

ТСД спектроскопия и электретная поляриметрия радиационно и химически- (озонидно, пероксидно и термоокислительно) сшитого кабельного полиэтилена

Новиков Г.К., Федчишин В.В., Смирнов А.И.

Иркутский национальный исследовательский технический университет
г. Иркутск, Российская Федерация
Otep100@mail.ru

Аннотация. Показано, что электретная поляриметрия и результаты измерения спектров токов термостимулированной деполяризации ТСД могут быть использованы для определения качества и однородности химической- (озонидной, пероксидной, силанольной, термоокислительной) и радиационной шивки кабельного полиэтилена высокой ПЭВП и низкой ПЭНП плотности. Радиационная технология формирования толщинного градиента электропроводности в ПЭВП и ПЭНП облученных мягким рентгеновским излучением электрического газового разряда ЭГР является наиболее точным методом измерения подвижности электронов и дырок $\mu_{e,p}$ в радиационно и химически сшитых кабельных ПЭВП и ПЭНП.

Ключевые слова: полиэтилен, ТСД спектроскопия, спектры токов, ловушки, термоокисление.

Методы измерения спектров токов термостимулированной деполяризации ТСД и электретной поляриметрии в полиэтилене высокой ПЭВП и низкой ПЭНП плотности, облученных мягким рентгеновским излучением электрического газового коронного разряда ЭГР, могут быть использованы для определения степени химической- (озонидной, пероксидной, силанольной, термоокислительной) и радиационной шивки и для измерения подвижности электронов и дырок $\mu_{e,p}$ в кабельном полиэтилене ПЭНП и ПЭВП [1-6].

В работе, для создания толщинного радиационного градиента концентрации центров рекомбинации N_p использовалось слабо проникающее рентгеновское излучение электрического газового разряда ЭГР. Для определения степени шивки и глубины поглощения рентгеновского излучения ЭГР в полимерных диэлектриках использовалась техника электретной поляриметрии, описанная в работах [1, 7-11].

Исследовались механизмы накопления и рекомбинации заряда в электроизоляционных пленках ПЭНП, ПЭВП разной толщины h .

Экспериментально установлено [1-5], что эффект влияния подвижности носителей заряда μ на процесс деполяризации полимерных электретов наиболее характерно проявляется в поляриметрии ПЭНП и ПЭВП, облученного излучением электрического газового барьерного разряда ЭГР и при измерении спектров токов термостимулированной деполяризации ТСД при разных скоростях деполяризации β с образцами разной толщины.

На рис. 1. представлена блок-схема электретного поляриметра для измерения степени шивки и измерения подвижности электронов и дырок в кабельном ПЭНП, ПЭВП. Электретный поляриметр состоит из пяти следующих основных блоков: 1-БП и ПП – блок поляризации и переполаризации электретов в униполярном электрическом газовом коронном разряде ЭГР; 2-БИ U_0 – блок измерения электретной разности потенциалов U_0 ; 3-Б КОМП U_0 – блок компенсации U_0 ; 4-Б ИМП П и ПП – блок импульсной поляризации и переполаризации в униполярном ЭГР; 5-Б СКАНИРОВАНИЯ U_0 – блок сканирования электретной разности потенциалов U_0 .

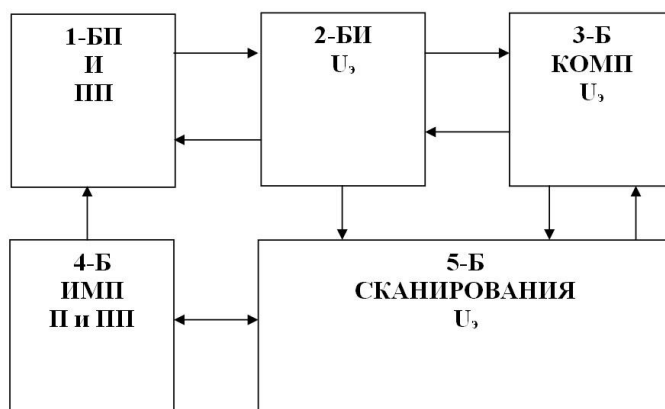


Рис. 1. Блок-схема электретного поляриметра для определения степени химической- (озонидной, пероксидной, силанольной, термоокислительной) и радиационной шивки и измерения подвижности электронов и дырок $\mu_{e,p}$ в химически и радиационно-сшитом кабельном полиэтилене ПЭНП, ПЭВП

