

На правах рукописи



ОСИНА Юлия Константиновна

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИМЕРНЫХ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛАХ**

Специальность 05.09.02 – Электротехнические материалы и изделия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном
учреждении высшего образования
«Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель:

Борисова Маргарита Эдуардовна
доктор технических наук, профессор,
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого» (ФГАОУ ВО «СПбПУ»)

Официальные оппоненты:

Кастро Арата Рене Алехандро
доктор физико-математических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Российский
государственный Педагогический университет им.
А.И. Герцена» (ФГБОУ ВО «РГПУ им. А. И.
Герцена»), ведущий научный сотрудник НИИ физики

Гофман Иосиф Владимирович
кандидат химических наук, Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки
«Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук» (ФГБУН «ИВС РАН»),
старший научный сотрудник лаборатории № 22

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»
(ФГАОУ ВО «СПГУ»)

Защита состоится «03» октября 2017 г. в 12:00 часов на заседании диссертационного совета Д
212.229.16 при ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по
адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, Главный учебный корпус, ауд. 284.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-
Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте <https://www.spbstu.ru/>.

Автореферат разослан «__» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.229.16,
кандидат технических наук, доцент



Журавлева Наталия Михайловна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. С процессами накопления и релаксации заряда в полимерных диэлектриках связаны такие электрофизические явления как электретный эффект, поляризация, электропроводность, абсорбционные характеристики, явления пробоя и старения.

Достаточно подробно электретный эффект исследован в полимерных диэлектриках. На основе полимерных пленок изготавливают электретные мембраны, используемые в микрофонах, телефонах и фильтрах.

Широкое распространение получили полимерные композиционные материалы, которые применяются в электронной технике, машиностроении, приборостроении. В последние годы большое внимание уделяется изучению стабильности электретного состояния в композиционных материалах на основе полиэтилена (ПЭ) в связи с тем, что ПЭ находит применение в качестве электретных прокладок при герметизации узлов машин нефтедобывающего оборудования, а также «активных» упаковочных материалов. Способность диэлектрика накапливать и сохранять заряд в электретах играет положительную роль. Известно, что стабильность электретного состояния зависит от природы частиц, их дисперсности и оптимальной концентрации наполнителя. Изучены электретные свойства с оксидными, диэлектрическими и керамическими наполнителями. Однако, интерес к разным видам наполнителей не исчерпан. Поэтому в работе рассмотрено влияние технического углерода и природных минеральных наполнителей – диатомита и цеолита на процессы накопления и релаксации заряда в ПЭ.

Полимерные композиционные материалы на основе ПЭ широко применяются в электроизоляционной, конденсаторной и кабельной технике, где способность диэлектрика накапливать и сохранять заряд приводит к отрицательным явлениям. Накопление объемного заряда при эксплуатации кабеля на постоянном напряжении приводит к искажению электрического поля, в результате чего уменьшается электрическая прочность и ресурс работы изоляции. В настоящее время в России изготавливают кабели с изоляцией из сшитого ПЭ (СПЭ) только на переменное напряжение, однако в Европе и Японии уже на протяжении многих лет эксплуатируют кабели с изоляцией из СПЭ на постоянное напряжение. Применение этих кабелей имеет ряд преимуществ. С учетом импортозамещения кабелей на постоянное напряжение изучение абсорбционных свойств изоляции имеет практическое значение с экономической точки зрения.

В связи с вышеизложенным представляется весьма актуальным изучение процессов накопления и релаксации заряда, в том числе и абсорбционных явлений в полимерных модифицированных и композиционных материалах на основе ПЭ.

Степень разработанности темы исследования. В настоящее время большое внимание уделяется исследованию механических, электро- и теплофизических свойств композиционных материалов на основе ПЭ. Зависимости, характеризующие стабильность электретного состояния полимерных материалов, анализируются с помощью различных физических модельных представлений. Рассмотрены модели релаксации заряда, учитывающие роль собственной проводимости γ и освобождения носителей заряда с ловушек.

Для изучения электретных свойств и оценки энергетической глубины ловушек носителей заряда применяются методы термоактивационной, диэлектрической, инфракрасной (ИК) – спектроскопии.

Изучение абсорбционных характеристик является неразрушающим методом контроля и диагностики электрической изоляции кабелей. В литературе представлено большое количество работ, посвященных изучению абсорбционных характеристик и их анализу на основе различных

эквивалентных схем. Однако, в большинстве случаев в этих работах не рассматриваются разные методы оценки коэффициента абсорбции k_a . Экспериментальное изучение абсорбционных характеристик – токов зарядки $I_{зар}(t)$ и разрядки $I_{раз}(t)$, восстановленного напряжения $U_v(t)$, напряжения саморазряда $U_c(t)$ проводилось, как правило, без учета взаимосвязи между ними. Практический интерес представляет диагностика электрической изоляции кабелей по абсорбционным характеристикам.

Цель работы. Изучение процессов накопления и релаксации заряда для повышения эффективности разработки кабелей с изоляцией из СПЭ и определение влияния минеральных наполнителей на стабильность электретоного состояния ПЭ.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

-исследовать стабильность электретоного состояния в композиционных образцах ПЭ с техническим углеродом (диаметр частиц ~ 27 нм), диатомитом и цеолитом (размер частиц не превышал 50 мкм);

-изучить абсорбционные характеристики СПЭ и композиционного полиэтилена низкого давления с природными минеральными наполнителями;

-проанализировать экспериментальные данные, определить механизм накопления и релаксации заряда в образцах композиционного и сшитого ПЭ.

Научная новизна работы. Исследован комплекс явлений, связанных с процессами накопления и релаксации заряда в модифицированных образцах ПЭ.

1. Установлено, что в пластинах полиэтилена высокого давления (ПЭВД) с техническим углеродом марки к.354, заряженных в коронном разряде, релаксация заряда происходит за счет освобождения носителей с ловушек, что следует из сравнения максвелловских времен релаксации заряда, рассчитанных по стационарному значению сквозного тока, и времен релаксации заряда, определенных из зависимостей компенсирующей разности потенциалов от времени $U_r(t)$. Глубокие ловушки с энергией активации $W \sim 1,0$ эВ образуются вблизи частиц углерода в области с нарушенной структурой.

2. Показано, что в пластинах композиционного полиэтилена низкого давления (ПЭНД) с диатомитом и ПЭНД с цеолитом релаксация заряда при нормальных условиях хранения образцов обусловлена освобождением носителей с ловушек, а при $T = 90-110^0C$ – собственной проводимостью диэлектрика. Энергия активации проводимости ПЭНД с цеолитом об. концентрацией 6 % выше ($W \sim 2,0$ эВ), чем ПЭНД с диатомитом ($W \sim 1,1$ эВ).

3. Методом термоактивационной спектроскопии впервые установлено, что релаксация заряда в силанольносшитом ПЭ (ССПЭ) в низкотемпературной области обусловлена освобождением носителей с ловушек, которыми могут быть ОН и Si-O-Si группы, обнаруженные в ИК – спектре пропускания, а в высокотемпературной области – проводимостью диэлектрика. Величина W проводимости СПЭ составляет $(0,85 \pm 0,03)$ эВ.

4. Показано, что коэффициент пропускания излучения композиционного ПЭНД с диатомитом и ПЭНД с цеолитом зависит от концентрации наполнителя, поэтому контроль концентрации частиц наполнителя можно проводить оптическим методом с использованием гелий – неоновый лазер с длиной волны 0,63 мкм.

5. Впервые проведен анализ абсорбционных явлений в СПЭ на основе двух адекватных схем – эквивалентной схемы Фойгта и Максвелла. Установлено, что в СПЭ в постоянном электрическом поле с напряженностью $E \sim 10^6$ В/м накопление гомозаряда происходит за счет поляризации Максвелла – Вагнера, обусловленной повышенной проводимостью приповерхностного слоя пленки по сравнению с толщей образца.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. введение 2 и 4 об. % технического углерода марки к.354 в ПЭВД повышает временную стабильность электретоного состояния. При комнатной и при повышенных (60-80⁰С) температурах хранения образцов оптимальная концентрация технического углерода в матрице ПЭВД составляет 4 %. Установлено, что релаксация гомозаряда происходит за счёт освобождения носителей заряда с ловушек и их движения с перезахватом через объем диэлектрика.
2. Величина предельного коэффициента абсорбции $k_{пр}$ СПЭ, рассчитанного по эквивалентной схеме Фойгта, учитывающей абсорбционные емкости, существенно больше коэффициента абсорбции k_a^B , определенного по максимуму восстановленного напряжения U_B^M .
3. Способность сохранять заряд пероксидноштитой изоляции меньше, чем силанольноштитой. Релаксация заряда в ССПЭ в низкотемпературной области обусловлена освобождением носителей заряда с ловушек, а в высокотемпературной области – проводимостью диэлектрика.

