

ГАЛИЧИН Николай Александрович

**ВЛИЯНИЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК**

Специальность 05.09.02 – Электротехнические материалы и изделия

Автореферат
диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2008

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» (ГОУ «СПбГПУ»).

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор Борисова Маргарита Эдуардовна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Слущкер Александр Ильич

кандидат физико-математических наук,
доцент Темнов Дмитрий Эдуардович

Ведущая организация: Институт проблем машиноведения РАН
(г. Санкт-Петербург)

Защита состоится «12» декабря 2008 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.16 при ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, Главное здание, ауд. 284.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Автореферат разослан «10» ноября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.т.н., доцент

Журавлева Н.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Ароматические линейные полиимиды, к числу которых относятся полипиромеллитимиды (ПМ), используются в электротехнике для изготовления изоляции кабелей, конденсаторов, многослойной композиционной изоляции электрических машин и гибких печатных плат. Широкое практическое применение полиимида определяется высокими эксплуатационными характеристиками этого материала, такими как термостабильность, радиационная стойкость, механическая и электрическая прочность и эластичность.

Наличие пор или газовых включений между металлическим электродом и диэлектриком, а также между слоями диэлектрических пленок может приводить к возникновению частичных разрядов (ЧР). Известно, что существенными факторами, определяющими эрозию пленок под действием ЧР, являются бомбардировка их поверхности заряженными частицами из плазмы газового разряда, химическое взаимодействие с продуктами, образующимися в разряде, а также ультрафиолетовое облучение, повышенная температура и т.д. При этом разрушение происходит по механизму радикально-окислительной деструкции. Однако роль отдельных факторов действия разряда для разных полимеров в разных условиях может быть различной. При изучении процессов старения используется ионизационная ячейка, в которой над поверхностью полимера зажигается барьерный разряд, моделируя действие ЧР. Закономерности и механизм электрического старения подробно изучены для целого ряда полимерных материалов, таких как полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полиэтилен (ПЭ), политетрафторэтилен (ПТФЭ) и полистирол (ПС). Вместе с тем, информация об особенностях механизма деструкции полиимидных пленок под действием ЧР довольно ограничена.

Существенный интерес представляет модификация поверхности полимерных пленок в газовых разрядах. Изучение действия электрических разрядов в различных газовых средах на полимеры позволяет выявить новые пути обработки этих материалов. В процессе модификации пленок в разряде изменяются их объемные и поверхностные свойства. Однако информация о влиянии барьерного разряда на электрофизические свойства полиимидных пленок практически отсутствует. В связи с этим тема диссертационной работы представляется достаточно актуальной.

Цель работы. Уточнение механизма старения и изучение изменений структуры, механических и электретных свойств полиимидных пленок при их обработке в барьерном разряде.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

- изучить закономерности изменения структуры полиимидных пленок, происходящие под действием барьерного разряда;
- исследовать влияние обработки в барьерном разряде на процессы накопления и релаксации гомозаряда в пленках ПМ;
- изучить влияние барьерного разряда на прочностные, деформационные и адгезионные свойства полиимидных пленок;
- исследовать изменение кратковременной электрической прочности пленок, подвергавшихся действию разряда.

Научная новизна работы.

1. Установлено, что разрушение полиимидных пленок под действием барьерного разряда происходит по гидролитическому механизму.

2. Впервые исследованы процессы релаксации заряда в обработанных в барьерном разряде полиимидных пленках, как в изотермическом, так и в термостимулированном режиме.

3. Изучено влияние влаги на спектры токов термостимулированной деполяризации (ТСД) и установлена взаимосвязь между величиной их энергии активации и состоянием воды в полимере.

4. Показано, что обработка полиимидных пленок в барьерном разряде необратимо увеличивает их гигроскопичность на 20 – 25%.

Практическая значимость работы.

1. Установлено, что адгезионные свойства пленок ПМ к эпоксилаучуковому клею ЭК-2 после их модификации в барьерном разряде на воздухе увеличиваются на 30% при оптимальном времени обработки, что необходимо учитывать при изготовлении многослойной композиционной изоляции электрических машин.

2. Предложено использование обработанных в разряде полиимидных пленок в сенсорных влажностных датчиках с целью повышения их чувствительности.

3. Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе при подготовке бакалавров, инженеров и магистров на кафедре «Электрическая изоляция, кабели и конденсаторы» Электромеханического факультета СПбГПУ.

На защиту выносятся:

1. Исследование закономерностей изменения структуры полиимидных пленок при их модификации в барьерном разряде и определение механизма разрушения пленок.

2. Систематическое изучение спектров токов ТСД исходных, увлажненных и обработанных в барьерном разряде пленок ПМ, анализ этих спектров и определение значений энергий активации отдельных максимумов.

3. Исследование изменений механической жесткости и кратковременной электрической прочности полиимидных пленок при старении их в барьерном разряде.

4. Изучение влияния обработки в разряде на адгезионные свойства пленок ПМ к эпоксилаучуковому клею ЭК-2 и выбор оптимального времени воздействия.

Достоверность результатов. Достоверность обеспечивается обоснованным выбором и использованием современных экспериментальных методов измерения электрических, электретных и механических характеристик исследуемых материалов; применением разнообразных методик, позволяющих всесторонне рассмотреть проблему; проведением многократных испытаний, показывающих воспроизводимость результатов и статистической обработкой полученных данных. Сопоставлением полученных результатов с литературными данными и их анализом на основе современных теоретических представлений.

Личный вклад автора состоит в участии в постановке цели и задач исследования; проведении экспериментальных исследований; обработке и анализе полученных результатов. Все результаты, представленные в работе, получены автором лично или при его непосредственном участии. В процессе работы автор пользовался консультациями д.т.н., профессора Цобкалло Е.С.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

1. Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция «XXXIV неделя науки СПбГПУ», 28 ноября – 3 декабря 2005, Санкт-Петербург.

2. Четвертая Международная научно-техническая конференция «Электрическая изоляция – 2006», 16 – 19 мая 2006, Санкт-Петербург.

3. Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция «XXXV неделя науки СПбГПУ», 20 – 24 ноября 2006, Санкт-Петербург.

4. Восьмая Международная конференция «Пленки и покрытия – 2007». 22 – 25 мая 2007, Санкт-Петербург.

5. Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция «XXXVI неделя науки СПбГПУ», 26 ноября – 1 декабря 2007, Санкт-Петербург.

6. XII Всероссийская конференция по проблемам науки и высшей школы «Фундаментальные исследования и инновации в технических университетах», 14 мая 2008, Санкт-Петербург.

7. XI Международная конференция «Физика диэлектриков» (Диэлектрики – 2008). 3 – 7 июня 2008, Санкт-Петербург.

8. XII Международная конференция «Электромеханика, электротехнология, электротехнические материалы и компоненты» МКЭЭЭ – 2008 (ICEEE – 2008). 29 сентября – 04 октября 2008, Крым, Алушта.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ.

