

ВЛИЯНИЕ ТОПОЛОГИИ ПВХ–СИСТЕМ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В ОБЛАСТИ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

Т.Г. Ляшук, Б.Б. Колупаев

Ровенский государственный гуманитарный университет,
ул. Остафова, 31, г. Ровно, 33000, Украина, nightquesttg@rambler.ru

Введение

Широкое использование полимерных материалов в электронной промышленности требует поиска новых высокодиэлектрических материалов, исходя из результатов исследования их поведения в сильных электрических полях [1]. В таких условиях эксплуатации одной из основных причин выхода из строя полимерной изоляции является пробой [2]. Поэтому изучение его причин, как и следственных результатов, представляет известный интерес [3]. Следует отметить, что кинетика и причины, приводящие к разрушению электрической прочности полимеров, как и их стадии, рассмотрены в сравнительно большом количестве работ [4]. Однако дальнейшее поведение полимерного материала, который после пробоя находящегося в нем проводника переходит в гетерогенную систему (ГС), в температурных полях исследовано недостаточно.

В связи с вышесказанным, цель работы – изучить поведение в электрическом поле гетерогенной системы и ее топологии, образованной в результате взрыва проводника в полимерной матрице, при последующем нагревании – охлаждении композита с различным содержанием нанодисперсного металла. При этом характерно, что вслед за нарушением диэлектрической прочности кабеля, когда возникает резкое возрастание тока без увеличения приложенного напряжения, следует вторая стадия пробоя – термическое и/или механическое разрушение, приводящее к появлению проводящего канала. Возникающий при этом переход материала в гетерогенную систему требует исследования процессов, связанных с возможным дальнейшим направленным изменением ее электрической прочности, обусловленной структурными факторами материала. Однако изучение микроструктуры (топологии) ГС и ее влияния на электрофизические свойства материала, который испытал электрический пробой, также требуют дальнейшего рассмотрения. Установлено [1], что в результате взрыва проводника в диэлектрике образуются высокодисперсные частицы металла, окруженные полимерной матрицей. При этом частицы дисперсной фазы могут различным образом распределяться в матрице полимера [5]. Для упрощения считаем, что в результате взрыва проводника образовалась система со статистической топологией [6], для которой фазы с диэлектрической проницаемостью ε_1 и ε_2 занимают соответствующие объемы V_1 и V_2 ($V_0 = V_1 + V_2$ – полный объем). Такой подход позволяет получить усредненные значения диэлектрических характеристик материала:

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 + f_2 \theta_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1), \quad (1)$$

где $\bar{\varepsilon}$ – эффективная диэлектрическая проницаемость;

$$f_2 = V_2/V_0; \quad \theta_2 = E_2/E_1; \quad E_1 = \frac{1}{V_0} \int_{V_1} E dV; \quad E_2 = \frac{1}{V_0} \int_{V_2} E dV.$$

Учитывая, что высокодисперсные частицы металла в виде системы малых сфер (фаза 2), которые распределены в матрице (фаза 1), находятся во внешнем электрическом поле E , согласно [7], имеем

$$\theta_2 = \frac{3\varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}, \quad (2)$$

и тогда

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 + 3f_2\varepsilon_1 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}. \quad (3)$$

Поскольку электрическое поле, которое индуцируется такой металлической сферой на расстоянии r от нее, составляет величину порядка $\frac{R^3}{r^3} E_0 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1}$ [2], где R – радиус сферы, E_0 – напряженность внешнего поля, r_0 – расстояние, на котором можно пренебречь этим индуцированным полем, получим:

$$r_0 \gg R \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \right)^{1/3}. \quad (4)$$

Таким образом, при $f_2 \leq R^3 / r_0^3$ имеем:

$$f_2 \ll \left| \frac{\epsilon_2 + 2\epsilon_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1} \right|, \quad (5)$$

что соответствует области рассмотренных содержаний ингредиента $|f_2 \leq 0,1 \text{ об\%}|$. Учитывая, что для исследуемых систем $\epsilon_2 > \epsilon_1$, величины $\bar{\epsilon}$ для верхней и нижней границ соответственно равны:

$$\bar{\epsilon}_g = \epsilon_2 + \frac{f_1}{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^{-1} + f_2 \epsilon_2 / 3}, \quad (6)$$

и

$$\bar{\epsilon}_n = \epsilon_1 + \frac{f_2}{(\epsilon_2 - \epsilon_1)^{-1} + f_1 \epsilon_1 / 3}. \quad (7)$$

