

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»



*На правах рукописи*



**Джайасингхе Бентара Махасамилаге Дон Нилан Санкалпа**

**Электрические релаксационные процессы в термопластичных  
полиимидных пленках**

2.4.1. Теоретическая и прикладная электротехника

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Борисова Маргарита Эдуардовна,

Санкт-Петербург  
2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	12
1.1 Полиимидные плёнки и их применение .....	12
1.2 Электропроводность полимерных диэлектриков .....	14
1.3 Основные представления об абсорбционных явлениях в полимерах	19
1.4 Методы измерения абсорбционных характеристик материалов и изделий.....	25
1.5 Диэлектрические свойства полимерных диэлектриков .....	27
1.6 Электрическая прочность полимерных диэлектриков.....	31
1.7 Электретный эффект в полимерных диэлектриках .....	32
1.8 Термоактивационный анализ стабильности электретного состояния	34
1.9 Постановка задачи.....	38
2. Методика исследования.....	40
2.1 Объекты исследования .....	40
2.2 Измерение временных зависимостей тока зарядки и разрядки термопластичных пленок полиимида, Р-ОДФО и Р-СОД.....	41
2.3 Методика разложения экспериментальных кривых $I_{зар}(t)$ и $I_{раз}(t)$ на сумму экспонент .....	42
2.4 Методика измерения саморазряда и восстановленного напряжения .	43
ТМ-5001 .....	44
2.5 Поляризация термопластичных полиимидных пленок в коронном разряде.....	45
2.6 Поляризация термопластичных полиимидных пленок в постоянном электрическом поле .....	47
2.7 Измерение компенсирующей разности потенциалов термопластичных полиимидных пленок.....	48
2.8 Измерение токов термостимулированной деполяризации термопластичных полиимидных пленок .....	49
2.9 Измерение электрической прочности пленок полиимида .....	51

3. Абсорбционные характеристики термопластичных полиимидов.....	52
3.1 Зависимости абсорбционных токов зарядки и разрядки пленок Р-СОД и Р-ОДФО в широком интервале температур.....	52
3.2 Анализ абсорбционных характеристик пленок Р-ОДФО и Р-СОД на основе эквивалентных схем.....	59
3.3 Условия идентичности эквивалентных схем Максвелла и Фойгта ....	66
3.4 Расчет напряжения саморазряда и восстановленного напряжения на основе эквивалентной схемы Максвелла .....	68
3.5 Коэффициенты абсорбции термопластичных полиимидов.....	71
4. Стабильность электретоного состояния термопластичных полиимидов..	72
4.1 Изучение кинетики накопления и релаксации заряда.....	72
4.2 Измерение токов ТСД пленок Р-ОДФО и Р-СОД .....	76
4.3 Процессы накопления заряда в пленках под действием электрического поля .....	79
4.4 Электрическая прочность пленок полиимида.....	80
Заключение .....	82
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	85
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	86
ПРИЛОЖЕНИЕ А Описание разработанного прибора АБСОРБЦИЯ-3/23 .....	99
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Программа для ЭВМ «Absorption Control» .....	106

## ВВЕДЕНИЕ

С развитием техники и технологических процессов возникает потребность в новых полимерных материалах, которые обладают не только высокими механическими свойствами, но и повышенными электрофизическими характеристиками. Данным требованиям соответствуют полиимиды.

В ряде областей техники, включая оборудование для сверхглубокого бурения скважин и авиационную аппаратуру, необходим материал, способный сохранять функциональность при высоких температурах (до 200-250°C). Этим требованиям вполне удовлетворяет терморезистивный полипиромеллитимид (ТР ПИ).

Благодаря хорошим диэлектрическим свойствам ТР ПИ находят применение в химической, энергетической, аэрокосмической промышленности. Свойство полиимидов сохранять поляризованное состояние (электретный эффект) является основным для производства звуковых преобразователей и датчиков. Однако, данное свойство может отрицательно проявиться в области электронной техники из-за возможного накопления заряда на подложках интегральных плат. Заряд, накопленный в изоляции кабелей, приводит к нежелательному искажению электрического поля.

Кроме того, ТР ПИ не поддается переработке из-за отсутствия точки плавления и плохой растворимости. Для ТР ПИ характерно высокое влагопоглощение. Поэтому в настоящее время большое внимание уделяется изучению термопластичных полиимидов (ТП ПИ). Возможная область применения ТП ПИ – использование его в качестве модельной среды в 3D печати при изготовлении нагревостойких изоляционных конструкций.

Для расширения возможных сфер применения ТП ПИ необходимо дальнейшее изучение их электрофизических, механических, химических свойств и их оптимизация. Цель работы состояла в изучении релаксационных процессов в пленках ТП ПИ Р-СОД и Р-ОДФО при их зарядке в коронном разряде и в электрическом поле, а также в изучении электретного состояния и абсорбционных характеристик.

## **1. Актуальность темы исследования**

Актуальность данной работы обусловлена широким использованием полимерных диэлектриков в электроизоляционной технике, в конденсаторной технике, в производстве электретов и т.д. Область применения полимерных диэлектриков постоянно расширяется. В последние годы возрос интерес к исследованию свойств модифицированных полимерных материалов, а также к описанию процесса долговременной электрической релаксации в этих материалах. Модификация известных полимеров и создание композиционных структур путем введения наполнителей является основным способом создания новых материалов. Преимуществом этих материалов является возможность управления их свойствами.

Неравновесные процессы проводимости и поляризации тесно связаны с накоплением и релаксацией зарядов. Накопление объемного заряда представляет собой нежелательное явление, поскольку оно искажает электрическое поле, ухудшает и понижает электрическую прочность и сокращает ресурс работы изоляции. Проведение исследований в этом направлении целесообразно в связи с расширяющимся применением этих плёнок в качестве электрической изоляции в экстремальных условиях при воздействии не только электрического поля, но и механических усилий, высокой температуры и влажности окружающей среды.

В современной технике и технологии полимерные плёнки используются не только как изоляционные, но и как активные диэлектрики. Активные свойства диэлектриков проявляются в их способности накапливать и сохранять в течение длительного времени неравномерное распределение заряда (электретный эффект). Электреты применяются в различных электромеханических преобразователях. В композитных пленках стабильность электретного состояния может быть выше, чем в исходной пленке. Предполагается, что роль электромеханических преобразователей возрастет в связи с микроминиатюризацией радиоаппаратуры. В последнее время электреты из модифицированных пленок нашли применение в медицине и биотехнологии. Модификация полимерных материалов осуществляется с помощью новых технологий. Накопление объемного заряда в

значительной степени определяет процессы поляризации и нестационарного электропереноса в диэлектрике.

## **2. Степень разработанности научной проблемы**

Изучение нестационарных релаксационных процессов, определяющих временные и частотные характеристики пленок полимера, осложняется низкой проводимостью. При измерении абсорбционных характеристик должны использоваться высокочувствительные приборы, такие как статические вольтметры и электрометры.

Тем не менее Фойгт и Максвелл обосновали модельные представления эквивалентных схем диэлектриков. Дальнейшее теоретическое развитие анализа абсорбционных характеристик было получено в работах Джоншера, Г. Сесслера, С.Н. Койкова, М.Э. Борисовой, Г. Г. Раджу, Темнов Д.Э. и Горховатского Ю.А.

## **3. Цель и задачи исследования**

Изучение нестационарных релаксационных процессов в термопластичных полиимидах Р-ОДФО и Р-СОД, связанных с накоплением и релаксацией заряда. Накопление и релаксация заряда обуславливает электретный эффект и абсорбционные явления в диэлектриках. Для решения поставленной задачи необходимо:

- изучить совокупность абсорбционных характеристик  $I_{\text{зар}}(t), I_{\text{раз}}(t), U_{\text{с}}(t), U_{\text{в}}(t), K_{\alpha}$ ;
- изучить температурную зависимость проводимости термопластичных плёнок Р-ОДФО и Р-СОД при постоянном напряжении и методом термоактивационной спектроскопии;
- провести анализ экспериментальных данных, используя современные физические модели и эквивалентные схемы;
- рассчитать спектр диэлектрических характеристик:  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  в области крайне низких частот ( $10^{-4}$ – $10^{-1}$  Гц) в широком интервале температур;

- изучить электретные свойства термопластичных полимерных плёнок в изотермическом и термостимулированном режимах по характеристикам  $U_e(t, T)$  и  $I_{тсд}(t, T)$ .

#### 4. Научная новизна работы

Научная новизна заключается в изучении электрофизических и электретных свойств новых отечественных термопластичных полиимидных пленок Р-ОДФО и Р-СОД. Впервые изучена совокупность абсорбционных, электрических характеристик и электретных свойства пленок Р-СОД и Р-ОДФО, полученных из раствора поливом на стекле.

Получены зависимости релаксационных характеристик  $I_{зар}(t)$ ,  $I_{раз}(t)$ ,  $U_c(t)$  и  $U_b(t)$  и  $K_a$  в широком интервале температур и времени. Установлены механизмов релаксационных процессов в ТП ПИ пленках в широком интервале температур на основе современных физических моделей. Определены параметры релаксаторов, связанных с накоплением и транспортом зарядов и дана оценка пределов применимости физических моделей, путем сопоставления экспериментально полученных результатов с рассчитанными зависимостями. Получена температурная зависимости собственной проводимости исследуемых пленок.

Показано что, при подаче постоянного напряжения спадания тока с течением времени в пленках Р-ОДФО и Р-СОД обусловлено поляризацией Максвелла Вагнера.

Путем анализа зависимости токов от времени получены параметры эквивалентных схем Фойгта и Максвелла. На основе экспериментальных данных рассчитаны диэлектрические характеристики в области низких частот.

## **5. Теоретическая и практическая значимость диссертационного исследования**

На основе экспериментальных данных были выявлены механизмы накопления и релаксации заряда в образцах ТП ПИ Р-ОДФО и Р-СОД и рассчитаны параметры эквивалентных схем. На основе эквивалентных схем получены характеристики диэлектрической проницаемости и потерь в области низких частот ( $10^{-1}$ - $10^{-4}$  Гц).

В рамках диссертационного работы разработан и изготовлен измерительный блок Абсорбция-3/23, который регистрирует весь абсорбционный процесс и в режиме саморазряда, и в режиме восстановленного напряжения с целью определения  $K_a$  и диагностики состояния различных конструкций.

## **6. Методология и методы исследования**

Исследованы процессы накопления и релаксации заряда в ТП ПИ пленках с помощью комплекса методов: измерение токов зарядки и разрядки; метод компенсации; метод, основанный на измерении токов ТСД.

Разработана автоматизированная установка для регистрации изменения напряжений от времени на образцах диэлектриков и конденсаторов в процессе испытаний абсорбционных характеристик соответствующих ГОСТ28885-Р.

Изучены абсорбционные характеристики в новых пленочных материалах ТП ПИ. На основе схемы Фойгта проанализированы зависимости токов от времени, измеренные при помощи пикоамперметра МНИПИ А-2 в процессе зарядки и разрядки образца. Измеренные на разработанной установке Абсорбция 3/23 напряжения саморазряда и восстановленного напряжения анализировались по эквивалентной схеме Максвелла. Во всех случаях анализ завершался получением всех параметров эквивалентных схем.

## **7. Положения, выносимые на защиту:**

1. Впервые изучена совокупность абсорбционных характеристик ТП ПИ пленок Р-СОД и Р-ОДФО в интервале температур с 25°C до 200°C.
2. Получены зависимости  $\lg \gamma = f\left(\frac{5040}{T}\right)$  в области температур ниже  $T_c$ . Установлено, что эти зависимости идентичны и имеют криволинейный характер. Величины  $\gamma$  пленок Р-СОД на порядок выше, чем у пленок Р-ОДФО. Установлено, что значения энергии активации  $W$  проводимости при  $T > 125$  °C равны 1.0 и 1.1 эВ у Р-ОДФО и Р-СОД соответственно.
3. Установлено экспериментально, что в электрическом поле порядка  $10^5$  В/м и под действием коронного разряда в пленках Р-ОДФО и Р-СОД накапливается гомозаряд.
4. В пленках Р-ОДФО и Р-СОД спадание тока с течением времени обусловлено поляризацией Максвелла Вагнера.
5. Показано, что при зарядке коронном разряде электретная разность потенциал пленок Р-ОДФО и Р-СОД экспоненциально увеличивается со временем.
6. Результаты эксперимента проанализированы на основе обобщенной абсорбционной теории и определены параметры эквивалентных схем Фойгта и Максвелла. На основе данных параметров получены частотные зависимости  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  в области низких частот  $10^{-1} - 10^4$  Гц.
7. Показано, что коэффициент абсорбции ( $\kappa_a$ ) у пленок Р-ОДФО и Р-СОД возрастает в три раза с увеличением температуры от 25°C до 200°C.
8. Разработана принципиальная схема и изготовлен прибор для измерения напряжения саморазряда и восстановленного напряжения, позволяющий измерять абсорбционные характеристики при напряжении 5В на конденсаторах с емкостью 500 пФ и с сопротивлением  $10^{13}$  Ом. Разработанный измерительный блок Абсорбция-3/23 имеет ряд характеристик, превышающих показатели мировых аналогов.

## **8. Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность результатов обеспечивается использованием современной аппаратуры (пикоамперметр МНИПИ А-2), всестороннем анализом с использованием авторских программ, алгоритмы которых основаны на современных физических моделях; большим объемом экспериментальных данных, их тщательной статистической обработкой и использованием современных программных пакетов Origin 2019, Arduino IDE. Правильность теоретических результатов подтверждается использованием теории дифференциальных уравнений.

## **9. Личный вклад автора**

Экспериментальные данные были получены лично автором в лабораториях СПбПУ. Объектом изучения являлись пленки ТП ПИ Р-СОД и Р-ОДФО, изготовленные в лаборатории Филиала НИЦ "Курчатовский институт" - ПИЯФ - ИВС. Теоретический анализ экспериментальных данных и разработка физических моделей проводились совместно с научным руководителем.

Разработка схемы, её макетирование, электрический монтаж и изготовление нового прибора "Абсорбция 3/23" были выполнены автором самостоятельно. В процессе изготовления установки автором выполнена построение алгоритмов и программ на языке "С". Автор благодарит научного руководителя и сотрудников Высшей школы высоковольтной энергетики СПбПУ за ценные и полезные комментарии на протяжении всей работы. Автор также благодарит П.Н. Бондаренко за его советы и участие при создании установки "Абсорбция 3/23".

## **10. Апробация работы**

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на:

1] 59-й Международной научной конференции по энергетике и электротехнике Рижского технического университета - RTUCON2018 (Рига, 2018);

- 2] 14-й Санкт-Петербургской международной конференции молодых ученых “СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУК о ПОЛИМЕРАХ”, (Санкт-Петербург, 2018);
- 3] конференции молодых российских исследователей в области электротехники и электроники Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering ElConRus 2021 (Санкт-Петербург, 2021);
- 4] конференции молодых российских исследователей в области электротехники и электроники Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering ElConRus 2022 (Санкт-Петербург, 2022);
- 5] 16-й Санкт-Петербургской международной конференции молодых ученых “СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУК о ПОЛИМЕРАХ”, (Санкт-Петербург, 2022);
- 6] Конгрессе II молодых ученых в России (Сочи, 2022);
- 7] XIX Международной Научно-Практической конференции «Новые Полимерные Композиционные Материалы» (Эльбрус, 2023);
- 8] 17-й Санкт-Петербургской международной конференции молодых ученых “СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУК о ПОЛИМЕРАХ”, (Санкт-Петербург, 2023)

#### **11. Структура и объем диссертационной работы**

Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, содержащего 103 наименований. Диссертация изложена на 117 страницах, содержит 59 рисунков и 12 таблицы.

# 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 Полиимидные плёнки и их применение

Полимерные плёночные диэлектрики и композиционные материалы на их основе находят свое применение в конденсаторной и кабельной технике, в изоляции электрических машин. Они широко используются в качестве активных диэлектриков [1-4].

В различных областях техники отмечается все возрастающий интерес к высокотермостойким полимерам, особенно к полиимидам и их производным. Термореактивные полиимидные материалы ПМ широко используются для изготовления изоляции электрооборудования, гибких печатных плат и защитных покрытий в электро- и радиотехнической промышленности, в космической и в оптоволоконной технике. Они находят применение и в биотехнологиях [5-8]. Изучение релаксационных процессов в широком интервале температур должно учитываться при оценке технического состояния изоляции электрических машин [9-10]. Применение в диапазоне температур от  $-50^{\circ}\text{C}$  до  $200^{\circ}\text{C}$  обусловлено низкой электропроводностью, хорошими механическими и диэлектрическими свойствами, устойчивостью к агрессивным средам, включая радиацию [11-13]. К недостаткам ПМ можно отнести их высокую стоимость, сложность превращения в готовое изделие из-за высокой температуры плавления и нерастворимости, а также высокую гигроскопичность [14-16].

В настоящее время в ряде случаев термореактивные полиимида заменяются более технологичными термопластичными полиимидами (обладающими иной химической структурой), к числу которых относятся: New-TPI, ULTEM и PEEK (Рисунки 1.1-1.4). К преимуществам этих ПМ можно отнести возможность их вторичной переработки [17-20].

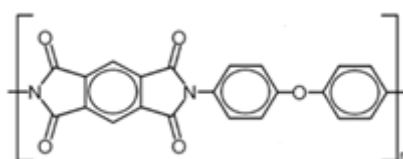


Рисунок 1.1 – Химическая формула термореактивного полиимида (Каптон)

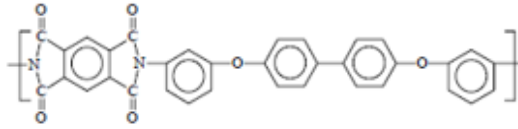


Рисунок 1.2 – Химическая формула New-TRI

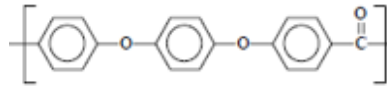


Рисунок 1.3 – Химическая формула PEEK

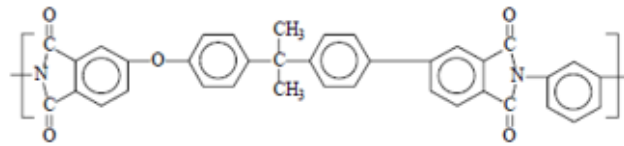


Рисунок 1.4 – Химическая формула Ultem-PEI

В Таблице 1.1 приведены основные свойства ТР ПИ Каптон и ТП ПИ PEEK, P-ОДФО, P-СОД.

Таблица 1.1 – Основные свойства разных полиимидов[21-29]

Свойства	Термореактивный	Термопластичный		
	Каптон	PEEK	P-ОДФО	P-СОД
Физические				
Плотность (г/мл)	1,4	1,3	1,3	1,3
Водопоглощение, за 24 часа (%)	2,8	2,3	2,0	2,0
Механические				
Предел прочности (МПа)	231	110	90,8	79
Предельное удлинение (%)	72	20	11,7	10,7
Модуль упругости при растяжении (ГПа)	2,76	3,45	2,05	1,83
Тепловые				
Температура плавления (°C)	Не плавится, но разрушается при T= 400	343	360	360
Температура стеклования °C	360 – 410	340	210	220
Максимальная рабочая температура	300	249	200	200
Диэлектрические свойства				
Диэлектрическая	3 – 3,4	3,3	3	3,2

проницаемость ( $\epsilon$ )				
Фактор потерь ( $\epsilon''$ )	0,002-0,003	0.003	*	*
Электрическая прочность (кВ/мм)	303	19 ( $h=1/8''$ )	*	*
$\text{tg}\delta$ (60 Гц)	0,003	0,008	*	*
Проводимость ( $\text{Ом}^{-1}\text{М}^{-1}$ ) 25 °С	$10^{-18}$	$2 \cdot 10^{-17}$	*	*

\* - Нет данных

## 1.2 Электропроводность полимерных диэлектриков

Основными факторами, влияющими на электропроводность не только полиимидов, но и любых полимерных материалов, являются напряженность электрического поля, температура и влажность окружающей среды [30-35].