Структура и объем диссертационной работы. Работа изложена на 178 страницах печатного текста и состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы, который насчитывает 172 наименования. Работа содержит 11 таблиц и 79 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определена цель диссертационной работы, приведены основные научные и практические результаты исследований, а также сформулированы положения, выносимые на защиту.

Первая глава носит обзорный характер и посвящена анализу отечественных и зарубежных литературных данных по особенностям полиимидных материалов, их физико-механическим и диэлектрическим свойствам и влиянию на них различных факторов.

Показано, что достаточно полно исследованы электрические и механические свойства полиимидных пленок и их изменения при радиационном облучении, термоокислительной деструкции и гидролизе. Подробно изучены закономерности электрического старения целого ряда полимерных материалов, таких как ПЭТФ, ПЭ, ПТФЭ и ПС. Проанализирована роль различных факторов действия газовых разрядов на полимерные материалы. Рассмотрены основные теории возникновения адгезионной связи, а также влияние внешних воздействий на формирование адгезионного контакта. Вместе с тем, информация о влиянии барьерного разряда на разрушение полиимидных пленок и изменение их структуры и свойств довольно ограничена. Количественные данные, имеющиеся в литературе об изменении электретных характеристик пленок полиимида, подвергающихся действию барьерного разряда, практически отсутствуют. Влияние обработки в разряде на механические свойства полимеров и, в частности, полиимидных пленок, в настоящее время почти не изучено.

В целом аналитический обзор литературных данных по рассматриваемой проблеме позволил выявить вопросы, требующие дальнейшего изучения, и сделать выводы, на основе которых были сформулированы конкретные задачи настоящей диссертационной работы.

Вторая глава посвящена описанию объектов и методик экспериментальных исследова-

ний, а также методов теоретического анализа процессов, обуславливающих релаксацию объемного заряда в диэлектрике.

В работе изучались промышленные полиимидные пленки российского производства марки ПМ-А (ОАО НЗСП) толщиной $h=40$ мкм с диэлектрической проницаемостью $\epsilon=3,5$ и тангенсом угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta=(2-3)\cdot 10^{-3}$ на частоте 10^3 Гц, удельной объемной проводимостью $\rho_v = 10^{16}-10^{17}$ Ом·м (при 20°C) и электрической прочностью $E_{\text{пр}}=200-280$ МВ/м.

Обработка пленок в разряде производилась на высоковольтной установке при переменном напряжении частотой $f=50$ Гц. Для создания барьерного разряда использовалась специальная ионизационная ячейка, состоящая из двух стеклянных пластин толщиной $h=1$ мм с воздушным зазором $\delta=1$ мм между ними, на которые были нанесены электроды. Величина зазора фиксировалась с помощью стеклянных прокладок. Образцы помещались на нижнюю пластину. Время воздействия разряда варьировалось от 2,5 минут до 8 часов. Обработка производилась при нормальном атмосферном давлении без принудительной вентиляции воздуха. Зависимость среднего тока частичных разрядов от величины напряжения, подаваемого на ячейку, была получена с помощью осциллографа Le Croy WaveJet 322, обладающего высокой разрешающей способностью по времени, что позволило визуально наблюдать совокупность частичных разрядов в воздушном зазоре. Для градуировки схемы измерения ЧР использовался генератор Г5-54.

Изменения структуры приповерхностного слоя пленки исследовались с помощью ИК-спектроскопии методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) в диапазоне частот $4000-650$ см^{-1} . Изучение кинетики изменения полос поглощения 3670 см^{-1} , 3640 см^{-1} и 3560 см^{-1} , обусловленных накоплением воды в полиимидных пленках, в процессе их увлажнения и последующего прогрева производилось на инфракрасном спектрофотометре ИКС-29. Для каждой из рассматривавшихся полос поглощения рассчитывались величины оптической плотности D .

Для изучения влияния барьерного разряда на накопление и релаксацию заряда в полиимидных пленках исследовались зависимости электретной разности потенциалов U_3 от времени t хранения образцов при нормальных условиях и в среде с 98%-ой влажностью, а также токи термостимулированной деполяризации исходных (предварительно прогретых) и обработанных в разряде пленок. При анализе полученных результатов были изучены спектры токов ТСД увлажненных образцов пленок ПМ.

Прогрев исходных пленок производился в течение 1 часа при температуре $T=160$ $^\circ\text{C}$. Перед измерениями пленки заряжались в коронном разряде при отрицательном потенциале на игле $\phi_k=-6$ кВ и потенциале на сетке $\phi_c=-300$ В до значений $U_3=300\pm 50$ В, в результате чего в них накапливался отрицательный гомозаряд. Время зарядки составляло 60 с. Зависимости $U_3=f(t)$ измерялись при комнатной температуре методом компенсации с вибрирующим электродом. Спектры токов ТСД измерялись в режиме разомкнутой цепи с использованием изолирующих прокладок из ПТФЭ (с толщиной $h_{\text{пр}}=20$ мкм и диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{\text{пр}}=2,2$), которые помещались между пленкой и электродами. Образцы нагревались с постоянной скоростью $\beta=0,025$ К/с.

Количественная оценка зависимостей $U_3(t)$ производилась путем их разложения на сумму экспонент с соответствующими им временами релаксации τ . Анализ кривых осуществлялся на основе модели релаксации заряда за счет собственной проводимости пленки γ .

Сложные спектры токов ТСД раскладывались на отдельные элементарные максимумы, описываемые кинетикой релаксации первого порядка. Для каждого из этих максимумов определялась энергия активации W . Разложение кривой проводилось методом подгонки с помощью компьютерного моделирования. Объективность разложения обеспечивалась использованием при подгонке метода наименьших квадратов.

Исследование прочностных и адгезионных свойств полиимидной пленки производилось на универсальной установке "Instron-1122" в режиме активного растяжения. Испытания деформационных свойств осуществлялись на автоматическом релаксметре деформации в диапазоне квазиупругого деформирования пленки.

Измерения кратковременной электрической прочности $E_{пр}$ проводились на выборках, состоящих из 31 образца с использованием медных прижимных электродов диаметром 10 мм. Во избежание перекрытия по поверхности, а также для выравнивания электрического поля на краю электрода образцы пробивались в трансформаторном масле. Статистическая обработка результатов измерения осуществлялась с помощью компьютерной программы «Weibull 5++».

В третьей главе представлены основные экспериментальные результаты по изменениям структуры, электрических, механических и электретных свойств полиимидных пленок под действием барьерного разряда. Выполнен анализ этих данных и их обсуждение.

Первый раздел главы 3 посвящен изучению химических и структурных изменений полиимидных пленок в результате их обработки в барьерном разряде. С помощью микрофотографии и электронной микроскопии установлено, что после обработки в разряде поверхность полиимидной пленки модифицируется и на ней образуется рыхлый непрозрачный слой. При этом ее рельеф становится более однородным, однако на нем проявляются локальные дефекты в виде «кратеров».