Теоретическая значимость работы. На основании совокупности экспериментальных данных, с помощью взаимодополняющих методов термоактивационной, диэлектрической и ИК - спектроскопии, установлены механизмы накопления и релаксации заряда в модифицированных образцах ПЭ. Анализ экспериментальных результатов проведен на основе современных теоретических представлений о природе процессов накопления и релаксации электретоного заряда в исследуемых полимерах. Полученные результаты вносят вклад в развитие физики полимерных модифицированных и композиционных материалов.

Практическая значимость работы.

1. Установлено, что абсорбционные временные характеристики – $I_{зар}(t)$ и $I_{раз}(t)$, $U_B(t)$, $U_C(t)$ и частотные диэлектрические $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$, $tg\delta(\omega)$ зависимости образцов СПЭ при $E \sim 10^6$ В/м описываются на основе линейных эквивалентных схем Максвелла и Фойгта. Показано, что тепловое старение при $T=90^0$ С в течение 400 часов приводит к изменению всех абсорбционных характеристик, в том числе и величины k_a , зависящей от метода его определения и являющейся диагностической характеристикой свойств изоляции СПЭ.
2. Способность накапливать заряд пероксидноштитого ПЭ (ПСПЭ) меньше, чем ССПЭ, поэтому при изготовлении кабеля на постоянное напряжение рекомендовано использовать изоляцию из ПСПЭ.
3. Установлено, что оптимальная концентрация технического углерода марки к.354 в ПЭВД составляет 4 об. %, что обеспечивает наибольшую стабильность электретоного состояния. Это позволяет рассматривать композиционный ПЭВД с углеродом в качестве перспективного материала для создания электретоных прокладок при герметизации узлов машин нефтедобывающего оборудования, а также «активного» упаковочного материала.
4. Методом токов термостимулированной деполяризации (ТСД) показано, что величина накопленного заряда в образцах ПСПЭ производства «Река» на порядок выше, чем у других производителей («Электрокабель», «Таткабель»). Установлено, что токи термостимулированной поляризации (ТСП), т.е. температурные зависимости $\gamma(T)$, измеренные в динамическом режиме, в образцах ПСПЭ разных производителей кабелей практически не отличаются.

Методология и методы исследования. Применен комплекс методов исследования процессов накопления и релаксации заряда композиционных и шшитых ПЭ: метод компенсации с вибрирующим электродом, метод токов ТСД и ТСП, метод ИК – спектроскопии. Для контроля %-го содержания наполнителя использовался оптический метод.

Изучены абсорбционные характеристики – $I_{\text{зар}}(t)$, $I_{\text{раз}}(t)$, $U_{\text{в}}(t)$, $U_{\text{с}}(t)$, $k_{\text{а}}(T)$, $k_{\text{пр}}(T)$, $k_{\text{а}}^{\text{В}}(T)$ СПЭ и композиционных ПЭНД. Абсорбционные явления проанализированы на основе эквивалентных схем Максвелла и Фойгта. Рассчитаны зависимости $\varepsilon'(\omega)$, $\varepsilon''(\omega)$ и $\text{tg}\delta(\omega)$ в области низких частот $\omega=(10^4-1)\text{с}^{-1}$. Спектры токов ТСД проанализированы на основе принципа суперпозиции отдельных дебаевских максимумов.

Реализация результатов работы. Результаты диссертационной работы были использованы при разработке кабелей на постоянное напряжение с изоляцией из СПЭ в ООО «ГК «Севкабель» (*Акт использования прилагается к диссертации*).

Достоверность результатов. Достоверность результатов и выводов диссертации обеспечивается: применением различных методик исследования процессов накопления и релаксации заряда модифицированных полимеров, воспроизводимостью экспериментальных данных и их анализом на основе современных теоретических представлений, согласованностью полученных результатов с данными опубликованных работ других исследователей.

Личный вклад автора состоит в участии в постановке цели и задач исследования, проведении измерений, обработке и анализе полученных данных. Все результаты, представленные в работе, получены автором лично или при его непосредственном участии.

Апробация результатов исследования. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XL, XLI научно-практической конференции с международным участием «Неделя науки СПбПУ» (Санкт-Петербург, 2011 и 2012 гг.); IX, X Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» («Modern problems of polymer science»), (Санкт-Петербург, 2013 и 2014 гг.); шестой всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2014» (Москва, 2014 г.); тринадцатой международной конференции «Физика диэлектриков» (Санкт-Петербург, 2014 г.); The 8-th International Symposium «Molecular Order and Mobility in Polymer Systems» (Saint-Petersburg, 2014 г.); XIII международной конференции молодых ученых «Пищевые технологии и биотехнологии» (Казань, 2014 г.); форуме с международным участием «Неделя науки СПбПУ» (Санкт-Петербург, 2014 и 2015 гг.); 2016 IEEE 57th International Scientific Conference on Power and Electrical Engineering of Riga Technical University (RTUCON) (Riga, 2016 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 18 печатных работ, в том числе 4 в изданиях, входящих в перечень ВАК, 3 публикации индексируются в базах Scopus и Web of Science.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа изложена на 157 страницах и состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы, в который включено 179 наименований, и 1 приложения. Диссертация содержит 27 таблиц и 61 рисунок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, степень ее разработанности, определена цель диссертационной работы, указаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы положения, выносимые на защиту, а также представлена апробация полученных результатов.

В первой главе проведен анализ научной литературы по теме диссертационной работы, приведены основные электрические и физико – химические свойства модифицированных полимеров на основе ПЭ, рассмотрено влияние наполнителей на процессы накопления и релаксации заряда, которыми определяются электретные и абсорбционные свойства полимеров.

Из проведенного анализа литературы следует, что интерес к изучению композиционных и модифи-

цированных полимеров сохраняется. Целесообразно провести исследование электретных и абсорбционных свойств как СПЭ, так и ПЭВД с техническим углеродом, ПЭНД с природными минеральными наполнителями – диатомитом и цеолитом. Абсорбционные свойства композиционного ПЭ с природными минеральными наполнителями до последнего времени не изучались.

Таким образом, было определено направление, требующее дальнейшего изучения, и сделаны выводы, на основе которых были сформулированы цель и конкретные задачи настоящей диссертационной работы.

Вторая глава посвящена описанию объектов и методик экспериментальных исследований.

Объектами исследований являлись полимерные материалы на основе ПЭ.

1. Исходные пластины ПЭВД толщиной $h=100$ мкм марки 15313-003 (ГОСТ 16337-77); пластины ПЭВД с техническим углеродом марки к.354 об. концентрацией 2 и 4% $h=350$ и 250 мкм, соответственно. Технический углерод – это дисперсный наполнитель, диаметр частиц которого составляет 27 нм.

2. Пластины ПЭНД $h=280$ мкм марки ПЭ2НТ11-285Д; ПЭНД с диатомитом и ПЭНД с цеолитом об. концентрацией 2 и 6 % ($h=320-440$ мкм). В качестве наполнителя использовались природные минеральные частицы диатомита и цеолита, размер которых не превышал 50 мкм.

Образцы ПЭВД и ПЭНД с наполнителями были предоставлены Казанским национальным исследовательским технологическим университетом (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»).

3. Образцы сшитого ПЭ $h=45$ мкм были получены при разделке кабелей производства «Севкабель», «Электрокабель», «Таткабель», «Река» (на напряжение $U=64/110$ кВ с пероксидносшитой изоляцией) и «Nexans» (на $U=6/10$ кВ с силанольносшитой изоляцией). Пленки срезались с монолитной изоляции кабеля с помощью специального приспособления. Материалы изоляции кабелей – пероксидносшитая композиция марки HFDK 4201 SC компании «Dow Chemical» и силанольносшитая композиция марки LE 4421 (95%) с катализатором LE 4431 (5%) компании «Borealis». Измерения проведены на образцах с электродами из алюминиевой фольги.

При зарядке в коронном разряде между образцом и коронирующим электродом располагалась металлическая сетка со степенью прозрачности $\sim 80\%$, которая обеспечивает равномерную зарядку по поверхности образца до заданного потенциала на сетке. Напряжение между электродами $U_{кор}$ составляло 6 кВ. На сетку относительно подложки подавался отрицательный или положительный потенциал $U_c=400-500$ В, время зарядки составляло 30 секунд.

Зависимости $U_k(t)$ изучались методом компенсации с вибрирующим электродом. Величина U_k измерялась с точностью $\pm(2-5)$ В при разных положениях образца. Хранение образцов осуществлялось при комнатной и при повышенных температурах. Для количественной оценки стабильности электретного состояния зависимости $U_k(t)$ раскладывались на сумму экспонент с соответствующими им временами релаксации τ_{iU} и предэкспоненциальными множителями U_{0i} .