Используя аналитическое представление [8], удалось отделить зависимость $\bar{\epsilon}$ от топологии структуры композита. Суть в том, что введение функций

$$F = 1 - \frac{\bar{\epsilon}}{\epsilon_1}, \quad (8)$$

а не отдельно ϵ_1 и ϵ_2 для ГС, а также

$$L = (1 - \epsilon_2 / \epsilon_1)^{-1} \quad (9)$$

позволяет рассмотреть $F(L)$ как аналитическую функцию комплексной переменной L . Поскольку композит должен рассеивать энергию, если ее рассеивает хотя бы одна из фаз (1, 2), тогда $Im \bar{\epsilon} > 0$ там, где $Im \epsilon_1 > 0$. В нашем случае $Im L \neq 0$, тогда $Im F(L) / Im L < 0$ для $0 \leq L \leq 1$.

Таким образом, в ГС имеют место диэлектрические потери энергии, при этом, с учетом однородности электрического поля, свободная энергия единицы объема ГС составляет величину [2]:

$$dW = -SdT + \xi d\rho + \frac{1}{4\pi} EdD, \quad (10)$$

где S – энтропия; ξ – химический потенциал; ρ – масса единицы объема вещества. Соответственно при действии на композит температурным полем происходит изменение характеристик на величину при нагревании:

$$dW_n = -S_n dT + \xi_n d\rho + \left(\frac{1}{4\pi} EdD \right)_n, \quad (11)$$

и охлаждении:

$$dW_o = -S_o dT + \xi_o d\rho + \left(\frac{1}{4\pi} EdD \right)_o. \quad (12)$$

Следовательно, в режиме нагрев–охлаждение композита изменение свободной энергии при постоянном содержании ингредиентов равно:

$$\Delta W = dW_n - dW_o = -\Delta SdT + \Delta\xi d\rho + \Delta\left(\frac{1}{4\pi}EdD\right), \quad (13)$$

где разность ΔS между энтропией состояний характеризует направление процесса; $\Delta\xi$ – движущая сила перехода системы в новое квазиравновесное состояние; $\Delta\left(\frac{1}{4\pi}EdD\right)$ указывает на изменение величины энергии электрического поля, происходящее за счет наличия ГС в поле внешних с.п.п. Знание ее величины позволяет определить диссипацию энергии в композите, находящемся во внешнем переменном (ω) электрическом поле E . Так, мощность, рассеиваемая в единице объема ГС за единицу времени, составляет величину [6]:

$$P = \omega E^2 \bar{\epsilon} \operatorname{tg} \delta = cS, \quad (14)$$

где ω – частота; E – напряженность поля; $\bar{\epsilon} = Re \bar{\epsilon}$; δ – угол потерь; $\bar{\epsilon} \operatorname{tg} \delta$ зависит от температуры и содержания ингредиентов в системе; c – постоянная; S – площадь кривой, ограниченной $Re \bar{\epsilon} - \operatorname{tg} \delta$.

С помощью полученных аналитических соотношений проанализируем результаты экспериментальных исследований диэлектрических потерь энергии в композите.

Экспериментальная часть

В качестве исходного полимера для проведения исследований был выбран поливинилхлорид (ПВХ) марки ПВХ-С-65 с ММ-1,4·10⁵ и $T_d = 354$ К (Каустик, Башкортостан).

Наночастицы меди вводили в ПВХ с помощью взрыва проводника [3], который закорачивали на батарею конденсаторов емкостью 50 мкФ при напряжении 10 кВ. Преимущественный размер частиц наполнителя составляет 13 нм, а его содержание в ПВХ варьировали в диапазоне (0 ÷ 0,1) об%.

