

Научная статья

УДК 691.175.5/.8

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.31206>



*В.Е. Крафт*¹ ✉, *Б.М.Д.Н.С. Джайасингхе*¹,
*М.Э. Борисова*¹, *Г.В. Ваганов*²

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия;

² Филиал ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
– Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Россия

✉ Sparta3006@inbox.ru

НАКОПЛЕНИЕ И РЕЛАКСАЦИЯ ЗАРЯДА В ПЛНОЧНЫХ И ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИИМИДАХ

Аннотация. Процессы накопления и релаксации объемного заряда в значительной степени определяют основные характеристики изоляционных материалов: проводимость, поляризацию, диэлектрические потери и длительную электрическую прочность, следовательно, ресурс работы изоляции. Накопление объемного заряда представляет собой нежелательное явление, поскольку оно искажает электрическое поле, ухудшает электрическую прочность и сокращает ресурс работы изоляции. С другой стороны, величина объемного заряда и его стабильность с течением времени определяют возможность работы датчиков, сенсоров и микрофонов. В данной работе представлены результаты изучения электрофизических свойств термопластичных полиимидов (ТП ПИ) Р-ОДФО, Р-СОД, полученных на основе 1,3-бис-(3,3',4,4'-дикарбоксифеноксид)бензола (диангидрид Р), 4,4'-бис-(4''-аминофеноксид)бифенила (диамин ОДФО) и бис-(4-аминофеноксид)дифенилсульфона (диамин СОД) и терморективного полиимида (ТР ПИ) ПМ-ДАДФЭ, полученного на основе пиромеллитового диангидрида (ПМ) и 4,4'-оксидифенилендиамина (ДАДФЭ). Особое внимание уделено анализу влияния структуры материала на его способность длительное время сохранять заряд (электретный эффект). Изучены свойства материалов ПМ-ДАДФЭ, изготовленных в виде пленки, полученной методом полива, и нетканого материала, полученного методом электроформования. Измерена стабильность электретной разницы потенциалов в течение длительного времени и в широком интервале температур. Методом термоактивационной спектроскопии определены характеристики релаксационных процессов. Рассматриваются механизмы накопления и релаксации заряда, влияние температуры и электрического поля в образце на стабильность объемного заряда. Результаты экспериментальных исследований анализируются на основе теоретических моделей и современных представлений о процессах релаксации заряда.

Ключевые слова: накопление заряда, релаксация заряда, термопластичные полиимиды, Р-ОДФО, Р-СОД, ПМ-ДАДФЭ, нетканый материал, релаксационные процессы, ТСД.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания (тема №12401300-0726-6 «Полимерные и композиционные материалы для перспективных технологий»).

Для цитирования:

Крафт В.Е., Джайасингхе Б.М.Д.Н.С., Борисова М.Э., Ваганов Г.В. Накопление и релаксация заряда в пленочных и волокнистых полиимидях // Глобальная энергия. 2025. Т. 31, № 2. С. 70–84. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.31206>

Research article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.31206>V.E. Kraft¹ ✉, N. Jayasinghe¹, M.E. Borisova¹, G.V. Vaganov²¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia;² Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute Named by B.P. Konstantinov of National Research Centre “Kurchatov Institute” – Institute of Macromolecular Compounds, St. Petersburg, Russia

✉ Sparta3006@inbox.ru

CHARGE ACCUMULATION AND RELAXATION IN FILM AND FIBROUS POLYIMIDES

Abstract. The processes of accumulation and relaxation of the space charge largely determine the main characteristics of insulating materials: conductivity, polarization, dielectric losses and long-term electrical strength, therefore, the service life of the insulation. The accumulation of the space charge is an undesirable phenomenon, because it distorts the electric field, worsens the electrical strength and reduces the life of the insulation. On the other hand, the value of the space charge and its stability over time determines the ability of sensors and microphones to operate. This paper presents the results of studying the electrophysical properties of thermoplastic polyimides (TP PI) R-BAPB, R-BAPS, obtained on the basis of 1,3-bis-(3,3',4,4'- dicarboxyphenoxy) benzene (R dianhydride), 4,4'-bis-(4"-aminophenoxy)biphenyl (diamine BAPB) and bis-(4-aminophenoxy)diphenylsulfone (diamine BAPS) and thermosetting polyimide PMDA-ODA (based on pyromellite dianhydride (PMDA) and 4,4'-oxidiphenylenediamine (ODA)). Particular attention was paid to the analysis of the effect of the material structure on its ability to retain charge for a long time (electret effect). The properties of PMDA-ODA materials made in the form of a film obtained by casting and a nonwoven material obtained by electroforming were studied. The stability of the electret potential difference over a long period of time and in a wide temperature range was measured. The characteristics of relaxation processes were determined by thermal activation spectroscopy methods. The mechanisms of charge accumulation and relaxation, the effect of temperature and electric field in the sample on the stability of the space charge were considered. The results of experimental studies were analyzed based on theoretical models and modern concepts of charge relaxation processes.

Keywords: charge accumulation, charge relaxation, thermoplastic polyimides, R-BAPB, R-BAPS, PMDA-ODA, nonwoven fabric, relaxation processes, TSD.

Acknowledgements: The research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state assignment “Polymer and composite materials for advanced technologies” (FFEF-2025-0003).

Citation:

Kraft V.E., Jayasinghe N., Borisova M.E., Vaganov G.V., Charge accumulation and relaxation in film and fibrous polyimides, *Global Energy*, 31 (02) (2025) 70–84, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.31206>

Введение. Полиимиды (ПИ) являются перспективными материалами для использования в высокотехнологичных областях, таких как аэрокосмическая и радиоэлектронная промышленность, и в электроизоляционной технике. Их преимущества – высокая термостойкость, механическая прочность и устойчивость к агрессивным средам [1, 2]. В зависимости от химического строения ПИ могут быть термореактивными (ТР) – например, Каптон – или термопластичными (ТП). В настоящее время ТР материалы заменяются более технологичными ТП ПИ, такими как New-ТПИ, ULTEM. К преимуществам этих ПИ можно отнести технологичность получения и возможность их вторичной переработки, что увеличивает экономическую целесообразность

их применения [3]. В данной работе использовались импортозамещающие материалы, полученные в филиале ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»» – Институте высокомолекулярных соединений.