При изучении структурных изменений приповерхностного слоя пленки с помощью ИК-спектроскопии методом МНПВО расчет оптической плотности D проводился относительно фундаментальной полосы 1020 см^{-1} , относящейся к колебаниям ароматического кольца и не изменяющейся в условиях наших экспериментов.

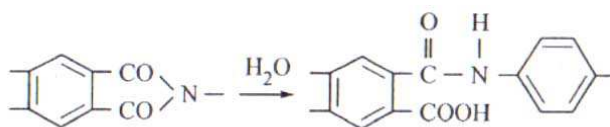
Установлено, что при обработке полиимидных пленок в барьерном разряде происходит уменьшение величины D полос:

- $1720\text{--}1780$ и $720\text{--}740\text{ см}^{-1}$ (валентные и деформационные колебания $\text{C}=\text{O}$),
- 1380 см^{-1} (валентные колебания $\text{C}-\text{N}$),
- 1228 и 916 см^{-1} (валентные и деформационные колебания $\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

При этом наблюдается усиление полос:

- 3480 см^{-1} (колебания OH в COOH),
- широкой полосы 3300 см^{-1} (образованной наложением полос, соответствующих валентным колебаниям NH_2 в концевых группах и NH в амидных CONH),
- 1550 см^{-1} (деформационные колебания NH в CONH)
- группы полос 3670 , 3640 и 3560 см^{-1} (связанная водородными связями вода).

Эти изменения позволяют предполагать, что бомбардировка поверхности заряженными частицами приводит, прежде всего, к разрыву связей $\text{C}-\text{N}$ в имидных циклах и ароматических эфирных связей $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Взаимодействие образовавшихся радикалов с диффундирующими из области газового разряда молекулами воды обуславливает дальнейшее разрушение имидных циклов по гидролитическому механизму:



Следствием процесса гидролитического разрушения могут быть реакции декарбонирования, сопровождающиеся выделением CO_2 и H_2O , и гидролитический распад амидных связей с образованием концевых групп NH_2 .

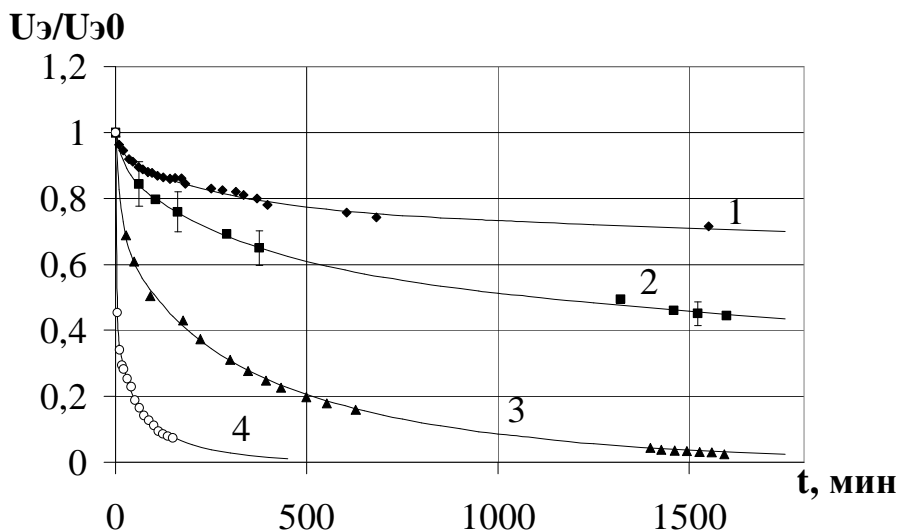


Рис. 1. Зависимости $U_3=f(t)$ образцов исходной (1,3) и обработанной в барьерном разряде (2,4) пленки при хранении ее в нормальных условиях (1,2) и при 98%-ной влажности (3,4)

Показано, что выдержка модифицированных в барьерном разряде полиимидных пленок при нормальных условиях в течение 2 месяцев приводит к изменению их ИК-спектров МНПВО. При этом наблюдается усиление полос поглощения $1780\text{--}1720$ и $740\text{--}720\text{ см}^{-1}$, 1380 см^{-1} , 1228 и 916 см^{-1} , сопровождающееся снижением интенсивности полос 1550 и 3300 см^{-1} . Это свиде-

тельствует о протекании в исследованных пленках процессов, приводящих к регенерации их структуры. Однако повышенная способность пленок поглощать влагу из окружающей среды сохраняется, о чем свидетельствует дальнейшее возрастание концентрации ОН-групп в приповерхностном слое образцов (рост интенсивности полос 3670 , 3640 и 3560 см^{-1}).

Методом взвешивания были изучены процессы сорбции влаги в исходных и прогретых после обработки в барьерном разряде полиимидных пленках. Установлено, что в результате модификации поверхности полиимидной пленки в барьерном разряде происходит не только проникновение влаги в полимер, но и увеличение гигроскопичности пленки на 20–25%.

Увлажнение исходной пленки ПМ при 98%-ной влажности приводит к усилению полос поглощения 3670 см^{-1} , 3640 см^{-1} и 3560 см^{-1} , наличие которых связано с присутствием влаги в полиимиде. Изучение спектров предварительно увлажненных пленок, прогретых до различных температур, показало, что скорость изменения интенсивности этих полос различна, что позволило соотнести полосу 3670 см^{-1} со слабо связанной, полосу 3640 см^{-1} – со средне связанной и полосу 3560 см^{-1} – с сильно связанной водой.

Второй раздел третьей главы посвящен изучению процессов накопления и релаксации заряда в обработанных в барьерном разряде полиимидных пленках. Перед измерениями образцы заряжались в коронном разряде в постоянном электрическом поле. Релаксация заряда изучалась как в изотермическом, так и в термостимулированном режиме. Зависимости $U_3(t)$ исходных и обработанных в разряде пленок представлены на рис. 1. Установлено,

что обработка пленки в разряде приводит к уменьшению времен релаксации гомозаряда τ в 3–4 раза. С увеличением длительности обработки от 2,5 до 10 минут значения τ снижаются, что очевидно связано с увеличением γ пленки вследствие накопления в ней воды и продуктов газового разряда.