Для изучения природы релаксационных процессов, протекающих в полимерах, применены методы термоактивационной спектроскопии (токи ТСД, токи ТСП). Кривая тока ТСД измерялась вольтметр – электрометром В7-30 в режиме открытой цепи, при этом использовалась прокладка из пленки политетрафторэтилена $h_{пр}=20$ мкм, которая размещалась между металлическим электродом и заряженной пленкой. Погрешность измерения тока на вольтметр –электрометре В7-30 составляет $\pm 5\%$. Предварительно образцы поляризовались в коронном разряде. Регистрация спектра тока ТСД и его обработка осуществлялись с помощью компьютера. С использованием численного моделирования в программе Mathcad сложные спектры плотности тока ТСД $J_{тсд}$ раскладывались на отдельные

максимумы, описываемые кинетикой релаксации заряда первого порядка. Варьируя величину W , с учётом характерных значений плотности тока в максимуме j_m , температуры максимума T_m и суммирования элементарных дебаевских максимумов, добивались совпадения измеренной и расчётной зависимостей плотности тока ТСД.

Абсорбционные токи исходных и модифицированных образцов ПЭ измерялись при повышенных температурах и $E \sim 10^6$ В/м. Анализ токов проводился на основе линейных схем замещения Фойгта (параллельно – последовательная) и Максвелла (последовательно – параллельная). Эквивалентные схемы идентичны при соблюдении определенных условий, которые приведены в работе [1]. Выражения для абсорбционных токов и напряжений, соответствующие схемам Максвелла и Фойгта, имеют вид [1]:

$$\frac{I_{зар}(t) - I_{скв}}{I_{скв}} = -\frac{I_{раз}(t)}{I_{скв}} = -\sum_{i=1}^{n-1} \frac{\prod_{k=1}^n (\mathcal{G}_i - \tau_k)}{\mathcal{G}_i^2 \prod_{k \neq i} (\mathcal{G}_i - \mathcal{G}_k)} \exp(-\frac{t}{\mathcal{G}_i}) = \sum_{i=1}^{n-1} \frac{r_n}{r_i} \exp(-\frac{t}{\mathcal{G}_i}), \quad (1)$$

$$\frac{U_{\sigma}(t)}{U_p} = \sum_{i=1}^n \frac{R_i}{R_{\Sigma}} (1 - \frac{\tau_{\Sigma}}{\tau_i}) \exp(-\frac{t}{\tau_i}) = \sum_{i=1}^n \frac{\prod_{k=1}^n (\tau_i - \mathcal{G}_k)}{\tau_i \prod_{k \neq i} (\tau_i - \tau_k)} \exp(-\frac{t}{\tau_i}), \quad (2)$$

$$\frac{U_c(t)}{U_p} = \sum_{i=1}^n \frac{R_i}{R_{\Sigma}} \exp(-\frac{t}{\tau_i}) = \sum_{i=1}^n \frac{\prod_{k=1}^n (\tau_i - \mathcal{G}_k)}{\prod_{k \neq i} (\tau_i - \tau_k)} \exp(-\frac{t}{\tau_i}), \quad (3)$$

где $I_{скв}$ – сквозной ток; U_p – поляризующее напряжение; r_n – сопротивление утечки, c_n – безынерционная емкость, r_i , c_i – сопротивление и емкость каждого i -го слоя (параметры эквивалентной схемы Фойгта); R_i , C_i – параметры эквивалентной схемы Максвелла; $\tau_i = R_i C_i$ времена релаксации по напряжению и току $\mathcal{G}_i = r_i c_i$, соответственно.

$$C_{\Sigma} = \left[\sum_{i=1}^n C_i^{-1} \right]^{-1} = c_n; \quad R_{\Sigma} = \left[\sum_{i=1}^n R_i \right] = r_n; \quad \tau_{\Sigma} = R_{\Sigma} C_{\Sigma} = \mathcal{G}_n. \quad (4)$$

По измеренным зависимостям $I_{зар}(t)$ определялись параметры r_n , r_i , c_i эквивалентной схемы Фойгта. Безынерционная емкость c_n измерялась на RLC измерителе Е7-8 при частоте $f=1000$ Гц.

Абсорбционные явления характеризуются коэффициентом абсорбции, который является одной из основных технических характеристик материалов и изделий. Однако величина k_a зависит от метода и режима измерения. Коэффициент абсорбции рассчитывался с помощью выражений:

$$k_a = \frac{C_a}{C_a + c_n}; \quad k_a^B = U_{\sigma}^M / U_p; \quad k_{np} = \sum_{i=1}^{n-1} c_i / \sum_{i=1}^n c_i + c_n, \quad (5)$$

где C_a – абсорбционная емкость, U_{σ}^M – восстановленное напряжение в максимуме.

Измерение пробивного напряжения $U_{пр}$ образцов СПЭ проведено на установке СКАТ-70 при постоянном напряжении. Для устранения краевых частичных разрядов образцы пробивались в масле.

Контроль процентного содержания диатомита и цеолита в ПЭНД проводился по поглощению лазерного излучения с длиной волны 0,63 мкм.

ИК - спектры пропускания образцов СПЭ измерялись на установке VERTEX 80/80V в диапазоне

частот 600-4000 см⁻¹ при 20⁰С.

Таким образом, использован комплекс методик, позволяющих получить информацию о процессах накопления и релаксации заряда в модифицированных образцах ПЭ.

В третьей главе представлены основные экспериментальные данные, полученные при изучении электретных и электрических свойств пластин ПЭВД марки 15313-003 и ПЭНД марки ПЭ2НТ11-285Д с различного рода наполнителями (техническим углеродом, диатомитом, цеолитом).

Изучены процессы релаксации заряда пластин ПЭВД и ПЭВД с 2 и 4 об. % технического углерода. Измерения зависимостей $U_k(t)$ образцов, заряженных в коронном разряде, проведены в изотермических условиях при $T=22, 60-80^0\text{C}$. Начальные значения компенсирующей разности потенциалов составляли $U_k=450\pm 50\text{В}$, что соответствует эффективной поверхностной плотности заряда $\sigma_{\text{эф}}=\epsilon\epsilon_0 U_k/h \approx 6 \cdot 10^{-5} \text{ Кл/м}^2$.

Известно, что при концентрации технического углерода выше 6 об. % уменьшается стабильность электретного состояния [2]. Для определения оптимального %-ого содержания наполнителя были изучены зависимости $U_k(t)$ образцов ПЭВД с 2 и 4 об. % углерода. Показано, что кривые $U_k=f(t)$, измеренные как при $T=22^0\text{C}$ (рисунок 1), так и при $T=60-80^0\text{C}$ (рисунок 2), описываются суммой двух

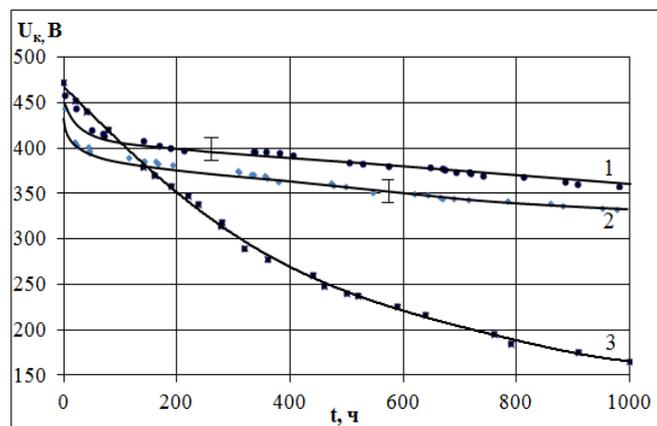


Рисунок 1 – Зависимости $U_k=f(t)$ образцов, хранившихся при $T=22^0\text{C}$: 1 – ПЭВД+4 об. % тех. угл., 2 – ПЭВД+2 об. % тех. угл., 3 – исх. ПЭВД

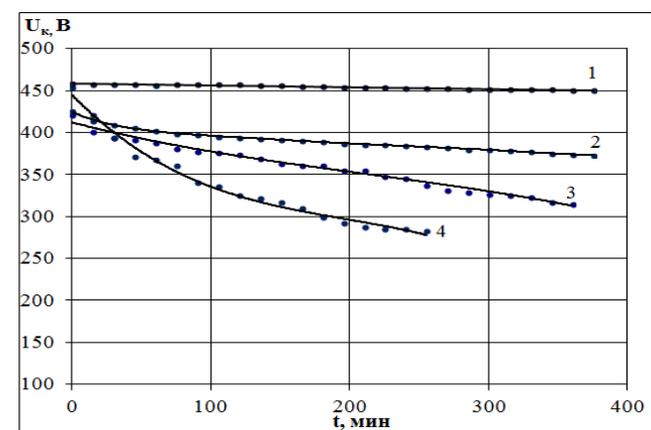


Рисунок 2 – Зависимости $U_k=f(t)$ композиционного ПЭВД +4 об. % тех. угл. при T : 22⁰С (1), 60⁰С (2), 70⁰С (3), 80⁰С (4)

экспонент с временами релаксации τ_{1U} (при больших временах хранения) и τ_{2U} (при малых временах хранения). Время измерения $U_k=f(t)$ при комнатной температуре составляло 1000 часов, при повышенных температурах ~ 8 часов. Скорость спадания U_k на начальном участке зависимости $U_k(t)$ возрастает, а времена релаксации заряда уменьшаются с увеличением температуры. Относительная погрешность определения τ_{1U} при многократных измерениях $U_k(t)$

на партии идентичных образцов не превышает 10 %. Стабильность электретного состояния пластин ПЭВД с 2 и 4 об. % углерода определяется временами τ_{1U} и предэкспоненциальными множителями U_{0i} . Зависимости $\lg\tau_{1U} = f(5040/T)$ представлены на рисунке 3, из которого видно, что с увеличением температуры значения τ_{1U} и τ_{2U} уменьшаются. Итак, введение в ПЭВД 2 и 4 об. % технического углерода приводит к повышению стабильности электретного состояния. Оптимальная концентрация технического углерода в ПЭВД как при комнатной, так и при повышенных температурах, составляет 4 об. %.