Одним из свойств ПИ в качестве активного диэлектрика является способность накапливать и сохранять в течение длительного времени электрический заряд (электретное состояние). Данное свойство позволяет использовать ПИ в акустических преобразователях и датчиках [4], в высокочувствительных сенсорах и устройствах памяти [5]. Стабильность электретного состояния в полимерных материалах обеспечивается наличием глубоких уровней захвата для носителей зарядов (ловушек) в структуре полимера [6]. Однако в зависимости от условий эксплуатации, таких как температура, влажность и электрическое поле, время релаксации заряда может существенно уменьшаться. Для определения влияния этих факторов необходимы детальное изучение и анализ экспериментальных данных [7, 8].

Теоретическая основа исследования

Известно, что электретное состояние присуще всем диэлектрическим материалам. Изучение электретного состояния в полимерных материалах началось с исследования процессов дипольно-ориентационной поляризации и проводимости. Особый интерес представляют электреты на основе полимерных материалов. В работах А.Н. Губкина, Г. Сесслера, Е. Адамса и У.Ф. Свенна развита феноменологическая модель электретного состояния, учитывающая однородную остаточную поляризацию и изменение поверхностного гомозаряда за счет проводимости электрета.

В настоящее время особое внимание уделяется анализу экспериментальных данных на основе двух моделей: релаксации заряда за счет проводимости, неоднородной по толщине диэлектрика, и освобождения носителей заряда с ловушек и их движения со слабым и сильным перезахватом¹.

В качестве ускоренного метода изучения процессов релаксации заряда в диэлектриках широко используется метод термоактивационной спектроскопии [9].

Полимеры из ПИ материалов находят широкое применение в электротехнической и радиотехнической промышленности благодаря стойкости к высоким температурам, агрессивным средам и химическим воздействиям. Современные исследования показывают, что ТП ПИ Р-ОДФО и Р-СОД могут использоваться в условиях высоких температур и влажности [10, 11], а также являются экономически более выгодными за счет возможности вторичной переработки. Однако следует учитывать, что стабильность электретного состояния может существенно изменяться в зависимости от технологической структуры материала и условий его эксплуатации [12].

В настоящее время проявляется повышенный интерес к ТР ПИ ПМ-ДАДФЭ, изготовленным в виде нетканого полотна методом электроформования (ЭФ). За счет пористой структуры нетканые материалы широко используются в качестве электрически заряженных фильтров [13]. Нетканые полотна имеют чрезвычайно широкий спектр применений: биомедицина, тканевая инженерия и доставка лекарств [14]; датчики и сенсоры, межэлектродные сепараторы в литий-ионных аккумуляторах [15]; диэлектрический слой в интегральных схемах.

Методика исследования

Исследования проводились на пленках ТП ПИ (Р-ОДФО и Р-СОД), а также на пленках и нетканых материалах из ТР ПИ (ПМ-ДАДФЭ). Пленки получались методом полива на стекле 20%-ного раствора полиамидкислоты (ПАК) с последующей сушкой и термической циклизацией при температурах 100°C, 200°C и 300°C в случае ТП ПИ [16]. При изготовлении ТР ПИ температура увеличивается до 350°C. Толщина материалов варьировалась от 20 до 50 мкм.

¹ Борисова М.Э., Койков С.Н. Физика диэлектриков. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979. С. 218–220.

Нетканый ПИ материал был получен методом ЭФ из водных растворов триэтиламмонийной соли полиаминокислоты (СПАК) на основе пиромеллитового диангида (ПМ) и 4,4'-диаминдифенилового эфира (ДАДФЭ) [17]. Нетканые ПИ изготавливались с помощью установки Nanon-01A (Месс Со., Япония). Рабочее напряжение в камере составляло 20–30 кВ. Микрофотография нетканого ПИ и распределение диаметров волокон представлены на рис. 1. Толщина полученных образцов составляла 20 мкм.

Зарядка проводилась в плазме коронного разряда при отрицательной полярности иглы. Поверхность, обращенная в сторону газового разряда, накапливала отрицательный гомозаряд. Зарядка электретов осуществлялась при помощи трехэлектродной системы – коронирующего электрода (иглы), заземленного электрода и сетки, которая располагается между ними. Сетка обеспечивала зарядку до необходимой величины потенциала и равномерное распределение заряда по площади образца.

Параметры электрета измерялись методом электростатической индукции. Использовался метод компенсации с вибрирующим электродом.

Величины U_3 (электретная разность потенциалов) и q (суммарный заряд на единицу площади) являются основными характеристиками электрета²:

$$U_3 = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} \left[\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} h + \int_0^h \left(x - \frac{h}{2} \right) \rho dx + \int_0^h P_s(x) dx \right] = \frac{M_3}{\varepsilon \varepsilon_0}; \quad (1)$$

$$q = \sigma_1 + \sigma_2 + \int_0^h \rho dx, \quad (2)$$

где σ_i и ρ – поверхностная и объемная плотность заряда соответственно, P_s – остаточная поляризация, ε – диэлектрическая проницаемость материала (электрета), ε_0 – диэлектрическая постоянная, h – толщина электрета, M_3 – электрический момент электрета относительно центральной плоскости $\frac{h}{2}$.

Величина U_3 определяется следующим соотношением:

$$U_3 = \frac{U_h - U_0}{2} = \frac{M_3}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (3)$$

где U_h и U_0 – компенсирующие разности потенциалов, измеренные при различном положении образца в ячейке.

В простейшем случае связь между U_3 и эффективной плотностью заряда $\sigma_{эфф}$ определяется простыми выражениями:

$$U_3 = \frac{\sigma_{эфф} h}{\varepsilon \varepsilon_0}; \quad \sigma_{эфф} = \frac{U_3 \varepsilon \varepsilon_0}{h}. \quad (4)$$

При этом точность измерения U_3 составляла 10 В.

Для измерения токов ТСД применялись высокочувствительные измерительные приборы (например, вольтметр-электромметр В7-30). Разрешающая способность электромметра составляет $(10^{-15} - 10^{-7})$, а погрешность – 5%. Температура образцов измерялась с помощью термопары

² Борисова М.Э., Галюков О.В., Цацынкин П.В. Физика диэлектрических материалов. Электроперенос и накопление заряда в диэлектриках. СПб: Изд-во СПбГПУ, 2004. С. 70.

