па) плазмообразующих газов (аргон, воздух, SF<sub>6</sub>), поддерживалось в течение всего эксперимента.

Питание электродов реактора факельного разряда осуществлялось переменным напряжением 6 кВ с помощью высоковольтного трансформатора ТВО-140. Для плавной регулировки высокого напряжения на вход трансформатора был включен автотрансформатор. При этом ток разряда в межэлектродном пространстве составлял 80 мА.

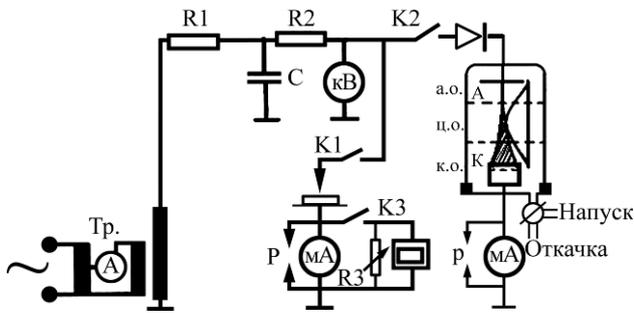


Рис. 1. Электрическая схема экспериментальной установки и контрагированного тлеющего разряда *а.о.* – анодная область; *к.о.* – катодная область и *ц.о.* – центральная область.

Для исследования в сильно неоднородных полях была использована конструкция, содержащая систему электродов «игла – плоскость». Такая система электродов реактора позволяла создавать в межэлектродном промежутке резко неоднородное поле и возбуждать в нем электрический разряд коронного типа. А при ограничении поверхности иглы диэлектрическим материалом с кончика иглы в разрядном объеме поддерживался мощный факельный разряд, охватывающий широкий участок поверхности образца.

Электродная система состояла из полого катода радиусом 14 мм, плоского круглого анода радиусом 27,5 мм. Расстояние  $d$  между ними равнялось 140 мм. Режим разряда в процессах обработки поддерживался постоянным путем контроля тока разряда (более 60 мА) и давления (1,35 Па) в откачиваемом объеме. Время воздействия варьировалось от 60 до 120 с.

Газовый состав деструктивной эмиссии с поверхности полимерных диэлектриков контролировался с помощью времяпролетного масс-спектрометра МСХ-4.

Предварительные масс-спектрометрические исследования показали, что из применяемых видов разрядов наиболее интенсивное воздействие на полимерную пленку поливинилиденфторида оказывают тлеющий и факельный разряды. Поэтому в работе были исследованы воздействия именно этих разрядов.

При изучении процессов накопления электрических зарядов в образцах ПВДФ, подвергнутых воздействию газового разряда (плазмы), образцы ПВДФ размерами 20x15x0,2 мм изготавливались методом горячего прессования. Исходным материалом служил ПВДФ в виде порошка. Пленки из ПВДФ изготавливались при температуре  $T = 523\text{K}$  под давлением  $5 \cdot 10^6$  Па. Затем образцы закалялись в воде при  $T_1 = 293\text{K}$ ,  $T_2 = 323\text{K}$  и  $T_3 = 373\text{K}$ . При этом пленки ПВДФ обладают мелкосферолитной структурой с размерами  $R = 2\text{--}5$  мкм.

С целью выяснения продолжительности сохранения электрически заряженного состояния пленок ПВДФ, приобретенного ими вследствие

