

Влияние механического нагружения на кинетику электрического разрушения полимеров

© А.И. Слущер,¹ В.Л. Гиляров,¹ Ю.И. Поликарпов²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Alexander.Slutsker@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 17 декабря 2007 г.)

Исследовано снижение электрической долговечности — времени ожидания пробоя в постоянном по знаку электрическом поле, при растягивающем нагружении неориентированных пленок полиэтилена, тефлона, лавсана в области 100–300 К. Установлено, что растягивающее нагружение вызывает уменьшение глубины межмолекулярных ловушек электронов вследствие раздвижения соседних цепных молекул в аморфных областях полимеров. Это ускоряет прыжковый (из ловушки в ловушку) транспорт электронов, приводящий к формированию критических (пробивных) объемных зарядов.

PACS: 62.20.mm, 61.41.+e

Электрическим разрушением полимеров (как и других твердых диэлектриков) принято называть пробой — образование проводящего канала в слое полимера, находящегося между электродами, при приложении электрического напряжения. Установлено, что пробой полимеров выступает не как событие критического характера (т.е. происходящего при достижении некоторого предельного значения напряженности электрического поля E), а как явление, имеющее кинетическую природу. Кинетический характер электрического разрушения полимеров проявляется в том, что пробой происходит при различных значениях E , но за разное время τ_E действия E , причем чем меньше E , тем больше τ_E [1,2].

Так, в физике электрического разрушения полимеров (как и других диэлектриков) вошло понятие „электрической долговечности“ — времени от момента приложения электрического поля до наступления пробоя. Это время τ_E является интегральной характеристикой процесса, подготавливающего полимеры к пробую, т.е. характеристикой кинетики их электрического разрушения.

Экспериментально регистрируются экспоненциальные зависимости электрической долговечности полимеров от напряженности поля и температуры $\tau_E(E, T)$, анализ которых ведет к возможности выявления элементарных актов процесса подготовки полимера к пробую [1–4]. Весьма интересным явилось обнаружение влияния на электрическую долговечность не только E и T , но и механического нагружения полимерных образцов [5,6]. Обоснованного механизма влияния этого нагружения на τ_E не проводилось.

Цель настоящей работы — выяснение причины изменения электрической долговечности при механическом нагружении полимеров.

Объекты: неориентированные пленки полиэтилена, политетрафторэтилена (тефлона), полиэтилентерефталата (лавсана). Толщина пленок — 20–40 μm .

Использовались плоские прижимные электроды, через которые на образцы подавалось постоянное по знаку электрическое напряжение.

Перед подачей электрического напряжения к образцам прикладывалось растягивающее механическое напряжение σ и затем измерялась электрическая долговечность τ_E . Механическое напряжение задавалось достаточно небольшим, чтобы избежать ориентационной вытяжки полимеров.

Вследствие характерного разброса τ_E для каждой комбинации условий: E , T и σ производились измерения τ_E для 15–20 образцов, из которых находилось среднее значение $\lg \tau_E$. Измерения τ_E проводились в интервале температуры ~ 100 –300 К.

На рис. 1 представлен пример полученных результатов (для пленки полиэтилена (ПЭ)) в виде темпера-

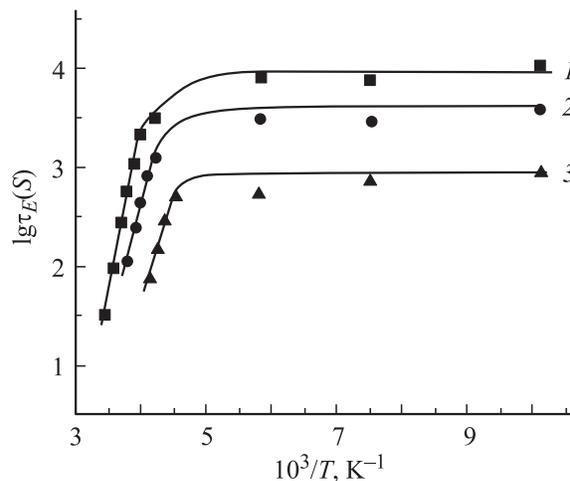


Рис. 1. Температурные зависимости электрической долговечности полиэтилена при напряженности поля 0.53 GV/m: 1 — ненагруженный, 2 — $\sigma = 2 \cdot 10^{-2}$, 3 — $6 \cdot 10^{-2}$ ГПа.

турной зависимости τ_E в аррениусовских координатах при одном значении $E = 0.53$ GV/m. Видно, что во всем температурном интервале растягивающее напряжение σ вызывает уменьшение электрической долговечности ПЭ, усиливающееся с ростом σ .

Подобные результаты получены и для других полимеров.

