

## ПОСЛОЙНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В ПЭ ПЛЕНКЕ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ

З.А. АЛИЯРОВА, Т.И. ГУСЕЙНОВ, Н.А. КАРДАШБЕКОВА,  
Н.Т. ГУСЕЙНОВА, А.Х. ГАСАНОВ

*Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия,  
Баку, пр. Азадлыг, 20*

В представленной статье рассматривается исследование послойного распределения структурных изменений в ПЭ пленке, вызываемых действием электрических разрядов: сделана попытка определения глубины структурных изменений отдельными компонентами электрического разряда. Установлено, что глубина структурных изменений вызываемых озоном значительно больше, чем структурные изменения вызываемые электронно-ионной бомбардировкой.

На основе полученных количественных данных, авторы статьи считают, что в случае тонких пленок, структурные изменения являются квазиобъемным процессом.

В настоящее время существует общее мнение, что основной причиной ионизационного разрушения диэлектриков является действие частичных разрядов, возникающих в порах и воздушных включениях изоляции (1+5). В местах их действия в поверхностных слоях пор и включений диэлектрика происходит ряд физико-химических изменений, сопровождаемых образованием трещин и кратеров и химическим разрушением в виде эрозии.

Однако, к исследованию послойного распределения структурных изменений диэлектриков, подвергнутых воздействию электрических разрядов посвящено очень мало работ, несмотря на то, что это представляет как научный, так и практический интерес. Настоящая работа посвящена исследованию послойного распределения структурных изменений в ПЭ пленке после действия разряда в воздухе.

### Методика эксперимента.

Исследование проводилось на чистой ПЭ пленке толщиной 45-50 мк, не подвергнутой специальной очистке.

Воздействие электрических разрядов на ПЭ пленку осуществлялось в атмосферных условиях при комнатной температуре и атмосферном давлении в специальной ячейке с диэлектрическими барьерами, описанной в работах [2,4].

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20.

Для определения послойного распределения структурных изменений, происходящих под действием электрических разрядов, был применен следующий прием: поверхностные слои пленки, модифицированные действием электрических разрядов, удалялись путем очищения и после каждой такой процедуры заново снимался ИК-спектр очищенного участка пленки и измерялась его толщина (среднее значение толщины пленки определялось из 10 измерений). Толщина пленки измерялась с помощью прибора ИЗВ-2. Таким образом, для каждой исследуемой полосы поглощения находилась зависимость оптической плотности от толщины утонченной пленки.

Полученная зависимость позволила судить об относительном распределении структурных изменений, проявившихся в ИК-спектре, по глубине пленки.

### Экспериментальные результаты.

На рис.1 приведен спектр ПЭ пленки, подвергнутой действию электрического разряда при напряжении  $U_{ст.} = 10$  кВ, времени экспозиции в разряде  $t_{ст.} = 10$  час.

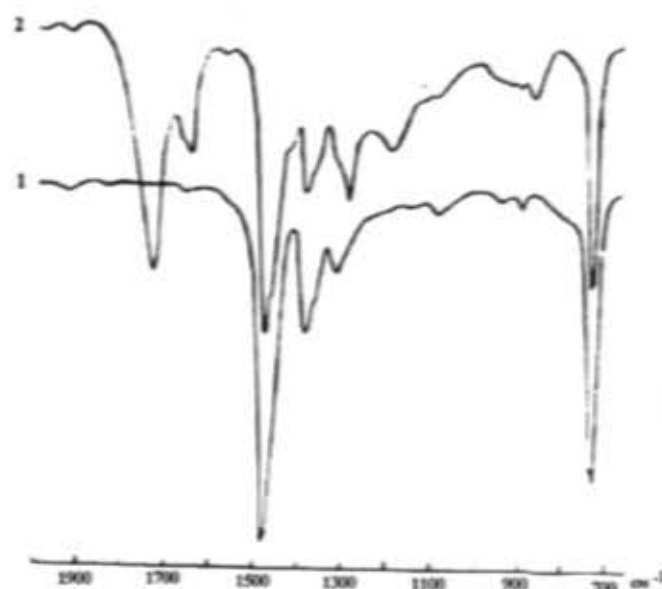
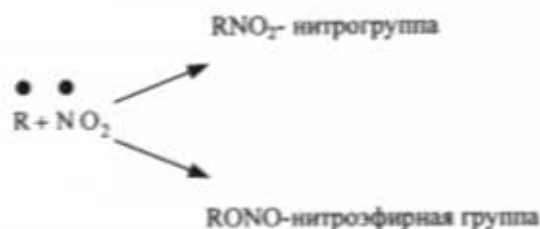


Рис.1. ИК-спектры ПЭСД: 1- исходный ПЭСД; 2 - ПЭСД после воздействия электрического разряда при  $U = 10$  кВ,  $t = 10$  час.