В [1-3] показано, что процесс поляризации полимерных электретов соответствует токовой модели и в случае ПЭНП, ПЭВП короноэлектретов описывается линейным уравнением вида:

$$U_{\beta 0} = j_{\text{ЭГР}} \cdot N_{\text{ЭЛЦЗ}} \cdot \sigma_{\text{ЭЛЦЗ}} \cdot h, \quad (1)$$

где $U_{\beta 0}$ – электретная разность потенциалов; $j_{\text{ЭГР}}$ – плотность тока коронного разряда; $N_{\text{ЭЛЦЗ}}$, $\sigma_{\text{ЭЛЦЗ}}$ – плотность и сечение электрически активных центров захвата ЭЛЦЗ в поляризуемом диэлектрике, h – толщина диэлектрика.

Деполяризация полимерных электретов описывается разработанной в [3-5] общей рекомбинационной моделью движения и перзахвата носителей заряда на ловушки в собственном электрическом поле объемного заряда электрета в условиях, когда $j_{ТСД} = U_3(T) \cdot N_p$, а концентрация центров рекомбинации N_p [1-6] определяется расположением зарядового облака в толще образца и электропроводностью диэлектрика при данном значении температуры $\gamma(T)$.

$$j_{ТСД} = N_p \cdot \gamma(T) \quad (2)$$

Пероксиды и силановые соединения широко используются в технологиях химического сшивания полиэтиленовой изоляции силовых электрических кабелей и ПЭВП различного сантехнического оборудования.

Дикумил пероксид $C_{18}H_{22}O_2$ – вещество, содержащее пероксигруппу $-O-O-$ легко выделяет кислород и в определенном интервале температур и давлений бывает способно в органических полимерных соединениях, таких как полиэтилен ПЭ, полипропилен ПП, поливинилхлорид ПВХ, полиэтилентерефталат ПЭТФ, поликарбонат ПК и др. присоединять атомы водорода с выделением воды H_2O и образованием сшивок линейных полимерных молекул в объемную сетчатую структуру.

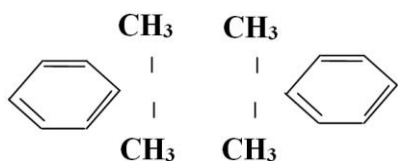


Рис. 2. Сшивающие атомы кислорода в перексиде дикумила

Согласно полученным в работе экспериментальным данным по измерению степени радиационной и химической сшивки кабельного ПЭНП и ПВНП с помощью спектров токов ТСД (рис. 4, 5) показано, что озониды дают наибольшее количество сшивок. Озониды, содержащие большее количество атомарного кислорода по сравнению с молекулярным кислородом и пероксидами, могут служить более эффективными источниками формирования сшивок в полиэтилене.

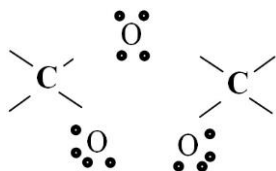


Рис. 3. Сшивающие атомы кислорода в озониде (1, 2, 4 – триоксолана)

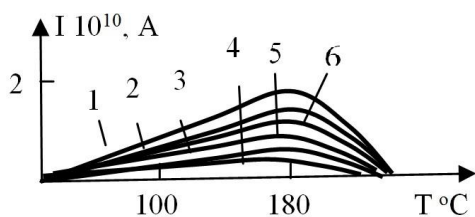


Рис. 4. Спектры токов ТСД ПЭНП толщиной 800 мкм: 1 – несшитый; 2 – радиационная сшивка X-ray ЭГБР; 3 – пероксидная сшивка; 4 – силанольная сшивка; 5 – озонидная сшивка; 6 – термоокислительная сшивка