кратковременного воздействия электрическим разрядом, нами были проведены контрольные эксперименты. Образцы помещались в герметичную стеклянную капсулу, и через каждые 15 суток по известной методике проверялось их зарядовое состояние. Результаты контрольных экспериментов свидетельствуют о том, что пленки ПВДФ сохраняют свое зарядовое состояние не менее шести месяцев. С увеличением температуры кристаллизации увеличивается также и радиус сферолитов. Далее их подвергали одноосному растяжению  $\varepsilon \sim 0\text{--}400\%$  при  $T = 293\text{K}$ . Воздействия газового разряда на образцы осуществлялись в среде элегаза, аргона и остаточного газа атмосферного воздуха. Обработка образцов проводилась в катодной, анодной областях и центральной части газового разряда. Результаты масс-спектрометрических исследований показали, что существенное влияние на поверхность пленки ПВДФ оказывает разряд, осуществляемый в атмосфере элегаза.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена масс-спектрограмма, характеризующая процесс деструктивной эмиссии с поверхности пленок ПВДФ, подвергнутых воздействию катодной области тлеющего разряда в элегазе  $\text{SF}_6$ .

Выбор рабочего газа ( $\text{SF}_6$ ) обусловлен тем, что, во-первых, он широко используется в высоковольтных газовых выключателях в качестве изолятора, во-вторых, в нейтральном состоянии его структура достаточно компактна, и он редко входит в химическую реакцию с какими-либо элементами. Однако ионы, продукты электрического разряда в элегазе, становятся агрессивными и при их воздействии на ряд материалов, в том числе и на полимеры, вызывают деструкцию последних. При этом в рабочий объем попадают атомы, молекулы или осколки макромолекул полимера.

На рис. 3 показана масс-спектрограмма нейтрального элегаза при давлениях в системе  $10^{-2}$  Па.

На рис. 4 приведена спектрограмма  $\text{SF}_6$ , подвергнутого воздействию тлеющего разряда при тех же давлениях в системе. На спектрограмме наблюдаются ионы фтора, серы и  $\text{SF}_6$ . При воздействии продуктов разряда на образец ПВДФ имеет место повышение давления в системе, что связано с деструкцией материала этого образца.

Воздействие различных видов разряда и различных областей одного и того же вида разряда, а также обработка их в различных режимах последнего отличаются степенью ионизации среды. Поэтому нами представлена масс-спектрограмма деструктивной эмиссии образцов ПВДФ, под-

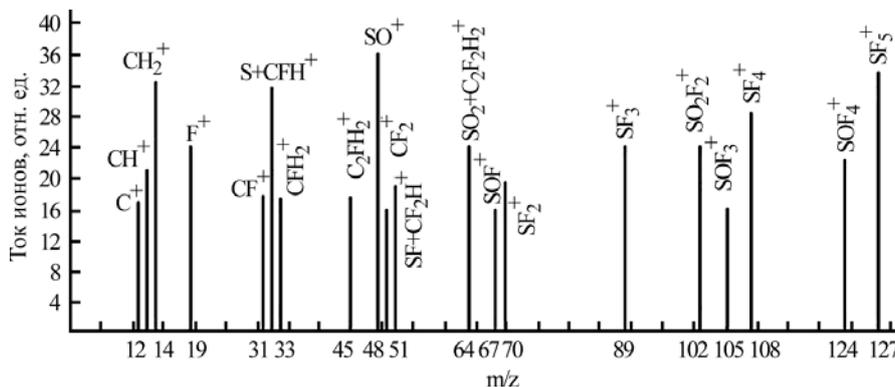


Рис. 2. Масс-спектрограмма деструктивной эмиссии газов пленок ПВДФ, подвергнутых воздействию тлеющего разряда в атмосфере SF<sub>6</sub>.