Диэлектрические свойства ПВХ–систем $\epsilon', \epsilon'', \operatorname{tg} \delta$ исследовали с помощью моста Р 5083 на частоте 100 кГц в температурном интервале (293 ÷ 393) К при скорости нагрева образца 3 К/мин. В качестве эталона выбран плавный кварц ($\epsilon_{кв} = 3,8$; $\operatorname{tg} \delta_{кв} = 2 \cdot 10^{-4}$). Погрешность измерений не превышала 1% [9].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана концентрационная зависимость $\epsilon, \bar{\epsilon}, \bar{\epsilon}_n, \bar{\epsilon}_g$ и $\operatorname{tg} \delta$ при $T = 293$ К. Из приведенных результатов следует, что зависимость $\epsilon(\varphi)$, после первого нагрева (рис. 1,а, кривая 2) в диапазоне (0 ≤ φ ≤ 0,06) об%, носит нисходящий характер. Однако в диапазоне содержания наполнителя (0,06 ≤ φ ≤ 0,1) об% характер зависимости $\epsilon(\varphi)$ инвертируется на противоположный. При этом в области $\varphi = 0,09$ об% Cu наблюдается аномальный характер зависимости, соответствующий минимуму величины $\operatorname{tg} \delta$ (рис. 1,б). Характерно, что после второго нагрева образцов (рис. 1,а, кривая 3) в диапазоне (0 ≤ φ ≤ 0,06) об% наблюдается линейное возрастание величины $\epsilon(\varphi)$, однако в диапазоне (0,06 ≤ φ ≤ 0,1) об% такой характер зависимости нарушается. При этом зависимость $\epsilon(\varphi)$ после первого и второго нагрева в диапазоне (0,07 ≤ φ ≤ 0,1) об% носит одинаковый S–образный характер. Проведенные, согласно соотношению (3), расчеты усредненной диэлектрической проницаемости $\bar{\epsilon}$ показали, что ее величина незначительно возрастает (рис. 1,а) с ростом концентрации нанонаполнителя и находится в пределах между значениями $\bar{\epsilon}_n$ и $\bar{\epsilon}_g$ (соотношения 6, 7) (рис. 1,б). В случае зависимости $\operatorname{tg} \delta(\varphi)$ для исходного материала, а также после первого и второго нагрева установлено, что ее изменения сохраняются во всем диапазоне концентраций наполнителя (рис. 1,б). Однако, как и в случае $\epsilon(\varphi)$ (рис. 1,а), наблюдается ярко выраженный минимум этой величины при $\varphi = 0,06$ об% Cu.

При первом нагревании исследуемых образцов при 293 К ≤ T ≤ 393 К в диапазоне содержания наполнителя (0 ≤ φ ≤ 0,07) об% – величина площадей, которые пропорциональны величине диссипации энергии P (соотношение (14)), увеличивается. Однако при достижении $\varphi = 0,08$ об% она имеет

тенденцию к уменьшению (рис. 2,а). В процессе последующего охлаждения этих же образцов наблюдается (представлены результаты в виде гистограмм) более равномерное изменение величины P (рис. 2,б). При последующем нагревании–охлаждении исследуемых образцов имеет место наблюдаемый ранее характер зависимости $P(S) = f(T)|_{\varphi}$, как и в случае первого охлаждения.

