



DOI: 10.5862/JPM.248.4

УДК: 621.315

*А.М. Камалов, М.Э. Борисова*

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

## **ВЛИЯНИЕ ВЛАГИ НА РЕЛАКСАЦИЮ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗАРЯДА В МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДА**

Изучены процессы релаксации заряда пленок на основе полиимида и политетрафторэтилена (второе соединение служит в качестве покрытия). Выявлено влияние покрытия на процессы релаксации заряда в пленках в условиях повышенной влажности. Полученные экспериментальные данные проанализированы с позиций современных представлений о механизме релаксации заряда. Методом компьютерного моделирования сложные спектры токов термостимулированной деполяризации (ТСД) разложены на отдельные элементарные пики, которые описываются уравнениями кинетики первого порядка. Определены энергии активации токов ТСД.

ПОЛИИМИД, МОДИФИКАЦИЯ, ТОК ТСД, ЛОВУШКА, МОДЕЛИРОВАНИЕ, КОРОНО-ЭЛЕКТРЕТ.

В последние годы не ослабевает интерес исследователей к процессам накопления и релаксации заряда в диэлектриках. Объясняется это, в первую очередь, тем, что с данными процессами тесно связаны такие электрофизические явления, как приэлектродная и миграционная поляризации, абсорбция, старение, пробой, а также электретный эффект.

В связи с постоянным расширением сфер применения полимерных электретов во многих областях науки и техники, понятен интерес исследователей, пытающихся замедлить процессы релаксации заряда в электретах, в основном, введением дисперсных наполнителей или модифицированием поверхности полимера, и тем самым увеличить стабильность электретного состояния.

Использование полиимидных пленок в электретных устройствах ограничено их высокой чувствительностью к влажности окружающей среды [1, 2]. Для расширения области их применения необходима модификация диэлектрика, приводящая к повышению влагостойкости.

Цель настоящего исследования — установить влияние влаги на процессы релаксации заряда в модифицированных пленках полиимида с односторонним и двухсторон-

ним тефлоновыми покрытиями.

Объектами исследования служили промышленные пленки ПМ (полиимидные), ПМФ-1 и ПМФ-2 (полиимидные с одной и двух- сторонними фторопластовыми покрытиями соответственно), которые применяются для пазовой и обмоточной изоляции низковольтных электрических машин.

Ввиду указанного промышленного применения было целесообразно изучить влияние политетрафторэтиленового покрытия в материалах ПМФ-1 и ПМФ-2 на стабильность электретного состояния в условиях повышенной влажности окружающей среды.

Авторами работы [1] было установлено, что максимальная степень увлажнения полиимида при выдержке в среде с влажностью 98 % составила 2,3 %. Этот результат хорошо согласовывался с нашими данными, полученными ранее, и учитывался при выборе экспериментальных условий.

Первую серию пленок ПМ, ПМФ-1 и ПМФ-2 прогревали при температуре 140° С в течение одного часа для удаления влаги и остаточного заряда. Вторую серию таких же пленок выдерживали в течение 24 ч при влажности 98 %. Затем производилась зарядка всех пленок в коронном разряде при отрицательной полярности корони-

рующего электрода в нормальных условиях окружающей среды.

Известно (см., например, работу [3]), что при такой зарядке между ионами, пришедшими из газового разряда, и поверхностью полимерной пленки происходит обмен зарядами по механизму Оже-нейтрализации и образуется электрет с гомозарядом. Локализация носителей заряда происходит на ловушках в тонком приповерхностном слое диэлектрика.

Релаксацию электрического заряда в прогретых и увлажненных пленках изучали методом термостимулированной деполяризации (ТСД) при нагреве образцов с постоянной скоростью  $\beta = dT/dt = 2\text{ К / мин}$ . Токи ТСД измеряли при блокирующем контакте; при этом прокладку из пленки политетрафторэтилена (40 мкм) помещали на заряженную поверхность пленки. При неплотном контакте направление тока соответствовало движению носителей через объем электрета.

Сравнение спектров ТСД (рис. 1) прогретой и увлажненной полиимидных пленок

позволило установить, что увлажнение приводит к смещению температурной точки максимума тока на 55 К в сторону более низких температур. Это объясняется, вероятнее всего, тем, что молекулы воды в объеме полиимида взаимодействуют с бензольными кольцами и примесными группами  $\text{COOH}$ , в результате чего образуются отрицательно заряженные водородные вакансии (в кольцах и группах  $\text{COO}^-$ ) и положительно заряженные группы  $\text{NH}^+$ , которые играют роль свободных носителей заряда, обеспечивающих повышенную проводимость [4]. Присутствие молекул воды создает и новые уровни захвата носителей заряда. Абсорбция воды происходит как на поверхности полиимида, так и в объеме этого полимера [6].