Зависимости $\gamma(t)$ исходных и обработанных пленок, рассчитанные по формуле

$$\gamma = -\frac{\epsilon\epsilon_0}{U_3} \frac{dU_3}{dt},$$

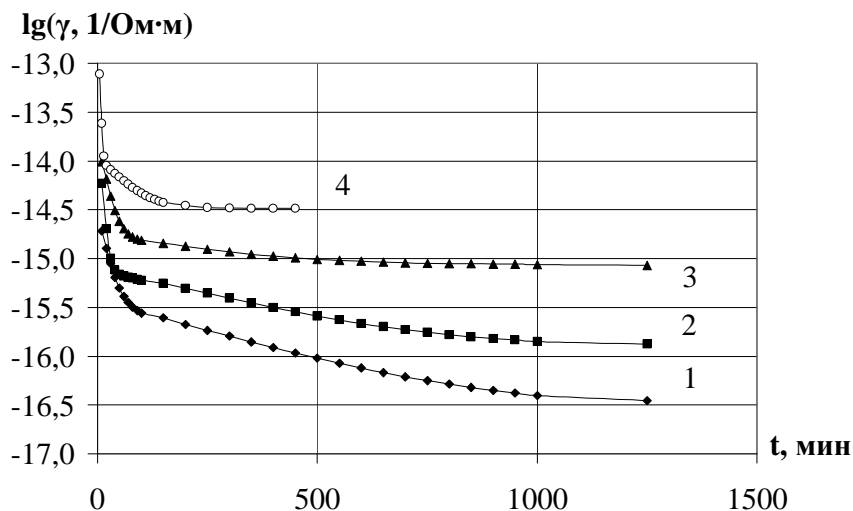


Рис. 2. Зависимости $\lg\gamma=f(t)$ образцов исходной (1,3) и обработанной в барьерном разряде (2,4) пленки при хранении ее в нормальных условиях (1,2) и при 98%-ной влажности (3,4)

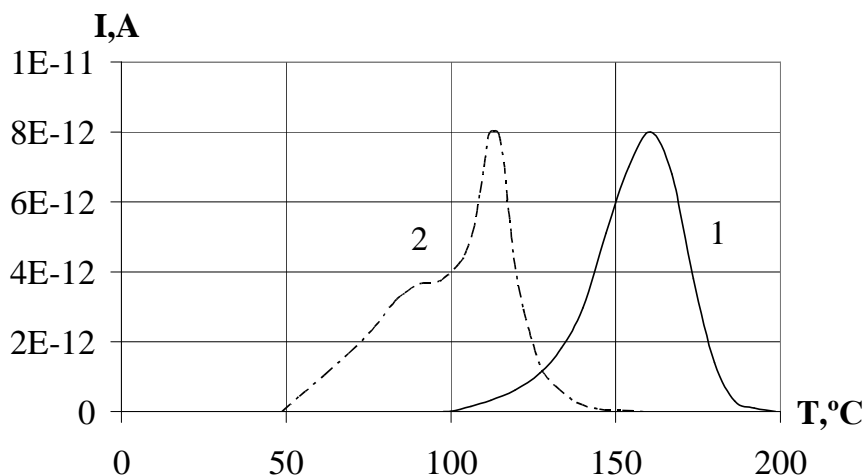


Рис. 3. Спектры токов ТСД исходной (1) и обработанной в барьерном разряде в течение 1 часа (2) пленок

относительно низких температурах и острый пик при более высокой температуре.

С увеличением времени модификации пленки в разряде от 5 до 30 минут область релаксации заряда смещается к более низким температурам, при этом более явно проявляется низкотемпературное «плечо» и сужается высокотемпературный пик. Последующий рост времени обработки (от 30 до 60 минут) не вызывает смещения спектров ТСД, но приводит к расширению «плеча». При дальнейшем увеличении времени обработки до 120

представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что в результате обработки пленок в барьерном разряде их проводимость возрастает на 0,5 порядка.

Показано, что τ исходных и обработанных в разряде пленок при хранении их в среде с 98%-ной влажностью снижаются в 30 раз по сравнению с нормальными условиями (рис. 1), при этом γ пленок возрастает на 1,5 порядка (рис. 2).

Впервые изучены спектры токов ТСД обработанных в барьерном разряде полиимидных пленок. Модификация в разряде приводит к существенному изменению кривых (рис. 3). Спектр смещается в сторону более низких температур и на кривой ТСД визуально можно выделить две области релаксации: широкое плечо при относи-

минут спектры практически не изменяются (рис. 4).

Для интерпретации максимумов токов ТСД и уточнения влияния влаги на кривые были изучены спектры образцов, увлажненных в эксикаторе при 98%-ной влажности (рис. 5). Установлено, что при увлажнении пленок на кривых токов ТСД визуально можно вы-

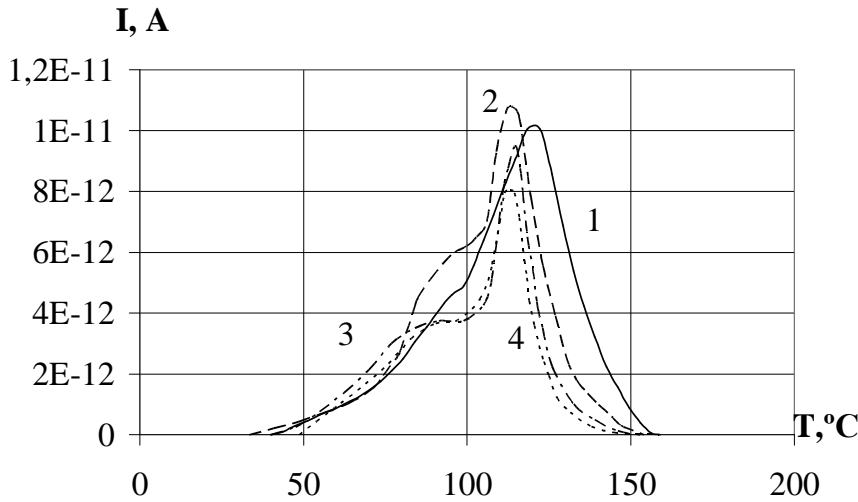


Рис. 4. Спектры токов ТСД полиимидных пленок при различной длительности обработки в барьерном разряде. 1 – $t_{обр} = 5$ мин; 2 – $t_{обр} = 30$ мин; 3 – $t_{обр} = 60$ мин; 4 – $t_{обр} = 120$ мин

делить низкотемпературное плечо и широкий высокотемпературный максимум. Контрольные опыты на перфорированных образцах (с искусственно созданными несквозными дефектами) подтвердили, что наблюдающееся на спектре плечо обусловлено присутствием влаги в образце. Таким образом, изменения спектров ТСД обработанных в барьерном разряде и увлажненных пленок качественно имеют подобный

характер (рис. 5).

Спектры токов ТСД проанализированы на основе представлений о суперпозиции дискретных максимумов, описываемых кинетикой первого порядка. Величины U_3 и τ изменяются в соответствии с выражениями:

$$U_3 = U_{30} \cdot \exp\left(-\int_0^t \frac{1}{\tau} dt\right) \quad \tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{W}{kT}\right) \Rightarrow \tau = \tau_m \cdot \exp\left(\frac{W}{kT} - \frac{W}{kT_m}\right), \quad (1)$$

где T_m и τ_m – температура и время релаксации в максимуме.