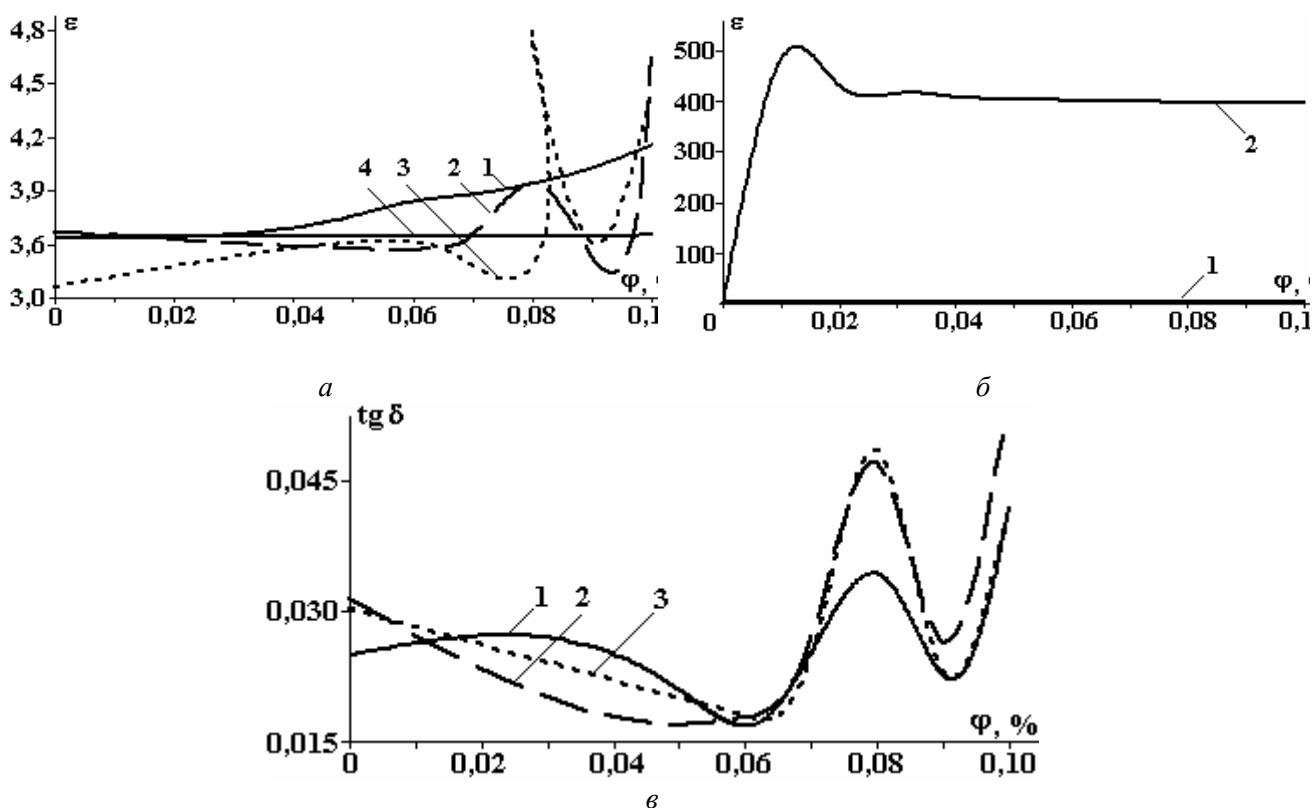


Рис. 1. Концентрационные зависимости величин диэлектрических характеристик ГС (ПВХ + Си) при $T=293K$: а – $\varepsilon(\varphi)$ (1 – исходный образец, 2 – после первого нагрева, 3 – после второго нагрева, 4 – $\bar{\varepsilon}$ (расчет(3))); б – $\varepsilon(\varphi)$ (1 – $\bar{\varepsilon}$, $\bar{\varepsilon}_i$ (расчет (3) и (7)), 2 – $\bar{\varepsilon}_a$ (расчет (6))); в – $\text{tg } \delta(\varphi)$ (1 – исходный образец, 2 – после первого нагрева, 3 – после второго нагрева)

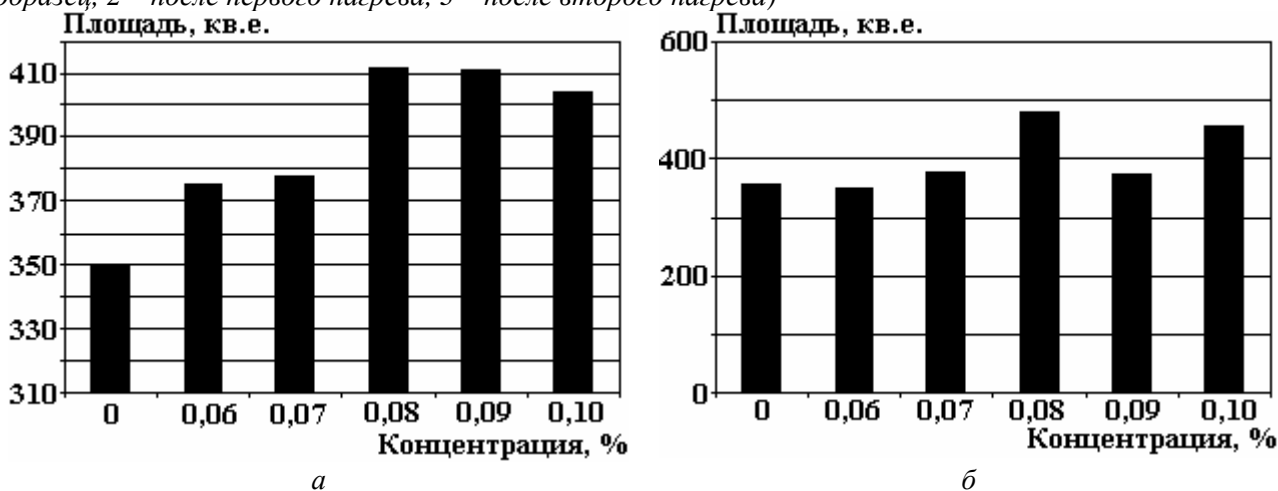


Рис. 2. Гистограммы площадей гистерезисных кривых $\varepsilon' = f(\varphi)|_T$: а – нагрев; б – охлаждение

На рис. 3 приведены в виде гистограмм значения площадей, характеризующих результирующий процесс нагревания–охлаждения образцов при ($0 \leq \varphi \leq 0,1$) об% нанодисперсной меди. Как и ранее (рис. 1 и 2), наблюдается нелинейный характер изменения свойств композита.