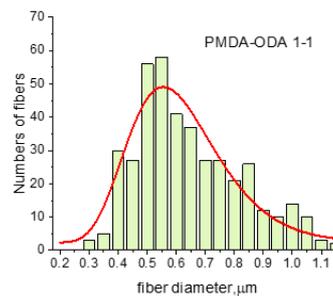
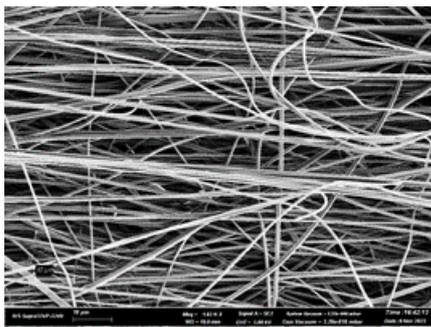


Рис. 1. Микрофотография нетканого ПИ и логнормальное распределение диаметров волокон [18]

Fig. 1. Micrography of nonwoven PI and the lognormal distribution of fiber diameters [18]

хромель-копель с точностью до 2°С. Зависимость тока от температуры регистрировалась с помощью компьютера. Измерения токов ТСД проводились в разомкнутой цепи, что обеспечивалось использованием изолирующих прокладок из пленок ПТФЭ, помещенных между электродом и поверхностью электрета.

Результаты и обсуждение

Температурная зависимость стабильности электретного состояния

Для оценки стабильности электретного состояния широко используются методы термоактивационной спектроскопии: термостимулированной деполяризации (ТСД), термостимулированной поляризации (ТСП) и термостимулированного напряжения (ТСН) [19]. В настоящей работе использовался метод токов ТСД. Из спектров токов ТСД определяются суммарный заряд, накопленный в диэлектрике, механизмы накопления и релаксации этого заряда, а также его стабильность в широком интервале температур и времени.

При оценке релаксации заряда используются два механизма: за счет процессов собственной проводимости диэлектрика либо за счет освобождения заряда с ловушек и дрейфа носителей в условиях слабого, среднего и сильного перезахвата. Характерной величиной релаксационного процесса является энергия активации. Расчет энергии активации проводился на основе модели двухкомпонентного трехслойного диэлектрика с разными значениями γ_i , ϵ_i , и h_i . Величина энергии активации определялась из максимумов спектров токов ТСД методом подгонки.

Спектры токов ТСД пленочных ТП ПИ (Р-СОД, Р-ОДФО) представлены на рис. 2. Измерения проводились в открытой цепи, т.е. при наличии изолирующей прокладки из ПТФЭ толщиной $h = 21$ мкм ($\rho_{\text{ПТФЭ}} \gg \rho_{\text{ПИ}}$), при нагреве образца с постоянной скоростью $\beta = 2^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Основная часть заряда релаксирует в области высокотемпературного максимума (T_{max}), соответствующего на рис. 2 положительному направлению тока³. Положительное направление тока в случае измерения в открытой цепи (при наличии изолирующей прокладки) соответствует движению носителей заряда через объем образца. Видно, что максимум тока ТСД пленки Р-ОДФО расположен в области более высокой температуры по сравнению с максимумом пленки Р-СОД: 431 К и 424 К соответственно.

Спектры токов ТСД для ТР ПИ ПМ-ДАДФЭ в пленочном и нетканом виде также представлены на рис. 2. Релаксация зарядов пленочного и нетканого ПМ-ДАДФЭ происходит в одной температурной области 440 ± 2 К. При этом амплитудное значение тока в области низкотемпературного максимума (375–385 К) на порядок ниже, чем у высокотемпературного.

Из сравнения спектров токов видно, что максимум тока в материалах из ТР ПИ находится при температуре на 20 К выше, чем у ТП ПИ, что говорит о более высокой термостабильности ТР ПИ.

³ Борисова, М.Э. Физика диэлектриков. Физические основы активных диэлектриков: учебное пособие. СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2014. С. 99.

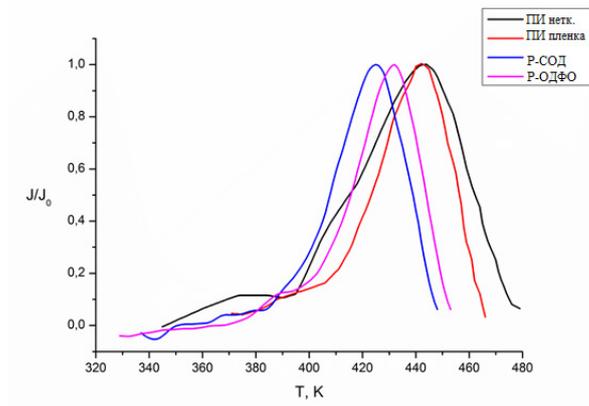


Рис. 2. Зависимости токов ТСД пленок ПМ-ДАДФЭ, Р-СОД, Р-ОДФЭ и нетканого материала ПМ-ДАДФЭ при линейном нагреве образцов

Fig. 2. Dependences of the TSD currents of PMDA-ODA, R-BAPS, R-BAPB films and nonwoven PMDA-ODA material during linear heating of samples

В простейшем случае анализ максимумов токов ТСД может быть выполнен с учетом предположений:

$$U_3(t) = U_{30} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right); \quad (5)$$

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right), \quad (6)$$

где $\tau_0 = \frac{1}{\omega_0}$, ω_0 – частотный фактор.

При анализе релаксационных процессов широко используется «метод подгонки». В этом случае экспериментальная кривая сопоставляется с рассчитанной на основе выбранной модели. В данной работе в качестве исходных соотношений были выбраны зависимости (5), (6). Формула для максимума тока ТСД выводится исходя из выбранного модельного представления о релаксации заряда. Для усовершенствования методики подгонки целесообразно преобразовать выражение (7):

$$j_{TSD} = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0 U_{30}}{\tau_0 h} \exp\left[-\frac{W}{kT} - \frac{1}{\beta\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{W}{kT'}\right) dT'\right]. \quad (7)$$

Определение частотного фактора $\omega = 1/\tau_0$ методом экстраполяции недостаточно обосновано, так как механизм релаксации заряда может изменяться с увеличением температуры. Вследствие этого величины τ_0 или ω можно исключить из (7), используя τ_m – время релаксации при температуре максимума, которое при необходимости легко рассчитать из кривой тока ТСД:

$$\begin{cases} \tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{kT}\right) \\ \tau_m = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{kT_m}\right) \end{cases}, \text{ следовательно } \tau = \tau_m \exp\left(\frac{W}{kT} - \frac{W}{kT_m}\right). \quad (8)$$

Подставляя (8) в (7), т.е. заменяя τ_0 на τ , и учитывая, что $T = \beta t$, получаем выражение для плотности тока:

$$j_{\text{тсд}} = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0 U_{\varepsilon_0}}{h\tau_m} \exp\left[\frac{W}{k}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right)\right] \exp\left\{-\frac{1}{\beta\tau_m} \int_{T_0}^T \exp\left[\frac{W}{k}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T'}\right)\right] dT'\right\}, \quad (9)$$

где T_0 – температура начала максимума.