Для уточнения роли собственной проводимости γ в процессе релаксации заряда измерялись зависимости $I_{\text{зар}}=f(t)$ в изотермических условиях в интервале $T=70-90^0\text{C}$. Зависимости удельной проводимости $\gamma = f(t)$ пластин ПЭВД, рассчитанные из кривых $I_{\text{зар}}=f(t)$,

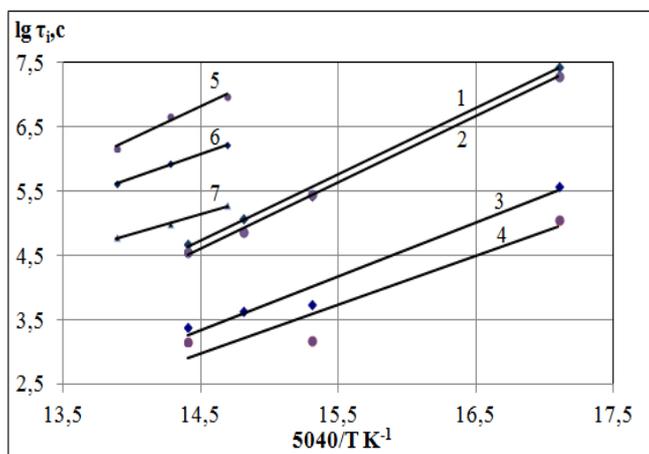


Рисунок 3 – Зависимости $\lg \tau_i = f(5040/T)$ ПЭВД с тех. угл.: 1 – τ_{1U} (2 об.%), 2 – τ_{1U} (4 об. %), 3 – τ_{2U} (2 об.%), 4 – τ_{2U} (4 об.%), 5 – τ_M (4 об. %), 6 – τ_M (2 об. %), 7 – τ_M исх. ПЭВД

приведены на рисунке 4. Видно, что γ уменьшается в течение 1000 секунд, после чего достигает стабильного значения (рисунок 4). Величины максвелловского времени релаксации $\tau_M = \epsilon \epsilon_0 / \gamma$, соответствующие установлению сквозного тока, в ПЭВД с 4 об. % наполнителя ~ в 4 раза больше, чем в ПЭВД с 2 об. %. В пластинах исходного ПЭВД величина τ_M на порядок меньше, чем в композиционных образцах ПЭВД. Зависимости $\lg \tau_{1U} = f(5040/T)$ и $\lg \tau_M = f(5040/T)$ исходных и композиционных образцов ПЭВД (рисунок 3) в интервале $T = 20-90^\circ\text{C}$ имеют прямолинейный характер. Энергии активации, рассчитанные по наклону этих прямых, приведены в таблице 1.

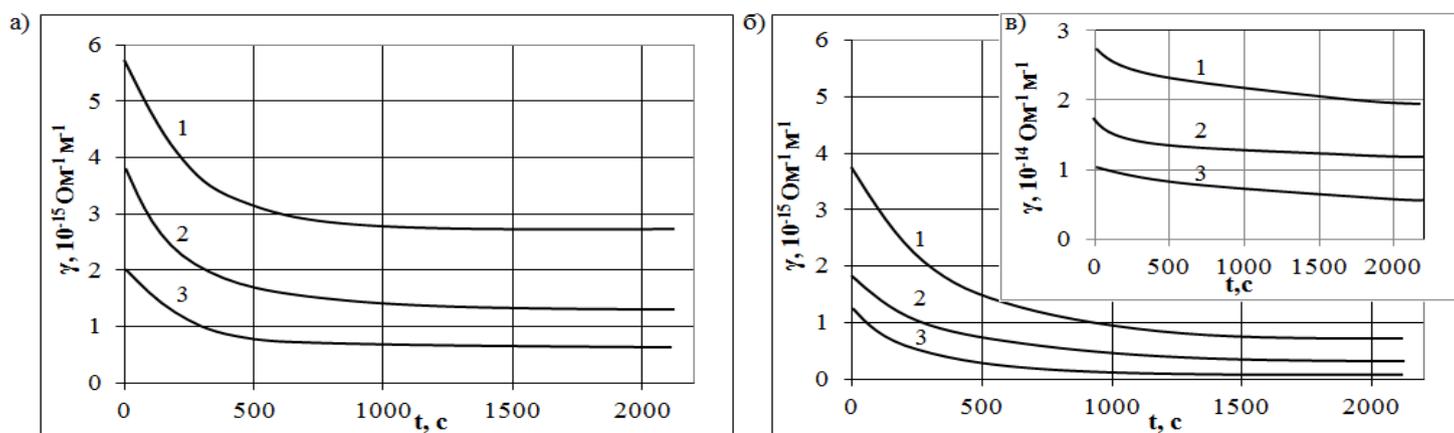


Рисунок 4 – Зависимости $\gamma = f(t)$ пластин ПЭВД с 2 об. % (а), 4 об. % (б) тех. угл., исх. ПЭВД (в) при T : $90^\circ\text{C} - 1$, $80^\circ\text{C} - 2$, $70^\circ\text{C} - 3$

Таблица 1 – Энергии активации W времен релаксации

τ_{1U} и τ_M	W , эВ.
исх. τ_M	$0,60 \pm 0,01$
2% τ_{1U}	$1,00 \pm 0,02$
4% τ_{1U}	$1,00 \pm 0,02$
2% τ_{2U}	$0,80 \pm 0,02$
4% τ_{2U}	$0,70 \pm 0,01$
2% τ_M	$0,70 \pm 0,01$
4% τ_M	$1,00 \pm 0,02$

В результате полученных экспериментальных данных установлено, что величина τ_M пластин ПЭВД с 4 об. % технического углерода оказалась на 2 порядка больше, чем τ_{1U} , а для ПЭВД с 2 об. % величина τ_M на 1,5 порядка больше, чем τ_{1U} , что свидетельствует в пользу механизма релаксации заряда за счет освобождения носителей с ловушек и их движения с перезахватом в поле электрета. Ловушками в ПЭВД могут быть границы аморфных и кристаллических фаз, химические дефекты и примеси [3]. Введение углерода в ПЭВД способствует возникновению новых структурных элементов, в которых образуются глубокие ловушки.

Показано, что при зарядке в коронном разряде скорость релаксации накопленного в диэлектрике отрицательного гомозаряда незначительно выше, чем положительного как для образцов с 2-х %, так и с 4 %-ным содержанием технического углерода. Это подтверждает механизм релаксации заряда за счет освобождения захваченных носителей заряда с ловушек.

Помимо технического углерода в работе рассмотрено влияние природных минеральных наполнителей на временную стабильность электретного состояния композиционных образцов ПЭВД.

Показано, что временная стабильность электретного состояния пластин ПЭНД с 6 об. % цеолита несколько выше, чем пластин ПЭНД с диатомитом такой же концентрации. Значения потенциала $U_k(t)$ на относительно стабильном участке через 1000 часов хранения образцов отличаются всего лишь в 1,2 раза. При комнатной температуре хранения электретов релаксация заряда обусловлена освобождением носителей с ловушек. Установлено, что проводимость композиционного ПЭНД, которая может быть как электронного, так и ионного характера, играет определяющую роль в процессе релаксации электретного состояния при повышенной температуре. Более высокую стабильность электретного состояния пластин ПЭНД с 6 об. % цеолита можно объяснить увеличением количества глубоких ловушек, наличие которых повышает стабильность электретного состояния [4].