Индукцированный на электродах заряд $\sigma_{инд}$ связан с U_3 соотношением:

$$U_3 = \frac{\sigma_{инд} (\epsilon h_{пр} + \epsilon_{пр} h)}{\epsilon \epsilon_0 \epsilon_{пр}} \Rightarrow \sigma_{инд} = \frac{U_3 \epsilon \epsilon_{пр} \epsilon_0}{(\epsilon h_{пр} + \epsilon_{пр} h)}. \quad (2)$$

С учетом (1) и (2) выражение для тока ТСД при неплотном контакте электрета с электродом может быть записано как:

$$j_{ТСД} = \frac{d\sigma_{инд}}{dt} = j_m \cdot \exp\left(\frac{W}{kT_m} - \frac{W}{kT}\right) \cdot \exp\left[-\frac{W}{kT_m^2} \cdot \int_{T_m}^T \exp\left(\frac{W}{kT_m} - \frac{W}{kT}\right) dT\right], \quad (3)$$

где j_m – плотность тока в максимуме, описываемая выражением:

$$j_m = -\frac{\epsilon \epsilon_0 \epsilon_{пр} U_{30}}{(\epsilon h_{пр} + \epsilon_{пр} h) \tau_m} \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT_m^2} \cdot \int_0^{T_m} \exp\left(\frac{W}{kT_m} - \frac{W}{kT}\right) dt\right). \quad (4)$$

Формулы (3) и (4) содержат 3 параметра: j_m , T_m и W , варьируя которые можно подобрать расчетную кривую, соответствующую экспериментальной.

Разложение экспериментально измеренной кривой на отдельные максимумы проводи-

лось методом подгонки с помощью компьютерного моделирования. Полученные в результате расчета значения энергий активации отдельных максимумов и соответствующие им температуры приведены в табл. 1.

Экспериментально полученные зависимости $I_{\gamma}=f(1/T)$ в области температур $T \geq 115^{\circ}\text{C}$ имеют прямолинейный характер. Значение W , определенное по наклону прямой, составляет 1,4 эВ, что близко к энергии активации $W=1,2$ эВ, рассчитанной из кривой ТСД исходной пленки.

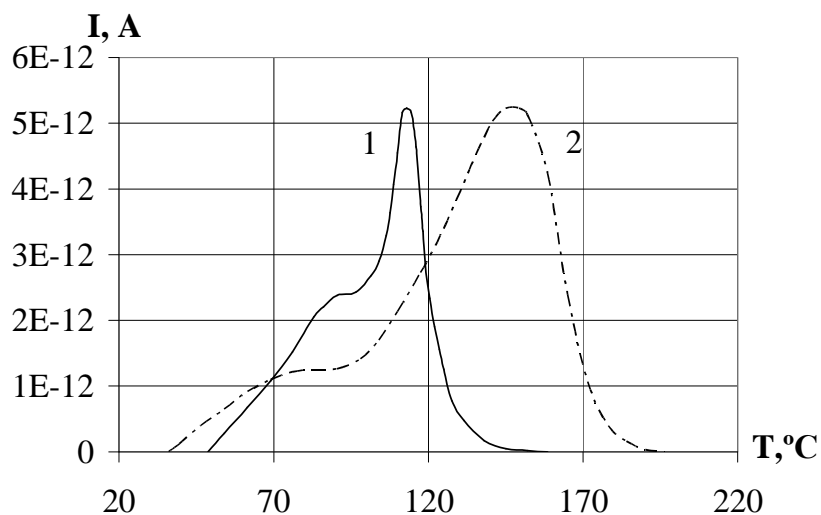


Рис. 5. Спектры токов ТСД обработанной в разряде (1) и увлажненной (2) полиимидных пленок

Это позволяет связать релаксацию заряда в исходных образцах с собственной проводимостью пленок. На спектрах токов ТСД полиимидной пленки, увлажненной при 98%-ной влажности, выделяются 4 релаксационных процесса с соответствующими им значениями энергий активации $W_1=0,6$ эВ, $W_2=0,7$ эВ, $W_3=0,8$ эВ и $W_4=0,9$ эВ. Высокотемпературный пик при $T=149^{\circ}\text{C}$ с соответствующей ему энергией активации 0,9 эВ вероятно обусловлен релаксацией заряда за счет собственной проводимости увлажненной пленки.

Вероятно обусловлен релаксацией заряда за счет собственной проводимости увлажненной пленки.

Таблица 1.

Значения энергий активации исходных, обработанных и увлажненных пленок

Полиимидная пленка	1 пик		2 пик		3 пик		4 пик	
	$T_{m1},$ °C	$W_1,$ эВ	$T_{m2},$ °C	$W_2,$ эВ	$T_{m3},$ °C	$W_3,$ эВ	$T_{m4},$ °C	$W_4,$ эВ
Исходная	–	–	–	–	–	–	161	1,2
Увлажненная	69	0,6	92	0,7	123	0,8	149	0,9
Обработка 5 минут	80	0,9	91	1,0	118	2,6	122	1,2
Обработка 30 минут	77	0,8	92	0,95	113	2,6	119	1,1
Обработка 60 минут	77	0,8	91	0,9	115	2,8	117	1,0
Обработка 120 минут	82	0,8	90	0,9	113	2,6	115	1,0

Представляется вероятным следующий механизм образования свободных носителей заряда в пленках ПМ: молекулы воды, находящиеся в объеме полиимида, взаимодействуют с бензольными кольцами и примесными группами COOH , в результате чего образуются отрицательно заряженные водородные вакансии (в кольцах и группах COO^-) и положительно заряженные дефекты NH^+ в цепи полимера. Эти вакансии и дефекты могут перемещаться вдоль цепей по эстафетному механизму, т.е. играть роль свободных носителей заряда. Молекулы воды в данном случае действуют как передаточное звено для протонов между сосед-

ними цепочками полиимида.

Новые пики на кривых ТСД увлажненных образцов можно интерпретировать и следующим образом: влага, взаимодействующая с молекулами полимера, создает дополнительные ловушки для заряда, которые опустошаются по мере ухода воды из пленки при нагреве. Было проведено сравнение токов ТСД пленок, заряженных в коронном разряде при противоположных полярностях напряжения на игле. Спектры ТСД таких образцов практически симметричны. Этот факт свидетельствует в пользу гипотезы о связи дополнительных максимумов с релаксацией заряда за счет проводимости пленки, т. к. наличие в полиимиде одинаковых ловушек для положительных и отрицательных носителей заряда маловероятно.

Чем сильнее связь, тем большую энергию необходимо приложить для ее разрыва. Таким образом, пик с $W=0,6$ эВ, можно идентифицировать со слабо связанной водой, находящейся в порах пленки. Оставшиеся пики с $W=0,7$ эВ и $W=0,8$ эВ могут быть обусловлены присутствием в пленке средне и сильно связанной влаги соответственно.