Полученные ранее результаты (рис. 1–3) позволяют, используя соотношения (14), проследить за характером изменения величин $\bar{\varepsilon} \text{tg } \delta = f|T|_{\varphi}$ и $\bar{\varepsilon} \text{tg } \delta = \psi|_{\varphi}|_T$, значения которых представлены в виде гистограмм на рис. 4 и 5. Оказалось, что по мере проведения повторного нагрева композита по-

сле его циклического нагрева–охлаждения происходят релаксационные изменения топологии материала в направлении упорядочения структурообразования системы.

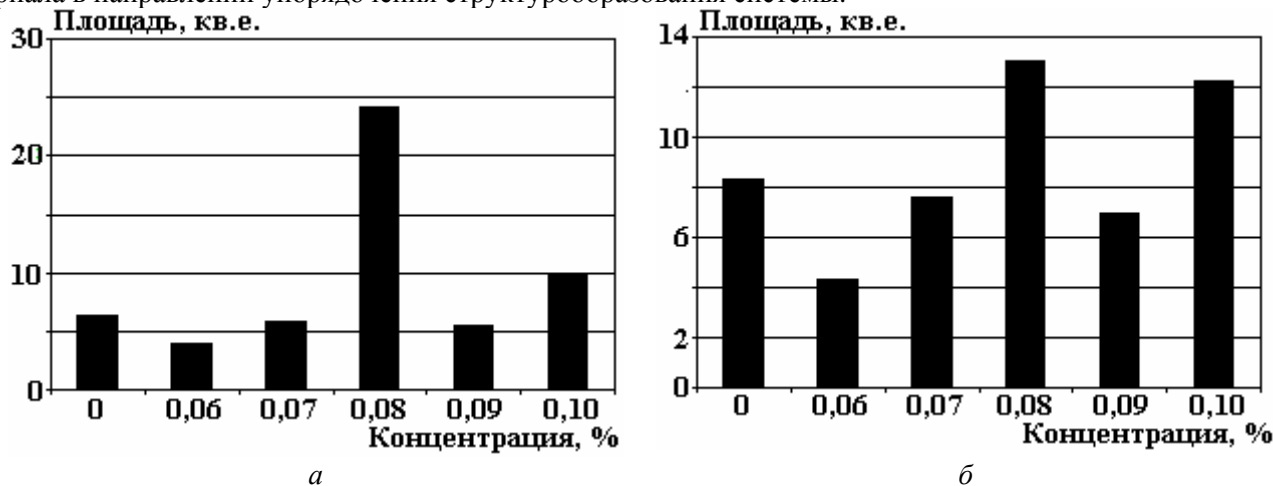


Рис. 3. Гистограммы площадей гистерезисных кривых $\operatorname{tg} \delta = f(\varphi)|_T$: а – нагрев № 1; б – охлаждение № 2