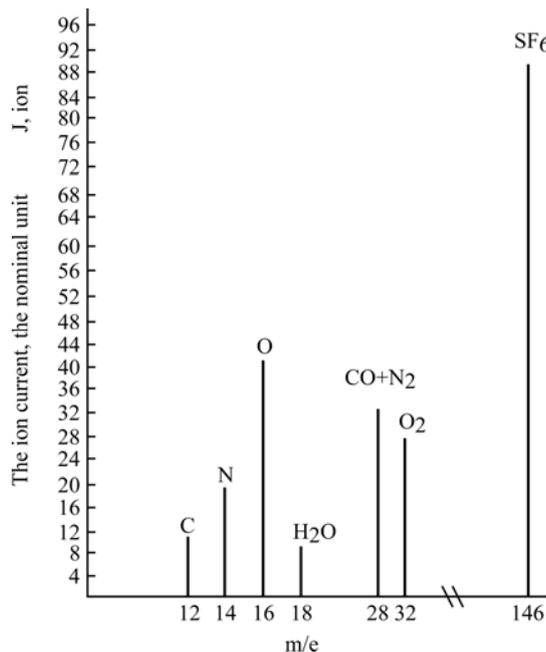


Рис. 3. Масс-спектрограмма нейтрального элегаза при давлении 10<sup>-2</sup> Па.

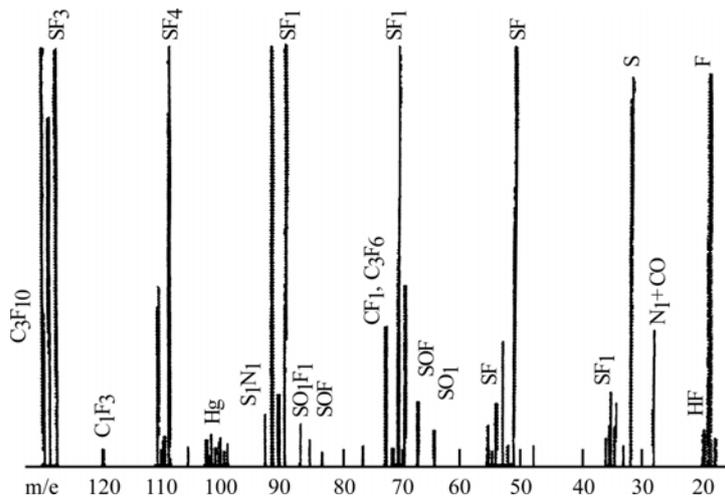


Рис. 4. Масс-спектрограмма SF<sub>6</sub>, подвергнутого воздействию тлеющего разряда.

вергнутых воздействию тлеющего разряда в атмосфере SF<sub>6</sub>, где процесс деструкции материала протекает достаточно интенсивно.

На рис. 5 представлены термограммы релаксации зарядов с образцов ПВДФ, подвергнутых воздействию различных областей тлеющего разряда в атмосфере остаточного газа (а), аргона (б) и элегаза (в).

Количество зарядов, рассчитанных на основе термограмм релаксации зарядов с образцов ПВДФ, предварительно подвергнутых воздействию тлеющего разряда, осуществяемого в различных условиях, представлено в табл. 1.

Анализы результатов исследований показали, что в случае обработки образцов ПВДФ в катодной части разряда и в среде элегаза количество

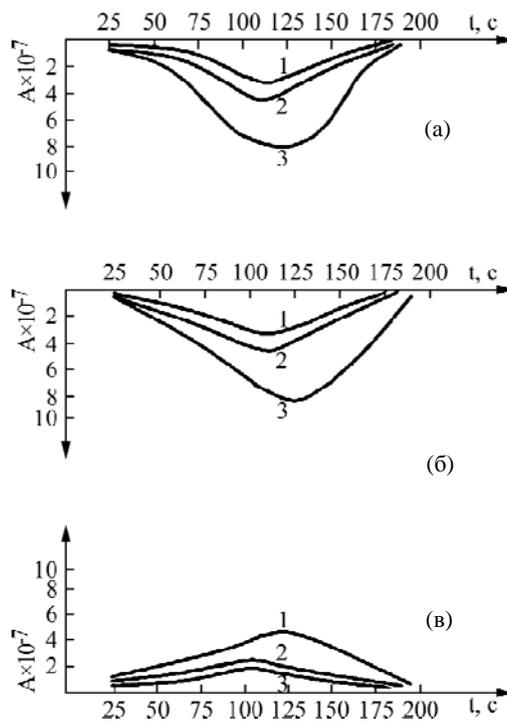


Рис. 5. Термограммы релаксации зарядов ПВДФ, подвергнутых воздействию катодной (а), средней (б) и анодной (в) областей тлеющего разряда.