Измерение токов высокоомных полимерных материалов связано с необходимостью применения сверхточной высокочувствительной аппаратуры по причине крайне низкой удельной проводимости, которая существенно зависит даже от незначительного количества примесей [36-40].

Во многих случаях, когда постоянное напряжение подано на электроды, величина тока, протекающего через диэлектрик, со временем уменьшается. Это снижение может быть вызвано различными факторами, зависящими от свойств диэлектрика и электродов. Такими факторами могут быть [41-43]:

- приэлектродная поляризация при блокирующих контактах диэлектрика с электродами. Накопление объемных зарядов приводит к перераспределению потенциала и увеличению электрического поля вблизи электродов;
- накопление зарядов в многослойном диэлектрике на границах раздела его слоев приводит к перераспределению электрического поля;
- дипольно-ориентационная релаксационная поляризация, имеющая место в полярных диэлектриках;
- электро-очистка приводит к удалению носителей зарядов из диэлектрика и их разрядке на электродах.

Проводимость материала зависит от температуры, напряженности электрического поля и времени измерения тока. При расчете проводимости используется следующая система уравнений 1.1-1.3 [41];

$$j(t) = ne\mu E - De \frac{\partial n}{\partial x} + \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t}, \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = -\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon}, \quad (1.2)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial j_{\text{пр}}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \gamma E - De \frac{\partial n}{\partial x} \right), \quad (1.3)$$

где  $n$  – концентрация зарядов в диэлектрике,  $\mu$  – подвижность носителей заряда в диэлектрике;  $e$  – заряд;  $\varphi(x, t)$ , потенциал электрического поля;  $\rho(x, t)$  – объемная плотность свободного и захваченного заряда в диэлектрике. Диффузионным компонентом тока проводимости  $De \frac{\partial n}{\partial x}$  в диэлектрике часто пренебрегают, так как  $De \frac{\partial n}{\partial x} \ll ne\mu E$ .

На Рисунке 1.5 представлена зависимость плотности тока от времени при зарядке и разрядке ёмкостных элементов (пленки или конденсаторы). Видно, что при зарядке,  $j(t)$  монотонно приближается к величине  $j_{\text{ост}}$ , соответствующей величине сквозного тока проводимости.

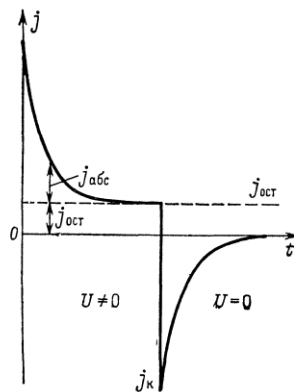


Рисунок 1.5 – Зависимость плотности тока от времени при зарядке и разрядке конденсатора

Когда источник напряжения отключен и электроды подключены к измерительному устройству, появляется ток разряда через диэлектрик, протекающий в направлении, противоположном току зарядки, также уменьшающийся с течением времени. Согласно рис. 1.5, наблюдается приблизительное равенство между кривыми тока заряда и разряда [41].

$$I_{\text{зар}} - I_{\text{скв}} = -I_{\text{раз}} (t - t_0), \quad (1.4)$$

где;  $I_{\text{зар}}$  - ток зарядки,  $I_{\text{раз}}$  - ток разрядки;  $I_{\text{скв}}$ - остаточный ток, достигающий установившегося значения при  $t \rightarrow \infty$ .

Зависимость  $\lg \gamma = f(1/T)$  приведена на Рисунке 1.6 для разных полимерных пленок. Как видно из Рисунка 1.6, величина проводимости с увеличением температуры растет.

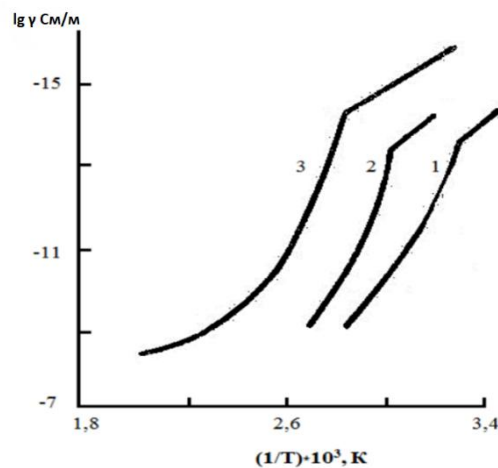


Рисунок 1.6 – Зависимость  $\lg \gamma = f(1/T)$ : 1 - поливилацетат, 2 – поливинилбутираль, 3 – полиэтилентерефталат [44]

Согласно литературным данным для целого ряда полимеров  $\lg \gamma = f(1/T)$  ниже температуры стеклования имеет прямолинейный характер и по наклону этих прямых определяется энергия активации проводимости. Выше температуры стеклования зависимость  $\lg \gamma(1/T)$  криволинейна. Для этого участка температурной зависимости вводится представление об эффективной энергии активации.

Удельная проводимость рассчитывается по формуле [41]

$$\gamma = \sum q_i n_i \mu_i, \quad (1.5)$$

где  $n_i$ ,  $q_i$ ,  $\mu_i$ , - концентрация, заряд и подвижность  $i$ -го типа свободных носителей заряда в диэлектрике соответственно.

Зависимость тока от времени при разных температурах представлена на Рисунке 1.7. При более длительном времени ток со временем уменьшается. При низких значениях температур 27-115 °С ток зарядки падает в течение всего времени

(1000 с) и зависимость  $\lg(I_{\text{зар}}) = f(\lg(t))$  линейна. При более высокой температуре (139 °С) зависимость  $\lg(I_{\text{зар}}) = f(\lg(t))$  уже нелинейна: после начального спада устанавливается практически постоянное значение тока  $I$ . Ток разрядки в этом случае значительно меньше тока зарядки и падает по-прежнему с течением всего времени измерения (прямолинейная зависимость  $\lg(I_{\text{зар}}) = f(\lg(t))$  сохраняется). Как видно из рисунка, при высоких температурах 158°С и 170°С практически сразу устанавливается сквозной ток, а токи разрядки ничтожно малы. Следовательно, при повышенных температурах имеет место только сквозной ток, обусловленный движением носителей через слой полимера. На рисунке 1.7 представлена зависимость  $I$  от  $t$  в двойном логарифмическом масштабе от температуры и времени для пленок полипарахлорстирола.

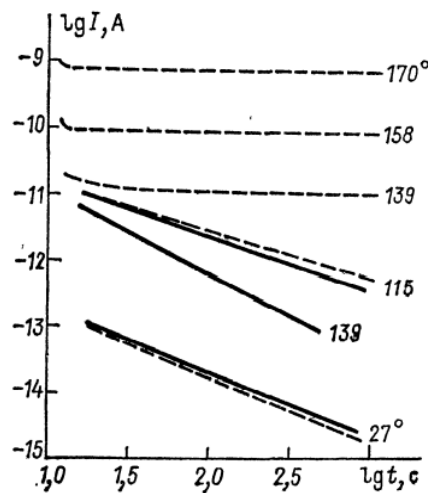


Рисунок 1.7 – Зависимости тока от времени при различных температурах в пленках полипарахлорстирола (ППХС) (пунктирная линия - заряд, сплошная - разрядный) [42]

Изучение влияния напряженности электрического поля на величину электропроводности сильно затруднено одной из основных причин - спадом тока со временем. Известно, что при  $E = 5 \cdot 10^4 - 6 \cdot 10^4$  В/м, соблюдается закон Ома. При напряженности  $E > 5 \cdot 10^5$  В/м наблюдается отклонение от закона Ома, и зависимость становится нелинейной.

К нелинейной зависимости  $\gamma = f(E)$  приводит ряд причин.

В полимерных диэлектриках при воздействии сильных электрических полей ( $E > 10^7$  В/м) наблюдается увеличение концентрации ионов, что в соответствии с теорией Онзагера, может быть связано с диссоциацией молекул. Тогда удельная проводимость прямо пропорциональна  $E$ .

$$\gamma = \gamma_0 \exp \left( \sqrt{\frac{1}{kT} (e^3 E) / (\epsilon_0 \epsilon)} \right), \quad (1.6)$$

Увеличение подвижности ионов в сильных электрических полях, объяснено на основе модели периодических потенциальных барьеров. В этом случае

$$j = ne\mu E = \frac{neb\nu}{3} \exp \left( -\frac{W}{kT} \right) \operatorname{sh} \frac{eEb}{2kT}. \quad (1.7)$$

При  $eEb \gg 2kT$  плотность тока экспоненциально возрастает с увеличением  $E$ :

$$j = j_0 \exp \left( \frac{eEb}{2kT} \right) \quad (1.8)$$

Электропроводность полимерных диэлектриков в сильных электрических полях может определяться автоэлектронной эмиссией электронов из катода и ударной ионизацией молекул электронами. В этом случае плотность электронного тока у катода выражается уравнением Фаулера – Нордгейма:

$$j_k = aE_k^2 \exp(-b/E_k), \quad (1.9)$$

где  $a$  и  $b$  – постоянные коэффициенты, которые определяются работой выхода электронов из металла;  $E_k$  - напряженность электрического поля у поверхности катода.

В ряде случаев зависимости  $\gamma(E)$  описывается с выражением Пуля:

$$\gamma = \gamma_0 \exp[(E - E_0)b]. \quad (1.10)$$

Анализ взаимосвязи между проводимостью и напряженностью электрического поля в полимерных диэлектриках сложен из-за необходимости учитывать постепенное уменьшение тока с течением времени, зависящее от продолжительности воздействия напряжения на образец. В силу этого имеющиеся в литературе данные о влиянии поля на проводимость полимеров носят противоречивый характер.

Изучение зависимостей  $\gamma = f(E)$  в пленках полиэтилена высокого давления (ПЭВД) с учетом поляризации показало, что эффективная проводимость остается постоянной при изменении напряженности поля от  $2 \cdot 10^6$  до  $1,2 \cdot 10^8$  В/м. Значение проводимости  $\gamma_{\text{СКВ}}$  в пленках ПЭВД возрастает всего в три – четыре раза. Прямыми измерениями показано, что в пределах  $10^6$ - $10^7$  В/м в ПЭВД поле не влияет на подвижность анионов и катионов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [42]. С увеличением электрического поля ( $10^5$  -  $10^8$  В/м), сопровождающегося возрастанием  $I_{\text{СКВ}}$ , соотношение  $I_{\text{СКВ}}=f(E)$  может быть объяснено уравнением Пуля для ионной проводимости.

$$\gamma = \gamma_0 \exp(\beta E) \quad (1.11)$$

Существенное влияние на зависимость  $\gamma = f(E)$  может оказать и рост концентрации носителей заряда, вызванный повышением степени диссоциации ионогенов с увеличением поля либо увеличением концентрации электронов.

Очевидно, что на основании изучения лишь феноменологических зависимостей  $\gamma=f(E)$  нельзя однозначно определить механизм проводимости полимера.

### 1.3 Основные представления об абсорбционных явлениях в полимерах

Под абсорбционными характеристиками диэлектриков, электрической изоляции понимают следующие явления [45-46]:

- снижение  $I_{\text{зар}}(t)$ , проходящего через диэлектрик, с течением времени при приложении постоянного напряжения  $U_p$  (Рисунок 1.8 а) ;
- наличие тока разрядки  $I_{\text{раз}}(t)$ , также спадающего со временем после отключения источника поляризирующего напряжения  $U_p$  и замыкания электродов образца на измерительный токовый прибор с малым по сравнению с  $R_{\text{уз}}$ , внутренним сопротивлением (Рисунок 1.8 а);
- наличие напряжения саморазряда  $U_c(t)$ , спадающего со временем после отключения источника напряжения  $U_p$ , при разомкнутых электродах предварительно запряженного образца (Рисунок 1.8 б).

Помимо этих трех характеристик, определяющих отклик диэлектрика или электроизоляционной конструкции на резкое изменение напряжения, абсорбционные явления характеризуются также частотными зависимостями комплексного сопротивления  $\dot{Z}(\omega)$  или комплексной проводимости  $\dot{Y}$ , которые определяют отклик диэлектрика на воздействие низкочастотного синусоидального напряжения. Экспериментальное изучение зависимостей  $\dot{Z}(\omega)$  или  $\dot{Y}$  затруднено в связи со слабым развитием методик измерений частотных характеристик конденсаторов, электрической изоляции на низких частотах.

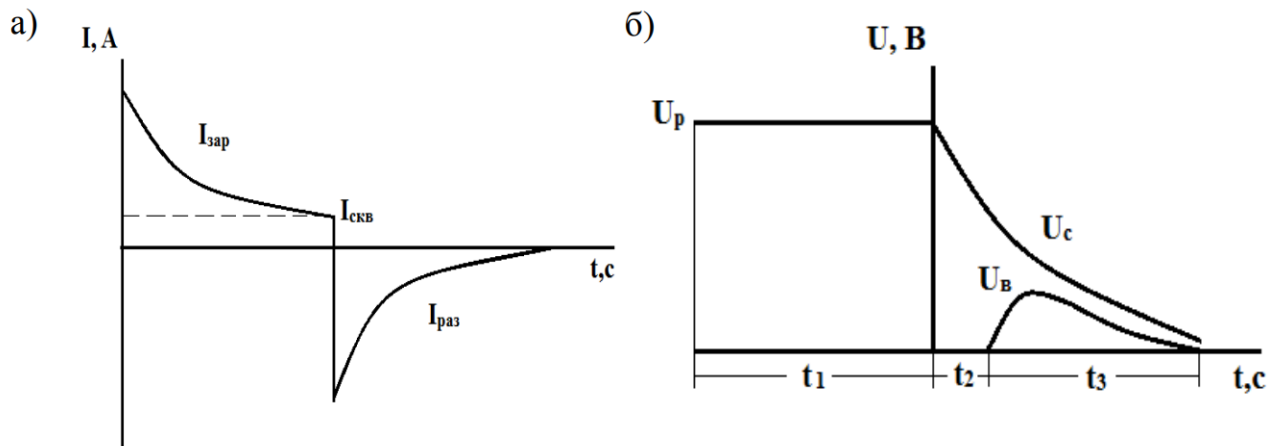


Рисунок 1.8 – Схематическое изображение а) токов зарядки  $I_{зар}(t)$  и токов разрядки  $I_{раз}(t)$ , б) напряжения саморазряда  $U_c(t)$  и восстановленного напряжения  $U_в(t)$ [41]

На основе длительного измерения  $I_{зар}(t)$ ,  $I_{раз}(t)$  проводится расчёт частотных зависимостей  $Z(\omega)$ ,  $Y(\omega)$ ,  $\varepsilon'(\omega)$ ,  $\varepsilon''(\omega)$  и коэффициента абсорбции.

Абсорбционные явления могут быть весьма нежелательны в конденсаторах: накопленный заряд и накопленная энергия полностью не отдаются во внешнюю цепь, восстановленное напряжение - опасно для жизни. При этом происходит искажение низкочастотных характеристик конденсаторов.

Однако, абсорбционные характеристики электрической изоляции могут быть показателями ее неоднородности [47].

Коэффициент абсорбции  $k_a$  описывает способность диэлектрика накапливать заряд и является одним из основных эксплуатационных свойств конденсаторов [48; 49]. Коэффициент абсорбции рассчитывается с помощью выражения:

$$k_a = \frac{U_B}{U_p}; k_a = \frac{U_B(t)}{U_p} * 100\% \quad (1.12)$$

Коэффициент  $k_a$  можно определить, анализируя временные зависимости  $I_{зар}(t)$ ,  $I_{раз}(t)$ . Так абсорбционная емкость определяется выражением  $C_a = \frac{Q_a}{U_p}$ .

Величина  $Q_a$  находится путем интегрирования  $I_{раз}(t)$ .

$$Q_a = \int_0^{\infty} I_{раз}(t) dt \quad (1.13)$$

Предельный  $k_a$  рассчитывается по формуле:

$$k_{a \text{ пр}} = \frac{C_a}{C_a + C_n}, \quad (1.14)$$

где  $C_n$  - емкость, которая измеряется с помощью мостовой схемы.

Данный коэффициент может быть рассчитан и по параметрам схемы Фойгта:

$$k_{a \text{ пр}} = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} c_i}{c_n + \sum_{i=1}^n c_i} \quad (1.15)$$

Анализ совокупности абсорбционных характеристик  $I_{зар}(t)$ ,  $I_{раз}(t)$ ,  $U_c(t)$ ,  $U_B(t)$  может быть проведен с использованием как физических моделей, так и соответствующих им аналогичных эквивалентных схем. [50]

При измерении токов обычно применяется схема Фойгта (Рисунок 1.9):

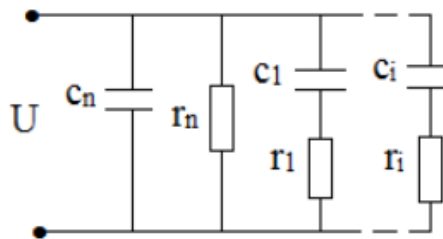


Рисунок 1.9 – Эквивалентная схема Фойгта

Эквивалентная схема Фойгта отражает свойства структурно неоднородного диэлектрика (Рисунок 1.10).

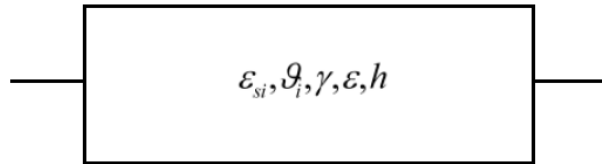


Рисунок 1.10 – Модель диэлектрического материала, состоящего из ряда поляризационных элементов

Этот диэлектрик состоит из различных компонентов, характеризующимися временами релаксации  $\vartheta_i$  и вкладами в диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon_{si}$ . При этом диэлектрик имеет удельную проводимость и безынерционную  $\varepsilon$ .

От физической модели, изображенной на рисунке 1.10, характеризуемой системой уравнений, приведенных ниже, легко перейти к эквивалентной схеме Фойгта.

$$r_n = \frac{U}{I_{\text{СКВОЗ}}} ; c_n = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_M S}{h} ; \vartheta_n = c_n r_n = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_M}{\gamma} ; c_i = \frac{\vartheta_i}{r_i} ; r_i = \frac{\vartheta_i}{c_i} = \frac{h \vartheta_i}{\varepsilon_0 \varepsilon_{Si} S} ; \quad (1.16)$$

где  $r_n$  – сопротивление  $n$ -го слоя диэлектрика;  $c_n$  – его безынерционная (номинальная) емкость;  $c_i$  – вклад в емкость  $i$ -й релаксационной составляющей;  $r_i$  – резистор в релаксационной цепочке;  $\vartheta_i = r_i c_i$  – время релаксации;  $i=1,2,..(n-1)$ .

Абсорбционные характеристики зависят от количества элементов в эквивалентной схеме [51].

Исходные дифференциальные уравнения схемы Фойгта имеют следующий вид:

$$I^\Phi = \frac{dq_n}{dt} + \frac{q_n}{\vartheta_n} + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{dq_i}{dt}, \quad (1.17)$$

$$U^\Phi = \frac{q_n}{c_n} = \frac{q_i}{c_i} + r_i \frac{dq_i}{dt}, \quad (1.18)$$

где  $q_i, q_n$  – заряды на емкостях  $c_i, c_n$ .