Определив τ_m из экспериментальной кривой и варьируя значение W , по формуле (9) можно рассчитать теоретическую зависимость тока ТСД. Методику расчета можно усовершенствовать, преобразуя выражение (9). Воспользовавшись условием экстремума $dj_{\text{ТСД}}/dT = 0$, получим для τ_m при $T = T_m$:

$$\frac{\beta\tau_m W}{kT_m^2} = 1, \text{ т.е. } \tau_m = kT_m^2/\beta W \text{ и } \frac{W\beta \exp\left(\frac{W}{kT_m}\right)}{kT_m^2 \omega} = 1. \quad (10)$$

Подставив (10) в (9), найдем выражение для $j_{\text{ТСД}}$:

$$j_{\text{ТСД}} = \frac{d\sigma_{\text{инд}}}{dt} = j_m \exp\left[\frac{W}{k}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right)\right] \exp\left\{-\frac{W}{kT_m^2} \int_{T_m}^T \exp\left[\frac{W}{k}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T'}\right)\right] dT'\right\}, \quad (11)$$

где j_m – плотность тока в максимуме.

При неплотном контакте с электродом, т.е. при наличии изолирующих прокладок ($\rho_{\text{ПТФЭ}} \gg \gg \rho_{\text{ПИ}}$) между образцом и электродом, необходимо учитывать параметры прокладки, влияющие на величину индуцированного заряда:

$$\sigma_{\text{инд}} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \varepsilon_{\text{пр}} U_{\varepsilon_0}}{\varepsilon h_{\text{пр}} + \varepsilon_{\text{пр}} h}, \quad (12)$$

тогда выражение для j_m :

$$j_m = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \varepsilon_{\text{пр}} U_{\varepsilon_0}}{\tau_m (\varepsilon h_{\text{пр}} + \varepsilon_{\text{пр}} h)} \exp\left\{-\frac{W}{kT_m^2} \int_{T_0}^{T_m} \exp\left[\frac{W}{k}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right)\right] dT\right\}, \quad (13)$$

или с учетом (10) получим:

$$j_m = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \varepsilon_{\text{пр}} U_{\varepsilon_0} \beta W}{(\varepsilon h_{\text{пр}} + \varepsilon_{\text{пр}} h) k T_m^2} \exp\left\{-\frac{W}{kT_m^2} \int_{T_0}^{T_m} \exp\left[\frac{W}{k}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right)\right] dT\right\}. \quad (14)$$

Данный расчет проведен для высокотемпературного максимума. Формула (11) содержит только три параметра – j_m , T_m , W . Варьируя величину W , возможно подогнать рассчитанный максимум к экспериментально полученному (как показано на рис. 3), если максимум соответствует релаксации 1-го порядка. Таким путем в результате подгонки определяем значение энергии активации W релаксации заряда. Заметим, что в формулу (11) не входят ни скорость

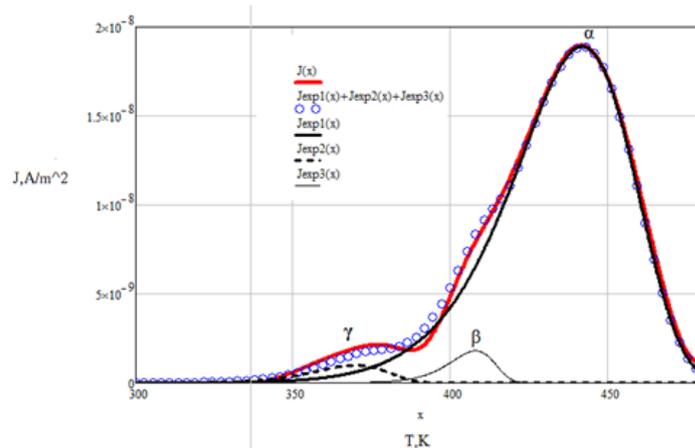


Рис. 3. Плотность тока ТСД для нетканого ПИ
Fig. 3. TSD current density for nonwoven PI

нагрева β , ни трудно определяемый частотный фактор $\omega_0 = \frac{1}{\tau_0}$. Основные параметры кривых ТСД приведены в табл. 1.

На рис. 3 представлена кривая тока ТСД, полученная методом подгонки (\circ). Она совпадает с кривой, полученной в результате эксперимента, что говорит о правильности произведенных расчетов. Спектр тока ТСД нетканого ПИ материала содержит три максимума: низкотемпературный максимум с $T_\gamma = 369$ К, среднетемпературный с $T_\beta = 408$ К и высокотемпературный с $T_\alpha = 442$ К. Важно отметить, что релаксация основной части заряда происходит в высокотемпературной области.

Таблица 1

Основные параметры кривых токов ТСД ПИ образцов

Table 1

Main parameters of the TSD current curves of polyimide samples

Расчетные максимумы	$j_m \cdot 10^{-8}$, А/м ²	T_m , К (°С)	$W_{\text{акт}}$, эВ	ω_0 , с ⁻¹
j Р-СОД	9,59	424(151)	1,2	$2,99 \cdot 10^{11}$
j Р-ОДФО	14,74	431(158)	1,3	$3,76 \cdot 10^{12}$
j ПМ	5,66	438(165)	1,2	$1,93 \cdot 10^{11}$
j нетканый ПИ	1,89	442(169)	0,9	$5,55 \cdot 10^6$

Как видно из табл. 1, температура высокотемпературного максимума ТР ПИ выше, чем у ТП ПИ. Данные результаты следует иметь в виду при использовании ПИ материалов в электретных устройствах, работающих при повышенных температурах окружающей среды.

Следует отметить, что спектр тока ТСД в значительной степени зависит от механического воздействия (степени давления или растяжения) на образец в процессе его нагрева. Поэтому модель Дебая, использованная при определении $W_{\text{акт}}$ из спектров ТСД в случае нетканого материала, не всегда применима. Степень ее использования зависит от истории образца и силы давления на него со стороны электродов. Механическое воздействие на нетканый образец может приводить к заниженному значению энергии активации.