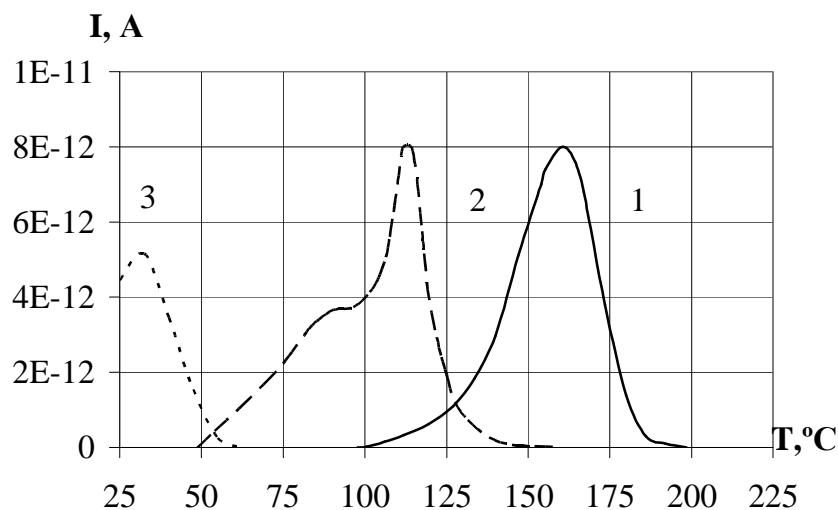


Рис. 6. Спектры токов ТСД исходной (1), обработанной в разряде (2) и выдержанной при нормальных условиях в течение 2 месяцев после обработки (3) полиимидных пленок

Кривые токов ТСД обработанных в барьерном разряде полиимидных пленок представлены суммой четырех элементарных максимумов, энергии активации которых составляют $W_1=0,8$ эВ, $W_2=0,9$ эВ, $W_3=2,6-2,8$ эВ и $W_4=1,0$ эВ. Пик с $W=1,0$ эВ можно соотнести с релаксацией заряда за счет собственной проводимости полимера. Пики с энергиями активации 0,8 эВ и 0,9 эВ обусловлены нали-

чием в образце слабо и средне связанной влаги. Интерпретация острого пика на спектрах модифицированных в разряде пленок затруднена в связи с аномально высокой величиной его энергии активации. Установлено, что после механического удаления рыхлого слоя с поверхности пленки или ее длительной выдержки при нормальных условиях этот пик пропадает. Это позволяет предположить, что за острый пик ответствен диффузный приповерхностный слой, образующийся при облучении пленки. Его свойства могут определяться атомами азота, переходящими в возбужденное состояние при облучении. Известно, что существуют метастабильные состояния азота, которые характеризуются временем жизни порядка 10^5 с и энергией возбуждения 2,38 эВ. Окончательное уточнение природы этого пика требует отдельных систематических исследований.

Установлено, что изменения токов ТСД при обработке полиимидных пленок в барьерном разряде и при их увлажнении в среде с 98%-ной влажностью носят обратимый характер. Прогрев образцов при 160 °С в течение 1 часа приводит к полному восстановлению

спектра, характерного для исходной пленки. Таким образом, наблюдаемые изменения спектров обусловлены накоплением в пленках воды и продуктов деструкции полиимида.

Изучено влияние длительного хранения обработанных пленок при нормальных условиях. Установлено, что с течением времени область релаксации заряда смещается в сторону более низких температур и изменяется характер спектра токов ТСД (рис. 6). При этом полностью исчезает острый максимум, вероятно обусловленный накоплением возбужденных атомов N в приповерхностном слое пленки при ее модификации.

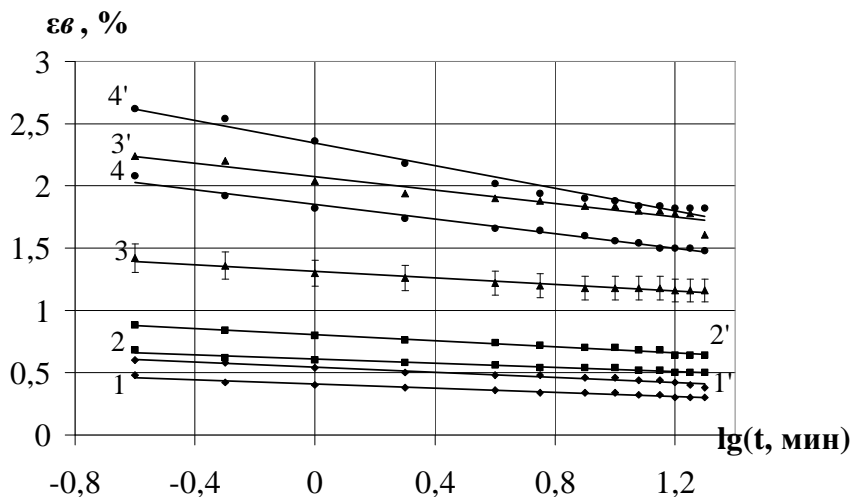


Рис. 8. Кривые $\epsilon_v=f(\lg t)$ исходной (1–4) и обработанной в газовом разряде (1'–4') полиимидной пленки, полученные в результате снятия нагрузки после ползучести

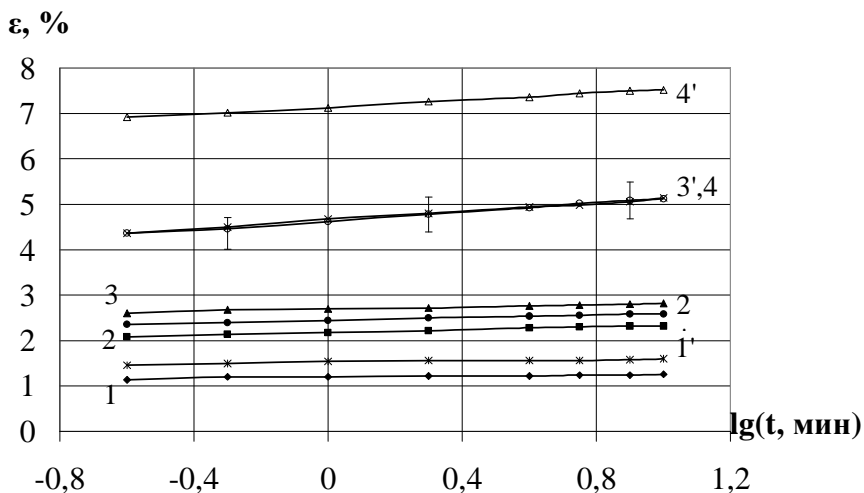


Рис. 7. Зависимости $\epsilon=f(\lg t)$ полиимидной пленки при различных значениях σ . 1, 2, 3, 4 – исходные образцы; 1', 2', 3', 4' – образцы, обработанные в барьерном разряде