В результате решения исходной системы уравнений с граничными условиями[52] получим выражения:

$$I_{\text{зар}}^{\Phi}(t) - I_{\text{СКВОЗ}}^{\Phi} = I_{\text{СКВОЗ}}^{\Phi} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{r_n}{r_i} \exp\left(-\frac{t}{\vartheta_i}\right), \quad I_{\text{СКВОЗ}}^{\Phi} = \frac{U}{r_n} \quad (1.19)$$

$$I_{\text{раз}}^{\Phi}(t) = -I_{\text{СКВОЗ}}^{\Phi} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{r_n}{r_i} \exp\left(-\frac{t}{\vartheta_i}\right); \quad (1.20)$$

$$U_C^{\Phi}(t) = U \sum_{i=1}^n \frac{\prod_{k=1}^n (\tau_i - \vartheta_k)}{\prod_{k \neq i}^n (\tau_i - \tau_k)} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right); \quad (1.21)$$

$$U_B^{\Phi}(t) = U \sum_{i=1}^n \frac{\prod_{k=1}^n (\tau_i - \vartheta_k)}{\tau_i \prod_{k \neq i}^n (\tau_i - \tau_k)} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right); \quad (1.22)$$

где постоянные времени  $\tau_i$  могут быть рассчитаны из характеристического уравнения

$$\prod_{i=1}^n (\tau - \vartheta_k) - \sum_{i=1}^{n-1} r_n c_i \prod_{k \neq i}^{n-1} (\tau - \vartheta_k) = 0 \quad (1.23)$$

В результате разложения зависимости  $I_{\text{зар}}-I_{\text{СКВ}}=f(t)$  на ряд экспонент определяются  $r_n/r_i$  и  $\vartheta_k$ . По полученным данным находятся параметры эквивалентной схемы Фойгта.

Анализ и описание процессов могут выполняться двумя основными способами: в временном представлении и в частотном представлении, причём между этими формами существует возможность взаимного преобразования. В случае эквивалентной схемы Фойгта частотная зависимость комплексной проводимости  $Y^{\Phi}$  :

$$Y^{\Phi}(\omega) = \frac{1}{r_n} + i\omega c_n + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{i\omega c_i}{1 + i\omega \vartheta_i} = i\omega c_0 (\varepsilon' - i\varepsilon'') \quad (1.24)$$

Изучение абсорбционных характеристик является хорошим методом мониторинга и диагностики электроустановок электрических кабелей [53].

Абсорбционные характеристики могут быть проанализированы и на основе схемы Максвелла, которая соответствует модели многослойного диэлектрика с неоднородными пространственными характеристиками (рисунок 1.11, а), каждый  $i$ -й слой характеризуется  $h_i$ ,  $\epsilon_i$ ,  $\gamma_i$  (рисунок 1.11, б).

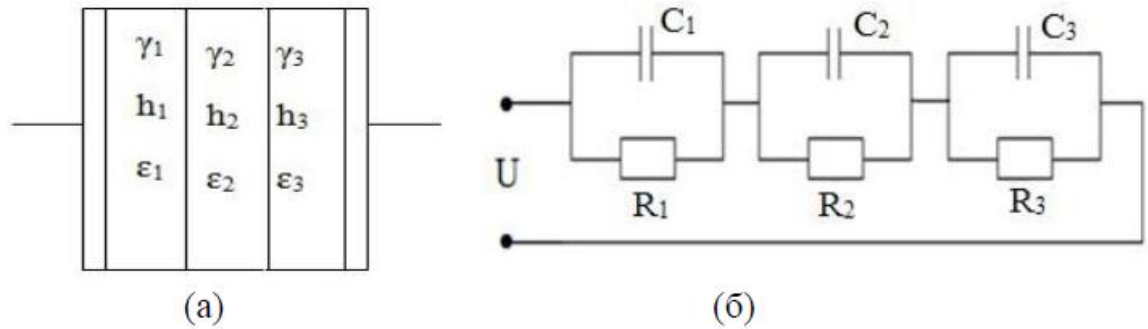


Рисунок 1.11 – Модель многослойного диэлектрика (а); эквивалентная схема Максвелла (б) [52]

Дифференциальные уравнения, применяемые для эквивалентной схемы Максвелла имеют следующий вид [52]:

$$I^M = \frac{Q_i}{\tau_i} + \frac{dQ_i}{dt}, i = 1, 2, 3 \dots n; \quad (1.25)$$

$$U^M = \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{C_i}; \tau_i = R_i C_i; \quad (1.26)$$

В результате решения системы дифференциальных уравнений 1.25-1.26 получены выражения для всей совокупности абсорбционных характеристик:

$$I_{зар}^M(t) - I_{скв} = -I_{раз}^M(t) = I_{скв}^M \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\prod_{k=1}^n (\vartheta_i - \tau_k)}{\vartheta_i^2 \prod_{k=1}^n (\vartheta_i - \vartheta_k)} \exp\left(-\frac{t}{\vartheta_i}\right); I_{скв}^M = \frac{U_p}{R_\Sigma}; \quad (1.27)$$

$$I_{раз}^M = I_{скв}^M \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\prod_{k=1}^n (\vartheta_i - \tau_k)}{(\vartheta_i - \vartheta_k)} \exp\left(-\frac{t}{\vartheta_i}\right); \quad (1.28)$$

$$U_c^M(t) = U_p \sum_{i=1}^n \frac{R_i}{R_\Sigma} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) = U_p \sum_{i=1}^n \frac{U_i^c(0)}{U_p} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right); \quad (1.29)$$

$$U_B^M(t) = U_p \sum_{i=1}^n \frac{R_i}{R_\Sigma} \left(1 - \frac{\tau_\Sigma}{\tau_i}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right); \quad (1.29)$$

Как видно из Формул 1.25-1.30 для полного описания абсорбционных характеристик достаточно знать набор времен релаксации  $\tau_i$ ,  $\nu_i$ ,  $R_\Sigma$ ,  $C_n$  если абсорбционные свойства могут быть описаны на основе модели пространственного или структурного неоднородного диэлектрика. Из полученных соотношении видно, что предэкспоненциальные множители могут быть выражены через набор величины  $\tau_i$ ,  $\nu_i$ .

#### 1.4 Методы измерения абсорбционных характеристик материалов и изделий

Известно большое разнообразие способов изучения абсорбционных процессов в диэлектрических материалах и конструкциях (кабелях, конденсаторах, силовых трансформаторах и пр.). Имеется богатый ряд приборов, адаптированных для измерения абсорбции.

Методика измерения коэффициента абсорбции по восстановленному напряжению подробно описана в ГОСТ [54]. Формальное определение коэффициента абсорбции сводится к оценке отношения остаточного напряжения, возникающего на конденсаторе после его заряда и кратковременного разряда. Схема измерительного устройства показана на рисунке 1.12.

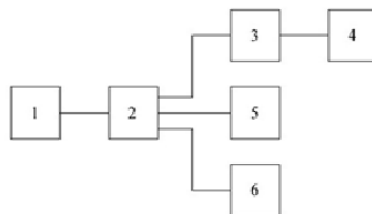


Рисунок 1.12 Схема установки для измерения коэффициента абсорбции.

- 1 – объект испытания; 2 – коммутирующее устройство;
- 3 – сопротивление цепи заряда; 4 – источник напряжения;
- 5 – сопротивление цепи разряда; 6 – вольтметр постоянного тока.

Коммутирующее устройство должно обеспечивать последовательное подключение испытуемого конденсатора к цепи заряда 3-4, к цепи разряда 5 и к вольтметру постоянного тока 6. Величина зарядного напряжения выбирается равным номинальному напряжению испытуемого конденсатора. Сопротивления цепей заряда и разряда выбираются такими, чтобы величины токов не превышали 1 А. Входное сопротивление вольтметра постоянного тока должно быть большим. На рисунке 1.13 а и б показаны режимы измерения восстанавливающегося напряжения и на саморазряд конденсаторе.

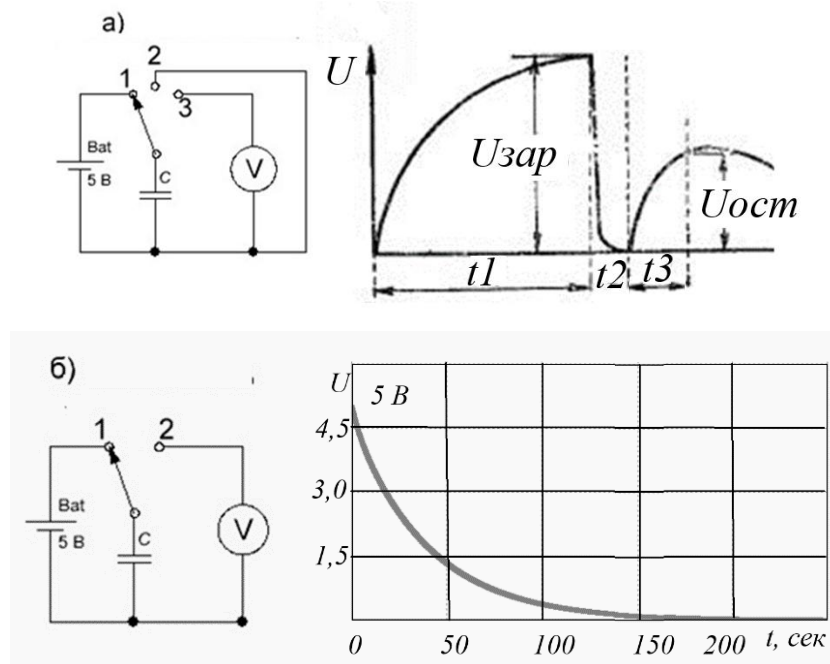


Рисунок 1.13 Режимы работы схем по ГОСТ28885-Р.

а – восстанавливающееся напряжение; б – саморазряд.

Вычисление коэффициента абсорбции производится по формуле:

$$K_a = \frac{U_o}{U_{зар}} \times 100\%. \quad 1.31$$

Приборы от МІС-10 до МІС-5010 производства фирмы SONEL S.A. [55] обеспечивают автоматическую коммутацию испытуемого объекта к источнику питания и измерительной цепи, регистрацию измеряемых величин, вычисление необходимых параметров (сопротивление изоляции, коэффициент абсорбции и пр.). Отметим, что коэффициент абсорбции вычисляется как отношение

сопротивлений изоляции, измеренных через 60 и 15 секунд от момента начала измерений.

Формальный расчет коэффициента абсорбции по остаточному напряжению или по относительным величинам сопротивлений изоляции может давать ошибочные представления о релаксационных процессах разных материалов. Целесообразнее тщательная регистрация зависимости напряжения от времени. Наиболее совершенными приборами для диагностики изоляционных конструкций в настоящее время считаются разработки швейцарской фирмы HAEFELY AG. Существуют несколько модификаций, адаптированных под разные изделия (кабели, конденсаторы, силовые трансформаторы). Прибор RVM5462 [56] имеет диапазон напряжений 50-2000 В. Программа коммутации обеспечивает работу с останавливающимся напряжением. Цифровая и графическая информация выводится на компьютер по кабелю RS232. Есть программа обработки результатов измерений, оценивающая производную кривой восстановления напряжения в начальный момент времени и величину максимального напряжения. В этом случае есть возможность сравнения кривых восстановленного напряжения для разных стадий старения изделий.

Задача состоит не только в измерении коэффициента абсорбции, но и в подробной регистрации всего абсорбционного процесса и в режиме саморазряда, и в режиме восстановленного напряжения с целью получения его детального математического описания.

### **1.5 Диэлектрические свойства полимерных диэлектриков**

Диэлектрическая проницаемость и потери и зависимость этих характеристик от напряжённости и частоты электрического поля, давления, влажности имеет большое практическое значение. Эти зависимости дают информацию о структуре диэлектриков и характере теплового движения. Принято различать два вида поляризации: резонансную и релаксационную. Релаксационные явления в полимерных диэлектриках зависят от структуры и природа материала [57-61].

Диэлектрические потери  $\varepsilon''(\omega)$  определяются способностью полярных звеньев полимера ориентироваться под действием электрического поля, преодолевая хаотическое тепловое движение частиц. Диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon'(\omega)$  и фактор потери  $\varepsilon''(\omega)$  зависит от частоты и складывается из вкладов электронной, атомной и дипольной ориентации [62-64]. В простейшем случае, когда установление одной релаксационной поляризации описывается одним временем релаксации, частотная зависимость  $\varepsilon^*$  описывается выражением [42].

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (1.30)$$

откуда следует

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (1.31)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (1.32)$$

$$tg\delta(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty\omega^2\tau^2} \quad (1.33)$$

При увеличении частоты дипольно-ориентационная поляризация уменьшается, поскольку для ориентации дипольных моментов требуется больше времени, чем для электронной и ионной поляризации. Это приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$ . Величина  $\varepsilon'$  уменьшается с увеличением частоты для всех исследованных полимеров.

В условиях переменного синусоидального электрического поля комплексная диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon^*$ , для совокупности Дебаевских процессов, может быть выражена следующим образом:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \sum_{k=1}^n \frac{\varepsilon_{sk} - \varepsilon_{\infty k}}{1 + i\omega\tau_k}, \quad (1.34)$$

где  $\varepsilon_s$  - диэлектрическая проницаемость на низких частотах ( $\omega \rightarrow 0$ ),  $\varepsilon_\infty$  - диэлектрическая проницаемость на высоких частотах ( $\omega \rightarrow \infty$ ).

Для аморфных полимерных диэлектриков характерны три релаксационных максимума, которые в порядке повышения температуры обозначаются как  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$ .

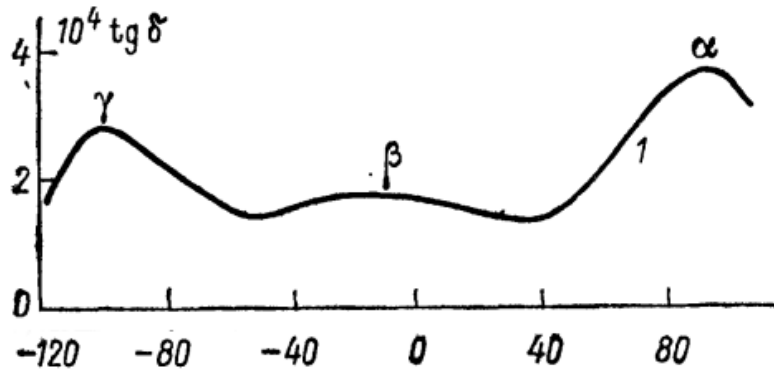


Рисунок 1.14 Зависимость  $\text{tg} \delta$  от температуры для линейного ПЭНД при частоте 10 кГц [42]

В полимерных пленках отчетливо видны несколько релаксационных областей: низкотемпературная гамма  $\gamma$ , среднетемпературная  $\beta$  и высокотемпературная  $\alpha$ , которые соответствуют релаксационным пикам. Релаксация в области  $\gamma$  зависит от технологии получения полимера и степени его гигроскопичности.

Температурная зависимость времени релаксации альфа-процесса наблюдается, когда полимер переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое [65]. В высокоэластическом состоянии при  $T > T_c$  дипольно-сегментальная релаксация обусловлена сегментальным движением макромолекул. В области стеклообразного состояния при  $T < T_c$  имеет место дипольная групповая релаксация, связанная с тепловым движением боковых групп макромолекул. Времена релаксации релаксационных процессов определяются химической и надмолекулярной структурой полимера.

Температурные зависимости  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  пленок ПИ приведены на рисунках 1.15-1.16 соответственно [65].

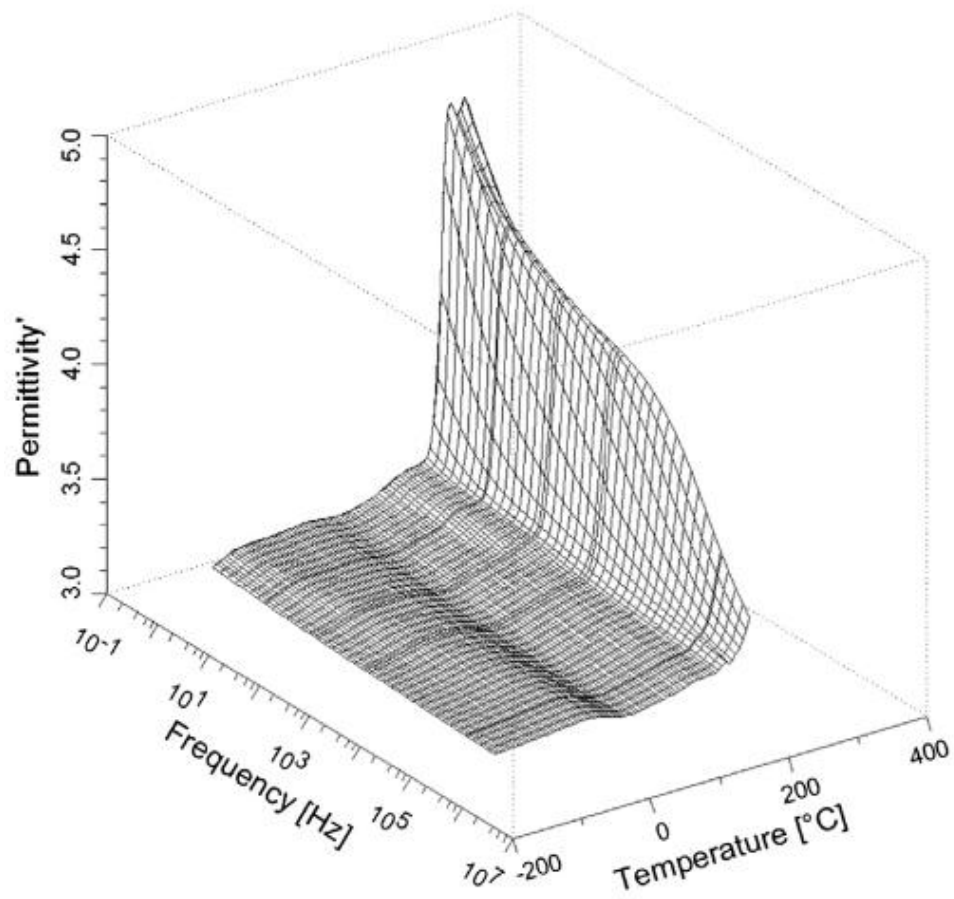


Рисунок 1.15 - Зависимость  $\epsilon'(\omega, T)$   
полиимидных материалов

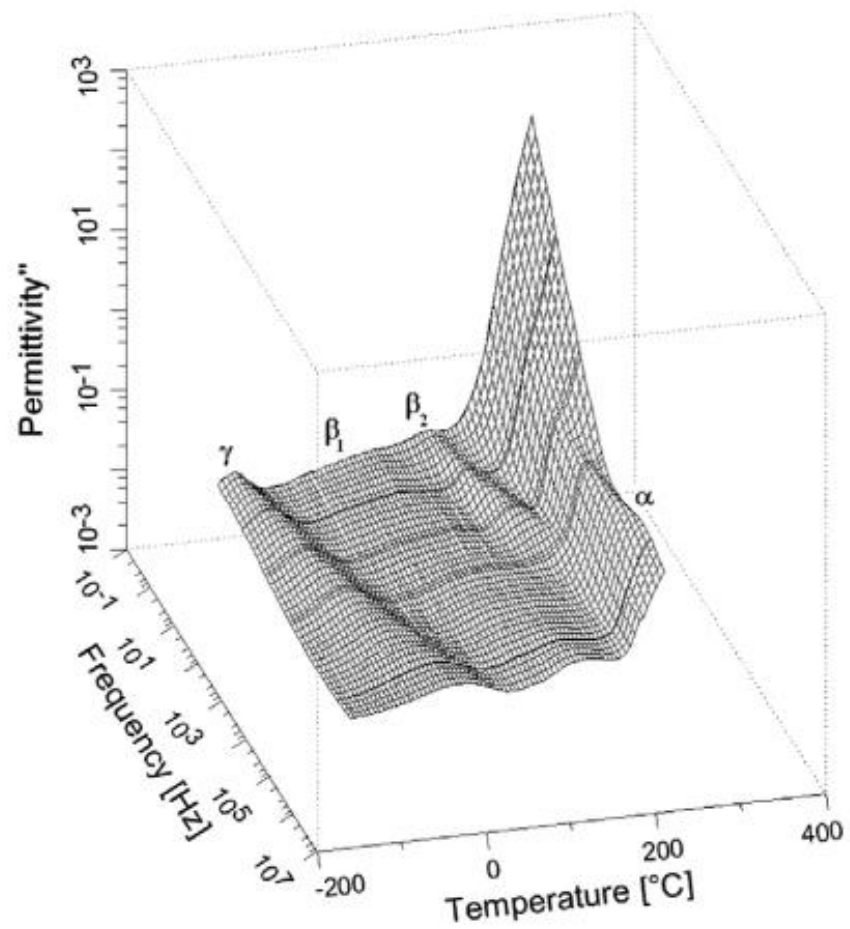


Рисунок 1.16 - Зависимость  $\epsilon''(\omega, T)$   
полиимидных материалов

Как видно из рисунков 1.15-1.16 с увеличением частоты релаксационные максимумы  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$  смешаются в область более высоких температур что характерно для релаксационных процессов в полимерных диэлектриках.