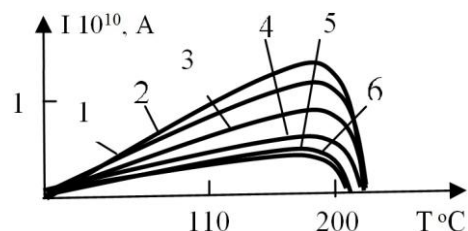


Рис. 5. Спектры токов ТСД ПЭВП толщиной 400 мкм: 1 – несшитый; 2 – радиационная сшивка X-ray ЭГБР; 3 – пероксидная сшивка; 4 – силанольная сшивка; 5 – озонидная сшивка; 6 – термоокислительная сшивка

Для случая деполяризации высокоомных полимерных короноэлектретов, имеющих низкую концентрацию центров рекомбинации N_p важным фактором, определяющим процесс деполяризации является подвижность носителей заряда $\mu_{e,p}$, что хорошо прослеживается в экспериментах с образцами разной толщины – см. рис. 1, 2, 3.

Эффект влияния толщины h на форму спектров ТСД наблюдается для ПЭНП, ПЭВП в области толщин ($h < 250$ мкм).

Из рекомбинационной модели деполяризации электретов следует, что возможны только два сценария реализации процесса деполяризации в кабельных ПЭНП, ПЭВП электретах:

1) В области малых значений толщины ПЭНП, ПЭВП ($h < 250$ мкм), облака зарядов противоположного знака успевают встретиться и прорекомбинировать еще до того, когда начнет доминировать механизм Максвелловской рекомбинации за счет собственной электропроводности. В этом случае в спектре ТСД наблюдается два максимума. Положение первого низкотемпературного максимума тока ТСД закономерно смещается в низкотемпературную область с уменьшением толщины образца и степени сшивки ПЭНП, ПЭВП. Энергия активации низкотемпературного максимума для ПЭ, ПЭТФ, ПК $E_a \approx 0,9$ эВ;

2) В области больших толщин ПЭНП, ПЭВП – ($h > 250$ мкм) из-за низкой подвижности носителей заряда Максвелловская рекомбинация доминирует и в спектре ТСД наблюдается только один максимум с энергией активации $E_a \approx 1,8$ эВ.

Из рис. 4,5 видно, что для ПЭНП, ПЭВП существуют предельные-минимальные значения толщины ПЭ ($h < 250$ мкм) при которых спектры токов ТСД переходят из “однопиковых” в “двухпиковые”, что хорошо подтверждает вывод о влиянии подвижности носителей заряда $\mu_{e,p}$ на форму спектров токов ТСД тонких полимерных электретов.

Этот экспериментальный результат объясняется тем, что в ПЭНП, ПЭВП для встречи зарядовых облаков, при разной скорости нагрева, требуется примерно одинаковое время

$$\Delta t \sim h/(\mu \cdot E) \quad (3)$$

Для импульсной поляриметрии короноэлектретов ПЭВП установлено (рис. 6), что временная зависимость для электретной разности потенциалов $U_s = f(t)$ при нахождении в комнатных условиях электретов из сравнительно толстой пленки ПЭВП ($h = 100$ мкм) состоит из двух прямолинейных участков и вершина основного пика тока ТСД находится при 180 °С (см. рис. 5). Отличаю-

щийся вид зависимости $U_s = f(t)$ и формы спектров токов ТСД наблюдается для коронозлектретов и электроекретов из очень тонкой пленки ПЭВП ($h \leq 1$ мкм).