Обратимся к анализу представленных на рис. 1 данных. Как видно, зависимость $\lg \tau_E(1/T)$ для исходного (ненагруженного, $\sigma = 0$) ПЭ (кривая 1) состоит из двух участков: резкой температурной зависимости в области ~ 300 – 250 К и практически атермического участка в области ~ 200 – 100 К. Именно такой вид зависимости $\lg \tau_E(1/T)$ характерен для различных полимеров и при разных значениях E для каждого [7].

Детальный анализ обоих участков зависимости $\lg \tau_E(1/T)$ при вариации E , проведенный для ненагруженных полимеров [7], привел к следующим заключениям:

— процесс, контролирующий темп приближения полимеров к пробивному состоянию, складывается из элементарных актов, в которых происходит скачковое перемещение электронов (инжектированных из электродов) в направлении действия электрического поля. Каждый акт происходит при продлении потенциального барьера, снижаемого полем;

— исходная (в отсутствие поля) высота барьера W_0 имеет для полимеров величину 1 – 1.5 eV. Этот барьер отвечает глубине нейтральных ловушек, в которых оказываются свободные электроны внутри полимерного тела [8–10]. Такими ловушками являются промежутки между цепными молекулами [11,12]. Элементарный акт транспорта электронов трактуется как выброс электрона из ловушки или как перескок электрона из одной ловушки в соседнюю;

— при повышенных температурах преодоление барьера переброса осуществляется надбарьерным переходом (термофлуктуационный механизм). В этой области (300–250 К на рис. 1) электрическая долговечность описывается выражением [7]:

$$\tau_E \approx n\tau_0 \exp\left(\frac{W_0 - l e E}{kT}\right), \quad (1)$$

$\tau_0 \approx 10^{-13}$ s; $n \approx 10^3$ – 10^4 — среднее число „прыжков“ электронов за время формирования критического заряда; k — постоянная Больцмана; e — заряд электрона; $l \approx 1$ nm — средняя длина „прыжка“ электрона.

— при низких температурах барьер преодолевается туннельным механизмом (подбарьерный переход). В этой области (200–100 К на рис. 1) электрическая долговечность описывается выражением [13,14]:

$$\tau_E \approx B \exp\left(\frac{4(2m_e)^{1/2}}{3\hbar e E} W_0^{3/2}\right), \quad (2)$$

где m_e — масса электрона, \hbar — постоянная Планка.

Важно отметить, что значения высоты барьеров W_0 , определяемые отдельно в обеих температурных областях с их разными зависимостями электрической долговечности от напряженности поля и температуры (выражения (1) и (2)), практически одинаковы [7], т. е. в обеих областях происходит преодоление одного и того же барьера.

После обсуждения электрической долговечности ненагруженных полимерных образцов перейдем к рассмотрению влияния механического нагружения. Используем выражения (1) и (2) для анализа температурной зависимости электрической долговечности механически нагруженных образцов ПЭ, где явно видны те же области: термической зависимости и атермичности (рис. 1).

Делаем предположение: механическая растягивающая нагрузка вызывает изменение исходной глубины ловушек электронов W_0 . Тогда из выражения (1) для области повышенной температуры получаем связь между изменением барьера ΔW_0 и изменением электрической долговечности $\Delta \lg \tau_E$:

$$\Delta W_0 \approx 2.3kT \Delta \lg \tau_E. \quad (3)$$

Из выражения (2) для низких температур

$$\Delta W_0 \approx 0.82 \frac{\hbar e E}{m_e^{1/2} W_0^{1/2}} \Delta \lg \tau_E. \quad (4)$$

Пользуясь выражениями (3) и (4), находим по экспериментальным данным на рис. 1 для ПЭ изменения барьера ΔW_0 в обеих температурных областях. В области повышенных температур оценку производим для $T \approx 250$ К. В области низких температур используем значение W_0 для ПЭ: $W_0 \approx 1.1$ eV $\approx 1.8 \cdot 10^{-19}$ J, которое следует из анализа данных для ненагруженного ПЭ (рис. 1) и соответствует значению W_0 для ПЭ по данным [5].

Результаты оценки изменения барьера приведены в таблице

σ , 10 ⁻² GPa	$T = 250$ K		$T = 100$ K	
	$\Delta \lg \tau_E$	ΔW_0 , eV	$\Delta \lg \tau_E$	ΔW_0 , eV
0	0	0	0	0
2	-0.9	-0.045	-0.4	-0.044
6	-1.9	-0.095	-1.0	-1.09

Отметим прежде всего, что оценки ΔW_0 , сделанные в разных температурных областях, достаточно близки. Это укрепляет положение о том, что именно изменение (понижение) исходного барьера (уменьшение глубины ловушек), вызванное действием приложенного напряжения σ , обуславливает уменьшение электрической долговечности.