## 1.6 Электрическая прочность полимерных диэлектриков

Электрическая прочность является одним из важнейших свойств изоляционного материала. Различают кратковременную и длительную электрическую прочность (старение). Величина электрической прочности учитываются в первую очередь при проектировании изоляционной конструкции.

Средние значения кратковременной электрической прочности полимерных материалов [66-77], приведены в Таблице 1.2.

Таблица 1.2 Характеристики электрической прочности конденсаторных полимерных промышленных материалов.

Полимеры	Показатели производительности конденсаторной пленки	Изоляция кабеля/провода	Преимущество
Полипропилен	электрическая прочность (800 кВ/мм),	Изоляция провода	Высокая управляемость током, большая емкость
Политетрафторэтилен	электрическая прочность (>650 кВ/мм),	Изоляция провода,	Высокая температура, устойчивость к напряжению
Флуорен-полиэстер	электрическая прочность ( $\approx$ 520 кВ/мм),	Изоляция провода	Высокая температура (>200°C)
Полиэфирэфиркетон	электрическая прочность ( $\approx$ 430 кВ/мм)	Изоляция провода	Высокая температура, устойчивость к напряжению
Полиимиды	электрическая прочность ( $\sim$ 200 кВ/мм)	Изоляция провода	Высокая температура. Стабильность, отсутствие самоочищения

Использование изоляции в различных высоковольтных конструкциях предъявляет повышенные требования к изоляционным материалам. С учетом этого электрическая прочность  $E_{пр}$  является одной из основных электрических характеристик. Как видно из таблицы 1.2 полиимид имеет по сравнению с другими полимерными материалами относительно невысокое значение пробивного

напряжения. Однако он обладает более высокой термостойкостью по сравнению с другими полимерами.

### 1.7 Электретный эффект в полимерных диэлектриках

Электретами называются диэлектрики, обладающие квазипостоянным электрическим зарядом и (или) дипольным моментом. Основными устройствами, использующими электретный эффект, являются: электретные микрофоны, телефоны, датчики сигналов, дозиметры, приборы для записи звука изображения [78-80].

Основные методы создания электретного состояния: термоэлектреты, электроэлектреты, короноэлектреты, трибоэлектреты.

В зависимости от применяемого метода воздействия в диэлектрическом материале могут возникать поверхностные ( $\sigma$ ) и объемные ( $\rho$ ) заряды, а также остаточная поляризация ( $P_s$ ). Схематическое изображение одномерной модели плоского электрета представлено на рисунке 1.17.

Распределение параметров  $\sigma$ ,  $\rho$ ,  $P$  определяется структурой формой диэлектрика и методом создания в нем электретного состояния. Основными характеристиками электретного состояния являются суммарный заряд на единицу площади  $q$  и электретная разность потенциалов  $U_s$ . Эти характеристики определяются выражениями (1.35-36):

$$g = \sigma_1 + \sigma_2 + \int_0^h \rho dx, \quad (1.35)$$

$$U_s = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \left[ \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} \cdot h + \int_0^h \left( x - \frac{h}{2} \right) \cdot \rho dx + \int_0^h P_s(x) dx \right] = \frac{M_s}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \quad (1.36)$$

где  $M_s$  - электрический момент относительно центральной плоскости образца  $h/2$ ,  $\varepsilon$  - относительная диэлектрическая проницаемость материала образца,  $h$  - толщина образца.

При отсутствии электродов, поля вне электрета будет зависеть только от суммарного заряда  $q$ . Напряженность электрического поля с обеих сторон электрета определяются выражениями:

$$E_1 = -\frac{q}{2\varepsilon_0\varepsilon_1}, E_2 = \frac{q}{2\varepsilon_0\varepsilon_1}. \quad (1.37)$$

В зависимости от знака эффективной плотности заряда, в электрете может преобладать гомо- или гетеро заряд. Приблизительно электрет характеризуется эффективной плотностью поверхностного заряда, в предположении, что заряды  $\pm\sigma$  сосредоточены на поверхностях диэлектрика:

$$\sigma_{эфф} = \frac{U_э \varepsilon \varepsilon_0}{h}, \quad (1.38)$$

Если эффективная плотность заряда обладает тем же знаком, что и заряд на близлежащим электроде, это свидетельствует о преобладании гомозаряда, в противном случае – преобладает гетерозаряд (Рисунок 1.17). На сегодняшний день можно определённо сказать, что образование гомозаряда в основном связано с внедрением заряженных частиц из электродов в диэлектрик и последующим их захватом на ловушки (энергетические уровни с различным значением энергии активации).

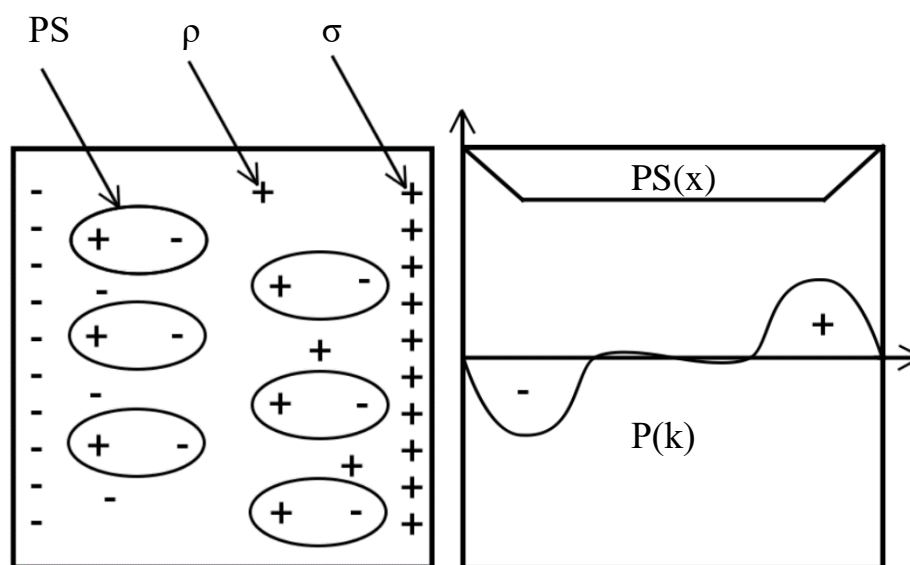


Рисунок 1.17 Схематическое изображение одномерной модели плоского электрета [42]

При изготовлении короноэлектретов и радиоэлектретов образуется гомозаряд. В случае термоэлектретов может образовываться как гомо-, так и гетерозаряд. Гомозаряд в электрете может находиться как в свободном, так и в связанном состоянии. Гетерозаряд образуется в результате различных видов поляризации: дипольно-ориентационной и приэлектродной. Дипольно ориентационная поляризация возникает в полярных материалах. Межслоевая и приэлектродная поляризация возникает за счёт смещения и закрепления зарядов в пределах диэлектрика. Гетерозаряд образуется при изготовлении термоэлектретов и фотоэлектретов. В случае, когда электретное состояние обусловлено и гомозарядом, и остаточной «замороженной» поляризацией, создающей гетерозаряд, возможен переход от гетеро- к гомозаряду с течением времени хранения электрета.

Стабильность гомозаряда А.Н. Губкин объяснил ролью остаточной замороженной поляризации. Однако в дальнейшем на основании многих экспериментальных данных показано, что остаточная замороженная поляризация невелика [42]. В работах Н.П. Бородавского стабильность электретного состояния объясняется медленным освобождением заряда с ловушек [43].

В данной работе рассматривались электреты, заряженные в коронном разряде и электрическом поле. Зарядка в коронном разряде является наиболее простым в техническом исполнении методом получения электретов и позволяет равномерно распределить заряд по всей поверхности полимерной пленки.

### **1.8 Термоактивационный анализ стабильности электретного состояния**

Для изучения процесса релаксации заряда в пленочных полимерных диэлектриках, а также для оценки стабильности пленочных электретов широко применяется [90] метод термоактивационной спектроскопии (в частности – метод токов ТСД). В данной методике разряд электрета достигается в режиме нагрева образца с постоянной скоростью  $\beta = dT/dt$  (при этом диэлектрик закорочен между двумя металлическими электродами) В процессе нагрева измеряется плотность тока разрядки.

Метод ТСД дает информацию о релаксации накопленного заряда и его стабильности. В спектрах токов ТСД может наблюдаться один или несколько максимумов, температурные положения которых зависят от свойства полимера и характера контакта электрета с электродами.

Методы обработки токов ТСД зависят от выбранной модели, определяющей механизм релаксации заряда. Авторы [86] ввели понятие активных электрических дефектов АЭД. Под ними подразумеваются разные виды поляризации и центры захвата на ловушки. Дрейф свободных носителей заряда может осуществляться с сильным или слабым перезахватом на ловушки.

Согласно представлениям авторов, [81-85] спектры токов можно обработать на основе представлений о функции распределения по энергии активации и частотному фактору. Задачей термоактивационной спектроскопии является определение функции распределения этих дефектов по  $W$  и  $\omega$ . Однако при таком методе анализа получается нереальное значение частотного фактора  $1/\tau = \omega$ . Для устранения этих несоответствий авторы используют термодинамическое уравнение Эйринга.

Согласно многочисленным экспериментальным данным доказано, что релаксация гомозаряда может быть обусловлена собственной проводимостью диэлектрика.

На спектрах тока ТСД может наблюдаться несколько максимумов, наличие которых определяется свойствами материала, технологий производства и способом зарядки образца. Например в работе [87] приведена зависимость тока ТСД от температуры пленки поливинилиденфторида (ПДФ) (Рисунок 1.18). На кривой видны два максимума.

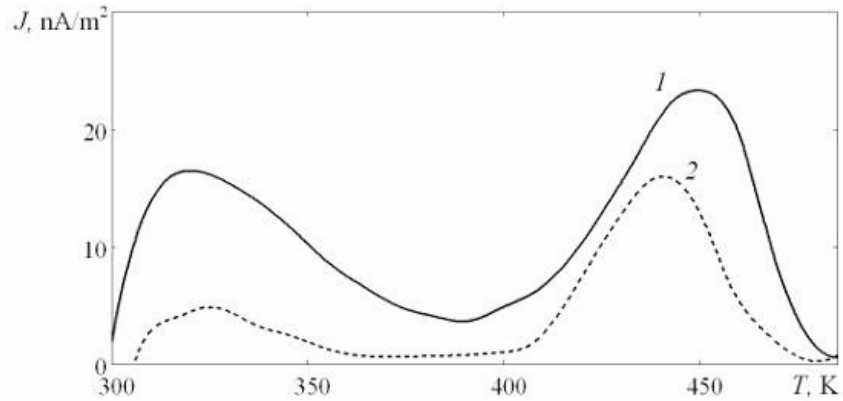


Рисунок 1.18 Спектры токов ТСД нагретых (1) и увлажненных (2) образцов полиимидной пленки со степенью кристалличности 20%. Скорость нагрева 2 °С/мин

Пики тока ТСД возникают из-за релаксации поляризации и освобождения носителей заряда с ловушек [87].

Анализ максимума токов ТСД может быть проведен на основе простейшей модели. В этом случае:

$$\frac{dU_s}{dt} = -\frac{U_s}{\tau}, \quad (1.39)$$

Из 1.39 уравнения следует:

$$U_s(t) = U_s(0) \exp\left[-\int_0^t \frac{dt}{\tau}\right] \quad (1.40)$$

где время релаксации  $\tau$  экспоненциально зависит от температуры:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{kT}\right), \quad (1.41)$$

где  $W$  - представляет собой энергетический барьер для активации.

Точное значение предэкспоненциального множителя  $\tau_0$  неизвестно, поэтому  $\tau_0$  можно исключить [91]:

$$\tau = \tau_{\max} \exp\left(\frac{W}{k} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\max}}\right]\right), \quad (1.42)$$

где  $\tau_{\max}$  означает время релаксации при температуре максимума спектра ТСД ( $T_{\max}$ ), которое легко вычислить по кривой тока ТСД. Значения  $\tau_{\max}$  и  $T_{\max}$  определяются из экспериментальных данных.

При блокирующем контакте электрета с электродом формула для плотности тока ТСД можно получить путем дифференцирования

$$j_{\text{ТСД}} = \frac{d\sigma_{\text{э}}}{dt} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{h} \frac{dU_{\text{э}}}{h\tau} U_{\text{э}}(0) \exp \left[ -\int_0^t \frac{dt}{\tau} \right], \quad (1.43)$$

из 1.43 можно получить зависимость времени релаксации:

$$\tau(t) = \frac{\int_0^t j_{\text{ТСД}}(t) dt}{j_{\text{ТСД}}(t)} \quad (1.44)$$

С учетом линейно изменяющейся температуры:

$$T = T_0 + \beta t \quad (1.45)$$

Получаем:

$$\tau(T) = \frac{\frac{1}{\beta} \int_T^{\infty} j_{\text{ТСД}}(T) dT}{j_{\text{ТСД}}(T)} \quad (1.46)$$

С учетом 1.46 получаем форму для тока ТСД:

$$j_{\text{ТСД}} = j_{\max} \exp \left( \frac{W}{k} \left[ \frac{1}{T_{\max}} - \frac{1}{T} \right] \right) \exp \left[ -\frac{W}{kT_{\max}^2} \int_{T_{\max}}^T \exp \left( \frac{W}{k} \left[ \frac{1}{T_{\max}} - \frac{1}{T} \right] \right) dt \right], \quad (1.47)$$

где

$$j_{\max} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\tau_{\max} h} U_{\text{э}}(0) \exp \left[ -\frac{W}{kT_{\max}^2} \int_0^{\tau_{\max}} \exp \left( \frac{W}{k} \left[ \frac{1}{T_{\max}} - \frac{1}{T} \right] \right) dt \right] \quad (1.48)$$

Исходя из условия максимума тока  $dj_{\text{ТСД}}/dT = 0$ , имеем:

$$\frac{W\beta\tau_m}{kT_m^2} = 1 \quad (1.49)$$

Итак, при использовании выражений 1.47, 1.48 и программного обеспечения, представляющего из себя, математический пакет Mathcad 2015 была рассчитана и построена кривая тока ТСД.

Метод токов ТСД позволяет регистрировать релаксационные процессы в области низких частот, что дает возможность определять  $T_c$  в полимерах. Он используется для изучения надмолекулярной структуры материала. Спектр токов ТСД может фиксировать наличие примесей и влаги в образе.

Природа максимумов тока ТСД определяется различными релаксационными процессами. У полярных полимерных пленок максимумы могут быть обусловлены релаксацией остаточной поляризации. В спектрах токов ТСД могут быть пики, связанные с освобождением носителей, захваченных на ловушки в полимере. Таким образом, носители перемещаются через объем полимера в условиях слабого или сильного перезахвата на ловушки.

Существенную роль в процессе релаксации заряда может играть собственная проводимость полимерных пленок, которая может маскировать другие механизмы. Для выделения этой составляющей в процессе релаксации заряда необходимо параллельное изучение температурной зависимости проводимости спектров токов ТСД полимерных пленок.

Как видно из литературного обзора в течение последних нескольких десятилетий активно исследуются явления, связанные с накоплением и освобождением заряда в полимерных материалах, в частности, уделяется особое внимание изучению свойств полиимидных модифицированных материалов. Однако, на данный момент не существует однозначного мнения о том, как природа наполнителя влияет на электретные характеристики ТП ПИ материалов. По этой причине исследования в этой области продолжаются.

## 1.9 Постановка задачи

Для изучения проводимости, природы абсорбционного заряда, механизма его накопления и релаксации и электретного эффекта в термопластичных пленках ПМ Р-ОДФО и Р-СОД необходимо:

- 1) Провести комплексное исследование абсорбционных характеристик  $I_{зар}(t)$ ,  $I_{раз}(t)$ ,  $U_c(t)$ ,  $U_v(t)$  пленок ПМ в широком интервале температур;
- 2) Изучить температурные зависимости удельной проводимости;

3) Проанализировать экспериментальные данные на основе теории адсорбционных явлений и эквивалентных схем. Рассчитать частотные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(\omega)$ , и фактора потерь  $\epsilon''(\omega)$  в области низких частот ( $10^{-4}$ - $10^{-1}$ ) в широком интервале температур

4) Рассчитать коэффициенты абсорбции  $k_a$  и их зависимости от температуры;

5) Определить механизм накопления и релаксации заряда в термопластичных полиимидных пленках при действии газового разряда и электрического поля;

6) Исследовать стабильность электретного состояния в изотермическом и термостимулированном режимах;

## 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной главе описаны методики экспериментального изучения релаксационных процессов в термопластичных полиимидах. Описана схема установки и изготовленного прибора для измерения восстановленного напряжения и напряжения саморазряда.

### 2.1 Объекты исследования

Объектами исследования были новые отечественные (Россия) аморфные термопластичные полиимидные пленки Р-ОДФО(R-ВАРВ), и Р-СОД(R-ВАРС) [92-101], которые являются аналогами импортных полимеров РЕЕК, ULTEM, LaRC-TP1. Структурные формулы этих материалов приведены на рисунках 2.1, 2.2.

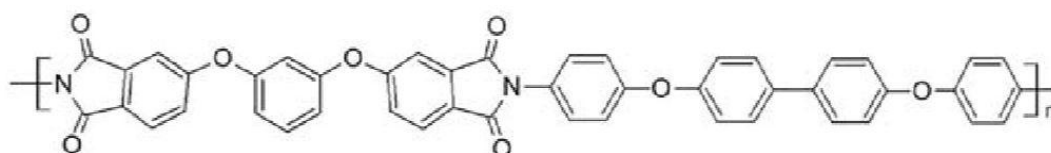


Рисунок 2.1 – Химическая формула ТП ПИ Р-ОДФО

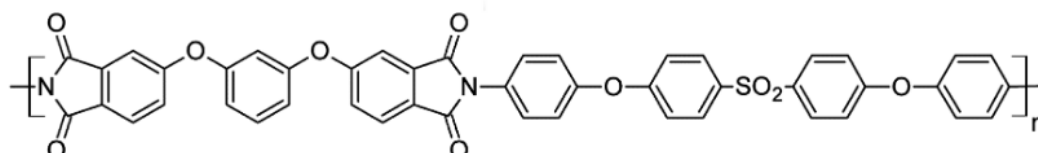


Рисунок 2.2 – Химическая формула ТП ПИ Р-СОД

Плѐнки ТП ПИ (Р-ОДФО и Р-СОД) были получены в лаборатории Филиала НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС. Растворы полиамидкислоты (ПАК) получались путем поликонденсации смеси диангирида Р и диамина ОДФО и СОД в растворителе - N-метил-2-пирролидоне (MP) при температуре 250°C. В работе использовалась ПАК с молекулярной массой 30000 грамм на моль. Полиимидные плѐнки Р-ОДФО и Р-СОД толщиной 30~80 мкм получали путем полива на стекле 20%-ного раствора ПАК в MP с последующей сушкой при температуре 60°C в течение суток. Термическую циклизацию плѐнок ПАК осуществляли на стекле

путем ступенчатого прогрева при температурах 100°C и 200°C соответственно, после чего пленки охлаждали до комнатной температуры.

Как видно из Рисунка 2.2 в химической формуле ТП ПИ Р-СОД присутствует группа SO<sub>2</sub>, которая может повышать гибкость цепи. Увеличение гибкости цепи приводит к уменьшению вязкости. Уменьшение вязкости дает возможность получать композиционные материалы с помощью технологии плавления.