Спектры токов ТСД проанализированы нами на основе представлений о суперпозиции дискретных максимумов  $\sum_{1,2,3}^n J_n$ , описываемых уравнениями кинетики первого порядка [5]. В этом случае для каждого максимума величина плотности тока ТСД

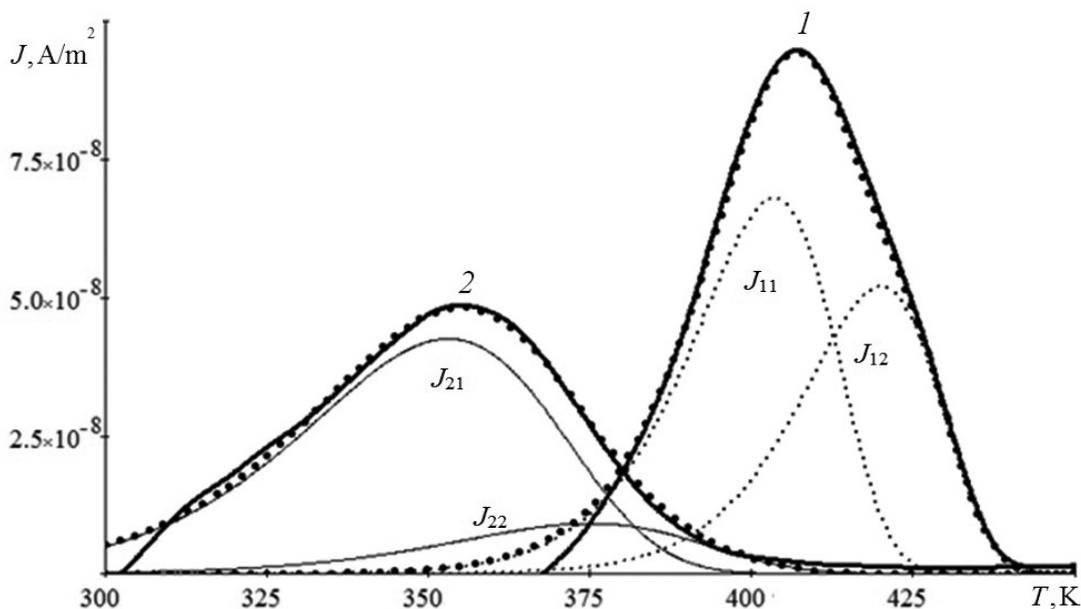


Рис. 1. Экспериментальные (линии) и моделируемые (точки) спектры токов ТСД для прогретой (1) и увлажненной (2) пленок ПМ; приведены составляющие полученного разложения этих спектров для прогретой ( $J_{11}, J_{12}$ ) и увлажненной ( $J_{21}, J_{22}$ ) пленок

$J_{\text{TSD}}$  может быть представлена выражением

$$J_{\text{TSD}} = J_m \exp \left[ \frac{W}{k} \left( \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] \exp \left\langle -\frac{W}{kT_m^2} \times \int_{T_m}^T \exp \left[ \frac{W}{k} \left( \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T'} \right) \right] dT' \right\rangle.$$

Здесь плотность тока в максимуме  $J_m$  выражается как

$$J_m = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{lay}} U_{e0}}{(\varepsilon h_{\text{lay}} + \varepsilon_{\text{lay}} h) \tau_m} \exp \left\{ -\frac{W}{kT_m^2} \times \int_{T_0}^{T_m} \exp \left[ \frac{W}{k} \left( \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T'} \right) \right] dT' \right\}.$$

где  $\varepsilon_{\text{lay}} h_{\text{lay}}$  – диэлектрическая проницаемость и толщина прокладки;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T_0$ ,  $T'$  – начальная и конечная температуры соответственно;  $T_m$  – температура в максимуме плотности тока  $J_m$ ;  $\varepsilon, h$  – диэлектрическая проницаемость и толщина испытуемой пленки;  $U_{e0}$  – начальное значение электростатической разности потенциалов;  $\tau_m$  – время релаксации при температуре максимума,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная.

Время релаксации описывается выражением

$$\tau = \tau_m \exp \left( \frac{W}{kT} - \frac{W}{kT_m} \right).$$

В основе расчета лежат характерные значения плотности тока в максимуме  $J_m$  и температуры максимума  $T_m$ , которые определяют по экспериментальным данным токов ТСД; при этом значение энергии активации  $W$  варьируется.