Рассмотрим теперь возможность количественного объяснения найденного уменьшения глубины ловушек механическим напряжением. По данным таблицы построим зависимость относительного уменьшения

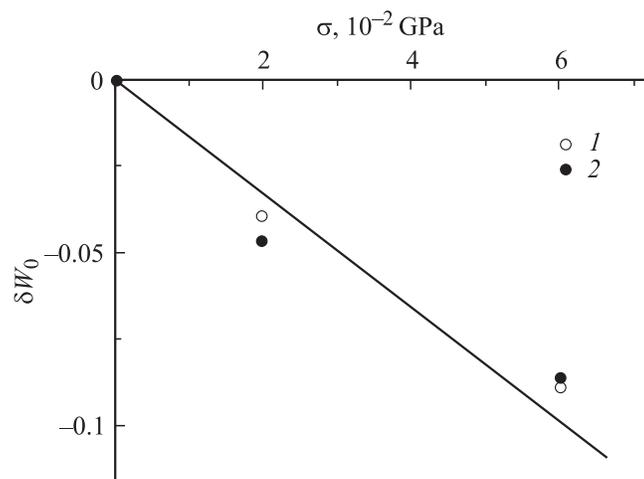


Рис. 2. Зависимость относительного уменьшения глубины ловушек электронов от растягивающего напряжения: 1 — по данным для $T = 250$, 2 — для 100 К.

барьера $\delta W_0 \approx \Delta W_0/W_0$ от растягивающего напряжения (рис. 2). Как видно, относительные изменения барьера невелики. По крайней мере в этой области зависимость $\delta W_0/\sigma$ может быть принята линейной, что позволяет охарактеризовать ее наклоном $\delta W_0/\sigma$. Тогда из рис. 2 следует

$$\delta W_0 \approx -1.7\sigma \quad (\sigma \text{ в GPa}). \quad (5)$$

Является ли значение коэффициента при $\sigma = -1.7 \text{ GPa}^{-1}$ случайной величиной или имеет определенный количественный смысл? Как уже отмечалось, ловушками для электронов выступают промежутки между полимерными молекулами [11,12]. Фактически электрон находится в окружении электронных оболочек боковых (нескелетных) атомов, принадлежащих соседним полимерным молекулам. У ПЭ такими боковыми атомами являются атомы водорода. Взаимодействие электрона с атомами „клетки“ — ловушки достаточно сложное, что делает оценку энергетической глубины ловушки весьма непростой задачей. Сделанные оценки приводят к достаточно устойчивым значениям глубины нейтральных ловушек в полимерах 1–2 eV [12].

Поскольку ловушки — это промежутки между соседними молекулами, то можно сделать предположение, что глубина ловушки зависит от расстояния между молекулами, уменьшаясь при увеличении этого расстояния. Сделаем следующее грубое предположение: для области небольших изменений глубины ловушки допустим, что глубина ловушки обратно пропорциональна расстоянию между осями соседних молекул d_{\perp} , т. е. $W_0 \approx A/d_{\perp}$ (A — коэффициент пропорциональности). Тогда можно ожидать, что относительное изменение глубины ловушки

$$\delta W_0 \approx \frac{\Delta W_0}{W_0} = -\frac{\Delta d_{\perp}}{d_{\perp}} = -\varepsilon_{\perp},$$

где ε_{\perp} — относительное „раздвижение“ соседних полимерных молекул. Приложенное растягивающее напря-

жение несомненно вызывает „раздвижение“ соседних молекул в тех участках полимера, где оси молекул приблизительно перпендикулярны направлению растягивающего напряжения.

Произведем приближенную оценку зависимости увеличения расстояния между осями молекул от растягивающего напряжения σ , используя данные по упруго-деформационным свойствам ПЭ. Полиэтилен является аморфно-кристаллическим полимером: объем ПЭ состоит из кристаллитов, разделенных аморфными прослойками. Объемная степень кристалличности — доля объема, занятая кристаллитами q_V , — составляет $\sim 0.5–0.6$ [15]. Упруго-деформационные свойства кристаллических и аморфных участков различны. При одноосном нагружении следует учитывать „линейную степень кристалличности“ — долю линейного размера ПЭ вдоль оси нагружения, занятую кристаллитами. Приближенно линейная степень кристалличности $q_l \approx q_V^{1/3}$ и при $q_V \approx 0.5–0.6$ $q_l \approx 0.8$.

В неориентированном полимере кристаллические и аморфные участки распределены хаотически по ориентации (по направлению осей цепных молекул). Тогда можно принять, что доля участков, оси молекул в которых перпендикулярны направлению растягивающей силы, составляет приблизительно 2/3. Жесткость участков вдоль осей молекул в них (особенно в кристаллитах) значительно выше поперечной жесткости, которая определяется сравнительно слабыми силами межмолекулярного взаимодействия. Поэтому деформация неориентированного полимера (при небольшой деформации до 10%) связана в основном с деформацией участков, оси молекул в которых перпендикулярны направлению растягивающей силы, т. е. с их поперечной деформацией. Введем обозначения: E — модуль упругости неориентированного полимера при одноосном растяжении; E_{cr} — модуль поперечной упругости кристаллитов; E_{am} — модуль поперечной упругости аморфных участков.