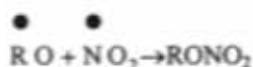
Для анализа в данной работе использовались следующие полосы поглощения:  $1650 \text{ см}^{-1}$  - C=C колебания ненасыщенных групп,  $1630 \text{ см}^{-1}$  -  $\nu_{\text{C=O}}$  колебания ненасыщенных групп,  $1710 \text{ см}^{-1}$  и  $1180 \text{ см}^{-1}$  — C=O и C=O колебаний соответственно: карбонильных и карбоксильных групп,  $1080 \text{ см}^{-1}$  и  $1120 \text{ см}^{-1}$  — C=O озонидов. Изучение снятых ИК-спектров ПЭ пленки после действия на них электрических разрядов показывает, что большинство структурных изменений ПЭ локализовано в слое пленки толщиной  $h_1 = 2,8$  мк. В то же время озониды распределены до глубины  $h_2 = 12$  мк. Карбонильные группы сконцентрированы, в основном, до глубины  $h_3 = 4$  мк, но с меньшей плотностью располагаются до глубины  $h_4 = 12$





Однако, в ИК спектре ПЭ, подвергнутого действию разряда, интенсивность полос нитрогруппы была очень слабой даже при малых временах воздействия, а полосы нитрозфирной группы были незаметны, хотя и не исключен их вклад в поглощение в области 1640-1630 см<sup>-1</sup>, в то время как при термической деструкции ПЭ в NO<sub>2</sub> на ранних стадиях процесса в ИК спектре наблюдался интенсивный рост нитро- и нитрозфирных групп. Последние,

однако, нестабильны (RONO → R O + N O) и поэтому можно предположить, что они ускоренно разрушаются в местах контакта каналов микронскр с полимером. Образующийся при этом радикал R O соединяясь с NO<sub>2</sub> дает стабильную нитрат-эфирную группу:



Наконец, не исключено, что радикал R O образуется и независимым путем. В этом случае RONO<sub>2</sub> может образоваться, минуя первичную стадию.

Полученные экспериментальные данные дают определенные представления о послойном распределении групп, возникающих при взаимодействии электрический разряд-полимер и не следует пренебрегать вкладом газообразных продуктов электрического разряда в физико-химических изменениях полимеров: полученные данные показывают, что структурные изменения, вызванные действием разряда охватывает определенную часть объема пленки, прилегающего к поверхности полимера. При достаточно малой толщине пленок (10-20 мк) реакции с газообразными продуктами разряда будут охватывать весь объем пленки.

Электрический разряд является источником большого числа различного рода активных частиц: электронов, фотонов, ионов, свободных радикалов, возбужденных атомов и молекул, а также химически активных соединений, образующихся в газовой фазе (O<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub> в случае воздуха).

На первый взгляд, из энергетически активных частиц только для электронов и фотонов можно ожидать сколько-нибудь значительного проникновения в материал полимеров. (В данном случае мы не рассматриваем, стабильные молекулы газа образующегося в разрядном промежутке, которые могут проникать в материал путем диффузии).

Что касается излучения рассматриваемого типа разряда, то прямые опыты показали, что его вкладом в реакцию, инициируемые разрядом, можно пренебречь.

Средние энергии электронов в разряде, по распространенному мнению, имеют величину порядка 10 эВ.

Однако, уже из формальной экстраполяции: формулы Бете на энергии ~10 эВ следует, что длины их пробегов ограничиваются несколькими ангстремами.

М. Дэвис экспериментально нашел, что при энергиях 600 эВ. наблюдаемая длина пробега электронов на 100 Å ниже практически предсказываемой формулой Бете и составляет ~90 Å. Учитывая резонансный характер интересующего нас диапазона энергий (~10 эВ), можно предположить, что действие электронов разряда практически ограничивается несколькими мономолекулярными слоями поверхности полимера. При высоких мощностях разряда (больших электрических перенапряжениях на газовом промежутке) также возможен "локальный" нагрев поверхности полимерного барьера в месте контакта с отдельными каналами разряда, температура которых достигает 700-1300 К. Однако, по нашему мнению, это может лишь незначительно увеличить глубину переноса энергии разряда в полимер и тем самым, объем поверхностных изменений.

Возникает вопрос, каким образом можно совместить отсутствие проникающей способности электронно-ионной компоненты разряда с обнаруженным фактом того, что структурные изменения, являющиеся продуктами "непосредственного действия разряда", распределены до сравнительно большой глубины 1-4 мк.