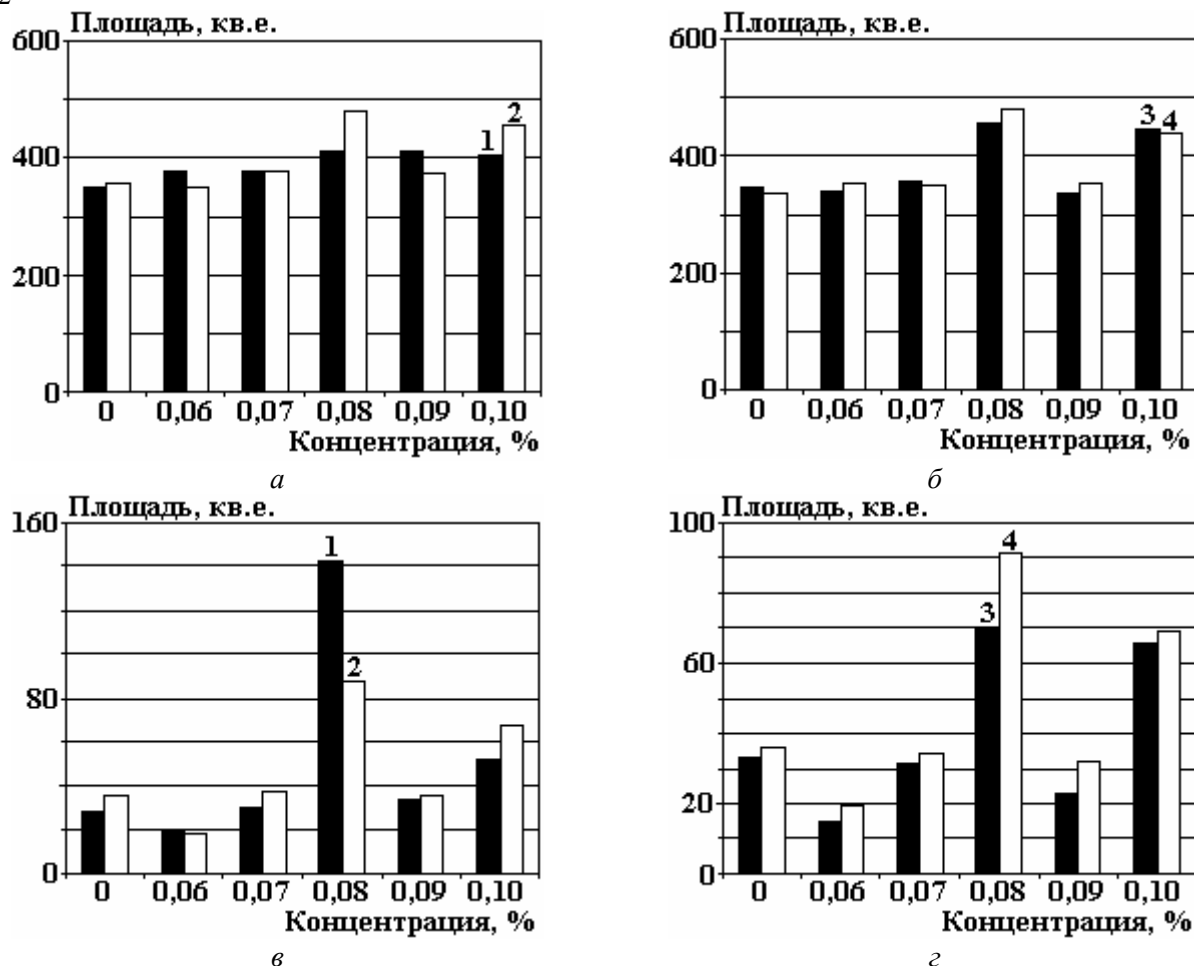


Рис. 4. Гистограммы площадей гистерезисных кривых: а, б -- $\varepsilon' = f(\varphi)|_T$; в, з -- $\varepsilon'' = f(\varphi)|_T$. 1 – нагр. № 1; 2 – охл. № 1; 3 – нагр. № 2; 4 – охл. № 2

Установлено, что при скорости нагрева композита $3^{\text{град}}/\text{мин}$ в рассмотренном диапазоне тем-

ператур не происходит деструкция материала [10], поэтому значение величины $\Delta \left(\frac{1}{4\pi} EdD \right)$ позволяет проанализировать характер изменения ΔS (соотношение (13)). Из условия минимализации ΔW при $d\rho = 0$ (13) следует, что $S_0 < S_i$. В таблице представлены результаты приведенных расчетов,

соответствующих величинам, характеризующим электрофизические свойства материала, как следствие его топологических характеристик.

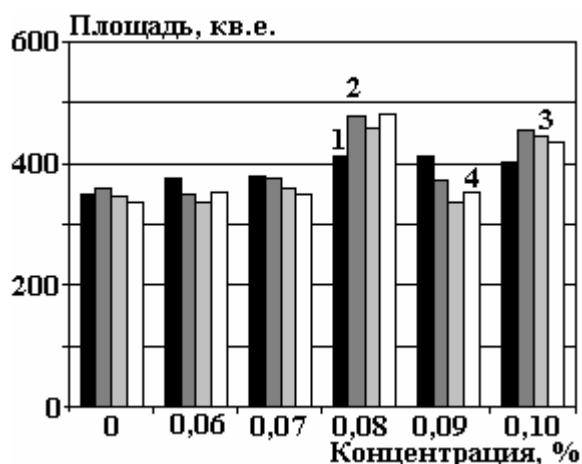


Рис. 5. Гистограммы площадей гистерезисных кривых $\varepsilon' = f(\varphi)|_T$: 1 – нагр. № 1; 2 – охл. № 1; 3 – нагр. № 2; 4 – охл. № 2