Наряду с электретными характеристиками изучались и диэлектрические характеристики композиционных образцов ПЭНД. Анализ экспериментально измеренных $I_{зар}(t)$ и $I_{раз}(t)$ и расчет $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$ и $tg\delta(\omega)$ показал, что область дисперсии ϵ' и максимум фактора потерь ϵ'' наблюдаются в диапазоне частот $\omega=10^{-4}-10^{-2} \text{ с}^{-1}$, что свидетельствует о наличии релаксационной поляризации, которой может быть дипольно – ориентационная или поляризация Максвелла – Вагнера. Поляризация Максвелла – Вагнера в данном случае может быть связана с наличием границ раздела между наполнителем и полимером и разной проводимостью приповерхностных слоев и толщи диэлектрика [5]. Оценить вклад поляризации Максвелла – Вагнера в величину ϵ'' достаточно сложно, так как определение параметров ϵ_i и γ_i минеральных наполнителей является отдельной, самостоятельной задачей.

Показано, что в ПЭНД и композиционных материалах на его основе величины k_a и $k_{пр}$ возрастают с ростом температуры. В ПЭНД, ПЭНД с диатомитом и ПЭНД с цеолитом об. концентрацией 2 % и 6 % выполняется соотношение $k_a < k_{пр}$.

В четвертой главе приведены результаты исследования процессов накопления и релаксации заряда пленок СПЭ, непосредственно срезанных с изоляции кабелей. При изучении этих процессов измерялись абсорбционные токи при $E=7 \cdot 10^6 \text{ В/м}$ и токи ТСД образцов, заряженных в коронном разряде. Исходные образцы подвергались термо- и электроочистке (выдержка при $T=100^\circ\text{C}$ и $E \sim 7 \cdot 10^6 \text{ В/м}$ в течение 1 часа), затем разряжались, и проводились многократные измерения абсорбционных токов. При повторных измерениях характер зависимостей $I_{зар}(t)$ и $I_{раз}(t)$ пленок СПЭ воспроизводился. Интервал температур для проведения испытаний выбирался с учетом длительно допустимой температуры нагрева жилы кабеля, которая составляет 90°C . На рисунке 5 приведена зависимость

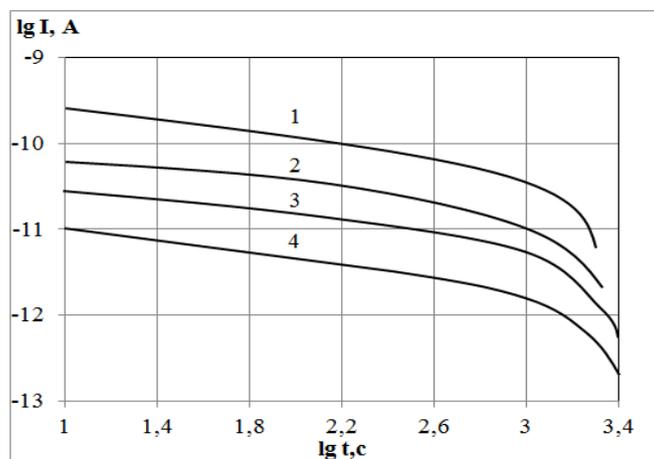


Рисунок 5 – Зависимости $lg I = f(lgt)$ исходных пленок СПЭ при T : 90°C – 1, 80°C – 2, 70°C – 3, 60°C – 4

$lg(I_{зар}-I_{скв})=f(lgt)$ исходных пленок СПЭ. Спадание $I_{зар}$ с течением времени обусловлено релаксационной поляризацией. Установлено, что зависимости $(I_{зар}-I_{скв})=-I_{раз}(t)$ практически симметричны. Зависимость тока от времени определяет абсорбционный заряд, который накапливается в диэлектрике. Величина абсорбционного тока возрастает с увеличением температуры. Во всей температурной области $T=60-90^\circ\text{C}$ зависимости $lgy=f(5040/T)$ и $lgt_M=f(5040/T)$ исходных и подверженных тепловому старению (выдержка при $T=90^\circ\text{C}$, в течении 400 часов) образцов СПЭ, рассчитанные по сквозному току, имеют прямолинейный характер. Показано, что проводимость

Таблица 2 – Энергии активации W проводимости

	W, эВ
ПСПЭ	1,40±0,03
ПСПЭ после теплового старения	0,85±0,02
ССПЭ	0,85±0,02
ССПЭ после теплового старения	0,80±0,01

исходных пленок ПСПЭ и ССПЭ различна. Тепловое старение не оказало существенного влияния на величину γ ПСПЭ, а в ССПЭ после старения величина проводимости возросла. Например, при $T=90^{\circ}\text{C}$ γ увеличилась от 10^{-13} до 10^{-12} $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$. Энергии активации, вычисленные по наклону прямых $\lg\tau_{\text{м}}=f(5040/T)$ образцов СПЭ, представлены в таблице 2.

Установлено, что коэффициент абсорбции $k_{\text{а}}$, рассчитанный из зависимостей $I_{\text{зар}}-I_{\text{скв}}=f(t)$, и предельный $k_{\text{пр}}$, вычисленный по параметрам схемы Фойгта, исходных и состаренных пленок СПЭ увеличивается с ростом температуры. Зависимости $k_{\text{пр}}=f(T)$ и $k_{\text{а}}=f(T)$ подобны. Тепловое старение пленок СПЭ привело к изменению коэффициента абсорбции. В ПСПЭ и ССПЭ выполняется соотношение $k_{\text{а}}^{\text{Б}} < k_{\text{а}} < k_{\text{пр}}$.

Измерение токов проводилось в течение длительного времени, что позволяет перейти к расчету частотных характеристик в области низких частот. Абсорбционные токи анализировались на основе модели структурной неоднородности диэлектрика или соответствующей схемы Фойгта. Параметры шестиэлементной схемы Фойгта c_i , r_i и r_n определялись из кривых $I_{\text{зар}}-I_{\text{скв}}=f(t)$. По измеренным значениям c_n и параметрам c_1, c_2, r_1, r_2, r_n с помощью выражений (6-8) рассчитывались зависимости $\varepsilon'(\omega)$, $\varepsilon''(\omega)$ и $\text{tg}\delta(\omega)$ в диапазоне $\omega=(1\cdot 10^{-3}-1)$ с^{-1} (рисунки 6 и 7).

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{c_n}{c_0} + \frac{c_1}{c_0(1+\omega^2 \mathcal{G}_1^2)} + \frac{c_2}{c_0(1+\omega^2 \mathcal{G}_2^2)} \quad (6)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\omega r_n c_0} + \frac{\omega \mathcal{G}_1^2}{\omega r_1 c_0(1+\omega^2 \mathcal{G}_1^2)} + \frac{\omega \mathcal{G}_2^2}{\omega r_2 c_0(1+\omega^2 \mathcal{G}_2^2)} \quad (7)$$

$$\text{tg}\delta(\omega) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (8)$$

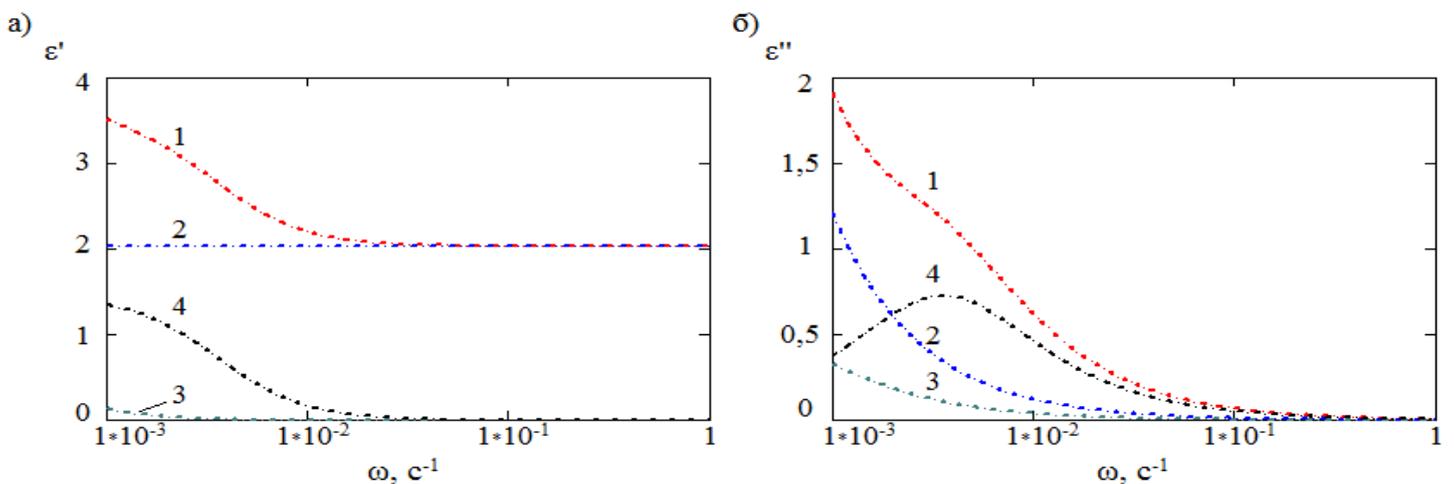


Рисунок 6 – Зависимости $\varepsilon'=f(\omega)$ (а) и $\varepsilon''=f(\omega)$ (б) образцов ПСПЭ при $T=70^{\circ}\text{C}$: 1 – суммарная кривая; 2 – составляющая, обусловленная сквозной проводимостью; 3 и 4 – составляющие, обусловленные релаксационной поляризацией