ности ϵ_p полиимидных пленок. Это увеличение, вероятно, обусловлено пластифицирующим действием влаги, накапливающейся в пленке при ее обработке в разряде. Для проверки этого предположения были изучены диаграммы растяжения увлажненных полиимидных пленок, а также исходных и обработанных пленок, прогретых перед измерениями при температуре 160°C в течение 1 часа. Показано, что изменения прочностных свойств обработанных в

При эксплуатации диэлектрик подвержен действию не только электрических, но и механических нагрузок. В третьем разделе третьей главы рассмотрены результаты изучения влияния обработки в барьерном разряде на механическую и электрическую прочность, а также адгезионные свойства полиимидных пленок. Изменение деформационно-прочностных свойств исследовавшейся пленки после ее модификации в барьерном разряде изучалось по диаграммам растяжения образцов исходной и обработанной пленки. Форма кривых на диаграммах свидетельствует об ориентационной вытяжке полиимидной пленки в процессе ее растяжения.

Установлено, что обработка в барьерном разряде приводит к незначительному увеличению прочности σ_p и эластичности ϵ_p

разряде пленок и увлажненных пленок имеют одинаковый характер. Прогрев образцов приводит к снижению их σ_p и ϵ_p , более резко проявляющемуся у обработанных пленок.

В диапазоне квазиупругих деформаций ($0\% \leq \epsilon \leq 8\%$) были изучены кривые ползучести (рис. 7) и эластического восстановления (рис. 8) исходных (1–4) и обработанных в разряде (1'–4') полиимидных пленок при различных значениях нагрузок σ_n : 1,1' – $\sigma_n=10$ МПа, 2,2' – $\sigma_n=30$ МПа, 3,3' – $\sigma_n=50$ МПа и 4,4' – $\sigma_n=70$ МПа. Установлено, что в результате старения в барьерном разряде происходит уменьшение деформационной жёсткости $E_n = \sigma_n / \epsilon_{нач}$ и рост остаточной деформации $\epsilon_{ост}$,

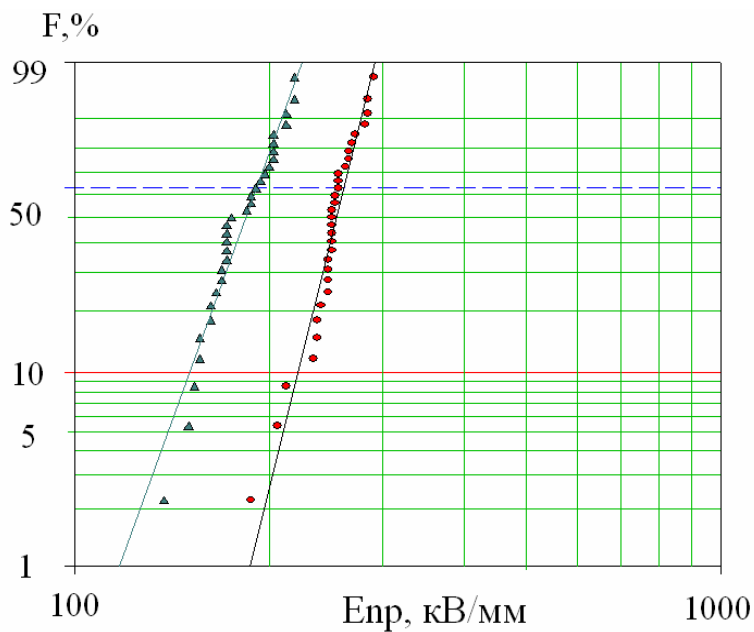


Рис. 9. Интегральное распределение значений $E_{пр}$ исходных и обработанных частичными разрядами образцов

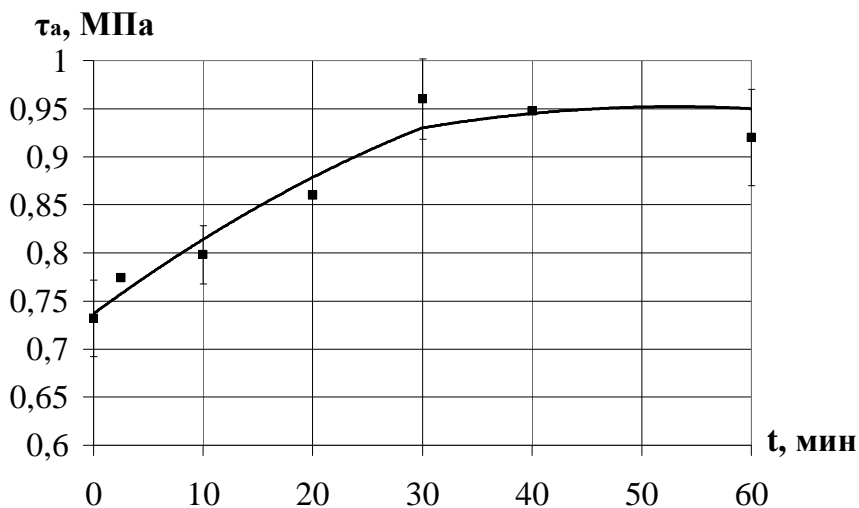


Рис. 10. Зависимость касательного напряжения τ_a при склейке полиимидных плёнок связующим ЭК-2 от времени обработки пленок в барьерном разряде

не наблюдалось. Это позволяет сделать вывод о том, что изменение $E_{пр}$ обработанных в барьерном разряде полиимидных пленок не связано с абсорбированной в процессе обработки влагой.

Изучено действие барьерного разряда на адгезионные свойства полиимидных пленок

что объясняется разрыхлением приповерхностного слоя образца, которое приводит к снижению эффективной толщины пленки. Так при старении в течение 8 часов E_n и $\epsilon_{ост}$ изменяются на 25–30%

При старении полиимидных пленок под действием барьерного разряда их кратковременная электрическая прочность $E_{пр}$ снижается с течением времени, что обусловлено разрыхлением приповерхностного слоя пленки. Так после 8 часов старения наблюдалось уменьшение $E_{пр}$ образцов на 25–30%, при этом не было зафиксировано снижения толщины пленок. Распределение $E_{пр}$ исходных и состаренных в течение 8 часов образцов приведено на рис. 9 в вейбулловских координатах. У образцов, подвергавшихся увлажнению в среде с 98%-ной влажностью изменений электрической прочности

при их склеивании эпоксикаучуковым клеем ЭК-2, широко применяющимся в качестве связующего при изготовлении многослойной композиционной изоляции электрических машин (рис. 9). Установлено, что касательное напряжение τ_a , возникающее в месте склейки плёнок при испытаниях на сдвиг, возрастает по мере увеличения времени обработки пленок в разряде до 30 мин. Показано, что модификация поверхности пленки в разряде при оптимальном времени обработки (30 мин.) приводит к снижению $E_{пр}$ и E_n пленки не более чем на 2–3%.