Значения площадей гистерезисных кривых $\varepsilon'(\varepsilon'', \text{tg} \delta) = f(\varphi)|_{T(293-378)}$ ПВХ-систем, обусловленных нагревом–охлаждением материала

$\varphi_{об}, \%$	ε'				ε''				$\text{tg} \delta$			
	$S_{нагр. \text{ №1}}$	$S_{охл. \text{ №1}}$	$S_{нагр. \text{ №2}}$	$S_{охл. \text{ №2}}$	$S_{нагр. \text{ №1}}$	$S_{охл. \text{ №1}}$	$S_{нагр. \text{ №2}}$	$S_{охл. \text{ №2}}$	$S_{нагр. \text{ №1}}$	$S_{охл. \text{ №1}}$	$S_{нагр. \text{ №2}}$	$S_{охл. \text{ №2}}$
0	349,36	357,33	346,31	334,84	28,46	35,18	32,78	35,90	6,28	6,87	6,74	8,32
0,06	375,53	348,22	336,55	351,85	19,32	17,68	14,89	19,22	3,86	3,90	3,69	4,30
0,07	377,56	376,44	356,47	349,27	29,85	37,77	31,31	34,03	5,81	8,18	6,43	7,58
0,08	411,52	478,47	455,77	478,88	142,82	87,62	70,23	91,20	24,18	13,29	10,65	12,99
0,09	410,90	373,02	334,71	351,50	33,66	35,05	23,10	31,94	5,46	7,09	5,32	7,00
0,10	404,04	455,72	445,49	436,48	52,22	67,91	65,96	68,92	9,77	11,45	11,78	12,17

Заключение

Проведенные исследования показывают, что полимерные диэлектрики образуют гетерогенные системы в результате электрического пробоя и взрыва проводника. При этом под действием температурного и переменного электрического поля могут происходить диссипативные процессы в результате нагрева–охлаждения композита. С помощью аналитических соотношений и результатов эксперимента показано, что при этом наблюдается изменение топологии материала и, как следствие, его свойств. С учетом статистического распределения нанодисперсного металла при $\varphi \leq 0,1$ об% возможна эксплуатация многожильного электрокабеля за счет направленного воздействия на структуру композита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я.Б., Компанец А.С. *Математическая теория горения и взрыва*. М.: Наука, 1980.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теория поля*. М.: Наука, 1973.
3. Конель Г.И., Фортов В.Е., Разоренов С.В. Ударные волны в физике конденсированного состояния. *УФН*. 2007, **177**(8), 809–803.
4. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Тимошевский Э.Е. *Кинетическая природа прочности твердых тел*. М.: Наука, 1974.
5. Robin T., Souillard B. Concentration – dependent for AC hopping conductivity and permittivity. *Europhys. Lett.* 1993, **22**(9), 729–734.
6. McQuarrie D.A. *Statistical Mechanics*. N.Y.: Harper and Row. 1976. Chap.13.
7. Kenyon W. Texture effects on megahertz dielectric properties of calcite rock samples. *J. Appl. Phys.* 1984, **55**(8), 3153–3159.

8. Bergman D.J., Rigorous bounds for the complex dielectric constants of a two – component composite. *Ann. Phys* (New York). 1982, **138**(1), 78–114.
9. Колупаев Б.С. *Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем*. Под ред. С.Л. Френкеля. Л.: ЛГУ, 1980.
10. Колупаев Б.Б., Клепко В.В., Лебедев Е.В., Колупаев Б.С. Фононная релаксация и внутреннее трение в гетерогенных системах на основе поливинилхлорида. *Высокомолек. соед. Серия А*, 2010, **52**(2), 249–253.

Поступила 15.07.10

Summary

Electrophysical features of electric cable transiting to a state of the heterogenic polymer system due to the explosion of the conductor were examined. Using cyclic heating-cooling of the composite the changes in it's topology are achieved. This gives us an ability to regulate the dielectric features of the system for it's usage.