Тогда с учетом всех названных обстоятельств для одноосно нагружаемого неориентированного аморфно-кристаллического полимера приближенно получаем

$$E_{am} \approx \frac{1 - q_e}{\frac{4}{3} E^{-1} - q_l E_{cr}^{-1}}. \quad (6)$$

Измеренный модуль упругости неориентированного ПЭ $E \approx 2 \text{ GPa}$. Найденный при использовании рентгеновской дифракции модуль поперечной упругости кристаллитов ПЭ [16] $E_{cr} \sim 4 \text{ GPa}$. Тогда при $q_l \approx 0.8$ из (6) получаем $E_{am} \approx 0.4 \text{ GPa}$. Отсюда следует, что относительная поперечная деформация аморфных участков в ПЭ, т. е. относительное раздвижение соседних полимерных молекул, составляет

$$\varepsilon_{\perp} \approx \frac{\sigma}{E_{am}} \approx 2.5\sigma \quad (\sigma \text{ в GPa}).$$

Как можно видеть, относительное уменьшение глубины ловушек электронов при растягивающем нагру-

жени неориентированного ПЭ $\delta W_0 \approx -1.7\sigma$ оказалось в разумной близости с относительным раздвижением молекул в аморфных участках ПЭ, т.е. действительно $\delta W_0 \approx -\varepsilon_{\perp}$.

Естественно считать, что межмолекулярные ловушки находятся преимущественно именно в аморфных участках, где присущая аморфным участкам „рыхлость“ упаковки молекул (плотность аморфных областей в полимерах на 10–15% ниже, чем кристаллитов [15]) способствует образованию мест ловушек электронов.

Таким образом, полученные результаты позволяют объяснить причину ускорения процесса приближения полимера к наступлению электрического пробоя (уменьшения электрической долговечности) при механическом нагружении уменьшением глубины межмолекулярных ловушек электронов за счет раздвижения полимерных молекул. Эти данные укрепляют представление о том, что кинетику электрического разрушения контролирует прыжковый (из ловушки в ловушку в направлении действия поля) транспорт электронов, причем при повышенных температурах переходы являются надбарьерными (термофлуктуационный механизм), а при низких температурах — подбарьерными (механизм туннелирования).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33290).

- [14] Дахия М.С., Закревский В.А., Слуцкер А.И. // ФТТ. 1987. Т. 29. Вып. 12. С. 614.
- [15] Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. 240 с.
- [16] Sakurada I., Ito T., Nakamae K. // J. Polymer Sci. C. 1966. Vol. 15. P. 75.

Список литературы

- [1] Койков С.Н., Цикин А.Н. Электрическое старение твердых диэлектриков. Л.: Энергия, 1968. 186 с.
- [2] Электрические свойства полимеров / Под ред. Б.И. Сажина. Л.: Химия, 1970. 324 с.
- [3] McKeon A.L. // IEEE Trans. Power Apparatus and Systems. 1976. Vol. 95. N 1. P. 253.
- [4] Бережанский В.Б., Быков В.М., Городов В.В., Закревский В.А., Слуцкер А.И. // Высокомол. соед. 1986. Т. 28 (А). № 10. С. 2163.
- [5] Багиров М.А., Абасов Т.Ф., Керимов Ф.Ш. // Высокомол. соед. 1985. Т. 27(Б). № 6. С. 462.
- [6] Nishijima S., Hara M. // Cryogenics. 1998. Vol. 38. N 11. P. 1105.
- [7] Слуцкер А.И., Гиляров В.Л., Поликарпов Ю.И., Карпов Д.Д. // Высокомол. соед. 2007. Т. 49(А). № 10. С. 1790.
- [8] Као К.С.Д. // Appl. Phys. 1984. Vol. 55. N 3. P. 752.
- [9] Закревский В.А., Сударь Н.Т. // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 5. С. 931.
- [10] Arnett P.C. // J. Appl. Phys. 1975. Vol. 46. N 12. P. 6236.
- [11] Парtridge Р. Радиационная химия макромолекул. М.: Атомиздат, 1978. 176 с. (Partridge R.H. The Radiation Chemistry of Macromolecules / Ed. by M. Dole. N.Y.: Academic, 1972. 193 p.)
- [12] Закревский В.А., Пахотин В.А. // Высокомол. соед. 1981. Т. 23(А). № 3. С. 658.
- [13] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: ГИФМЛ, 1963. 702 с.