Экспериментально измеренные спектры увлажненной и прогретой полиимидных пленок имеют сложный характер, хотя визуально они представляют собой кривую с одним максимумом. Результаты расчетов по описанной выше методике моделирования представлены в таблице.

Представленные нами результаты показывают, что спектр плотности тока ТСД увлажненной пленки ПМ содержит не один (полученный экспериментально), а два максимума ( $J_{21}, J_{22}$ ). Можно видеть, что значение энергии активации основного максимума разложения спектра ТСД уменьшилось после увлажнения образцов пленки с  $W_{11} = 1,25$  эВ до  $W_{21} = 0,52$  эВ.

Таблица

Основные параметры разложения спектров токов ТСД на элементарные пики в полиимидных пленках, подвергнутых разным воздействиям

Расчетные максимумы (пики)	$J_m \cdot 10^{-8}$ , А/м <sup>2</sup>	$T_m$ , К	$W$ , эВ
<i>Прогретая пленка ПМ</i>			
$J_{11}$	6,80	404	1,25
$J_{12}$	5,20	420	1,40
<i>Увлажненная пленка ПМ</i>			
$J_{21}$	4,25	353	0,52
$J_{22}$	0,91	375	0,60
<i>Увлажненная пленка ПМФ-2</i>			
$J_{31}$	0,63	318,0	0,54
$J_{32}$	0,20	364,0	0,55
$J_{33}$	2,75	436,3	1,45
$J_{34}$	1,00	451,5	1,70

Обозначения:  $J_m$  – максимальная плотность тока ТСД,  $T_m$  – температура при  $J_m$ ,  $W$  – энергия активации тока ТСД.

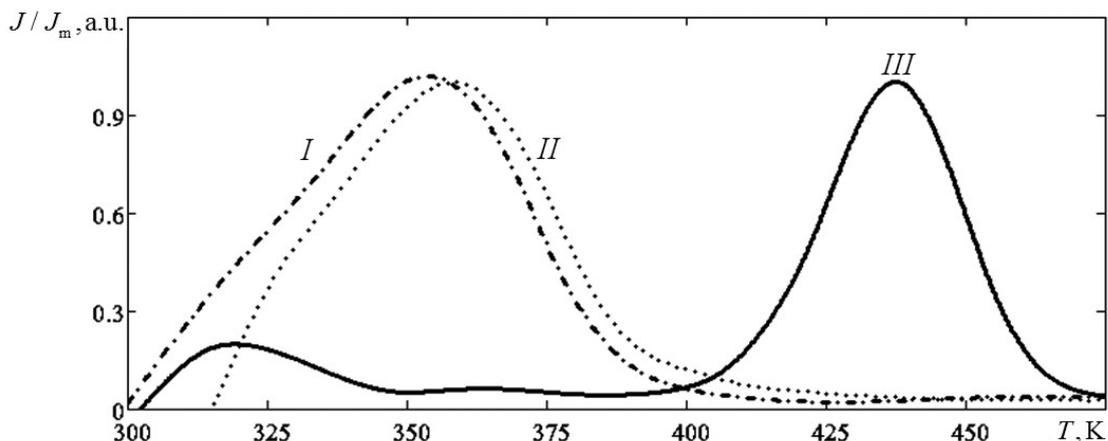


Рис. 2. Экспериментальные спектры токов ТСД увлажненных пленок ПМ (I), ПМФ-1 (II) и ПМФ-2 (III)

Для интерпретации полученных результатов следует принять за основу результаты работы [7], где методом диэлектрической спектроскопии было показано, что при увлажнении пленки полиимида на зависимости  $\varepsilon''(T)$  появляется низкотемпературный пик, который обусловлен сорбцией воды. Авторы выделили два различных участка молекулы полиимида. По их мнению, молекулы воды могут присоединяться как к атомам кислорода эфирной связи, так и к карбонильной группе молекул полиимида. Возникновение таких связей обеспе-

чивает дополнительные ловушки для носителей заряда в полиимиде [8].

Таким образом, влага, взаимодействующая с молекулами исследованного нами полимера, создает дополнительные ловушки для зарядов; эти ловушки опустошаются по мере ухода воды из пленки при нагреве. Этот эффект обуславливает полученное нами изменение значения энергии активации токов ТСД.