накопившихся зарядов наибольшее. Это свидетельствует о том, что существенное воздействие на материалы оказывают положительные ионы  $SF_6^+$ , что создает в образце множество дефектов, способствующих реализации условия для развития частичных разрядов.

**Таблица 1.** Количество зарядов, накопленных в образцах ПВДФ, подвергнутых воздействию различных областей тлеющего разряда

Газовая среда	Количество заряда $Q \times 10^{-7}$ , Кл		
	в области катода	в центральной части	в области анода
$SF_6$	8,4	4,8	3,8
Ar	4,6	3,9	2,6
Атм.возд.	3,2	2,5	2,0

В [4, 5] отмечается, что те или иные свойства полимерных материалов во многом зависят от технологии их изготовления. В связи с этим в работе проведены исследования процессов накопления электрических зарядов в образцах ПВДФ, кристаллизованных при различных условиях и подвергнутых различной степени механической деформации. Образцы, обладающие различной структурой, подвергались воздействию факельного разряда, осуществляемого в среде  $SF_6$ .

На рис. 6 представлены термограммы релаксации зарядов образцов ПВДФ, кристаллизованных при температурах 293К, 323К и 373К и подвергнутых одноосной механической деформации ( $\epsilon \sim 0, 100, 200, 300$  и  $400\%$ ). Следует отметить, что при одноосной механической деформации

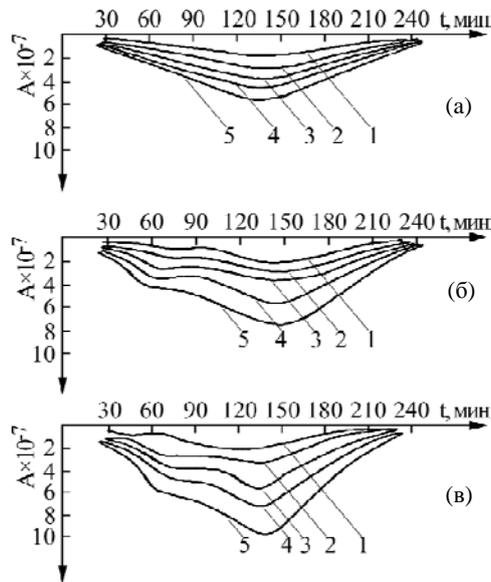
неориентированных образцов происходят существенные структурные изменения в материале, то есть фактически имеет место процесс механической рекристаллизации [6–10]. При этом исходная сферолитная структура разламывается и образуется новая фибриллярная структура (рис. 7). Отметим, что в работе проведена деформация образцов до  $400\%$ , что является промежуточным этапом деформирования (предельным для данных образцов является  $600\%$ , далее они механически разрушаются). При разламывании исходных структурных элементов в промежуточном этапе деформации в образце образуется множество дополнительных дефектов. При этом чем крупнее исходные структурные элементы, тем больше дефектов.

В табл. 2 приведены результаты, характеризующие накопление зарядов в ПВДФ.

**Таблица 2.** Количество зарядов, накопленных в образцах ПВДФ, подвергнутых воздействию факельного разряда в среде  $SF_6$

Температура кристаллизации, К	Количество заряда $Q \times 10^{-7}$ , Кл при $\epsilon, \%$				
	0	100	200	300	400
293	1,4	2,5	3,6	5,3	7,2
323	2,6	3,5	4,7	6,4	7,8
373	3,8	4,6	5,3	7,2	8,4

Согласно исследованиям (см. табл. 2) с увеличением температуры кристаллизации и степени одноосной деформации количество накопленных зарядов в образцах увеличивается. Это объясняется тем, что в обоих случаях количество и



**Рис. 6.** Термограммы релаксации зарядов ПВДФ, кристаллизованных при различных температурах ( $T_{кр}$ , К: (а) – 293; (б) – 323; (в) – 373) и подвергнутых одноосной деформации  $\epsilon$ , %: 1 – 0; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300; 5 – 400. Образцы подвергались воздействию факельного разряда в среде  $SF_6$ .