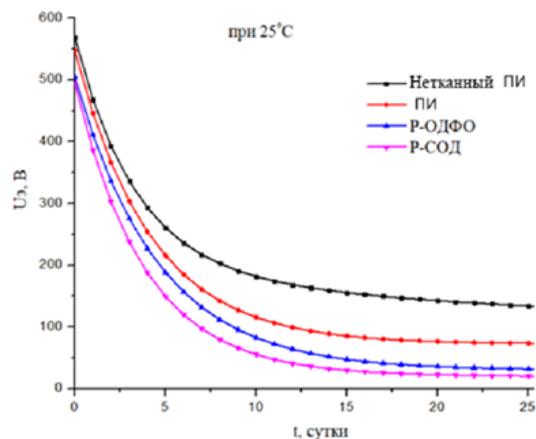


Рис. 4. Зависимости U_e от времени для образцов нетканого ПИ, пленочного ПИ, Р-ОДФО и Р-СОД при 25°C
 Fig. 4. Time dependence of U_e for samples of nonwoven PI, film PI, R-BAPS, R-BAPB at 25°C

Природа ловушек, локализованных на границах раздела слоев, в нетканом материале, состоящем из волокон и воздушных включений, может существенно отличаться от ловушек в полимерных пленках ПИ.

Механизмы релаксации заряда

Механизмы накопления и релаксации заряда в полимерных пленках зависят от их внутренней структуры и типа поляризации. В полимерных пленках, заряженных в коронном разряде, основными механизмами релаксации являются собственная проводимость диэлектрика или освобождение инжектированных носителей с ловушек [20]. Объемный заряд может искажать электрическое поле и снижать изоляционные свойства пленки [21].

Релаксация заряда с течением времени при нормальных условиях хранения образцов в различных ПИ материалах представлена на рис. 4. Из рис. 4 видно, что стабильность электретоного состояния в изотермических условиях при комнатной температуре у нетканого ПИ-ДАДФЭ существенно выше, чем у пленочных ПИ. Так, U нетканого образца уменьшается с 550 В до 200 В примерно за десять суток. Электретоная разность потенциала пленочных образцов уменьшается до 200 В уже на пятые сутки, что серьезно ограничивает сферы их применения.

Релаксация заряда с течением времени при повышенной температуре (100°C) в различных ПИ материалах представлена на рис. 5. С ростом температуры происходит повышение подвижности и концентрации заряженных частиц, что приводит к увеличению собственной проводимости материала, при этом ускоряется процесс релаксации накопленного заряда. Таким образом, при повышенных температурах к материалам предъявляются особые требования. Из представленного графика можно сделать вывод о преимуществе нетканой формы ПИ.

С повышением температуры окружающей среды время релаксации заряда уменьшается у всех исследованных материалов (рис. 5). Причем по истечении пяти суток электретоное состояние сохраняется только в нетканых ПИ-ДАДФЭ.

При условии, что релаксация заряда осуществляется за счет собственной проводимости материала, величина γ была рассчитана на основе измеренных данных с помощью выражения:

$$\gamma = -\epsilon\epsilon_0 \frac{dU}{Udt}. \quad (15)$$

Рассчитанная зависимость $\gamma = f(t)$ по формуле (15) представлена на рис. 6 и 7. Спадание проводимости с течением времени является характерной особенностью для полимерных

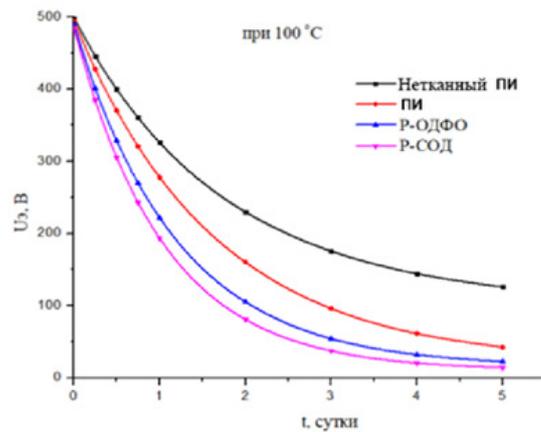


Рис. 5. Зависимости U_c от времени для образцов нетканого ПИ, пленочного ПИ, Р-ОДФО и Р-СОД при 100°C
 Fig. 5. Time dependence U_c for samples of nonwoven PI, film PI, R-BAPS, R-BAPB at 100°C

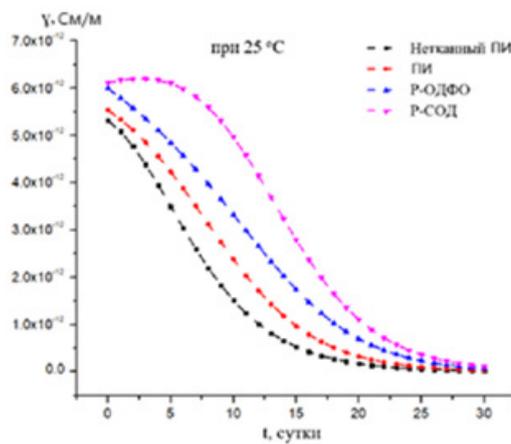


Рис. 6. Расчетные зависимости проводимости от времени пленок Р-СОД, Р-ОДФО, ПИ и нетканого ПИ при 25°C
 Fig. 6. Calculated dependences of conductivity on time of films of R-BAPS, R-BAPB, PI and nonwoven PI at 25°C

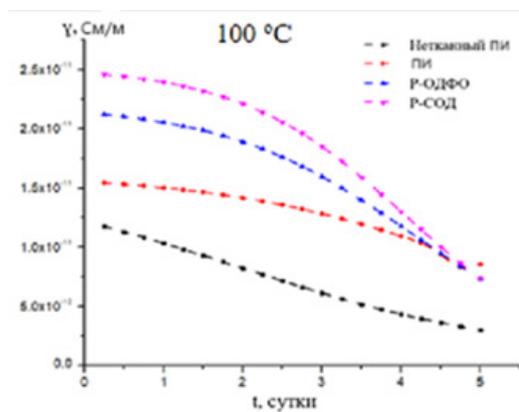


Рис. 7. Расчетные зависимости проводимости от времени пленок Р-СОД, Р-ОДФО, ПИ и нетканого ПИ при 100°C
 Fig. 7. Calculated dependences of conductivity on time of films of R-BAPS, R-BAPB, PI and nonwoven PI at 100°C

диэлектриков. Как видно, при температуре 25°C и 100°C соответственно самая высокая проводимость наблюдается у пленок Р-СОД, а самая низкая – у нетканого материала ПИ. Экспериментальные данные, полученные с применением различных методов, однозначно подтверждают, что релаксация заряда, накопленного в полимерных диэлектриках, обусловлена их собственной проводимостью.