На рис. 2 сопоставлены экспериментальные спектры исследованных материалов после увлажнения. Видно, что спектр поли-

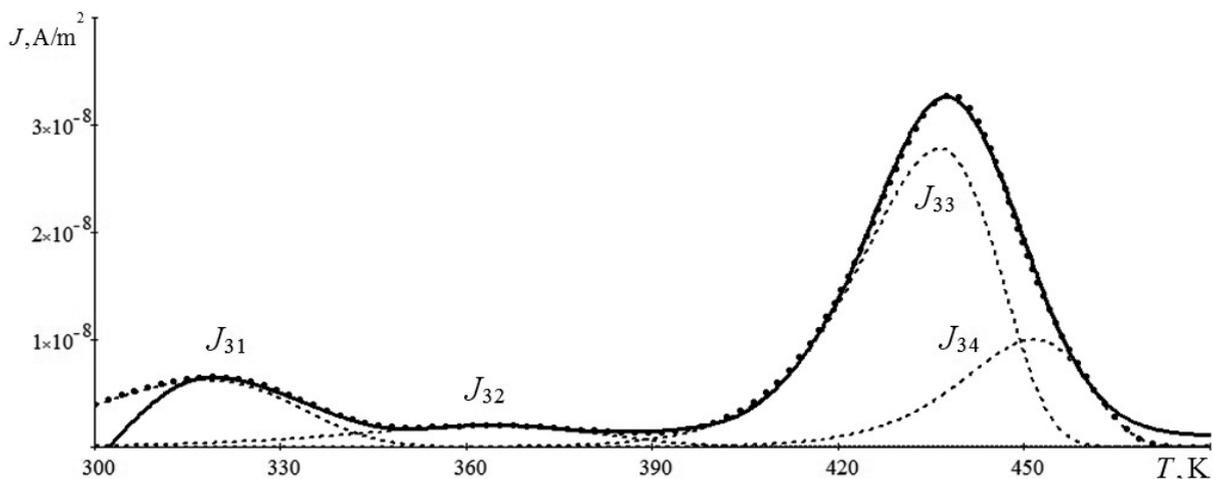


Рис. 3. Экспериментальный (сплошная линия) и модельные (точечные линии) спектры токов ТСД в увлажненной пленке ПМФ-2; представлены составляющие ( $J_{31} - J_{34}$ ) проведенного разложения этого спектра



имидной пленки с двухсторонним покрытием (ПМФ-2) имеет три максимума. Основная область релаксации заряда в этой пленке находится при более высоких температурах, чем в пленках ПМ и ПМФ-1. Это свидетельствует о более высокой термостабильности электрретного состояния пленки ПМФ-2. Следовательно, двухстороннее тефлоновое покрытие, нанесенное на полиимидную пленку, защищает ее от проникновения влаги. При относительно низких температурах появляются два незначительных максимума при 318 и 365 К, что свидетельствует о более сложном механизме накопления и релаксации заряда, по-видимому, связанным с появлением дополнительных уровней захвата заряда при увлажнении.

Основные параметры элементарных пиков, полученных при разложении экспериментального спектра токов ТСД в увлажненной пленке ПМФ-2, представлены в таблице (соответствующий спектр приведен на рис. 3).

Сравнение значений энергии активации, полученных из спектров токов ТСД в увлажненных ПМ и ПМФ-2 (см. таблицу) позволяет заключить, что низкотемпературные максимумы  $J_{21}$  и  $J_{31}$ ,  $J_{22}$  и  $J_{32}$  имеют сходные между собой значения  $W_i$ . Этот

результат можно связать с одинаковыми процессами абсорбции воды в полиимидном слое. Значения энергии активации, относящиеся к максимумам  $J_{33}$  и  $J_{34}$ , очевидно, обусловлены наличием уровней захвата в тефлоновом покрытии.

### Выводы

Проведенное исследование позволяет заключить, что наличие покрытия из политетрафторэтилена усиливает электрретный эффект в пленках ПМФ-2 в условиях повышенной влажности. Это связано с тем, что фторсодержащее покрытие защищает полиимид от проникновения влаги. Следовательно, пленки полиимида с двухсторонним покрытием из тефлона (ПМФ-2) могут использоваться в электрретных устройствах не только при повышенных температурах, но и при повышенной влажности окружающей среды.