На рисунках 6 и 7 представлены зависимости $\epsilon'=f(\omega)$, $\epsilon''=f(\omega)$ при $T=70^{\circ}\text{C}$ и $\text{tg}\delta=f(\omega)$ в интервале $T=60-90^{\circ}\text{C}$ пленок ПСПЭ. Показано, что область дисперсии ϵ' и максимум ϵ'' наблюдаются в диапазоне $\omega = 10^{-3}-10^{-2}\text{ c}^{-1}$. Увеличение ϵ' с уменьшением частоты может быть связано с накоплением абсорбционного заряда в полимере, который приводит к образованию индуцированного заряда на электроде, т.е. к увеличению абсорбционной эффективной емкости образца. Максимум ϵ'' обусловлен составляющей релаксационной поляризации, которой может быть поляризация Максвелла – Вагнера. В пленках ПСПЭ в интервале $T=60-70^{\circ}\text{C}$ преобладают релаксационные потери, а в области $T=80-90^{\circ}\text{C}$ – потери на проводимость. Вероятно, в интервале $T=60-70^{\circ}\text{C}$ роль проводимости в диэлектрических потерях еще не проявляется. С ростом температуры проводимость увеличивается, и соответственно, возрастают потери на проводимость. При $T=60-70^{\circ}\text{C}$, вероятно, имеет место поляризация Максвелла – Вагнера. В пленках ССПЭ при температурах от 60 до 90°C вклад проводимости (1-е слагаемое выражения 7) в потери существенно больше, чем релаксационной составляющей (3-е слагаемое выражения 7), что и объясняет спадающий характер частотных зависимостей ϵ' , ϵ'' и $\text{tg}\delta(\omega)$ в области

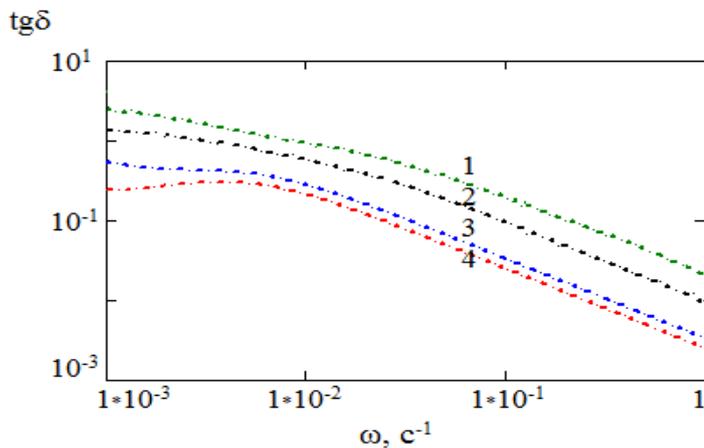


Рисунок 7 – Зависимости $\text{tg}\delta=f(\omega)$ исходных пленок ПСПЭ при T : 90°C – 1, 80°C – 2, 70°C – 3, 60°C – 4 низких частот. Причем, по мере увеличения потерь, обусловленных сквозной проводимостью, роль релаксационных потерь уменьшается. Полученные экспериментальные результаты и их теоретический анализ согласуется с данными, приведенными в работе [6].

частотных зависимостей ϵ' , ϵ'' и $\text{tg}\delta(\omega)$ в области

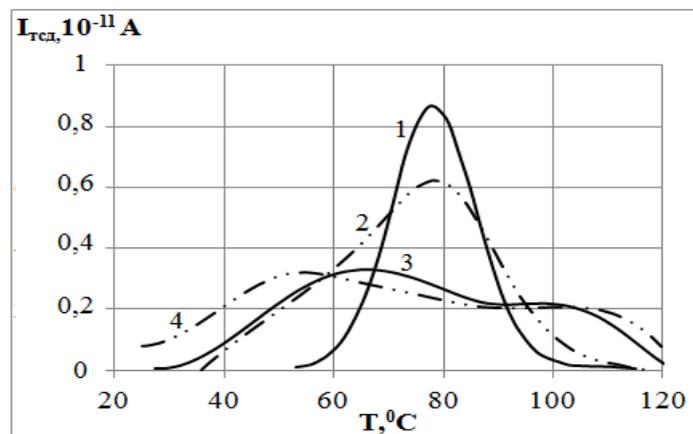


Рисунок 8 – Спектры токов ТСД исходных (—) и состаренных (— · — · —) пленок ПСПЭ (1, 2) и ССПЭ (3, 4)

ма, при этом температурная область релаксации заряда существенно расширяется. Расширение температурной области релаксации заряда свидетельствует о более широком энергетическом спектре ловушек в ССПЭ. Различие в спектрах токов ТСД может быть обусловлено особенностями структуры шитых ПЭ. Степень шивки, т.е. плотность структурной сетки, у ПСПЭ примерно на 20% выше, чем у ССПЭ [7].

В результате теплового старения образцов ПСПЭ температурная область релаксации заряда увеличилась практически на 20°C . Кривая тока ТСД состаренных образцов ССПЭ практически не изменилась, что свидетельствует о большей термостабильности накопленного заряда.

Для сравнения процессов релаксации заряда исходных и подверженных тепловому старению образцов СПЭ изучались спектры токов ТСД (рисунок 8). Величины начальной поверхностной плотности заряда исходных и состаренных образцов ПСПЭ и ССПЭ составили $\sigma_{\text{эф}} \sim 2,0 \cdot 10^{-4}\text{ Кл/м}^2$. Из рисунка 8 видно, что природа химической сшивки оказывает существенное влияние на характер кривой тока

ТСД. На спектрах токов ТСД пленок ПСПЭ визуально наблюдается один максимум, а на спектрах ССПЭ – два чётко выраженных максимума

Спектры токов ТСД анализировались на основе представлений о суперпозиции дискретных дебаевских максимумов, описываемых кинетикой первого порядка, с помощью метода компьютерного моделирования в программе Mathcad. Разложение сложной кривой на отдельные дебаевские максимумы проводилось посредством суммирования элементарных пиков, имеющих определённые значения W , j_m и T_m . Выражение для плотности тока ТСД каждого дебаевского максимума имеет вид [8]:

$$j_{\text{ТСД}} = j_m \exp \left[\frac{W}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] \exp \left\{ - \frac{W}{k T_m^2} \int_{T_0}^T \exp \left[\frac{W}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] dT \right\} \quad (9)$$

Величина j_m в выражении (9) вычислялась по формуле:

$$j_m = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{пр}} U_{\kappa 0}}{(\varepsilon h_{\text{пр}} + \varepsilon_{\text{пр}} h) \tau_m} \cdot \exp \left\{ - \frac{W}{k T_m^2} \int_{T_0}^T \exp \left[\frac{W}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] dT \right\}, \quad (10)$$

где $\varepsilon_{\text{пр}}$ – диэлектрическая проницаемость прокладки; k – постоянная Больцмана, τ_m – время релаксации в максимуме.

Примеры разложения спектров плотности тока ТСД исходных пленок СПЭ на отдельные максимумы приведены на рисунке 9, из которого видно, что спектры имеют два дебаевских максимума. Параметры разложения спектров представлены в таблице 3. Показано, что величина W высокотемпературного максимума спектра ТСД (таблица 3) совпадает с W , рассчитанной из зависимостей $\lg \tau_m = f(5040/T)$ (таблица 2) пленок ССПЭ и составляет 0,85 эВ. Следовательно, релаксация заряда в области высоких температур в ССПЭ происходит за счет проводимости.