Такая модификация оказывает влияние на термические характеристики такие как T-плавления и T-стеклования, значения которых понижаются с гибкостью цепи.

## **2.2 Измерение временных зависимостей тока зарядки и разрядки термопластичных пленок полиимида, Р-ОДФО и Р-СОД**

Измерение образцов полиимидных пленок Р-ОДФО и Р-СОД (толщиной менее 100 мкм) проводилось по двухэлектродной схеме при наличии 5 мм закраин по ГОСТ 6-05-423-76. В работе использовались образцы пленок толщиной 30–60 мкм. Установка (Рисунок 2.2) состоит из экранирующей камеры, что обеспечивает отсутствие шумов и помех во время измерений, пикоамперметра типа МНИПИ А2 со встроенным источником питания. Токи измерялись в изотермических условиях в диапазоне температур от 25°C до 200°C. Точность измерения тока составляла  $10^{-14}$  А при постоянном напряжении 10 В, то есть при напряженности электрического поля  $10^5$  В/м. Температура поддерживалась с точностью  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Верхний предел измерения ограничен постоянной времени 10-20 с. Нижний предел измерения тока составлял не менее 4-х часов что обеспечивало расчет частотных характеристик в диапазоне частот  $10^{-1}$ - $10^{-4}$  Гц. Частота  $\omega$  определяется по формуле  $\omega = 2 \pi f = 2 \pi / t$ , где  $t$  - время от начала измерения.

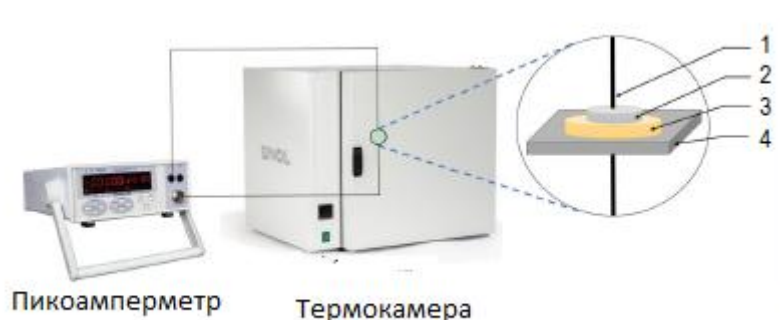


Рисунок 2.3 – Принципиальная схема установки для измерения временных зависимостей тока зарядки и разрядки,

- |                        |                          |
|------------------------|--------------------------|
| 1- контактный провод   | 2 - верхний электрод     |
| 3 - полиимидная пленка | 4 – заземленный электрод |

При измерениях использовались фольговые алюминиевые электроды диаметром 16 мм, которые плотно прижимались к образцу во избежание возникновения воздушных зазоров.

Перед измерением токов образец прогревался при 200 °С в течение часа, затем охлаждался до комнатной температуры, что исключало влияние различных факторов, таких как статический заряд и влага, на результаты измерений.

### 2.3 Методика разложения экспериментальных кривых $I_{\text{зар}}(t)$ и $I_{\text{раз}}(t)$ на сумму экспонент

Анализ абсорбционных токов зарядки разрядки проводился на основе эквивалентной схемы Фойгта в соответствии с выражением:

$$I_{\text{зар}}(t) - I_{\text{СКВ}} = I_1(0) \exp\left(-\frac{t}{\vartheta_1}\right) \quad (2.1)$$

Разложение спадающей кривой  $I_{\text{зар}}(t)$  на экспоненты проводилось различными способами: в программной среде Origin 2019, с помощью авторской программы на языке Python и графо-аналитическим методом. Все используемые способы обработки обеспечивают полное совпадение результатов. «Как правило, если испытания проводились достаточно длительное время, то зависимость

$\ln(I_{\text{зар}}(t) - I_{\text{СКВ}}) = f(t)$  при больших значениях  $t$  представляет собой прямую линию. Проводя касательную к этому участку, соответствующую экспоненте  $I_{\text{зар}}(t) - I_{\text{СКВ}} = I_1(0) \exp\left(-\frac{t}{\vartheta_1}\right)$ , рассчитываем разность  $I_{\text{зар}}(t) - I_{\text{СКВ}} - I_1(t)$ , затем строим зависимость  $\ln\left(I_{\text{зар}}(t) - I_{\text{СКВ}} - I_1(t)\right) = f(t)$  и по прямолинейному участку при больших значениях  $t$  выделяем следующую экспоненту  $I_{\text{зар}}(t) - I_{\text{СКВ}} - I_1(t) = I_2(0) \exp\left(-\frac{t}{\vartheta_2}\right)$ »[40, 46-48].

## 2.4 Методика измерения саморазряда и восстановленного напряжения

Многочисленными исследователями показана прямая связь между абсорбционными характеристиками изоляционных материалов и их физическим состоянием (влажностью, загрязнениями и старением). Большой интерес представляют абсорбционные свойства вновь создаваемых электроизоляционных материалов, поскольку это помогает точнее определять области их будущего применения.

В Таблице 2.1 представлены выпускаемые в настоящее время в разных странах промышленные приборы для измерения абсорбционных характеристик электроизоляционных конструкций (конденсаторов, силовых трансформаторов, электрических кабелей, электродвигателей и др.)

Детальное ознакомление с приборами, представленными в Таблице 2.1, показало, что не все из них могут быть использованы для получения абсорбционных зависимостей  $U_c(t)$  и  $U_{\text{вос}}(t)$ . Более или менее подходящим для измерения  $U_c(t)$  и  $U_{\text{вос}}(t)$  может быть прибор RVM-5462 швейцарской фирмы Теттекс. Для расширения лабораторной базы целесообразно было изготовление нового прибора АБСОРБЦИЯ-3/23 обеспечивающего измерения восстановленного напряжения (см. ПРИЛОЖЕНИЕ А,Б).

Таблица 2.1 Технические данные сопоставимых приборов

№ пп	Прибор	Фирма	Страна	Цена, тыс.руб	Уисп	Регистрация U(t) автом.	Ка способ	Питание	Связь с ПК	Вес, кг
1	E6-40	КИП (Иж)	РФ	30	2500	нет	Dar	Акк.	USBmini	1,1
2	E6-24/1	Радио-Сервис	РФ	34	1000	нет	Dar	Акк.	нет	0,8
3	TM-5001	СОНЭЛ	РФ	104	5000	нет	Dar	Акк.	USB	1.0
4	RT-25	RGK	Китай	16,99	2500	нет	Dar	6 батар.	нет	0,46
5	ПСИ-2500	НПФ Радио-Сервис	РФ	21	2500	нет	Dar	Акк.	нет	
6	605	APPA	Тайвань	40,2	1000	нет	Dar	4 батар.	нет	0,6
7	MIC-10k1	Sonel	Польша	599,9	10000	R(t), I(t) 600сек	Ab или Dar	Акк/220	USB	7,0
8	6547	Chauvin Arnoux	Франция	595	5000	R(t), I(t) 600сек	Dar	Акк.	RS232	4,3
9	1550	Fluke	USA	-	5000	R(t), 30сек, 60сек	Dar	Акк.	USB	3,6
10	RVM-5462	Tettex	SW	-	2000	Uвосст(t)	U <sub>макс</sub> /U	220В	RS232	10
11	B2985	Keysight	USA	-	1000	Малые токи Большие R	-	Акк.	USB	5,1

Были сформулированы следующие требования к прибору:

- автоматическое выполнение переключения режимов испытания;
- выбор метода испытания (саморазряда или восстановленного напряжения);
- автоматическая регистрация зависимости  $U_c(t)$  или  $U_{вос}(t)$
- выбор коэффициента усиления измерителя напряжения;
- испытательное напряжение 5 В;
- входное сопротивление прибора больше  $10^{13}$  Ом;
- входная емкость 2000 пФ;
- связь с компьютером USB;
- автоматическая регистрация температуры;
- возможность подключения дополнительных приспособлений и устройств (мини-термостат, экранированная камера);
- питание от USB и 220 В.

Описание разработанного прибора АБСОРБЦИЯ-3/23 приведены в ПРИЛОЖЕНИИ А. Создана программа «Absorption Control», обеспечивающая автоматическое управление режимом измерений (ПРИЛОЖЕНИЕ Б).

## **2.5 Поляризация термопластичных полиимидных пленок в коронном разряде**

При заряде пленок в коронном разряде получались электреты с гомозарядом. Принципиальная схема зарядки пленок приведена на рисунке 2.4.

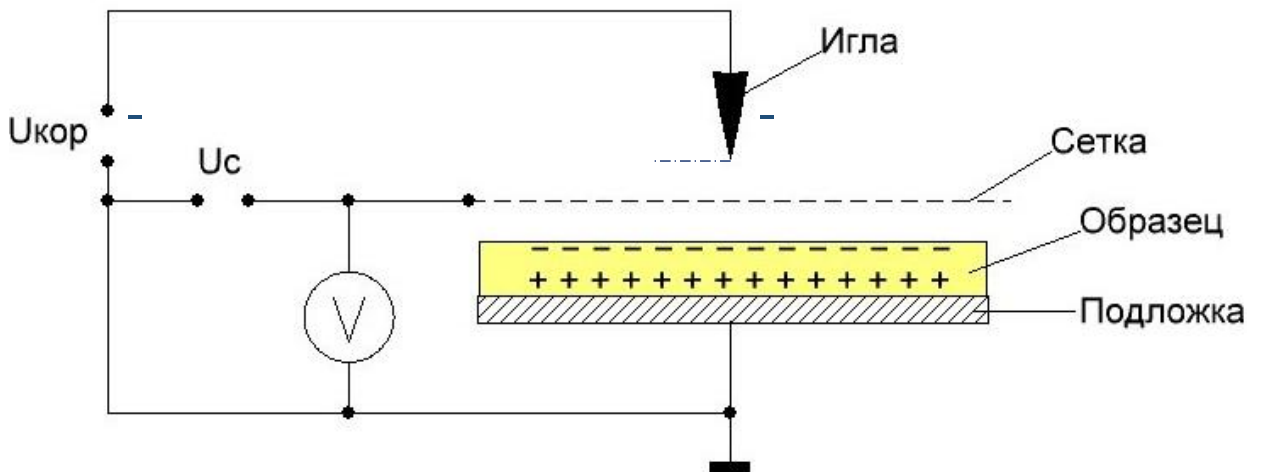


Рисунок 2.4 Схема получения электретов в коронном разряде.

В процессе зарядки пленок в коронном разряде ионы из области разряда перемещаются в сторону диэлектрического барьера (пленки) и оседают на ее поверхности. Далее происходит обмен заряда между полимерной пленкой и ионами. Предполагается, что зарядка осуществляется за счет Оже-нейтрализации частиц, приходящих на поверхность полимерной пленки. Отрицательные ионы ( $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{CO}^-$ ,  $\text{O}^-$ ) отдают свой заряд диэлектрику – в итоге диэлектрик накапливает отрицательный гомозаряд. В случае положительной короны на поверхности диэлектрика оседают положительные ионы ( $\text{N}^+$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{NO}^+$ ). Они нейтрализуются электронами диэлектрика, а диэлектрик заряжается положительно.

Установлено что эффективная плотность заряда  $\sigma_{\text{эф}}$  заряженных полимерных пленок обусловлена носителями, захваченными в тонком приповерхностном слое диэлектрика на локализованные состояния.

Электрет в общем случае характеризуется двумя параметрами: суммарным зарядом на единицу площади  $q$ ,

$$I_{\text{зар}}(t) - I_{\text{СКВ}} = I_1(0) \exp\left(-\frac{t}{\vartheta_1}\right) \quad (2.2)$$

и электрическим моментом  $M_0$  или электретной разностью потенциалов  $U_0$

$$M_{\text{Э}} = \varepsilon \varepsilon_0 U_{\text{Э}} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2} h + \int_0^h p(x - \frac{h}{2}) dx + \int_0^h P_s dx \quad (2.3)$$

Результаты измерений компенсирующей разности потенциалов  $U_0$  и  $U_h$  позволяют оценить параметры электрета  $q$  и  $U_{\text{Э}}$ ,

$$q = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{U_0 + U_h}{2E\delta + h}, \quad U_{\text{Э}} = \frac{U_h - U_0}{2} = \frac{M}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (2.4)$$

но не дают возможности однозначно судить о распределении зарядов, т.е. о величине  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ ,  $p(x)$ ,  $P_s(x)$ . Между тем, такие данные имеют существенное значение для решения вопроса о механизме поляризации диэлектрика, для оценки роли остаточной поляризации  $P_s$  и закрепленных на ловушках зарядов – поверхностных  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  и объемных  $p$ .

## 2.6 Поляризация термопластичных полиимидных пленок в постоянном электрическом поле

Зарядка пленок производилась в постоянном электрическом поле при напряжении 30 В, то есть при  $E \sim 10^5$  В/м. В качестве электродов использовалась алюминиевая фольга, при этом величина закраин образца составляла 5~7 мм. На Рисунке 2.5 показано изображение образца.

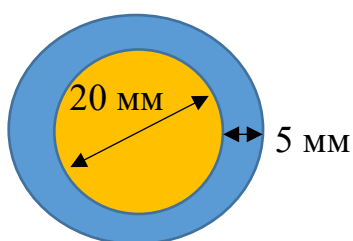


Рисунок 2.5 изображение образца

Перед зарядкой образцы пленки протирались спиртом (90%) и выдерживались в закороченном состоянии при температуре 200°C в течение 2-х часов, что обеспечивало удаление влаги и снятие статического заряда.

## 2.7 Измерение компенсирующей разности потенциалов термопластичных полиимидных пленок

Для измерения компенсирующей разности потенциалов  $U_K = U_3$  (электретной) применялась установка, блок-схема и общий вид которой представлены на рисунках 2.6 и 2.7 соответственно. Измерение осуществлялось методом индукции с вибрирующим электродом.

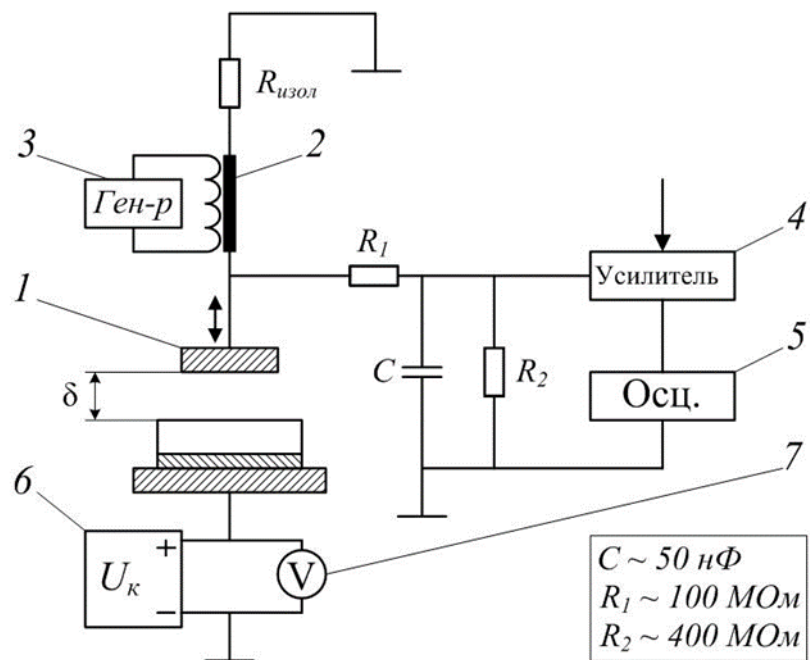


Рисунок 2.6 – Принципиальная схема измерения компенсирующей разности потенциалов

1 – вибрирующий электрод, 2 – катушка, 3 – генератор сигналов, 4 – усилитель сигнала, 5 – осциллограф, 6 – источник компенсирующего напряжения, 7 – вольтметр.

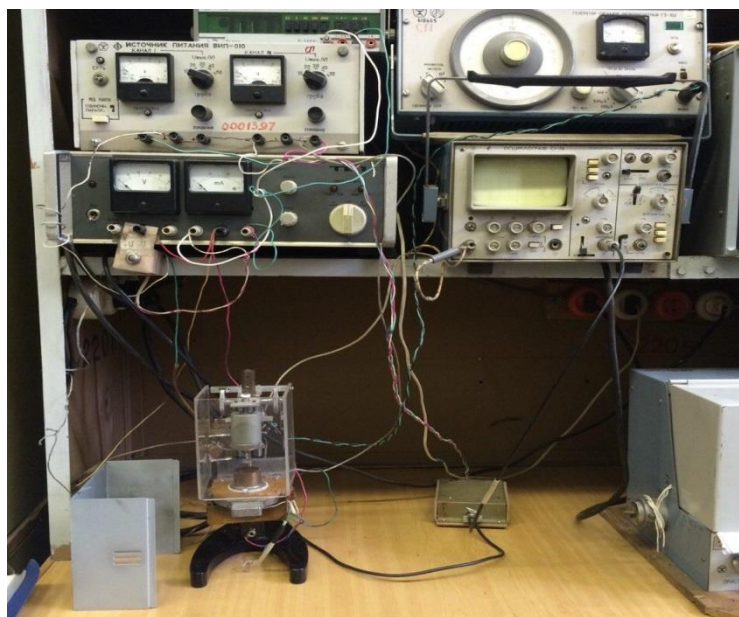


Рисунок 2.7 – Установка для измерения компенсирующей разности потенциалов

Заряженная пленка ПМ помещалась на неподвижный электрод. Верхний выбирающий электрод устанавливался на высоте 1-2 мм от поверхности пленки. Этот электрод был закреплен на диффузоре, на катушку которого подавалось напряжение с частотой 100 Гц от генератора звуковой частоты. При изменении индуцированного заряда на вибрирующем электроде переменный сигнал поступал на предварительный усилитель, после чего отображался на экране осциллографа. Компенсирующее напряжение  $U_k$  подавалось на электроды, между которыми находился электрет, и варьировалось до тех пор, пока  $U_e$  не станет равным  $U_k$ , что определяется отсутствием сигнала на осциллографе. Величина компенсирующего напряжения измерялась цифровым вольтметром и совпадала с разностью потенциалов в воздушном зазоре  $\delta$  между неподвижным электродом и поверхностью электрета, обращенной к вибрирующему электроду.

## 2.8 Измерение токов термостимулированной деполяризации термопластичных полиимидных пленок

В качестве ускоренного метода изучения процессов релаксации заряда применяется метод токов термостимулированной деполяризации (ТСД). Измерения проводились на установке, схема которой приведена на рисунке 2.10.

Токи ТСД измерялись вольтметр-электрометром В7-30 с точностью  $10^{-14}$  А. Разрешающая способность прибора –  $(10^{-15} - 10^{-7})$  А с погрешностью  $\pm 5$  %. Измерения проводились в разомкнутой цепи с использованием изолирующей прокладки. Автоматическое поддержание температуры осуществлялось с помощью программатора Термодат-14Е2. Температура измерялась с точность  $\pm 2^\circ\text{C}$  с помощью хромель-копелевой термопары, которая монтировалась в нижнем подогревом электроде.

Преобразование аналогового сигнала в цифровой осуществляется USB осциллографом. Регистрация спектра тока ТСД происходит автоматически (программа Disco 2). На Рисунке 2.8 изображена принципиальная схема электрометрической установки.