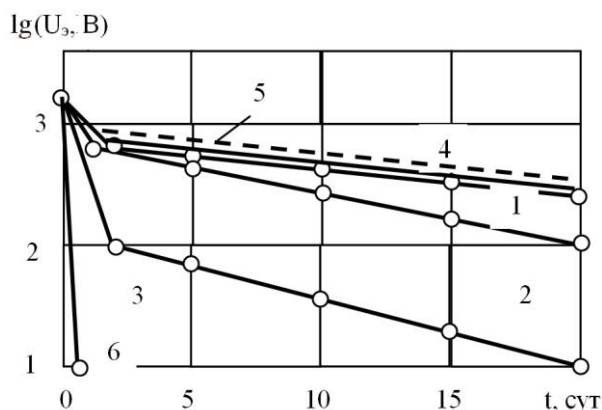


Рис. 6. Зависимости $lg U_s = f(t)$ пленки ПЭВП (1-4, $h = 1$ мкм; 5 - $h = 100$ мкм), облученной в коронном разряде в течение разного времени: 1 - $t_s = 0,5$ часа; 2 - $t_s = 1$ час; 3 - $t_s = 4$ часа; 4 - через 30 сут. после облучения; 5 - $t_s = 4$ часа; 6 - $t_s = 8$ часов

Рентгеновское излучение ЭГКР вызывает радиационные изменения спектров токов ТСД только в наиболее тонкой полимерной пленке ПЭВП, толщиной 1 мкм и практически не оказывает влияния на спектр ТСД пленки, толщиной 100 мкм. Изменение спектров ТСД и зависимостей $U_s(t)$ обусловлено дрейфом зарядового облака в собственном электрическом поле E и очень небольшой проникающей способностью рентгеновского излучения ЭГКР в полимерный диэлектрик.

В табл. 1 представлены результаты измерения подвижности носителей заряда $\mu_{e,p}$ в ПЭВП, ПЭВП, ПЭТФ и ПК коронозлектретах, измеренные на основании результатов измерения глубины поглощения рентгеновского излучения ЭГР, исследования влияния толщины коронозлектретов на спектры токов термостимулированной деполяризации ТСД и зависимости $U_s(t)$.

Таблица 1.

Подвижность носителей заряда μ в полимерных диэлектриках

	ПЭВП $\rho = 0,925$ г/см ³	ПЭВП $\rho = 0,950$ г/см ³	ПЭТФ	ПК
μ_e	$2,6 \cdot 10^{-13}$	$1,84 \cdot 10^{-13}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	$1,9 \cdot 10^{-15}$
μ_p	$2,4 \cdot 10^{-13}$	$1,7 \cdot 10^{-13}$	$1,75 \cdot 10^{-15}$	$1,7 \cdot 10^{-15}$

Из таблицы следует, что увеличение плотности полиэтилена (ПЭВП $\rho = 0,925$ г/см³, ПЭВП $\rho = 0,950$ г/см³) существенным образом уменьшает подвижность носителей заряда $\mu_{e,p}$.

На основании данных электретной поляризации полимерных диэлектриков в [1, 4] была разработана общая схема электретной поляризации неполярных кабельных полимеров ПЭВП и ПЭВП, представленная на рис. 7.



Рис. 7. Схематическое представление электретной поляризации элементарных звеньев неполярных ПЭВП и ПЭВП в униполярном ЭГКР

Величина $\mu_{e,p}$ определялась из уравнений (4-6), описывающих процесс дрейфа зарядового облака в полимерах с радиационным толщинным градиентом электропроводности в собственном поле электрета [1, 2, 5]

$$v = \mu \cdot E = \mu \cdot \frac{U_s}{h}, \quad (4)$$

$$v = \frac{\delta_{1/2}}{t_1}, \quad (5)$$

$$\frac{dU_s}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \mu \cdot \left(\frac{U_{s0}}{h}\right)^2, \quad (6)$$

где t_1 – время до точки излома зависимости $lg U_s = f(t)$ (см. рис. 7).