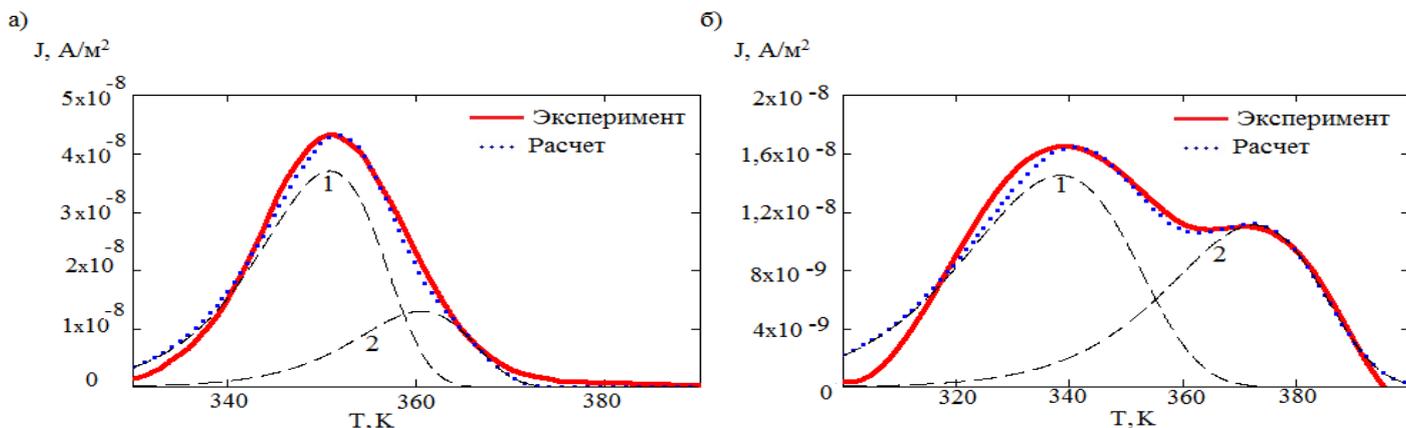


Рисунок 9 – Разложение спектров плотности тока ТСД короноэлектретов из пленок ПСПЭ (а) и ССПЭ (б) на дискретные максимумы

Таблица 3 – Параметры разложения спектров

	$J_m, \text{A/m}^2$	T_m, K	$W, \text{эВ}$
ПСПЭ			
1-ый максимум	$3,7 \cdot 10^{-8}$	351	$1,60 \pm 0,04$
2-ой максимум	$1,3 \cdot 10^{-8}$	360	$1,80 \pm 0,20$
ССПЭ			
1-ый максимум	$1,4 \cdot 10^{-8}$	338	$0,64 \pm 0,04$
2-ой максимум	$1,1 \cdot 10^{-8}$	372	$0,86 \pm 0,02$

Времена релаксации заряда при максимальной температуре в области низкотемпературного (τ_{m1}) и высокотемпературного (τ_{m2}) максимумов пленок ПСПЭ и ССПЭ отличаются в 2 раза, а именно $\tau_{m1}=400$ с, $\tau_{m2}=380$ с и $\tau_{m1}=930$ с, $\tau_{m2}=830$ с, соответственно. Следовательно, заряд, накапливаемый в образцах ССПЭ, наиболее стабилен.

Установлена инверсия направления тока ТСД при переходе от плотного контакта плёнки с электродом к неплотному, что свидетельствует о накоплении гомозаряда в полимере. При изучении кинетики зарядки образцов СПЭ в постоянном электрическом поле было показано, что зависимость $U_k(t)$ описывается плавно возрастающей кривой, при этом в образце происходит накопление гомозаряда. Полученные данные свидетельствуют о том, что при $E \sim 10^6$ В/м имеет место поляризация Максвелла – Вагнера, обусловленная повышенной проводимостью приповерхностного слоя пленки по сравнению с толщиной образца [5].

В результате изучения процессов накопления и релаксации заряда методом токов ТСД показано, что термостабильность заряда в образцах ССПЭ выше, чем в ПСПЭ. Тепловое старение не оказывает влияния на спектры токов ТСД пленок ССПЭ, а у пленок ПСПЭ температурная область релаксации заряда увеличилась.

Для исследования структуры, химического строения СПЭ и получения дополнительной информации о причинах повышения стабильности электретоного состояния применен метод ИК–спектроскопии. Инфракрасные спектры пропускания образцов были измерены на Фурье – спектрометре VERTEX80/80v в диапазоне $600-4000$ см^{-1} , при $T=20^\circ\text{C}$ (рисунок 10). Наличие интенсивной полосы поглощения при волновом числе $\nu=(1000-1100)$ см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям Si-O-Si групп в ССПЭ, вероятно обуславливает низкотемпературную область спектра тока ТСД. Эти группы могут быть источниками ловушек, освобождаясь с которых носители заряда вносят вклад в спектры токов. Полоса поглощения при $\nu=1166$ см^{-1} в пленках ПСПЭ отражает незначительные колебания C-O-C групп. Характерные для ПЭ полосы 2920 и 2850 см^{-1} , соответствующие симметричным и антисимметричным валентным колебаниям групп CH_2 , наблюдаются и в ИК – спектрах пропускания

пленок СПЭ.

Показано, что оптическая плотность D , соответствующая связям Si-O-Si, в образцах ССПЭ оказалась в 6 раз больше, чем величина D , соответствующая C-O-C группам ПСПЭ, и составила 0,139. Большая оптическая плотность ССПЭ вероятно обусловлена интенсивными колебаниями Si-O-Si связей. Группы OH, свободной и связанной воды, соответствующие колебаниям в области полос – 3696 , 3640 , 3604 см^{-1} и $663,9$ см^{-1} , могут служить ловушками, на которых захватываются носители заряда.

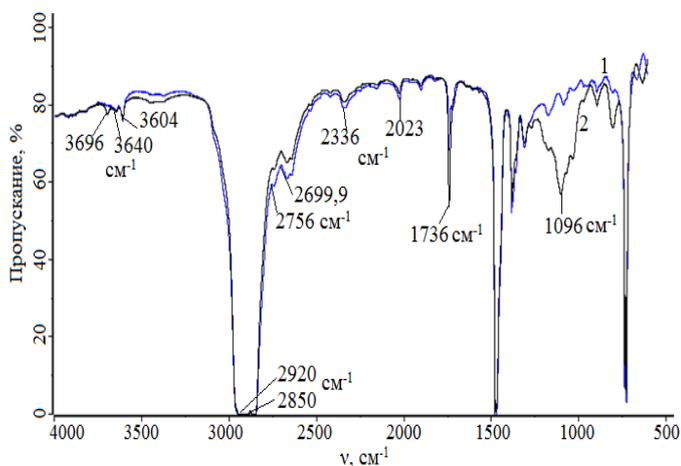


Рисунок 10 – ИК- спектры пропускания исходных пленок ПСПЭ (1) и ССПЭ (2)

Итак, методом ИК – спектроскопии показано, что наличие ловушек может быть связано с присутствием в полимере Si-O-Si и OH групп.

В **заключении** представлены основные выводы работы.

Основные выводы и результаты работы:

Проведены систематические экспериментальные исследования электретоных свойств и абсорбционных явлений в сшитых и композиционных (с техническим углеродом, диатомитом, цеолитом) полиэтиленах. Полученные экспериментальные данные проанализированы на основе различных моделей релаксации заряда.

1. Установлены механизмы релаксации заряда в исходных, композиционных и сшитых ПЭ и показано, что:

- релаксация заряда в пластинах исходного ПЭВД и композиционного ПЭВД с техническим углеродом марки К.354, заряженных в коронном разряде, происходит за счет освобождения носителей с ловушек. Глубокие ловушки с энергией активации $W \sim 1\text{эВ}$ образуются вблизи частиц углерода в области с нарушенной структурой.

- в образцах композиционного ПЭВД с диатомитом и ПЭВД с цеолитом релаксация заряда при комнатной температуре хранения образцов обусловлена освобождением носителей с ловушек, а при $T=90-110^{\circ}\text{C}$ – проводимостью диэлектрика.

- в ССПЭ в низкотемпературной области ($T_m \approx 67^{\circ}\text{C}$) релаксация заряда связана с освобождением носителей заряда с ловушек, которыми могут быть Si-O-Si и OH группы, а в высокотемпературной области ($T_m=97^{\circ}\text{C}$) – с проводимостью диэлектрика. Энергии активации высокотемпературного максимума спектра тока ТСД и W , рассчитанные из температурной зависимости максвелловских времен релаксации, оказались близки и составили $\sim(0,85 \pm 0,03)$ эВ.

Полученная информация позволит управлять электретыми свойствами изученных полимеров и в будущем разрабатывать более совершенные материалы.

2. На основе изучения зависимости $U_k(t)$ исходных, композиционных и сшитых ПЭ установлено, что после 1000 часов хранения образцов в комнатных условиях наибольшей временной стабильностью электретного состояния обладают образцы ПЭВД с 4 об. % технического углерода, которые могут использоваться, например, при создании «активных» упаковочных материалов и электретных прокладок при герметизации узлов машин нефтедобывающего оборудования. Наименьшей стабильностью электретного состояния обладают плёнки СПЭ, который находит применение в электроизоляционной технике.

3. Изучены абсорбционные токи $I_{\text{зар}}(t)$ и $I_{\text{раз}}(t)$ при $E=10^6$ В/м в интервале $T=(60-90)^{\circ}\text{C}$ образцов СПЭ. Рассчитана совокупность абсорбционных $U_b(t)$, $U_c(t)$, $k_a(T)$, $k_{\text{пр}}(T)$, $k_a^B(T)$ и диэлектрических $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$ и $\text{tg}\delta(\omega)$ характеристик в области частот $\omega=(10^{-3}-1)$ с⁻¹ на основе эквивалентных схем – Максвелла и Фойгта. Установлено, что в постоянном электрическом поле накопление гомозаряда обусловлено поляризацией Максвелла – Вагнера. Показано, что величина $\text{tg}\delta$ образцов ПСПЭ меньше, чем ССПЭ.