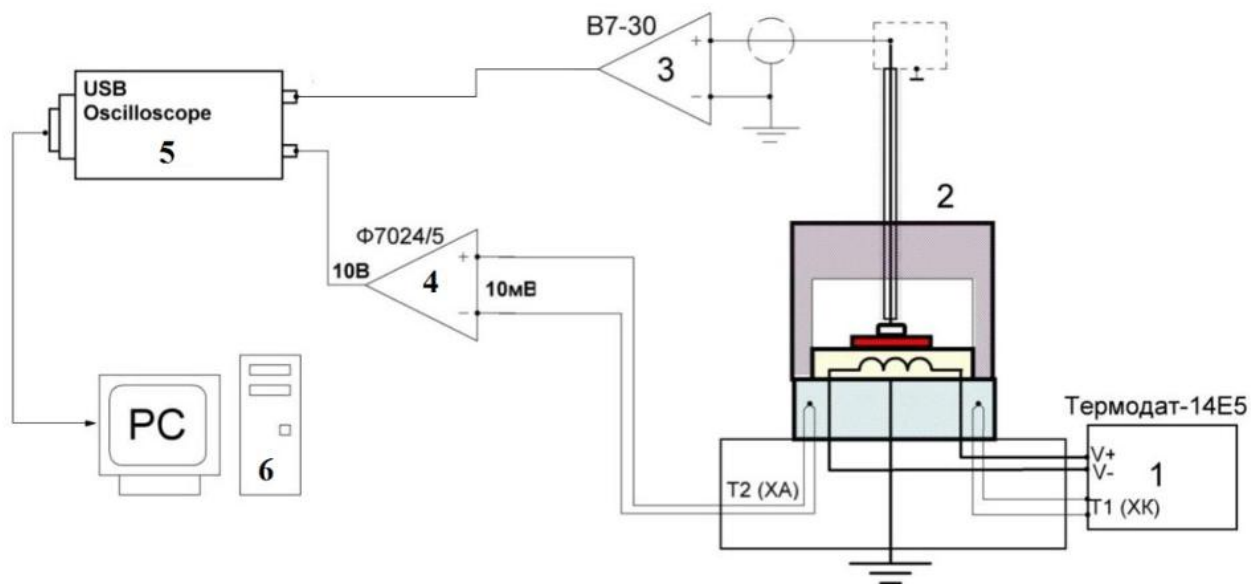


Рисунок 2.8 – Принципиальная схема электрометрической установки ТСД. 1 – Терморегулятор; 2 - измерительная ячейка; 3 – электрометр; 4 – усилитель постоянного тока; 5 – USB - осциллограф; 6 – ПК.

Усиленные сигналы  $I_{\text{ТСД}}$  и термо-ЭДС поступают на USB осциллограф, где аналоговые сигналы преобразуются в цифровые. Далее сигналы передавались на компьютер, где осуществлялся вывод визуально-графических данных зависимости  $I_{\text{ТСД}}=f(T)$ . Разрядка электрета производилась при нагреве образца с постоянной скоростью  $\beta=2^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

## 2.9 Измерение электрической прочности пленок полиимида

Проведены испытания электрической прочности аморфных термопластичных полиимидных пленок Р-СОД, Р-ОДФО, полученных поливом на стекле, и пленок ПМ. Пробой проводился на переменном напряжении частотой 50 Гц при скорости подъема 20 кВ/с с помощью блока "СКАТ-5".

При измерении электрической прочности образец помещался на нижний электрод диаметром  $d=30$  мм, изготовленный из латуни. В качестве верхнего электрода использовался стальной шарик диаметром  $d=6$  мм. Верхний электрод после каждого испытания шлифовался и полировался со стороны рабочей поверхности с целью удаления следов пробоя. Перед пробоем образцы протирались спиртом. Каждая выборка содержала 10 образцов.

### 3. АБСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИИМИДОВ

Глава посвящена изучению температурной зависимости проводимости, и процессов нестационарного электропереноса под действием постоянного электрического поля. Изучена совокупность всех абсорбционных характеристик ТП ПИ плёнок Р-ОДФО, Р-СОД и ПМ и установлена взаимосвязь между ними. Замедленные процессы накопления заряда в полимерных пленках могут быть обусловлены релаксационной поляризацией, накоплением заряда, инжектированного из электродов. Причины спада тока со временем и механизмы релаксации заряда могут быть установлены только в результате комплексных исследований различных характеристик и их анализа на основе различных физических моделей и эквивалентных схем.

#### 3.1 Зависимости абсорбционных токов зарядки и разрядки пленок Р-СОД и Р-ОДФО в широком интервале температур

Зависимости токов зарядки  $I_{зар}$  и разрядки  $I_{раз}$  от времени термопластичных пленок Р-ОДФО и Р-СОД измерялись при постоянном напряжении электрического поля  $U = 10$  В, что соответствовало напряженности  $E \approx 10^5$  В/м. Зависимости  $I_{зар}(t)$  и  $I_{раз}(t)$  измерялись в интервале температур от 25 до 200 °С ниже температуры стеклования этих полимеров, которые составляют 210°С и 220°С соответственно. Измерения проводились в течение длительного времени (до установления постоянного сквозного тока). Результаты измерений  $I_{зар}(t)$  и  $I_{раз}(t)$  приведены на Рисунках 3.1-3.4

Как видно из полученных результатов, изображенных на Рисунках 3.1,3.2, зависимости  $I_{зар}(t)$  и  $I_{раз}(t)$  пленок Р-ОДФО и Р-СОД описываются плавно спадающими кривыми до установления постоянного сквозного тока проводимости. Величина этого тока при низких температурах (от 25°С до 125°С) изменяется в пределах  $10^{-12}$  А -  $10^{-13}$  А, в то время как при температуре  $T \geq 150$ °С величина тока резко возрастает до  $10^{-11}$  А. Зависимости абсорбционного тока зарядки  $I_{зар}(t)$  и

разрядки  $I_{\text{раз}}(t)$  пленок Р-ОДФО, Р-СОД (Рисунки 3.3 и 3.4) практически подобный при относительно низких температурах (до  $T=150^{\circ}\text{C}$ ). Выше  $T=150^{\circ}\text{C}$  подобия не соблюдается. При температуре  $T > 175^{\circ}\text{C}$  при подаче напряжения устанавливается постоянный сквозной ток.

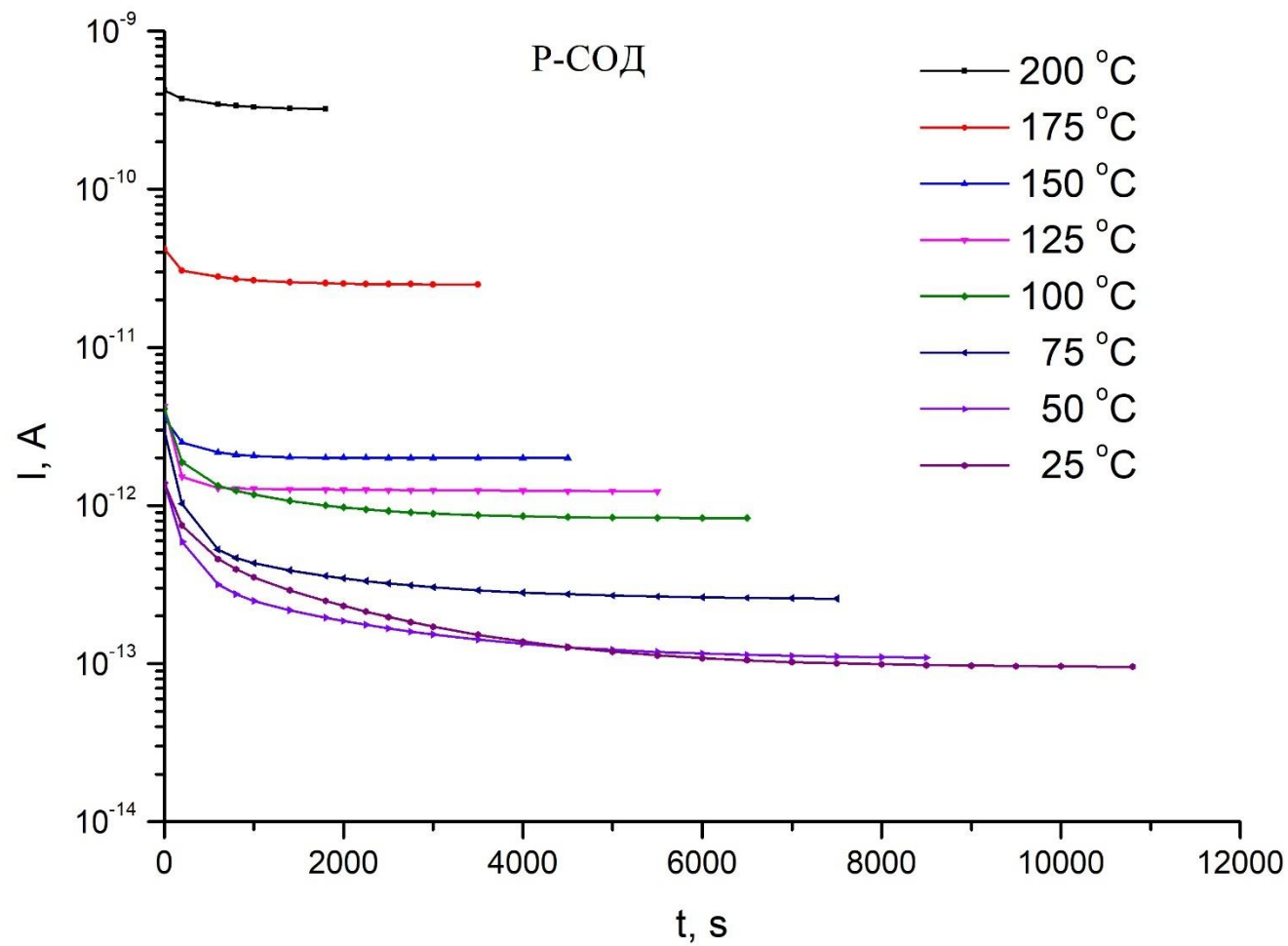


Рисунок 3.1 – Зависимости токов зарядки от времени пленок P-COD

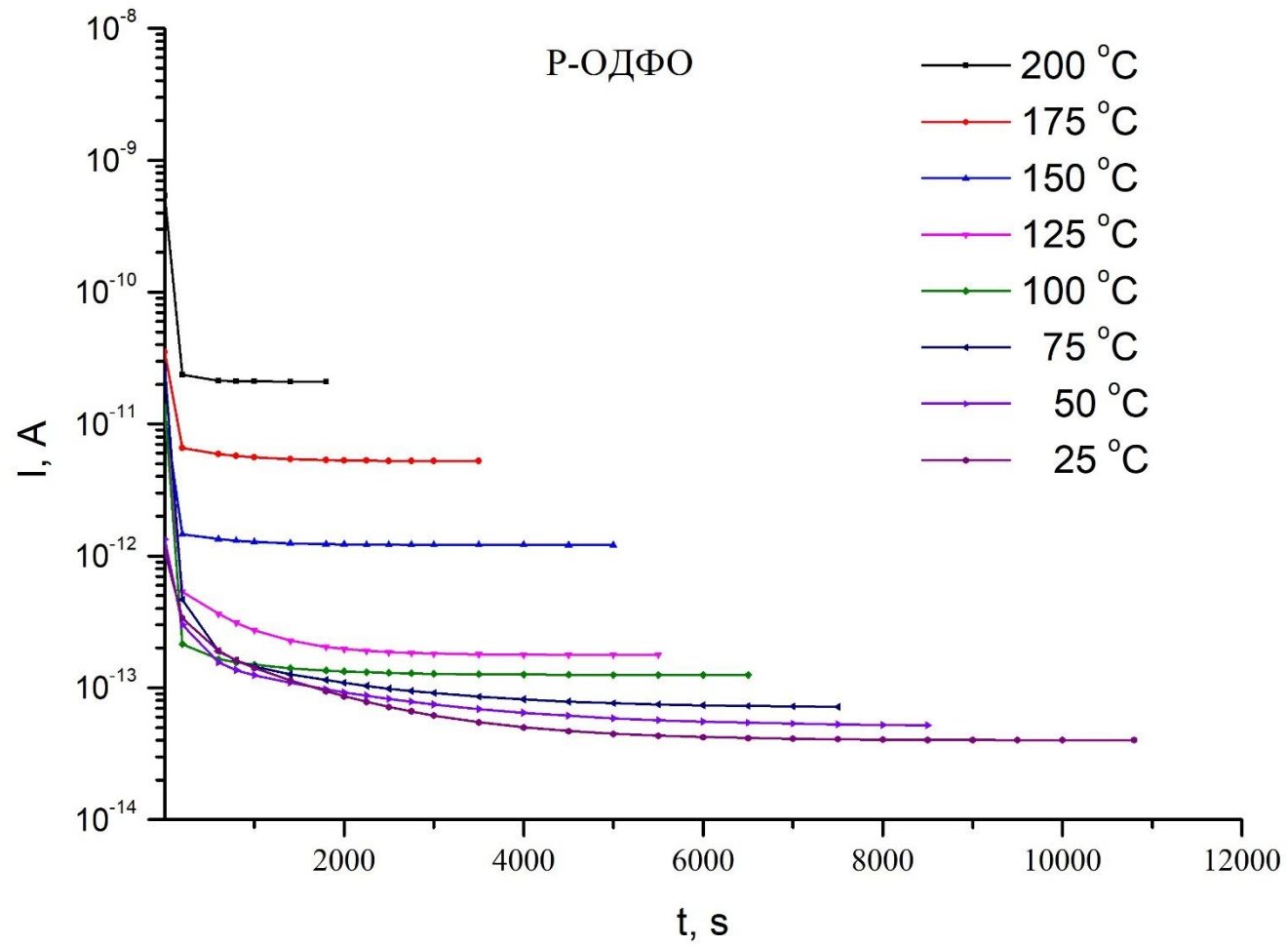


Рисунок 3.2 – Зависимости токов зарядки от времени пленок Р-ОДФО

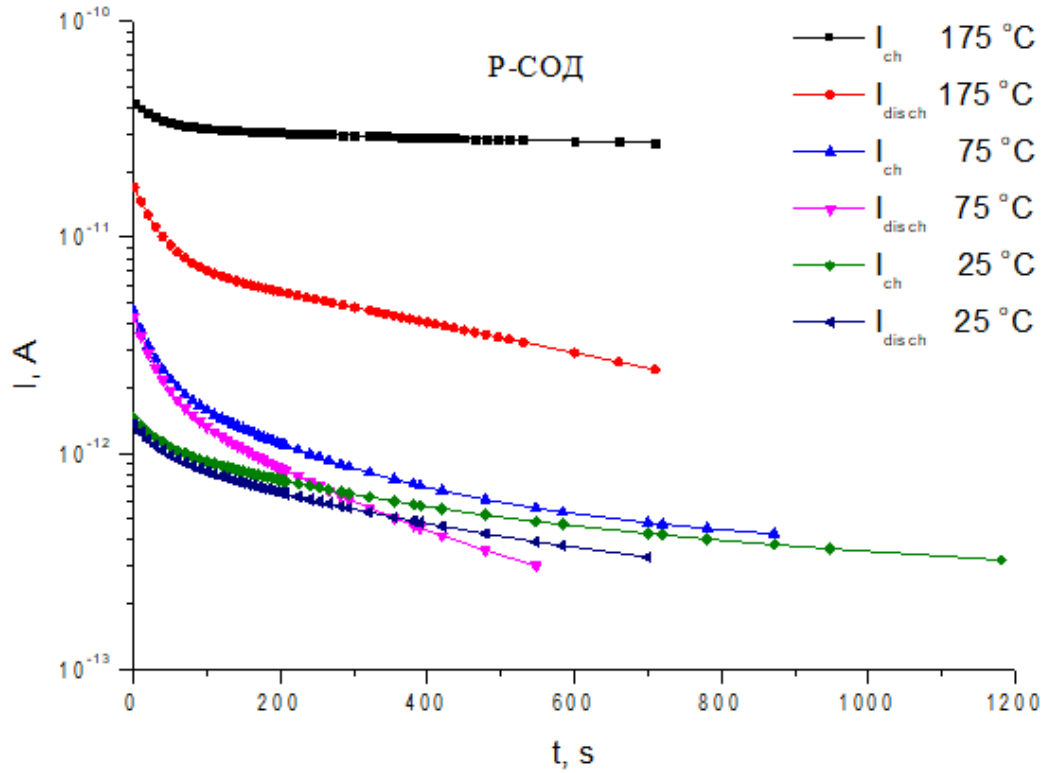


Рисунок 3.3 – Зависимости токов зарядки  $I_{зар}-I_{скв}=f(t)$  и разрядки  $I_{раз}=f(t)$  от времени пленок P-COD

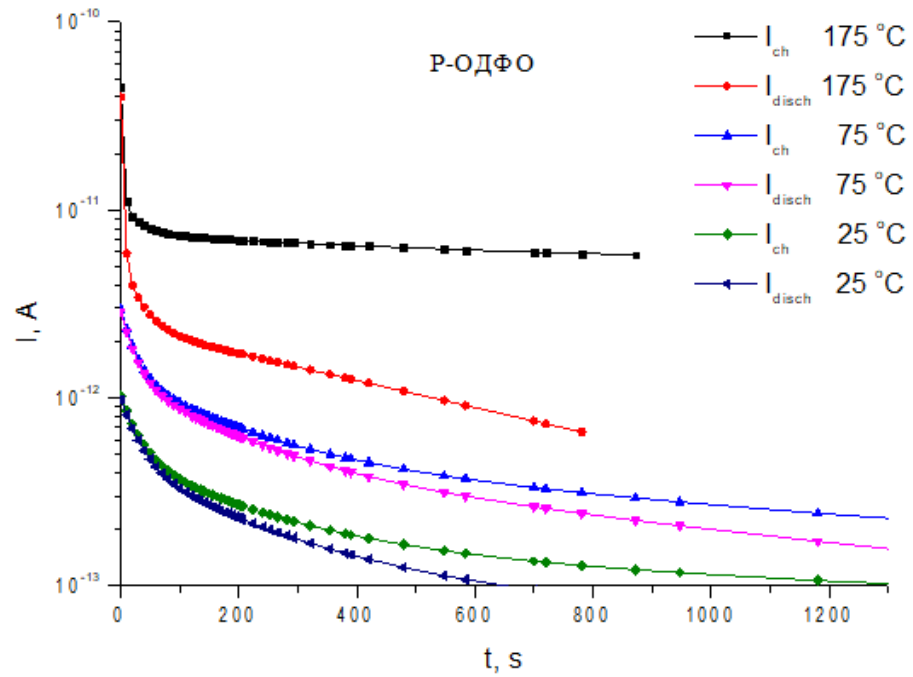


Рисунок 3.4 – Зависимости токов зарядки  $I_{зар}-I_{скв}=f(t)$  и разрядки  $I_{раз}=f(t)$  от времени пленок P-ОДФО

По стационарным значениям токов, измеренных при разных температурах, рассчитывались температурные зависимости собственной проводимости плёнок. Эти зависимости  $\lg \gamma = 5040/T$  приведены на Рисунке 3.5.