Заключение

Изучена стабильность накопленного в диэлектрике заряда в изотермическом и термостимулированном режимах. Проведен термоактивационный анализ. На основе модели двухслойного диэлектрика из кривых $U_s(t)$ рассчитаны зависимости проводимости от времени.

Практическая значимость результатов данной работы заключается в определении возможности использования ТП ПИ Р-ОДФО и Р-СОД, а также ТР ПИ ПМ-ДАДФЭ в пленочной и нетканой формах в различных областях промышленности (в электроизоляционной технике, в кабельной и конденсаторной промышленности). Электреты, изготовленные из данных материалов, могут найти применение в высокочувствительных сенсорах [1], биомедицине и тканевой инженерии.

В результате установлено следующее:

1. ТП материалы более технологичны, чем ТР ПИ, и могут изготавливаться в любых заданных формах. Однако пленочные ТР ПИ имеют более высокую термостойкость и стабильность электретной разности потенциала (рис. 4, 5).

2. Заряд, накопленный в нетканых ПИ, сохраняется в течение более длительного времени как при нормальных условиях, так и при повышенных температурах. Так, в течение 25 суток нетканый ПМ-ДАДФЭ сохраняет свой заряд (до 200 В) (рис. 4), тогда как пленочные материалы теряют свои электретные свойства.

3. Релаксация заряда ускоряется при механическом воздействии на материал (сжатие или растяжение) [22]. Данный эффект существенно проявляется в нетканых материалах, так как они обладают пониженной механической прочностью по сравнению с пленками. Значения напряжения на разрыв вдоль волокон нетканого полотна ПМ-ДАДФЭ лежат в диапазоне $33,8 \pm 3,0$ МПа. Тогда как напряжение на разрыв пленки ПМ-ДАДФЭ составляет $135,1 \pm 6,2$ МПа, что существенно выше, чем у нетканого материала.

4. Пониженное значение $W_{\text{акт}}$ в нетканых образцах может быть обусловлено воздействием двух механизмов релаксации заряда: за счет проводимости материала и за счет освобождения носителей заряда с ловушек [13]. Механическое давление на электретный материал способствует освобождению носителей заряда с ловушек и снижению $W_{\text{акт}}$.

Исходя из полученных данных, можно рекомендовать электреты из нетканого ПИ для производства кабельных датчиков, использующихся при геологической разведке земных недр на материковом шельфе. Перспективным является применение нетканого ПИ материала в качестве датчиков и фильтров, работающих в средах с повышенной температурой.

Дальнейшие исследования должны быть направлены на изучение влияния различных типов химической модификации и добавок на электретные свойства полимеров [23]. Кроме того, перспективным направлением является повышение стабильности электретного состояния полимеров путем оптимизации их структуры и состава. В частности, использование наночастиц и других модификаторов может значительно улучшить электрические и механические свойства полимеров [24].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] **Raju G.G., Shaikh R., Haq S.U.** Electrical conduction processes in polyimide films, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 15 (3) (2008) 663–670. DOI: 10.1109/TDEI.2008.4543102
- [2] **Barra G., Guadagno L., Raimondo M., Santonicola M.G., Toto E., Cipriotti S.V.** A comprehensive review on the thermal stability assessment of polymers and composites for aeronautics and space applications, *Polymers*, 15 (18) (2023) 3786. DOI: 10.3390/polym15183786
- [3] **Feng X., Liu J.** Thermoplastic Polyimide (TPI). In: *High Performance Polymers and Their Nanocomposites* (eds. P.M. Visakh, A.O. Semkin), (2018) 149–219. DOI: 10.1002/9781119363910.ch6
- [4] **Saxena P., Shukla P.** A review of polymer electrets and their applications, *Materials Performance and Characterization*, 9 (1) (2020) 701–710. DOI: 10.1520/MPC20200126
- [5] **Eng Y.J., Weng Y.-H., Oh A.B., Liu C.-L., Chan J.M.W.** Polymer electrets for organic nonvolatile memory devices: Recent advances, *Materials Today Chemistry*, 42 (2024) 102380. DOI: 10.1016/j.mtchem.2024.102380
- [6] **Pakhotin V.A., Semenov S.E.** Charge stabilization in corona electrets made of HDPE film due to the formation of deep electron traps during its orientational stretching, *Journal of Applied Physics*, 136 (12) (2024) 124101. DOI: 10.1063/5.0215295
- [7] **Liu C., Dai Z., He B., Ke Q.-F.** The effect of temperature and humidity on the filtration performance of electret melt-blown nonwovens, *Materials*, 13 (21) (2020) 4774. DOI: 10.3390/ma13214774
- [8] **Borisova M., Kamalov A., Jayasinghe N., Chirioteva A.** Charge relaxation and kinetic accumulation of non-woven polypropylene and polyimide films, *2022 Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus)*, (2022) 1332–1334. DOI: 10.1109/ElConRus54750.2022.9755471
- [9] **Гороховатский Ю.А.** Термоактивационная спектроскопия (феноменологическая теория, экспериментальная методика, примеры применения), СПб: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2023. 160 с.
- [10] **Kamalov A., Borisova M., Didenko A., Vaganov G., Yudin V.** Influence of manufacturing techniques R-BAPB polyimide films on charge relaxation, *AIP Conference Proceedings*, 2308 (1) (2020) 030012. DOI: 10.1063/5.0033343
- [11] **Yudin V.E., Feldman A.Y., Svetlichnyi V.M., Shumakov A.N., Marom G.** Crystallization of R-BAPB type polyimide modified by carbon nano-particles, *Composites Science and Technology*, 67 (5) (2007) 789–794. DOI: 10.1016/j.compscitech.2006.01.038
- [12] **Kraft V., Borisova M., Jayasinghe B.M.D.N.S., Vaganov G.** Electrical and electret properties of polypropylene and polyimide nonwovens, *2024 Conference of Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElCon)*, (2024) 606–608. DOI: 10.1109/ElCon61730.2024.10468224
- [13] **Дружинин Э.А., Садовский Б.Ф., Петрянов И.В.** Многокомпонентные нетканые материалы ФП из супертонких волокон для сверхчистых технологий // Сборник международного симпозиума «Фильтровальные нетканые материалы». 1993. С. 105–116.
- [14] **Матреничев В.В., Попрядухин П.В., Склизкова В.П., Светличный В.М., Крюков А.Е., Смирнова Н.В., Иванькова Е.М., Попова Е.Н., Добровольская И.П., Юдин В.Е.** Получение нановолокон из ароматического полиимиды и материалов на их основе для клеточных технологий // *Высокомолекулярные соединения (серия А)*. 2018. Т. 60, № 4. С. 296–303. DOI: 10.7868/S2308112018040041
- [15] **Costa C.M., Lee Y.-H., Kim J.-H., Lee S.-Y., Lanceros-Méndez S.** Recent advances on separator membranes for lithium-ion battery applications: From porous membranes to solid electrolytes, *Energy Storage Materials*, 22 (2019) 346–375. DOI: 10.1016/j.ensm.2019.07.024
- [16] **Kamalov A., Didenko A., Ivanov A. et al.** Effect of the rigidity of polyimide matrices on the electrical conductivity of graphene-containing composites, *Journal of Polymer Research*, 32 (2025) 2. DOI: 10.1007/s10965-024-04232-9
- [17] **Светличный В.М., Ваганов Г.В., Мягкова Л.А. и др.** Электроформование водных растворов триэтиламмонийной соли полиаминокислоты и свойства полиимидного нетканого материала // *Журнал прикладной химии*. 2020. Т. 93, № 1. С. 43–53. DOI: 10.31857/S0044461820010041