Выводы

Из результатов электретной поляризации и ТСД спектроскопии химически и радиационно сшитого ПЭВП и ПЭВП могут быть сделаны следующие выводы:

- 1) химическая сшивка под влиянием термоокисления, озонидов и пероксида дикумила в ПЭВП и ПЭВП существенным образом зависит от концентрации реагирующего, сшивающего атомарного кислорода;
- 2) озонид (1, 2, 4 – триоксолана) и термоокисление в специальных условиях могут осуществлять эффективное сшивание кабельного ПЭВП и ПЭВП;

Электретная поляризация и ТСД спектроскопия ПЭВП и ПЭВП свидетельствуют о том, что движение зарядового облака в кабельном полиэтилене осуществляется в условиях сильного перезахвата носителей заряда на ловушки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Электроизоляционная, кабельная и конденсаторная техника: монография / Г.К. Новиков, В.В. Потапов, К.В. Суслов, В.В. Федчишин. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2013. – 136 с.
2. Новиков Г.К. Ионизирующие излучения газового разряда и электретный эффект в полиолефиновых диэлектриках // Известия ВУЗов. Физика. – 2011. – №4. – С. 17-22.
3. Новиков Г.К. Токовая модель и выполнение закона Ома при поляризации центров захвата в полимерных кабельных электретах / Г.К. Новиков, В.В. Федчишин // Электротехника. – 2011. – №10. – С. 62-66.
4. Электротехнологическое и конструктивное материаловедение / Г.К. Новиков, В.В. Потапов, К.В. Суслов, В.В. Федчишин. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2014. – 366 с.
5. Новиков Г.К. Рекомбинация и подвижность носителей заряда в полимерных и слюдяных электретах / Г.К. Новиков, В.В. Федчишин // Известия ВУЗов, Химия и химическая технология. – 2015. – №2. – С. 18-21.
6. Новиков Г.К., Смирнов А.И., Жданов А.С. Способ контроля сшивки полиэтиленовой кабельной изоляции // Патент России №2247974. 2005. Бюл. №7.
7. Новиков Г.К., Мецик М.С. Способ определения дозы ионизирующего излучения // А.с. СССР №818358. 1979. Бюл. №10.
8. Новиков Г.К., Мецик М.С. Способ определения возраста горных пород // Патент России №2084005. 1997. Бюл. №4.
9. Новиков Г.К., Мецик М.С. Электретный дозиметр ионизирующего излучения // Патент России №2008693. 1994. Бюл. №4.

10. Новиков Г.К. Электретный эффект и электрическая релаксация в кристаллах слюды / Г.К. Новиков, М.С. Мецик // Известия ВУЗов. Физика. – 1991. – №10. – С. 99-101.

11. Новиков Г.К., Потапов В.В., Смирнов А.И., Суслов

К.В., Федчишин В.В. Рентгеновская трубка электрического газового барьерного разряда для контроля металлических и газовых включений в полимерной кабельной изоляции // Патент России №2557013. 2015. Бюл. №20.

TSD spectroscopy and electric polarimetry radiation and chemical (ozonidox, peroxide and thermoxyline) stitched cable polyethylene

Novikov G.K., Fedchishin V.V., Smirnov A.I.

Irkutsk National Research Technical University

Irkutsk, Russian Federation

otep100@mail.ru

Abstract. It is shown that electret polarimetry and the results of measuring the current spectra of thermally stimulated depolarization of TSD can be used to determine the quality and homogeneity of chemical (ozonide, peroxide, silanol, thermooxidative) and radiation cross-linking of high-HDPE cable polyethylene and low LDPE density. Radiation technology for the formation of a thick gradient of electrical conductivity in HDPE and LDPE of an electric-discharge gas of an EGR irradiated with soft X-rays is the most accurate method for measuring the mobility of electrons and holes μ_e , ρ in radiation and chemically cross-linked cable HDPE and LDPE.

Keywords: polyethylene, TSD spectroscopy, current spectra, traps, thermal oxidation.