В результате анализа спектров токов ТСД установлено, что в пленках ПМФ-2 заряд накапливается на мелких ловушках, соответствующих энергии активации 0,54 – 0,55 эВ, и на глубоких ловушках с энергией активации 1,45 – 1,70 эВ. Глубокие ловушки обеспечивают высокую термостабильность электрретного состояния.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] **Gogur G. Raju** dielectrics in electric fields. New York: CRC Press, 2003. 568 p.
- [2] **Галичин Н.А., Борисова М.Э.** Влияние повышенной влажности на стабильность электрретного состояния в полиимидных пленках // Электротехника. 2007. № 3. С. 24–28.
- [3] **Vance D.W.** Surface charging of insulators by ion irradiation // J. Appl. Phys. 1971. Vol. 42. No. 13. Pp. 42–48.
- [4] **Галичин Н.А., Борисова М.Э.** Влияние частичных разрядов на спектры токов термостимулированной деполяризации // Известия РГПИ им. А.И. Герцена. 2009. № 79. С. 120–127.
- [5] **Борисова М.Э., Осина Ю.К.** Анализ релаксационных процессов методом математического моделирования // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. Вып. 15. С. 2–7.
- [6] **Gu Xu, Gryte C.C., Nowick A.S., et al.** Dielectric relaxation and deuteron NMR of water in polyimide films // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 66. No. 11. Pp. 5290–5297.
- [7] **Melcher J., Daben Y., Arlt G.** Dielectric effects of moisture in polyimide // IEEE Transactions on Electrical Insulation. 1989. Vol. 24. No. 1. Pp. 31–37.
- [8] **Kaneko K., Ozaki T., Nakane E., Mizutani T.** Space charge phenomena in polyimide films and effects of absorbed water // International Symposium on Electrical Insulating. 2005. Kitakyushu, Japan. Pp. 150–155.

### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**КАМАЛОВ Алмаз Маратович** – аспирант кафедры техники высоких напряжений, электроизоляционной и кабельной техники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого. 195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
l.almaz.kamalov@gmail.com

**БОРИСОВА Маргарита Эдуардовна** – доктор технических наук, профессор кафедры техники высоких напряжений, электроизоляционной и кабельной техники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
vladimirl.borisov@gmail.com

## *Kamalov A.M., Borisova M.E.* THE INFLUENCE OF MOISTURE ON CHARGE RELAXATION IN MODIFIED POLYIMIDE FILMS.

The charge relaxation processes in the films based on polyimide and polytetrafluoroethylene (the latter serves as a coating) have been studied. The coating effect on the charge relaxation processes in the films under high humidity conditions was revealed. The obtained experimental data was analyzed in the context of the present-day knowledge of the charge relaxation mechanism. The complex spectra of the thermally stimulated depolarization currents (TSDC) were resolved into individual components described by the first-order kinetics equations using computer simulation. The TSDC activation energies were calculated and interpreted in terms of the mechanism of release of charge carriers. It was shown that the polytetrafluoroethylene coats on film surfaces lead to an essential increase in the electret state stability at elevated temperature and high humidity.

POLYIMIDE, MODIFICATION, TSDC, TRAP, SIMULATION, CORONOELECTRET.

### REFERENCES

- [1] **G. Gorur**, Raju dielectrics in electric fields, CRC Press, New York, 2003.
- [2] **N.A. Galichin, M.E. Borisova**, Vliyaniye povyshennoy vlazhnosti na stabilnost elektretного sostoyaniya v poliimidnykh plenkakh [An effect of elevated humidity on the electretic state stability in polyimide films], Elektrotehnika. No. 3 (2007) 24–28.
- [3] **D.W. Vance**, Surface charging of insulators by ion irradiation, J. Appl. Phys. 42 (13) (1971) 42–48.
- [4] **N.A. Galichin, M.E. Borisova**, Vliyaniye chastichnykh razryadov na spektry tokov termostimulirovannoy depolyarizatsii [An effect of partial discharges on TSD currents spectra], Izvestiya of Gertsen RSPU. No. 79 (2009) 120–127.
- [5] **M.E. Borisova, Yu.K. Osina**, Analiz relaksatsionnykh protsessov metodom matematicheskogo modelirovaniya [An analysis of relax processes by simulation], PZhTF. 41 (15) (2015) P. 2–7.
- [6] **Gu Xu, C.C. Gryte, A.S. Nowick, et al.**, Dielectric relaxation and deuteron NMR of water in polyimide films, J. Appl. Phys. 66(11) (1989) 5290–5297.
- [7] **J. Melcher, Yang Daben, G. Arlt.**, Dielectric effects of moisture in polyimide // IEEE Transactions on Electrical Insulation. 24 (1) (1989) 31–37.
- [8] **K. Kaneko, T. Ozaki, E. Nakane, T. Mizutani**, Space charge phenomena in polyimide films and effects of absorbed water, International Symposium on Electrical Insulating, 2005, Kitakyushu, Japan, 150–155.

### THE AUTHORS

#### **KAMALOV Almaz M.**

*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*  
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation  
l.almaz.kamalov@gmail.com

#### **BORISOVA Margarita E.**

*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*  
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation  
vladimirl.borisov@gmail.com