[18] Kamalov A., Vaganov G., Simonova M., Kraft V., Nesterova A., Saprykina N., Romasheva M., Filippov A., Yudin V. Effect of the molar mass of polyimide based on pyromellitic dianhydride and 4,4'-oxydianiline on dielectric and mechanical properties of nonwoven oriented polyimide materials, *Polymer Engineering and Science*, 64 (6) (2024) 2894–2904. DOI: 10.1002/pen.26733

[19] Цыдыпов Ш.Б., Герман Е.И., Жданов И.А., Семенова В.Э. Термостимулированные токи в неравновесных мелкодисперсных системах под действием внутренних полей // *Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика*. 2021. № 1. С. 43–51. DOI: 10.18101/2306-2363-2021-1-43-51

[20] Zakrevskii V.A., Pakhotin V.A., Sudar' N.T. Dielectric aging and dielectric degradation (breakdown) of polymer films in AC electric fields, *Physics of Solid State*, 61 (2019) 1915–1921. DOI: 10.1134/S1063783419100408

[21] Долженко Д.И., Захарова И.Б., Сударь Н.Т. Инжекционные токи в поликристаллических пленках С60 // *Наука настоящего и будущего*. 2019. Т. 3. С. 59–62.

[22] Борисова М.Э., Закревский В.А., Койков С.Н., Тихомиров А.Ф. Влияние деформаций на величину заряда пленочных полимерных электретов // *Высокомолекулярные соединения*. 1983. Т. 25, № 8. С. 571–574.

[23] Erhard D.P., Richter F., Bartz C.B.A., Schmidt H.-W. Fluorinated aromatic polyimides as high-performance electret materials. *Macromolecular Rapid Communications*, 36 (6) (2015) 520–527. DOI: 10.1002/marc.201400638

[24] Смирнова В.Е., Сапрыкина Н.Н., Лаврентьев В.К., Попова Е.Н., Колбе К.А., Кузнецов Д.А., Юдин В.Е. Механические свойства и надмолекулярная структура ориентированных полиимидных пленок, наполненных углеродными нановолокнами // *Высокомолекулярные соединения (серия А)*. 2021. Т. 63, № 3. С. 210–220. DOI: 10.31857/S2308112021030123

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

КРАФТ Вадим Евгеньевич – аспирант, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.

E-mail: Sparta3006@inbox.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-6339-5494>

ДЖАЙАСИНГХЕ Б.М.Д.Н.С. – аспирант, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.

E-mail: nilansankalpa@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9889-0616>

БОРИСОВА Маргарита Эдуардовна – профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р техн. наук.

E-mail: vladimirl.borisov@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0761-6302>

ВАГАНОВ Глеб Вячеславович – старший научный сотрудник, Филиал ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений, канд. техн. наук.

E-mail: glebvaganov@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0210-7456>