REFERENCES

1. Novikov G.K., Potapov V.V., Suslov K.V., Fedchishin V.V. *Elektroizolyatsionnaya, kabel'naya i kondensatornaya tekhnika: monografiya* [Electrical insulating, cable and capacitor technology: monograph], Irkutsk, Publishing House of Irkutsk State Technical University, 2013, 136 p. (In Russ.)
2. Novikov G.K. The ionizing radiation of gas discharge and electret effect in polyolefin dielectrics [Ioniziruyushchie izlucheniya gazovogo razryada i elektretnyy effekt v poliolefinovykh dielektrikakh], *Izvestiya VUZov. Fizika [Russian Physics Journal]*, 2011, no.4, pp. 403-409. (In Russ.)
3. Novikov G.K., Fedchishin V.V. Current model and fulfillment of Ohm's law with polarization of capture centers in polymer cable electrets [Tokovaya model' i vypolnenie zakona Oma pri polarizatsii tsentrov zakhvata v polimernykh kabel'nykh elektretakh], *Elektrotehnika [Electrical Engineering]*, 2011, no.10, pp. 62-66. (In Russ.)
4. Novikov G.K., Potapov V.V., Suslov K.V., Fedchishin V.V. *Elektrotekhnologicheskoe i konstruktsionnoe mate-*

rialovedenie [Electrotechnological and constructional material science], Irkutsk, Publishing House of Irkutsk State Technical University, 2014, 366 p. (In Russ.)

5. Novikov G.K., Fedchishin V.V. Recombination and mobility of charge carriers in polymer and mica electrets [Rekombinatsiya i podvizhnost' nositeley zaryada v polimernykh i slyudyanykh elektretakh], *Izvestiya VUZov, Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya [Izvestiya VUZov, Chemistry and Chemical Technology]*, 2015, no.2, pp. 18-21. (In Russ.)

6. Novikov G.K., Smirnov A.I., Zhdanov A.S. *Sposob kontrolya sshivki polietilenovoy kabel'noy izolyatsii* [The method of crosslinking polyethylene control cable insulation], Patent RU 2247974, 2005. (In Russ.)

7. Novikov G.K., Metsik M.S. *Sposob opredeleniya dozy ioniziruyushchego izlucheniya* [A method of determining the dose of ionizing radiation], AS the USSR 818358, 1979. (In Russ.)

8. Novikov G.K., Metsik M.S. *Sposob opredeleniya vozrasta gornyykh porod* [A method for determining the age of rocks], Patent RU 2084005, 1997. (In Russ.)

9. Novikov G.K., Metsik M.S. *Elektretnyy dozimetr ioniziruyushchego izlucheniya* [Electret dosimeter of ionizing radiation], Patent RU 2008693, 1994. (In Russ.)

10. Novikov G.K., Metsik M.S. Electret effect and electrical relaxation in mica crystals [Elektretnyy effekt i elektricheskaya relaksatsiya v kristallakh slyudy], *Izvestiya VUZov. Fizika [Russian Physics Journal]*, 1991, no.10, pp. 99-101. (In Russ.)

11. Novikov G.K., Potapov V.V., Smirnov A.I., Suslov K.V., Fedchishin V.V. *Rentgenovskaya trubka elektricheskogo gazovogo bar'yernogo razryada dlya kontrolya metallicheskikh i gazovykh vklucheniy v polimernoy kabel'noy izolyatsii* [X-ray tube of an electric gas barrier discharge for monitoring metallic and gas inclusions in polymer cable insulation], Patent RU 2557013, 2015. (In Russ.)

Библиографическое описание статьи

Новиков Г.К. ТСД спектроскопия и электретная поляриметрия радиационно и химически- (озонидно, пероксидно и термоокислительно) сшитого кабельного полиэтилена / Г.К. Новиков, В.В. Федчишин, А.И.Смирнов // Электротехника: сетевой электронный научный журнал. – 2017. – Т.4, №1. – С. 15-18.

Reference to article

Novikov G.K., Fedchishin V.V., Smirnov A.I. TSD spectroscopy and electric polarimetry radiation and chemical (ozonidox, peroxide and thermoxyline) stitched cable polyethylene, *Russian Internet Journal of Electrical Engineering*, 2017, vol.4, no.1, pp. 15-18.