**Рис. 7.** Электронно-микроскопический снимок неориентированных образцов ПВДФ, обладающих сферолитной структурой (а); изменение структуры при одноосном деформировании исходных образцов  $\epsilon$ , %: (б) – 60, (в) – 400.

размеры дефектов в указанных режимах увеличиваются за счет увеличения размеров структурных образований в образцах.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом измерения релаксационных электрических зарядов установлено, что размеры и степень дефектности в образцах ПВДФ зависят

от технологического режима изготовления последних, который в свою очередь определяет надмолекулярную структуру материала. На основе полученных результатов представляется возможность выбрать определенные технологические условия изготовления пленок ПВДФ, при которых степень дефектности и размеры дефектов будут минимальными и развитие частичных

разрядов, приводящих к электрическому пробоему материала, окажется невозможным из-за малой мощности разряда, имеющего место в дефектах с минимальными размерами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Джуварлы Ч.М., Вечхайзер Г.В., Леонов П.В. *Электрический разряд в газовых включениях высоковольтной изоляции*. Баку: Элм, 1984. 193 с.
2. Койков С.Н., Цикин А.Н. *Электрическое старение твердых диэлектриков*. Л.: Энергия, 1968. 185 с.
3. Ильиченко Н.С., Кириленко В.М. Физические основы разрушения твердых высокомолекулярных диэлектриков частичными разрядами в сильных электрических полях. *Электрофизические аппаратура и электрическая изоляция*. М.: Энергия, 1970. 868 с.
4. Магеррамов А.М., Дашдамиров М.К. О структурных аспектах радиационного модифицирования диэлектрических свойств полимеров. *Химия высоких энергий*. 2005, **39**(3), 176–182.
5. Курбанов К.Б., Шоюбов Н.З. Роль структурных особенностей аморфно-кристаллических полимеров в процессах электризации. *ЭОМ*. 2000, (6), 47–49.
6. Hong K., Strobl G. Моделирование растяжения полиэтилена: влияние температуры и степени кристалличности. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А и Б*. 2008, **50**(5), 760–772.
7. Розова Е.Ю., Курындин И.С., Лаврентьев В.К., Ельяшевич Г.К. Структура и механические свойства пористых пленок из полиэтилена различной молекулярной массы. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 2013, **55**(10), 1255–1262.
8. Ефимов А.В., Баженов С.Л., Тюнкин И.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Влияние ориентации на механизм пластического деформирования полиэтилентерефталата в адсорбционно-активных средах. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 2013, **55**(12), 1418–1426.
9. Ward I.M., Sweeny J. *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers. The Mechanical Properties of Solid Polymers*. New York: Wiley, 2004. 382 p.
10. Roester J., Harders H., Backer M. *Metals, Ceramics, Polymers and Composites. Mechanical Behavior of Engineering Materials*. New York: Springer, 2007, 552 p.

Поступила 08.11.13  
После доработки 27.06.14

#### Summary

The investigation results of interconnection of structure and polyvinylidene fluoride (PVDF) properties under the influence of the glow flare discharge interaction carried out in the medium of residual gases of the ambient air, argon and SF<sub>6</sub> are presented. It is shown that the quantity of the accumulated electric charges in the samples under influence of the electric discharge depends on defects and the degree of sample defects. The investigations of thermally stimulated relaxation of charges from PVDF samples have been carried out. This gives a chance to qualitatively estimate changes in the defect size and the degree of sample defects by changing material properties.

*Keywords: polymer dielectrics, electrical discharge, gas inclusions, insulation, electric charge, polyvinylidene fluoride, crystallization.*