Установлено, что в результате теплового старения ($T=90^{\circ}\text{C}$, $t=400$ часов) величина $\text{tg}\delta$ в области $\omega=(10^{-3}-1)$ с⁻¹ и $T=(60-90)^{\circ}\text{C}$ ПСПЭ и ССПЭ возрастает. Диэлектрические потери оказались в 2,5 раза больше в ССПЭ по сравнению с ПСПЭ, что связано с более высокими потерями на проводимость.

4. Коэффициент абсорбции, являющийся технической и диагностической характеристикой и определяющий способность диэлектрика накапливать заряд, вычислялся различными методами. Величина коэффициента зависит от метода его определения, однако во всех случаях сохраняется соотношение $k_a^B < k_a < k_{\text{пр}}$.

5. Способность накапливать и длительное время сохранять заряд при повышенных температурах в ССПЭ выше, чем в ПСПЭ. Поэтому при изготовлении кабелей на постоянное напряжение с изоляцией из сшитого полиэтилена рекомендовано использовать ПСПЭ.

Методом токов термостимулированной деполяризации проведено сравнение изоляционных образцов ПСПЭ разных производителей кабелей: «Электрокабель», «Таткабель», «Река». Показано, что наибольшей способностью накапливать заряд обладают образцы ПСПЭ производства «Река», что является нежелательным явлением при эксплуатации кабеля.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в следующих работах:

1. Осина, Ю.К. Влияние добавок технического углерода на стабильность электретного состояния полиэтилена высокого давления / Ю.К. Осина, М.Э. Борисова, М.Ф. Галиханов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2013. – вып. НТВ-НО № 4-1 (183). – С. 151-157 *(рекомендовано ВАК)*.
2. Борисова, М.Э. Электретные свойства и проводимость пленок полиэтилена с микро- и нанодисперсными наполнителями / М.Э. Борисова, З.Д. Курамшина, Ю.К. Осина // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т.17. – №11. С. 108-111 *(рекомендовано ВАК)*.
3. Осина, Ю.К. Электрические и диэлектрические характеристики композиционных пленок на основе полиэтилена / Ю.К. Осина, М.Э. Борисова // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2014. – № 4 (207). – С. 181-187 *(рекомендовано ВАК)*.
4. Борисова, М. Э. Анализ релаксационных процессов методом математического моделирования / М.Э. Борисова, Ю.К. Осина // Письма в ЖТФ. – 2015. – Т.41, вып. 15. – С. 1-7 *(рекомендовано ВАК, индексируется в базе Scopus, Web of Science)*.
5. Borisova, M. E. The absorption and low-frequency dielectric characteristics of the cross-linked polyethylene insulation for power cables / M. E. Borisova, Yu. K. Osina // 57th International Scientific Conference on Power and Electrical Engineering of Riga Technical University (RTUCON), IEEE. – Riga, oktober 2016. DOI: 10.1109/RTUCON.2016.7763141. – P. 1-4 *(индексируется в базе Scopus, Web of Science)*.
6. Borisova, M. E. The influence of thermal aging on absorption phenomena in cross-linked polyethylene cable insulation / M. E. Borisova, Yu. K. Osina // Technical Physics Letters. – 2017. – Vol. 43, No. 1. – P. 136-138 *(индексируется в базе Scopus, Web of Science)*.
7. Борисова, М.Э. Влияние добавок технического углерода на стабильность электретного состояния ПЭВД / М.Э. Борисова, Ю.К. Осина // XL Неделя науки СПбГПУ: мат.-лы международной науч.-практ. конф. – Санкт-Петербург. – 2011. – Ч. II. – С. 58-59.
8. Борисова, М.Э. Релаксация заряда в пленках полиэтилена / М.Э. Борисова, Ю.К. Осина, Я.А. Тимофеева // XLI Неделя науки СПбГПУ: программа науч.-практ. конф. с международным участием. – Санкт-Петербург. – 2012. – С. 62-64.
9. Осина, Ю.К. Влияние мелкодисперсных наполнителей на процессы релаксации заряда в пленках полиэтилена высокого давления / Ю.К. Осина, М.Э. Борисова // IX Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», «Modern problems of polymer science». 11-14 ноября 2013. –Сборник докладов. 4-P-09. – С. 95.
10. Борисова, М.Э. Исследование стабильности электретного состояния пленок полиэтилена высокого давления с мелкодисперсным наполнителем технического углерода / М.Э. Борисова, Ю.К. Осина // Шестая всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2014», Москва 27-31 января 2014. – Том II. Сборник тезисов стендовых докладов. Ч. I. – С. 562.
11. Борисова, М.Э. Анализ релаксационных процессов в пленках сшитого полиэтилена / М.Э. Борисова, Ю.К. Осина // Физика диэлектриков (диэлектрики – 2014): Материалы XIII международной конференции, Санкт-Петербург, 2-6 июня 2014. – Том 1. – С. 42-44.
12. Борисова, М.Э. Изучение стабильности электретного состояния в модифицированных пленках полиэтилена / М.Э. Борисова, Ю.К. Осина // Физика диэлектриков (диэлектрики – 2014): Материалы XIII международной конференции, Санкт-Петербург, 2-6 июня 2014. – Том 2 – С.165-168.

13. Osina, Ju.K. Dielectric properties of polyethylene with disperse filler of bergmeal / Ju.K. Osina, M.E. Borisova // The 8-th International Symposium «Molecular Order and Mobility in Polymer Systems» St. Petersburg, 2-6 June 2014. Book of abstracts. – P. 225.
14. Осина, Ю.К. Влияние диатомита и цеолита на свойства полиэтилена / Ю.К. Осина, М.Э. Борисова // XIII международная конференция молодых ученых «Пищевые технологии и биотехнологии» г. Казань, 15-17 апреля 2014. – С. 114.
15. Безбородов, А.А. Исследование теплопроводности полимерного композита на основе полиэтилена / А.А. Безбородов, М.Э. Борисова, Ю.К. Осина // 10-ая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». 10-13 ноября 2014. – С. 35.
16. Осина, Ю.К. Абсорбционные характеристики сшитого полиэтилена / Ю.К. Осина // Научный форум с международным участием «Неделя науки СПбПУ»: мат-лы науч.-практ. конф. 1-6 декабря 2014. Институт энергетики и транспортных систем СПбПУ. – 2015. – Ч. 1. – С. 61-63.
17. Борисова, М.Э. Механизм накопления и релаксации заряда в сшитом полиэтилене / М.Э. Борисова, Ю.К. Осина // Научный форум с международным участием «Неделя науки СПбПУ»: мат-лы науч.-практ. конф. 1-6 декабря 2014. Институт энергетики и транспортных систем СПбПУ. – 2015. – Ч. 1. – С. 58-60.
18. Борисова, М.Э. Процессы накопления и релаксации заряда в пленках сшитого полиэтилена разных производителей / М.Э. Борисова, Ю.К. Осина // «Неделя науки СПбПУ» 30 ноября - 5 декабря 2015.: мат-лы науч. форума с международным участием. Институт энергетики и транспортных систем. – 2015. – Ч. 2. – С. 22-25.

Цитируемая литература

1. Борисова, М.Э. / Оценка параметров неоднородности диэлектрика на основе анализа абсорбционных характеристик / М.Э. Борисова, С.Н. Койков, М.С. Марченко, Н.В. Северюхина // Электричество. – 1995. – № 6. – С. 62-67.
2. Галиханов, М.Ф. Электреты на основе композиции полиэтилена высокого давления с техническим углеродом / Галиханов М.Ф., Еремеев Д.А., Дебердеев Р.Я. // Пласт. массы. – 2002. – №10. – С. 26-28.
3. Meunier, M. Molecular modeling of electron traps in polymer insulators: Chemical defects and impurities / M. Meunier, N. Quirke, A. Aslanides // J. of chemical Physics. – 2001. – Vol. 115. – № 6. – P. 2876-2881.
4. Каримов, И. А. Влияние добавок на электретные свойства полиэтиленовых экструзионных листов / И.А. Каримов, М. Ф. Галиханов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 2. – С. 161-163.
5. Борисова, М.Э. Электретный эффект в диэлектриках / М.Э. Борисова, С.Н. Койков // Изв. вузов. Физика. – 1979. – № 1. – С. 74-89.
6. Gorur, G. Raju. Dielectrics in Electric Fields. New York Basel. – 2003. – P. 570.
7. Кикель, В.А. Сравнительный анализ структуры и свойств сшитого различными методами полиэтиленов / В.А. Кикель, В.С. Осипчик, Е.Д. Лебедева // Пласт. массы. – 2005. – №8. – С. 3-6.
8. Борисова, М.Э. Влияние частичных разрядов на спектры токов термостимулированной деполяризации / М.Э. Борисова, Н.А. Галичин // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. – 2009. – №11 (79). – С. 119-128.