В заключении представлены основные выводы работы.

Основные выводы и результаты работы:

1. Изучены закономерности изменения структуры полиимидных пленок при их модификации в барьерном разряде. С помощью электронной микроскопии установлено, что после обработки в разряде на поверхности пленки образуется рыхлый непрозрачный слой. Показано, что под действием разряда уменьшается интенсивность полос поглощения на ИК-спектрах МНПВО пленок ПМ, связанных с имидными циклами и ароматическими эфирными связями в молекулах полиимида. При этом усиливаются полосы, обусловленные ростом концентрации групп $COOH$, NH и NH_2 , а также воды, что позволяет предполагать разрушение имидных циклов по гидролитическому механизму. Изучена кинетика изменения полос поглощения, соответствующих наличию влаги в полиимиде, в процессе нагрева образцов, что позволило установить корреляцию между содержанием воды в пленке и спектрами токов ТСД. Показано, что гигроскопичность полиимидных пленок после их обработки в барьерном разряде необратимо возрастает на 20–25%. Увеличение способности обработанных в разряде пленок накапливать воду может быть использовано для повышения чувствительности емкостных датчиков влажности.

2. Исследовано влияние обработки в барьерном разряде на процессы накопления и релаксации гомозаряда в пленках ПМ в изотермическом и термостимулированном режимах. Установлено, что обработка пленки в разряде приводит к увеличению скорости релаксации заряда, что очевидно связано с ростом γ пленки за счет диффузии влаги и газообразных продуктов из модифицированного приповерхностного слоя. Впервые изучены спектры токов ТСД исходных, обработанных в разряде в течение различного времени и увлажненных полиимидных пленок. Кривые ТСД проанализированы на основе представлений о суперпозиции элементарных пиков, описываемых кинетикой первого порядка. Определены параметры отдельных релаксационных максимумов, часть из которых была соотнесена с наличием воды, слабо, средне и сильно связанной с молекулами полиимида.

3. Изучено влияние барьерного разряда на механическую и электрическую прочность полиимидных пленок. Установлено, что E_n и $E_{пр}$ пленок ПМ при их длительном старении в барьерном разряде необратимо снижаются, что объясняется разрыхлением приповерхностного слоя образца, которое приводит к уменьшению эффективной толщины пленки. Для восьмичасового старения величина этого снижения составляет 25–30 %.

4. Показано, что модификация в барьерном разряде на воздухе приводит к увеличению адгезионных свойств пленок ПМ к эпоксикаучуковому клею ЭК-2 на 30% при оптимальном времени обработки, при этом E_n и $E_{пр}$ снижаются не более чем на 2–3 %.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Галичин, Н. А. Влияние повышенной влажности на стабильность электретного состояния в полиимидных плёнках / Н.А. Галичин, М.Э. Борисова // Электротехника. –

2007.– № 3. – С. 24–28. (перечень ВАКа)

2. *Галичин, Н. А.* Особенности релаксации заряда в полиимидных пленках, модифицированных в барьерном разряде / Н.А. Галичин // Вакуумная техника и технология. – 2008.– Т. 18. – № 3. – С. 217–223. (перечень ВАКа)

3. *Галичин, Н. А.* Влияние увлажнения на процесс релаксации заряда в пленках полиимида / Н.А. Галичин, К.В. Легарьков, М.Э. Борисова // Материалы межвузовской научной конференции «XXXIV неделя науки СПбГПУ». 28.11-3.12.2005, Санкт-Петербург. – СПб.: СПбГПУ, 2006. – Ч. II. – С.19–21.

4. *Галичин, Н. А.* Влияние влаги на релаксацию заряда и механических напряжений в пленках полиимида / Е.С. Цобкалло, М.Э. Борисова, Н.А. Галичин // Труды четвертой Международной научно-технической конференции «Электрическая изоляция – 2006». 16.05–19.05.2006, Санкт-Петербург. – СПб.: СПбГПУ, 2006. – С.56–58.

5. *Галичин, Н. А.* Влияние увлажнения на процесс релаксации заряда в пленках полиимида / Е.В. Иванова, Н.А. Галичин, М.Э. Борисова // Материалы межвузовской научной конференции «XXXV неделя науки СПбГПУ». 20.11-24.11.2006, Санкт-Петербург. – СПб.: СПбГПУ, 2007. – Ч. II. – С. 23–25.

6. *Галичин, Н. А.* Влияние обработки в барьерном разряде на релаксацию заряда в полиимидных пленках / Н.А. Галичин, М.Э. Борисова // Труды VIII-ой Международной конференции «Пленки и покрытия – 2007». 22.05–25.05.2007, Санкт-Петербург. – СПб.: СПбГПУ, 2007. – С. 180–182.

7. *Галичин, Н. А.* Релаксация заряда в обработанных частичными разрядами полиимидных пленках / Н.А. Галичин, М.Э. Борисова // Материалы межвузовской научной конференции «XXXVI неделя науки СПбГПУ». 26.11-1.12.2007, Санкт-Петербург. – СПб.: СПбГПУ, 2008. – Ч. II. – С. 47.

8. *Галичин, Н. А.* Влияние барьерного разряда на накопление влаги в полиимидных пленках / М.Э. Борисова, Н.А. Галичин // Материалы XII Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы «Фундаментальные исследования и инновации в технических университетах». 14.05.2008, Санкт-Петербург. – СПб.: СПбГПУ, 2008. – С. 237–238.

9. *Галичин, Н. А.* Действие частичных разрядов на механические и электрические свойства полиимидных пленок / М.Э. Борисова, Е.С. Цобкалло, Н.А. Галичин // Материалы XI Международной конференции «Физика диэлектриков» (Диэлектрики – 2008). 3.06 – 7.06.2008, Санкт-Петербург. – СПб.: РГПУ им. А.И. Герцена, 2008. – Т. 1. – С. 289–292.

10. *Галичин, Н. А.* Действие частичных разрядов на релаксацию заряда в полиимидных пленках / М.Э. Борисова, Н.А. Галичин, Е.С. Цобкалло // Материалы XI Международной конференции «Физика диэлектриков» (Диэлектрики – 2008). 3.06 – 7.06.2008, Санкт-Петербург. – СПб.: РГПУ им. А.И. Герцена, 2008. – Т. 2.– С. 93–95.

11. *Галичин, Н. А.* Влияние ЧР на релаксацию заряда в пленках полиимида и композициях на их основе / М.Э. Борисова, Н.А. Галичин // Труды XII Международной конференции «Электромеханика, электротехнология, электротехнические материалы и компоненты» МКЭЭЭ – 2008 (ИСЕЕЕ – 2008). 29.09. – 04.10.2008, Крым, Алушта. М.: МЭИ (ТУ), 2008. – С. 23.