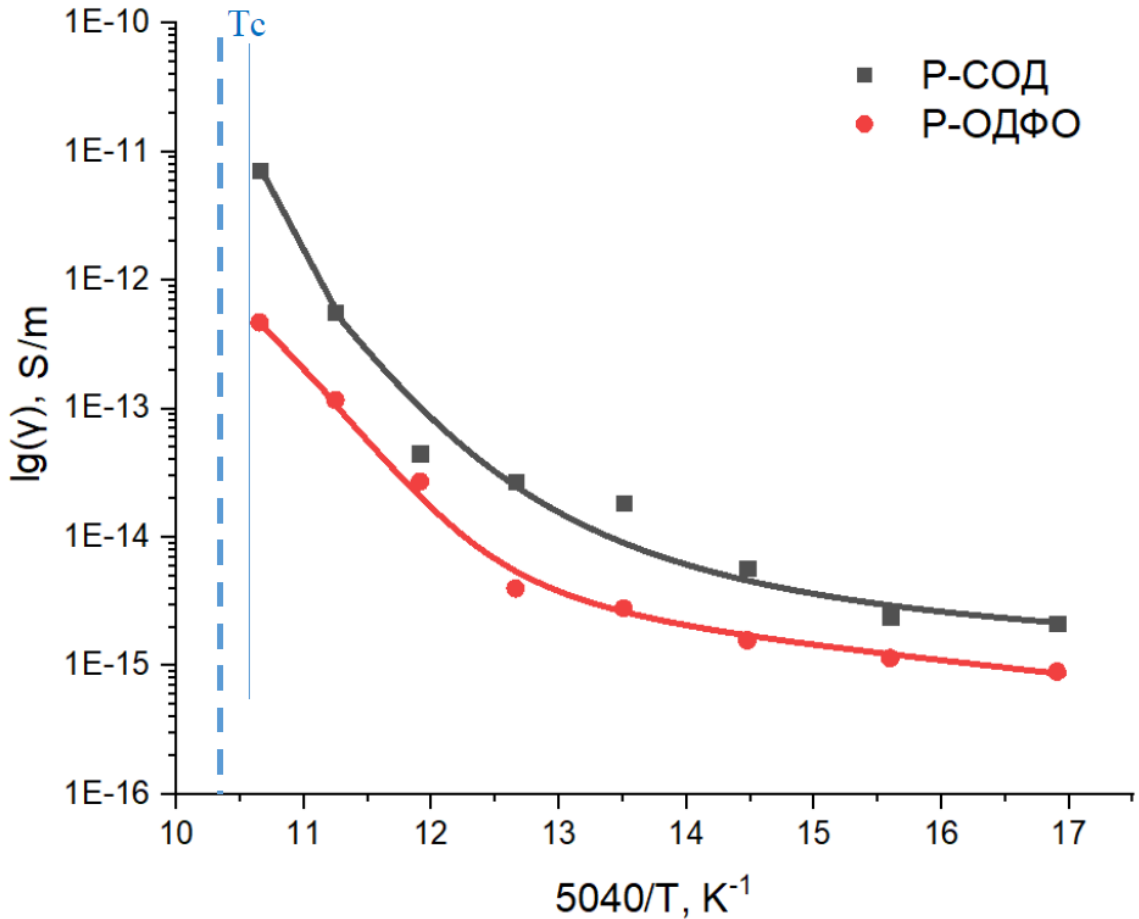


Рисунок 3.5 – Температурные зависимости проводимости пленок  
ПИ P-ОДФО и P-СОД

Полученные зависимости  $\lg(\gamma) = f\left(\frac{5040}{T}\right)$  термопластичных пленок P-ОДФО и P-СОД аналогичны во всём температурном интервале, а значения  $\gamma(T)$  при повышенной температуре (200 °С) отличаются на порядок [89]. Повышенное значение  $\gamma(T)$  у пленок P-СОД может быть связано с более высокой концентрацией свободных носителей заряда (ионов или электронов).

Ниже температуры стеклования ( $T_c = 215$  °С) значения  $\lg(\gamma(T))$  описываются спадающими кривыми, что не характерно для полимерных диэлектриков согласно литературным данным. В работах [102] зависимости  $\lg\gamma(T)=f\left(\frac{1}{T}\right)$  ниже  $T_c$  у

полимерных диэлектриков имеют прямолинейный характер, и только выше температур  $T_c$  это зависимость криволинейная. Криволинейный характер зависимости  $\lg \gamma(T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  ниже  $T_c$  отмечают и авторы работы [88].

Для количественной оценки  $\gamma$  кривые  $\lg(\gamma) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  аппроксимировались двумя прямолинейными участками, по наклону которых рассчитывались значения энергии активации  $W$ , приведённые в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Рассчитанные значения энергии активации  $W$  пленок Р-ОДФО и Р-СОД

Пленка	W, эВ	
	до 125 °С	выше 125 °С
Р-ОДФО	0.2	1.0
Р-СОД	0.3	1.1

Из Таблицы 3.1 видно, что значения  $W$  при  $T < 125^\circ\text{C}$  и  $T > 125^\circ\text{C}$  отличаются на порядок. Величина  $W$  определяет температурную зависимость интенсивности релаксационных переходов, а следовательно и поведение полимера при различных на него воздействиях.

### 3.2 Анализ абсорбционных характеристик пленок Р-ОДФО и Р-СОД на основе эквивалентных схем

Графоаналитический анализ экспериментальной кривой  $I_{\text{зар}} = f(t)$  основан на разложении ее на сумму экспонент, подробно описанный в п. 2.3.

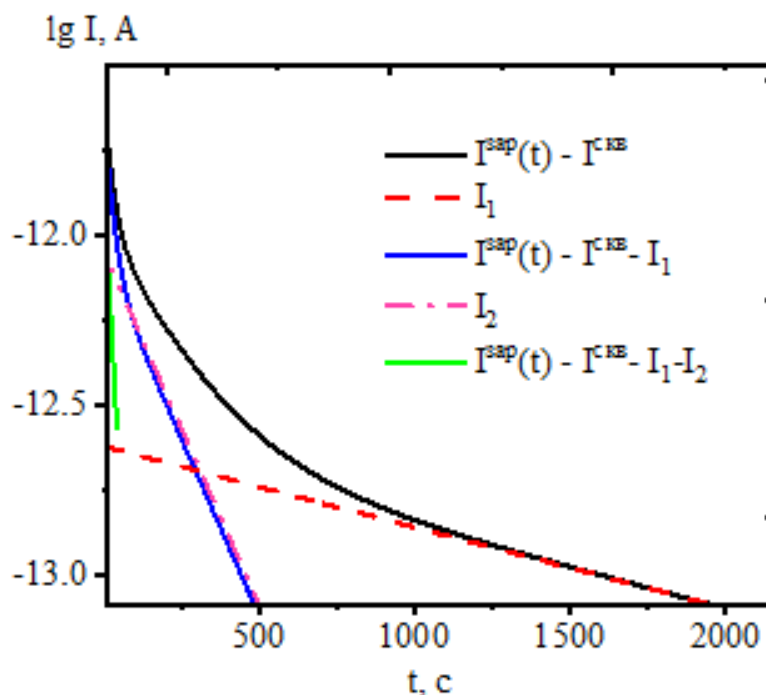


Рисунок 3.6 – Представление экспериментальной кривой в виде суммы экспонент

Для разложения кривой  $I_{\text{зар}} = f(t)$  на экспоненты кроме графоаналитического метода была использована авторская программа на языке программирования Python 3.7.13, а также программный пакет Origin pro 2019. Результаты трех способов обработки кривых практически совпадают. Правильность разложения проверялась суммированием полученных экспонент:  $I_{\text{зар}}(t) = \sum_{i=1}^n I_i^c(t) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\vartheta_1}\right)$ . В результате экспериментально измеренные зависимости совпадали с рассчитанными кривыми  $\sum_{i=1}^n I_i^c(t) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\vartheta_1}\right)$ .

В результате разложения было установлено, что зависимости  $I_{\text{зар}}(t)$  описываются суммой двух экспонент, то есть  $n-1=2$ .

Определенные таким образом значения времен релаксации  $\vartheta_i$  и предэкспоненциальных множителей  $I_i$  используются для расчетов параметров эквивалентной схемы Фойгта и модели неоднородного диэлектрика (Рисунок 1.10).

Параметры эквивалентных схем ( $v_i$ ,  $c_i$ , и  $r_i$ ) пленок Р-ОДФО и Р-СОД представлены в Таблицах 3.2 и 3.3 соответственно. Эквивалентная схема Фойгта при  $n=3$  представлены на Рисунке 3.7.

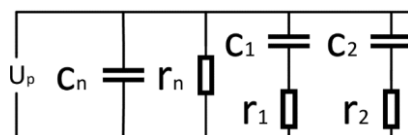


Рисунок 3.7 – Эквивалентная схема Фойгта

Таблица 3.2 – Параметры эквивалентной схемы Фойгта пленок Р-ОДФО

T (°C)	25	50	75	100	125	150	175
$v_1$ (с)	22	1595	1305	907	610	608	596
$v_2$ (с)	389	56	53	41	13	7	4
$v_n$ (с)	68983	54510	39433	22240	15618	2298	533
$r_1$ (Ом)	$1.97 \cdot 10^{13}$	$4.57 \cdot 10^{13}$	$2.34 \cdot 10^{13}$	$1.42 \cdot 10^{13}$	$7.65 \cdot 10^{12}$	$7.62 \cdot 10^{12}$	$4.12 \cdot 10^{12}$
$r_2$ (Ом)	$2.01 \cdot 10^{13}$	$9.54 \cdot 10^{12}$	$4.59 \cdot 10^{12}$	$2.43 \cdot 10^{12}$	$1.25 \cdot 10^{12}$	$9.95 \cdot 10^{11}$	$3.01 \cdot 10^{11}$
$r_n$ (Ом)	$2.48 \cdot 10^{14}$	$1.96 \cdot 10^{14}$	$1.42 \cdot 10^{14}$	$8.00 \cdot 10^{13}$	$5.62 \cdot 10^{13}$	$8.26 \cdot 10^{12}$	$1.92 \cdot 10^{12}$
$c_1$ (Ф)	$1.10 \cdot 10^{-12}$	$3.49 \cdot 10^{-11}$	$5.57 \cdot 10^{-11}$	$6.39 \cdot 10^{-11}$	$7.97 \cdot 10^{-11}$	$7.98 \cdot 10^{-11}$	$1.45 \cdot 10^{-10}$
$c_2$ (Ф)	$1.94 \cdot 10^{-11}$	$5.84 \cdot 10^{-12}$	$1.15 \cdot 10^{-11}$	$1.69 \cdot 10^{-11}$	$1.01 \cdot 10^{-11}$	$7.28 \cdot 10^{-12}$	$1.41 \cdot 10^{-11}$
$c_n$ (Ф)	$2.78 \cdot 10^{-10}$	$2.78 \cdot 10^{-10}$	$2.78 \cdot 10^{-10}$	$2.78 \cdot 10^{-10}$	$2.78 \cdot 10^{-10}$	$2.78 \cdot 10^{-10}$	$2.78 \cdot 10^{-10}$

Таблица 3.3 – Параметры эквивалентной схемы Фойгта пленок Р-СОД

T (°C)	25	50	75	100	125	150	175
$v_1$ (с)	21	1516	1240	862	580	577	567
$v_2$ (с)	370	53	50	39	12	7	4
$v_n$ (с)	65534	51785	37461	21128	14837	2183	506
$r_1$ (Ом)	$1.87 \cdot 10^{13}$	$4.34 \cdot 10^{13}$	$2.23 \cdot 10^{13}$	$1.35 \cdot 10^{13}$	$7.27 \cdot 10^{12}$	$7.24 \cdot 10^{12}$	$3.91 \cdot 10^{12}$
$r_2$ (Ом)	$1.91 \cdot 10^{13}$	$9.06 \cdot 10^{12}$	$4.36 \cdot 10^{12}$	$2.30 \cdot 10^{12}$	$1.19 \cdot 10^{12}$	$9.45 \cdot 10^{11}$	$2.86 \cdot 10^{11}$
$r_n$ (Ом)	$2.36 \cdot 10^{14}$	$1.86 \cdot 10^{14}$	$1.35 \cdot 10^{14}$	$7.60 \cdot 10^{13}$	$5.34 \cdot 10^{13}$	$7.85 \cdot 10^{12}$	$1.82 \cdot 10^{12}$
$c_1$ (Ф)	$1.04 \cdot 10^{-12}$	$3.32 \cdot 10^{-11}$	$5.29 \cdot 10^{-11}$	$6.07 \cdot 10^{-11}$	$7.58 \cdot 10^{-11}$	$7.58 \cdot 10^{-11}$	$1.38 \cdot 10^{-10}$
$c_2$ (Ф)	$1.84 \cdot 10^{-11}$	$5.55 \cdot 10^{-12}$	$1.09 \cdot 10^{-11}$	$1.61 \cdot 10^{-11}$	$9.59 \cdot 10^{-12}$	$6.91 \cdot 10^{-12}$	$1.34 \cdot 10^{-11}$
$c_n$ (Ф)	$2.64 \cdot 10^{-10}$	$2.64 \cdot 10^{-10}$	$2.64 \cdot 10^{-10}$	$2.64 \cdot 10^{-10}$	$2.64 \cdot 10^{-10}$	$7.85 \cdot 10^{12}$	$2.64 \cdot 10^{-10}$

Зная параметры схемы Фойгта, можно рассчитать диэлектрические характеристики: частотную диэлектрическую проницаемость  $\epsilon'(\omega)$  и фактор потерь  $\epsilon''(\omega)$ , комплексную проводимость  $\dot{Y}$ . Зависимости  $\epsilon'(\omega)$  и  $\epsilon''(\omega)$  могут быть вычислены с помощью символического метода. Символический метод - это способ

расчета электрических цепей синусоидального тока, в котором используются комплексные числа. Он основан на законе Кирхгофа и Ома в комплексной форме, и позволяет проводить расчеты на переменном и постоянном напряжении.

$$\dot{Y} = i\omega C_0 \dot{\varepsilon} \quad (3.1)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{C_n}{C_0} + \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{C_0(1+i\omega^2\nu_i^2)}; \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\omega r_n C_0} + \sum_{i=1}^n \frac{\omega^2 \nu_i^2}{\omega r_i C_0 (i + \omega^2 \nu_i^2)}, \quad (3.2)$$

$C_0 = \frac{\varepsilon_0 A}{h} = 9,27 \cdot 10^{-11} \text{ Ф}$  – ёмкость конденсатора, между обкладками которого нет диэлектрика,  $\varepsilon = 3,2$  – диэлектрическая проницаемость.

Переход от временных (10800 с ~ время измерения) к частотным характеристикам позволил рассчитать  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  в области частот  $10^{-1} - 10^{-4}$  Гц. При этом используется формула 3.4.

$$\omega = \frac{2\pi}{t} = 2\pi f \quad (3.3)$$

Частотные и температурные зависимости диэлектрической проницаемости и фактора потерь пленок показаны на Рисунках 3.8 и 3.9 [89].

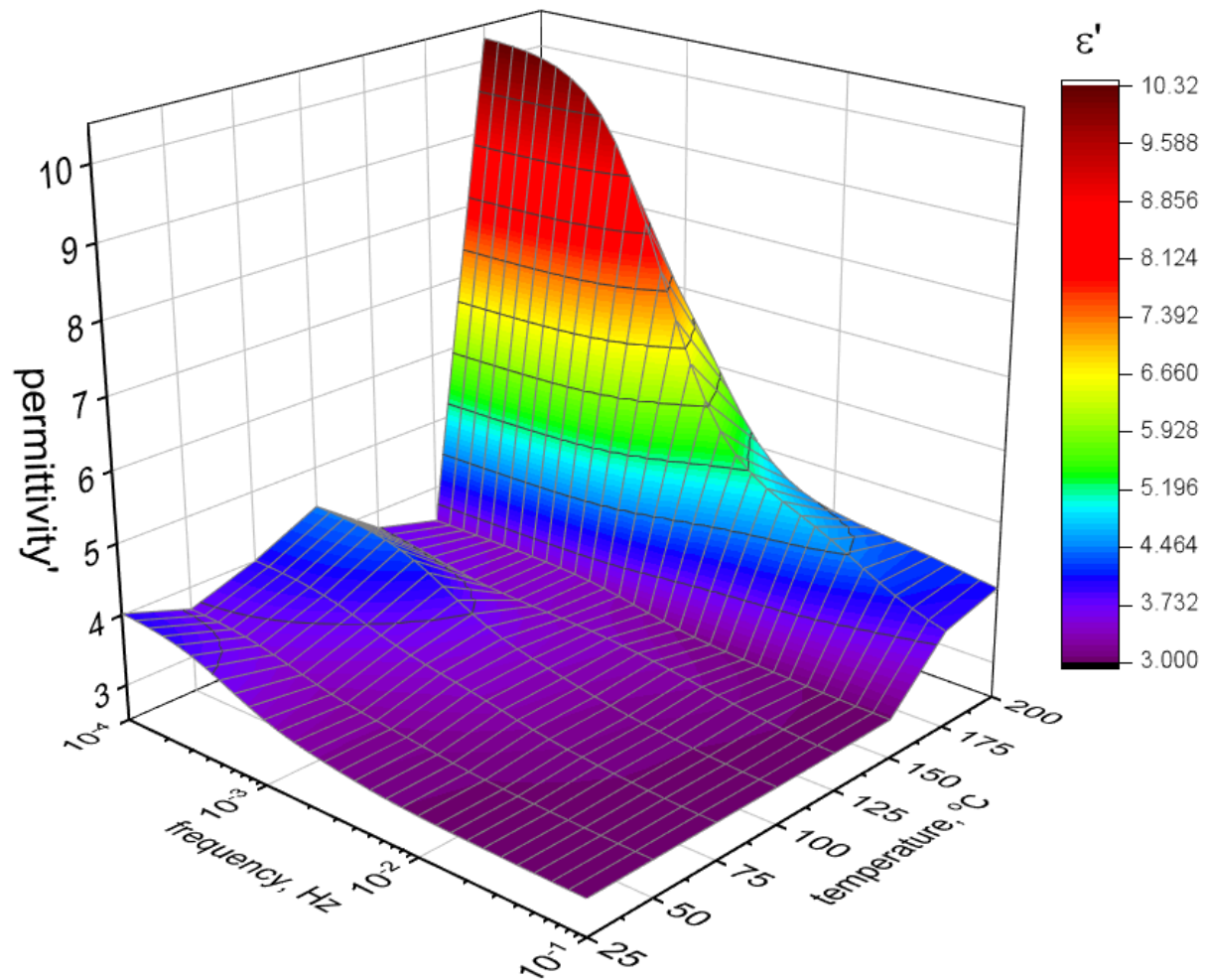


Рисунок 3.8 – Зависимости  $\epsilon'=f(\omega)$  для пленок Р-ОДФО при разных температурах

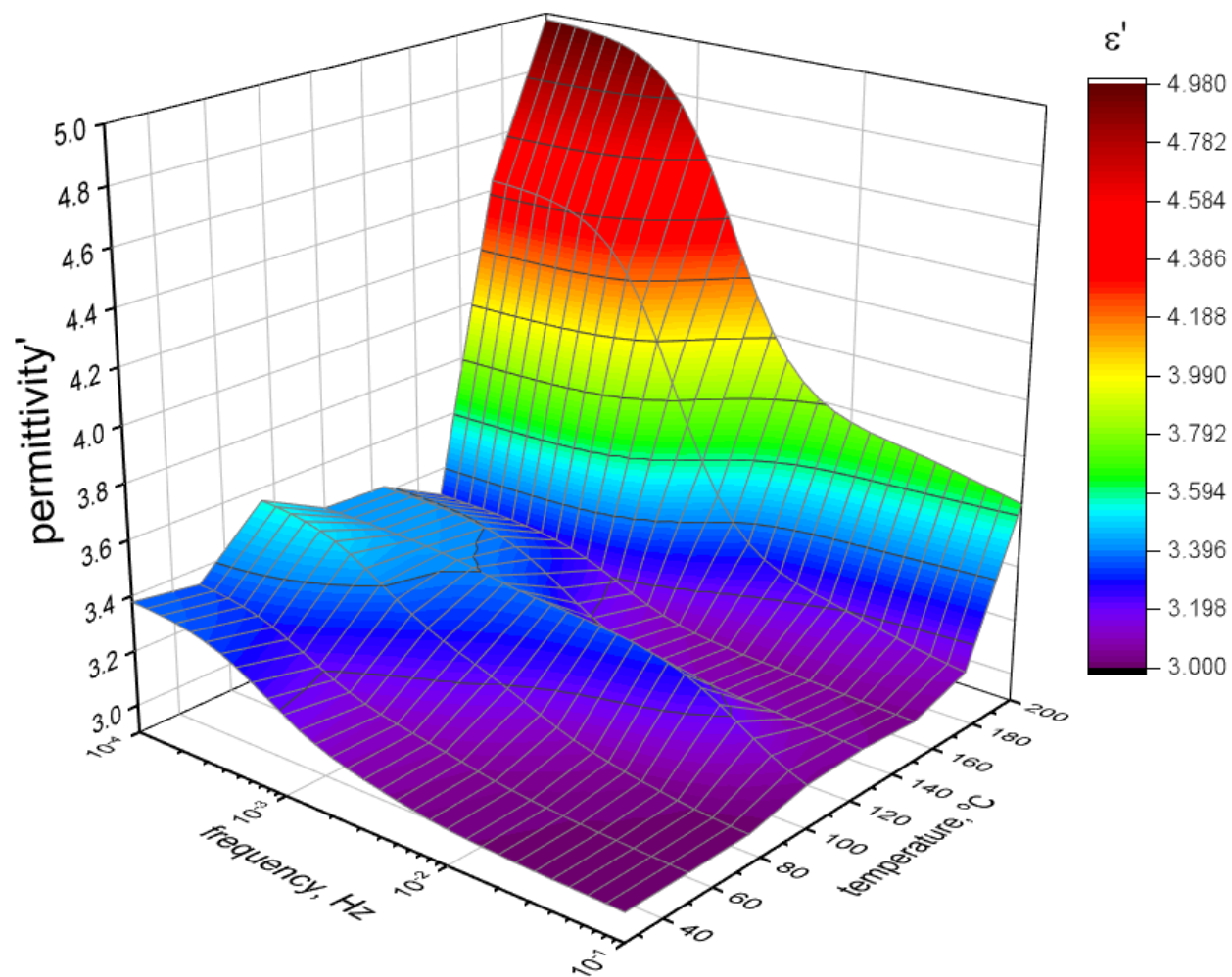


Рисунок 3.9 – Зависимости  $\epsilon'=f(\omega)$  для пленок Р-СОД при разных температурах

Зависимости  $\varepsilon'(\omega)$  в низкочастотной области электрического поля у пленок Р-ОДФО и Р-СОД описываются спадающими кривыми, величина  $\varepsilon'(\omega)$  возрастает с повышением температуры (Рисунки 3.8 и 3.9). Дисперсионная кривая  $\varepsilon'(\omega)$  с повышением температуры смещается в область более высоких частот, что указывает на наличие релаксационной поляризации. Это - поляризация Максвелла Вагнера, которая вызвана накоплением заряда в приповерхностных слоях диэлектрика на границах раздела фаз. Высокая температура обеспечивает достаточную энергию для сегментальных движений цепи полиимида Р-ОДФО и Р-СОД, что вероятно способствует увеличению дипольной поляризации и росту  $\varepsilon'$ .