REFERENCES

- [1] **G.G. Raju, R. Shaikh, S.U. Haq**, Electrical conduction processes in polyimide films, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 15 (3) (2008) 663–670. DOI: 10.1109/TDEI.2008.4543102
- [2] **G. Barra, L. Guadagno, M. Raimondo, M.G. Santonicola, E. Toto, S.V. Cipriotti**, A comprehensive review on the thermal stability assessment of polymers and composites for aeronautics and space applications, *Polymers*, 15 (18) (2023) 3786. DOI: 10.3390/polym15183786
- [3] **X. Feng, J. Liu**, Thermoplastic Polyimide (TPI). In: *High Performance Polymers and Their Nanocomposites* (eds. P.M. Visakh, A.O. Semkin), (2018) 149–219. DOI: 10.1002/9781119363910.ch6
- [4] **P. Saxena, P. Shukla**, A review of polymer electrets and their applications, *Materials Performance and Characterization*, 9 (1) (2020) 701–710. DOI: 10.1520/MPC20200126
- [5] **Y.J. Eng, Y.-H. Weng, A.B. Oh, C.-L. Liu, J.M.W. Chan**, Polymer electrets for organic nonvolatile memory devices: Recent advances, *Materials Today Chemistry*, 42 (2024) 102380. DOI: 10.1016/j.mtchem.2024.102380
- [6] **V.A. Pakhotin, S.E. Semenov**, Charge stabilization in corona electrets made of HDPE film due to the formation of deep electron traps during its orientational stretching, *Journal of Applied Physics*, 136 (12) (2024) 124101. DOI: 10.1063/5.0215295
- [7] **C. Liu, Z. Dai, B. He, Q.-F. Ke**, The effect of temperature and humidity on the filtration performance of electret melt-blown nonwovens, *Materials*, 13 (21) (2020) 4774. DOI: 10.3390/ma13214774
- [8] **M. Borisova, A. Kamalov, N. Jayasinghe, A. Chiriateva**, Charge relaxation and kinetic accumulation of non-woven polypropylene and polyimide films, *2022 Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus)*, (2022) 1332–1334. DOI: 10.1109/ElConRus54750.2022.9755471
- [9] **Iu.A. Gorokhovatskii**, Termoaktivatsionnaia spektroskopii (fenomenologicheskaiia teoriia, eksperimental'naia metodika, primery primeneniia) [Thermal activation spectroscopy (phenomenological theory, experimental technique, application examples)], St. Petersburg: Izd-vo RGPU im. A.I. Gertsena, 2023. 160 p.
- [10] **A. Kamalov, M. Borisova, A. Didenko, G. Vaganov, V. Yudin**, Influence of manufacturing techniques R-BAPB polyimide films on charge relaxation, *AIP Conference Proceedings*, 2308 (1) (2020) 030012. DOI: 10.1063/5.0033343
- [11] **V.E. Yudin, A.Y. Feldman, V.M. Svetlichnyi, A.N. Shumakov, G. Marom**, Crystallization of R-BAPB type polyimide modified by carbon nano-particles, *Composites Science and Technology*, 67 (5) (2007) 789–794. DOI: 10.1016/j.compscitech.2006.01.038
- [12] **V. Kraft, M. Borisova, B.M.D.N.S. Jayasinghe, G. Vaganov**, Electrical and electret properties of polypropylene and polyimide nonwovens, *2024 Conference of Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElCon)*, (2024) 606–608. DOI: 10.1109/ElCon61730.2024.10468224
- [13] **E.A. Druzhinin, B.F. Sadovskii, I.V. Petrianov**, Mnogokomponentnye netkanye materialy FP iz super-tonkikh volokon dlia sverkhchistyykh tekhnologii [Multicomponent nonwoven materials FP from superfine fibers for ultra-clean technologies], *Sbornik mezhdunarodnogo simpoziuma "Fil'troval'nye netkanye materialy"* [Proceedings of the International Symposium "Filtration Nonwoven Materials"], (1993) 105–116.
- [14] **V.V. Matrenichev, P.V. Popryadukhin, V.P. Sklizkova, V.M. Svetlichnyi, A.E. Kryukov, N.V. Smirnova, E.M. Ivan'kova, E.N. Popova, I.P. Dobrovol'skaya, V.E. Yudin**, Obtainment of aromatic polyimide nanofibers and materials on their basis for cell technologies, *Polymer Science, Series A*, 60 (4) (2018) 483–490. DOI: 10.1134/S0965545X18040053
- [15] **C.M. Costa, Y.-H. Lee, J.-H. Kim, S.-Y. Lee, S. Lanceros-Méndez**, Recent advances on separator membranes for lithium-ion battery applications: From porous membranes to solid electrolytes, *Energy Storage Materials*, 22 (2019) 346–375. DOI: 10.1016/j.ensm.2019.07.024
- [16] **A. Kamalov, A. Didenko, A. Ivanov et al.**, Effect of the rigidity of polyimide matrices on the electrical conductivity of graphene-containing composites, *Journal of Polymer Research*, 32 (2025) 2. DOI: 10.1007/s10965-024-04232-9

- [17] V.M. Svetlichnyi, G.V. Vaganov, L.A. Myagkova et al., Electrospinning of Aqueous Solutions of a Triethylammonium Salt of Polyamic Acid and Properties of the Nonwoven Polyimide Materials, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 93 (1) (2020) 35–44. DOI: 10.1134/S1070427220010048
- [18] A. Kamalov, G. Vaganov, M. Simonova, V. Kraft, A. Nesterova, N. Saprykina, M. Romasheva, A. Filipov, V. Yudin, Effect of the molar mass of polyimide based on pyromellitic dianhydride and 4,4'-oxydianiline on dielectric and mechanical properties of nonwoven oriented polyimide materials, *Polymer Engineering and Science*, 64 (6) (2024) 2894–2904. DOI: 10.1002/pen.26733
- [19] Sh.B. Tsydypov, E.I. German, I.A. Zhdanov, V.E. Semenova, Thermostimulated Currents in Non-Equilibrium Chalk-Codisperse Systems Under the Action of Internal Fields, *Bulletin of Buryat State University. Chemistry. Physics*, 1 (2021) 43–51. DOI: 10.18101/2306-2363-2021-1-43-51
- [20] V.A. Zakrevskii, V.A. Pakhotin, N.T. Sudar', Dielectric aging and dielectric degradation (break-down) of polymer films in AC electric fields, *Physics of Solid State*, 61 (2019) 1915–1921. DOI: 10.1134/S1063783419100408
- [21] D.I. Dolzhenko, I.B. Zakharova, N.T. Sudar', Inzheksionnye toki v polikristallicheskikh plenkakh C60 [Injection currents in polycrystalline C60 films], *Nauka nastoiashchego i budushchego [Science of the present and the future]*, 3 (2019) 59–62.
- [22] M.E. Borisova, V.A. Zakrevskii, S.N. Koikov, A.F. Tikhomirov, Vliianie deformatsii na velichinu zariada plenochnykh polimernykh elektretov [The influence of deformations on the charge value of film polymer electrets], *Polymer Science, Series A*, 25 (8) (1983) 571–574.
- [23] D.P. Erhard, F. Richter, C.B.A. Bartz, H.-W. Schmidt, Fluorinated aromatic polyimides as high-performance electret materials. *Macromolecular Rapid Communications*, 36 (6) (2015) 520–527. DOI: 10.1002/marc.201400638
- [24] V.E. Smirnova, N.N. Saprykina, V.K. Lavrent'ev, E.N. Popova, K.A. Kolbe, D.A. Kuznetsov, V.E. Yudin, Mechanical properties and supramolecular structure of oriented polyimide films filled with carbon nanofibers, *Polymer Science, Series A*, 63 (3) (2021) 307–317. DOI: 10.1134/S0965545X21030123

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Vadim E. KRAFT – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*

E-mail: Sparta3006@inbox.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-6339-5494>

Nilan JAYASINGHE – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*

E-mail: nilansankalpa@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9889-0616>

Margarita E. BORISOVA – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*

E-mail: vladimirl.borisov@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0761-6302>

Gleb V. VAGANOV – *Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute Named by B.P. Konstantinov of National Research Centre “Kurchatov Institute” – Institute of Macromolecular Compounds.*

E-mail: glebvaganov@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0210-7456>

Поступила: 17.02.2025; Одобрена: 12.03.2025; Принята: 21.03.2025.

Submitted: 17.02.2025; Approved: 12.03.2025; Accepted: 21.03.2025.