По нашему мнению, под действием разрядов происходит образования микродефектов на поверхности пленки, обращенной к разрядному промежутку (на что однозначно указывает значительный рост фонового поглощения в ИК спектрах пленок после воздействия разряда, происходящий из-за рассеяния света на микрон неоднородностях поверхности). Образованию микрон неоднородностей, например, микропустот должны, в частности, способствовать различие скорости процессов структурных изменений в аморфной и кристаллической фазах полимера.

На самом деле, сопоставление хода изменений оптической плотности полос 721 см<sup>-1</sup> и 732 см<sup>-1</sup> позволяет предположить, что ионизационные химические процессы захватывают прежде всего аморфные участки полимера, распространяясь затем и на кристаллические. Возможно, что проникновение электронно-ионной компоненты разряда на значительно большую глубину пленки по образовавшимся микропустотам и трещинам облегчается, хотя и их действие должно ограничиваться внутренней поверхностью этих образований.

Таким образом, можно считать, что в случае тонких пленок ПЭ "непосредственное действие разрядов" приобретает не поверхностный, а скорее квазиобъемный характер, т.е. часть физико-химических изменений охватывает не только тонкий слой поверхности диэлектрика, но и определенный объем его, прилегающий к поверхности.

## Выводы

1. Методом ИК-спектроскопии было изучено послойное распределение структурных изменений, возникающих под действием электрических разрядов в ПЭ пленке.
2. Найдено, что изменения в ПЭ пленке вызываемые непосредственным действием разряда про-

должается до глубины 2-3 мк, а изменения, вызываемые продуктами озона  $O_3$  - до 12 мк.

3. Делается заключение, что в случаях ПЭ пленок

физико-химические изменения, вызываемые электрическими разрядами носит квазиволюметрический характер.

- [1] Р.А. Мустафаев, С.А. Абасов, Т.И. Гусейнов, И.К. Алиева, Т.М. Велиев. Высокомолекулярные соединения, М., 1989, т. XXXI, № 4, с.142.
- [2] С.А.Абасов, Т.М. Велиев, Т.И. Гусейнов, И.К. Алиева. Материалы III-Всесоюзной научно-технической конференции "Композиционные полимерные материалы - свойства, производство и применение" М., 1987, с.55.
- [3] Т.И. Гусейнов, Ф.Д. Мамедов. "Ученые записки" Аз. ТУ, 1993, №1, с.180.
- [4] S.A.Abasov, Ya.G.Ragimov, Z.Ch.Efendiyeva, A.M.Tagiyeva. Turkish Journal of Physics, v.20 1996. p.1266.
- [5] С.А.Абасов, Я.Г.Рагимов, З.Ч.Эфендиева, В.А.Александров. Физика, т.И. № 2, 1996, с.48.

Z.Ə. Əliyarova, T.İ. Hüseynov, N.A. Qardaşbəyova, N.T. Hüseynova, A.H. Həsənov

#### ELEKTRİK BOŞALMASININ TƏSİRİ NƏTİCƏSİNDƏ POLİETİLEN PLYONKASINDA YARANAN STRUKTUR DƏYİŞMƏLƏRİNİN QALINLIQDAN ASILI OLARAQ PAYLANMASI

Məqalədə elektrik boşalmasının təsiri nəticəsində polietilen plyonkasında yaranan struktur dəyişmələrinin qalınlıqdan asılı olaraq paylanması öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, elektrik boşalmasının ayrı-ayrı komponentlərinin nüfuz etmək imkanı müxtəlifdir: elektron-ion zərbələri hesabına yaranan struktur dəyişmələri 4 mkm tərtibində olduğu halda, ozonun yaratdığı struktur dəyişmələri 12 mkm tərtibindədir və çox kiçik qalınlıqlı plyonkalarda struktur dəyişmələri bütün həcmdə baş verir.

Z.A. Aliyarova, T.I. Guseynov, N.A. Kardachbekova, N.T. Guseynova, A.H. Gasanov

#### THE LEVEL BY LEVEL DISTRIBUTION OF STRUCTURAL CHANGES IN PE FILM UNDER ACTION OF THE ELECTRICAL CATEGORIES

In the present paper the investigation of level-by-level distribution of structural changes in PE film under action of the electrical categories is provided (examined). The attempt of definition of depth of structural changes by separate components of the electrical category is considered. It is established, that the depth of structural changes caused by ozone is significant more, than structural changes caused by electron-ion bombardment.

It is shown that on the basis of the received quantitative data in case of thin film the structural changes are quasi-volumetric process.

Дата поступления: 12.01.98

Редактор: М.К. Керимов