Зависимости  $\log(\varepsilon''(\omega)) = f(\log(\omega))$  приведены на Рисунках 3.10 и 3.11. При увеличении частоты от  $10^{-4}$  до  $10^{-1}$  Гц величина  $\varepsilon''(\omega)$  уменьшается. Большие значения проводимости маскируют максимумы релаксационных потерь.

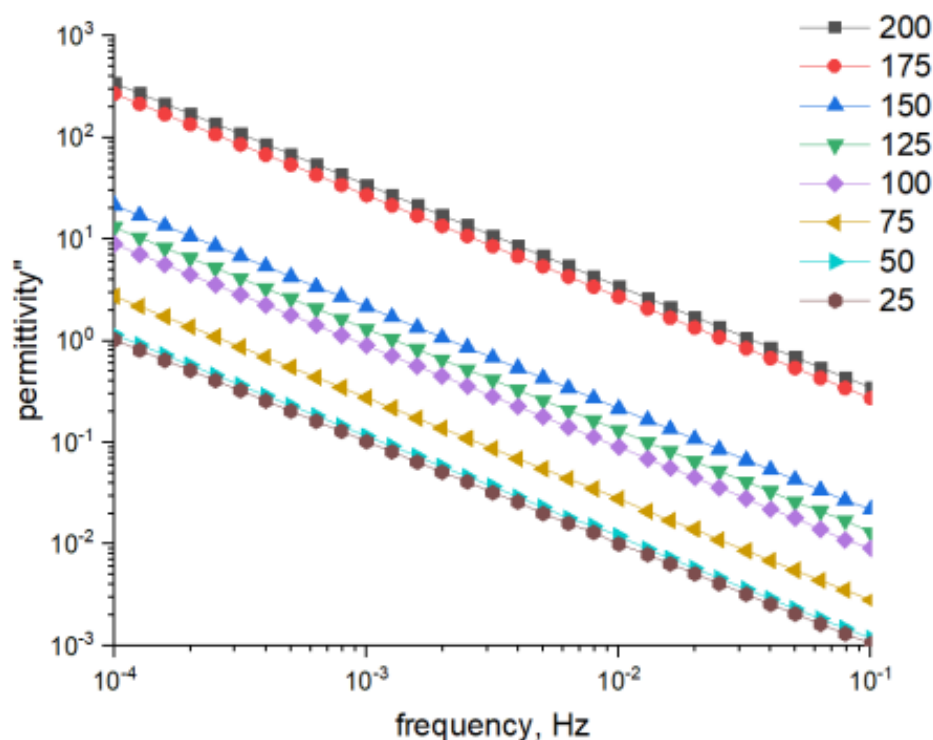


Рисунок 3.10 – Зависимости  $\varepsilon''=f(\omega)$  пленок Р-ОДФО при разных температурах в двойном логарифмическом масштабе

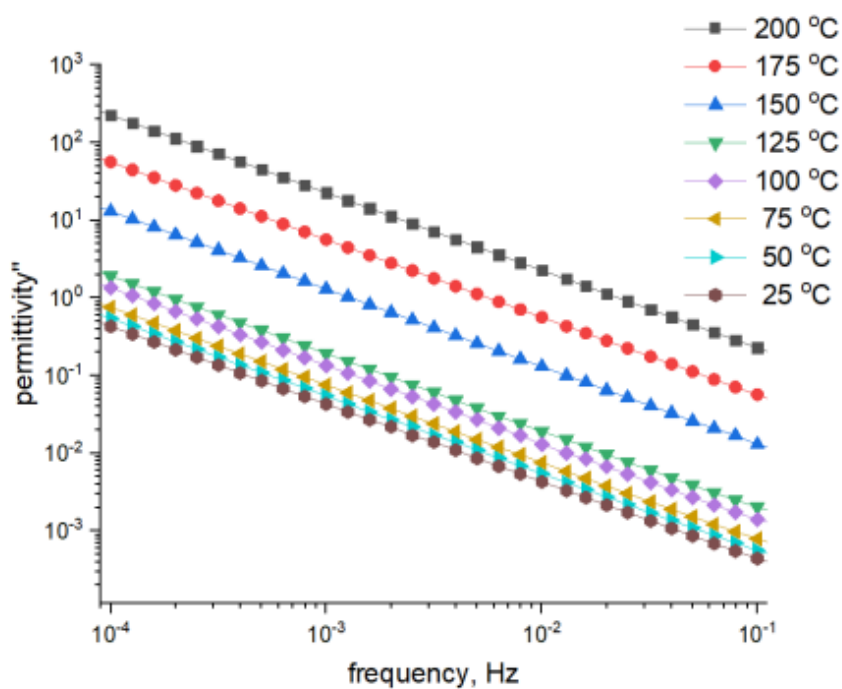


Рисунок 3.11 – Зависимости  $\varepsilon'' = f(\omega)$  пленок Р-СОД при разных температурах в двойном логарифмическом масштабе

Частотные зависимости  $\varepsilon''(\omega)$ , рассчитанные из кривых  $I_{\text{зар}}(t)$  (а), и экспериментально измеренные  $\varepsilon''(\omega)$  (b), приведены на Рисунке 3.12, на котором видно, что в области низких частот зависимости  $\log \varepsilon''(\omega)$  имеют прямолинейный характер и практически не отличаются для исследуемых пленок.

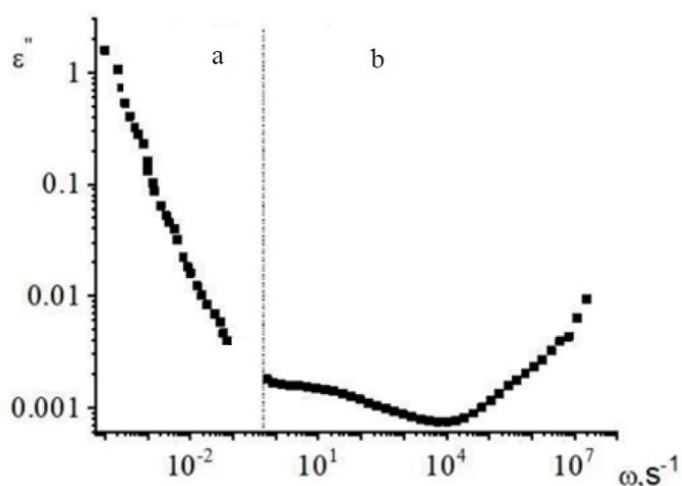


Рисунок 3.12 – Частотные зависимости  $\varepsilon''(\omega)$ , рассчитанные по кривым  $I(t)$  (а), и экспериментально измеренная  $\varepsilon''(\omega)$  (b)

Зависимость  $\varepsilon''(\omega)$ , рассчитанная по  $I_{\text{зар}}(t)$ , и измеренная  $\varepsilon''(\omega)$  в диапазоне радиочастот  $10^{-1}$ - $10^6$  Гц на автоматическом анализаторе частоты высокого разрешения ALPHA-ANB согласуются на частоте 1 Гц. Это соответствие подтверждает правильность выполненных расчетов.

### 3.3 Условия идентичности эквивалентных схем Максвелла и Фойгта

Для облегчения расчета восстановленного напряжения и напряжения саморазряда был сделан переход от эквивалентной схемы Фойгта к идентичной схеме Максвелла. Возможность такого перехода показана в работе [103]. Условия идентичности абсорбционных характеристик двух схем, включают в себя требование равного количества пар элементов  $R_i, C_i$  (схема Максвелла) и  $r_i, c_i$  (схема Фойгта); совпадения соответствующих постоянных времени  $\tau_i, \vartheta_i$  и равенства суммарных значений сопротивления  $R_{\Sigma}$  и емкости  $C_{\Sigma}$ .

Условия идентичности временных и частотных характеристик эквивалентных схем Максвелла и Фойгта были получены на основе сравнения преобразованных по Лапласу вольтамперных характеристик и частотных зависимостей комплексной проводимости [52]. Так, для комплексной проводимости двух схем имеем:

$$\begin{aligned} \dot{Y}(\omega) &= \frac{\prod_{i=1}^n (1 + j\omega\tau_i)}{\sum_{i=1}^n R_i \cdot \prod_{k \neq i} (1 + j\omega\tau_k)} = \\ &= \frac{\prod_{i=1}^n (1 + j\omega \cdot \vartheta_i) + \sum_{i=1}^{n-1} j\omega \cdot \frac{C_1}{C_n} \vartheta_n \prod_{k \neq i}^{n-1} (1 + j\omega\vartheta_k)}{\tau_n \prod_{i=1}^{n-1} (1 + j\omega\vartheta_i)} \end{aligned} \quad 3.4$$

Связь между параметрами двух схем, обеспечивающая идентичность их частотных и временных характеристик, устанавливается путем приравнивания сомножителей при одинаковых степенях в выражении (3.3). Приравнявая числители и знаменатели в (3.4), получаем общее условие идентичности в виде:

$$\prod_{i=1}^n (1 + j\omega\tau_i) = \prod_{i=1}^n (1 + j\omega\vartheta_i) + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{C_i}{C_n} j\omega\vartheta_n \prod_{k \neq i}^{n-1} (1 + j\omega\vartheta_k) \quad 3.5$$

$$\sum_{i=1}^n R_i \cdot \prod_{k \neq i}^n (1 + j\omega\tau_k) = r_n \prod_{i=1}^{n-1} (1 + j\omega\vartheta_i) \quad 3.6$$

Выражения 3.3 и 3.4 позволяют рассчитать параметры простейшей схемы Максвелла с тремя релаксаторами  $R_1, R_2, R_3$  и  $C_1, C_2, C_3$  соответствующей многослойной модели диэлектрика, по параметрам простейшей модели Фойгта с тремя релаксаторами  $r_1, r_2, r_3, c_1, c_2, c_3$ . Для трех пар параметров:

$$\prod_{i=1}^n (\tau - \vartheta_i) - \sum_{i=1}^{n-1} r_n c_i \prod_{k \neq i}^{n-1} (\tau - \vartheta_k) = 0 \quad 3.7$$

при  $n=3$ ,

$$(\tau - \vartheta_1)(\tau - \vartheta_2)(\tau - \vartheta_3) - [r_3 c_1(\tau - \vartheta_2) + r_3 c_2(\tau - \vartheta_1)] = 0$$

Решая 3.5 и учитывая  $r_3 = R_1 + R_2 + R_3$  получим  $\tau_1, \tau_2$  и  $\tau_3$ ;

$$\vartheta_1 + \vartheta_2 + \vartheta_3 + r_3(c_1 + c_2) = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3;$$

$$r_3(\vartheta_1 + \vartheta_2) = R_1(\tau_2 + \tau_3) + R_2(\tau_1 + \tau_3) + R_3(\tau_1 + \tau_2);$$

$$\vartheta_1\vartheta_2 + \vartheta_1\vartheta_3 + \vartheta_2\vartheta_3 + r_3(c_1\vartheta_2 + c_2\vartheta_1) = \tau_1\tau_2 + \tau_1\tau_3 + \tau_2\tau_3; \quad 3.8$$

$$r_3\vartheta_1\vartheta_2 = R_1\tau_2\tau_3 + R_2\tau_1\tau_3 + R_3\tau_1\tau_2;$$

$$\vartheta_1\vartheta_2\vartheta_3 = \tau_1\tau_2\tau_3.$$

Решив, систему уравнений 3.6 получим все параметры схемы Максвелла (Рисунок 3.13).

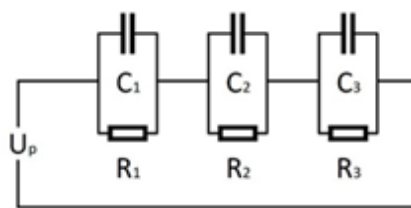


Рисунок 3.13 – Эквивалентная схема Максвелла

Рассчитанные значения параметров при  $n=3$  эквивалентной схемы Максвелла образцов ТП ПИ Р-СОД и Р-ОДФО представлены в Таблице 3.4 и 3.5.

Таблица 3.4 – Параметры эквивалентной схемы Максвелла пленок Р-ОДФО

T (°C)	25	50	75	100	125	150	175
$\tau_1$ (с)	22	55	51	39	12	7	4
$\tau_2$ (с)	364	1417	1090	742	475	452	293
$\tau_3$ (с)	74092	62684	49183	28870	20801	3173	1141
$R_1$ (Ом)	$3.07 \cdot 10^8$	$4.09 \cdot 10^9$	$7.36 \cdot 10^9$	$8.15 \cdot 10^9$	$1.56 \cdot 10^9$	$6.55 \cdot 10^8$	$7.18 \cdot 10^8$
$R_2$ (Ом)	$8.54 \cdot 10^{10}$	$5.71 \cdot 10^{11}$	$6.33 \cdot 10^{11}$	$4.69 \cdot 10^{11}$	$3.74 \cdot 10^{11}$	$4.74 \cdot 10^{11}$	$6.85 \cdot 10^{11}$
$R_3$ (Ом)	$2.48 \cdot 10^{14}$	$1.96 \cdot 10^{14}$	$1.41 \cdot 10^{14}$	$7.95 \cdot 10^{13}$	$5.58 \cdot 10^{13}$	$7.79 \cdot 10^{12}$	$1.23 \cdot 10^{12}$
$C_1$ (Ф)	$7.01 \cdot 10^{-8}$	$1.34 \cdot 10^{-8}$	$6.88 \cdot 10^{-9}$	$4.74 \cdot 10^{-9}$	$7.84 \cdot 10^{-9}$	$1.08 \cdot 10^{-8}$	$5.64 \cdot 10^{-9}$
$C_2$ (Ф)	$4.26 \cdot 10^{-9}$	$2.48 \cdot 10^{-9}$	$1.72 \cdot 10^{-9}$	$1.58 \cdot 10^{-9}$	$1.27 \cdot 10^{-9}$	$9.53 \cdot 10^{-10}$	$4.27 \cdot 10^{-10}$
$C_3$ (Ф)	$2.99 \cdot 10^{-10}$	$3.21 \cdot 10^{-10}$	$3.48 \cdot 10^{-10}$	$3.63 \cdot 10^{-10}$	$3.73 \cdot 10^{-10}$	$4.07 \cdot 10^{-10}$	$9.28 \cdot 10^{-10}$

Таблица 3.5 – Параметры эквивалентной схемы Максвелла для пленок Р-СОД

T (°C)	25	50	75	100	125	150	175
$\tau_1$ (с)	20	52	48	37	12	7	4
$\tau_2$ (с)	346	1346	1036	705	451	429	278
$\tau_3$ (с)	70387	59549	46724	27427	19761	3014	1084
$R_1$ (Ом)	$2.92 \cdot 10^8$	$3.88 \cdot 10^9$	$6.99 \cdot 10^9$	$7.74 \cdot 10^9$	$1.48 \cdot 10^9$	$6.23 \cdot 10^8$	$6.82 \cdot 10^8$
$R_2$ (Ом)	$8.12 \cdot 10^{10}$	$5.43 \cdot 10^{11}$	$6.01 \cdot 10^{11}$	$4.45 \cdot 10^{11}$	$3.55 \cdot 10^{11}$	$4.50 \cdot 10^{11}$	$6.51 \cdot 10^{11}$
$R_3$ (Ом)	$2.36 \cdot 10^{14}$	$1.86 \cdot 10^{14}$	$1.34 \cdot 10^{14}$	$7.55 \cdot 10^{13}$	$5.30 \cdot 10^{13}$	$7.40 \cdot 10^{12}$	$1.17 \cdot 10^{12}$
$C_1$ (Ф)	$6.66 \cdot 10^{-8}$	$1.27 \cdot 10^{-8}$	$6.53 \cdot 10^{-9}$	$4.51 \cdot 10^{-9}$	$7.44 \cdot 10^{-9}$	$1.02 \cdot 10^{-8}$	$5.35 \cdot 10^{-9}$
$C_2$ (Ф)	$4.04 \cdot 10^{-9}$	$2.36 \cdot 10^{-9}$	$1.64 \cdot 10^{-9}$	$1.50 \cdot 10^{-9}$	$1.21 \cdot 10^{-9}$	$9.05 \cdot 10^{-10}$	$4.06 \cdot 10^{-10}$
$C_3$ (Ф)	$2.84 \cdot 10^{-10}$	$3.05 \cdot 10^{-10}$	$3.31 \cdot 10^{-10}$	$3.45 \cdot 10^{-10}$	$3.54 \cdot 10^{-10}$	$3.87 \cdot 10^{-10}$	$8.82 \cdot 10^{-10}$

### 3.4 Расчет напряжения саморазряда и восстановленного напряжения на основе эквивалентной схемы Максвелла

С помощью параметров эквивалентной схемы Максвелла и выражений (2.18, 2.19) были рассчитаны зависимости  $U_c=f(t)$  и  $U_b=f(t)$ . Зависимости  $U_c=f(t)$  пленок Р-СОД и Р-ОДФО приведены на рисунках 3.14. и 3.15. Из рисунков видно, что время полного саморазряда пленок Р-СОД и Р-ОДФО при температуре 100°C составляет  $3 \cdot 10^4$  с и  $1,5 \cdot 10^5$  с соответственно. Данное различие связано с разницей в величинах собственной проводимости Р-СОД и Р-ОДФО.

Зависимости  $U_b=f(t)$ , рассчитанные с помощью выражения 1.17 на основе схемы Максвелла приведены на Рисунках 3.16. Как видно из рисунков с увеличением температуры до  $T=125$  °C значения максимального восстановленного напряжения возрастают. При температурах 150 °C и выше резкое возрастание

проводимости способствует уменьшению времени релаксации абсорбционного заряда в конденсаторе, в силу чего величина  $U_B$ , уменьшается.

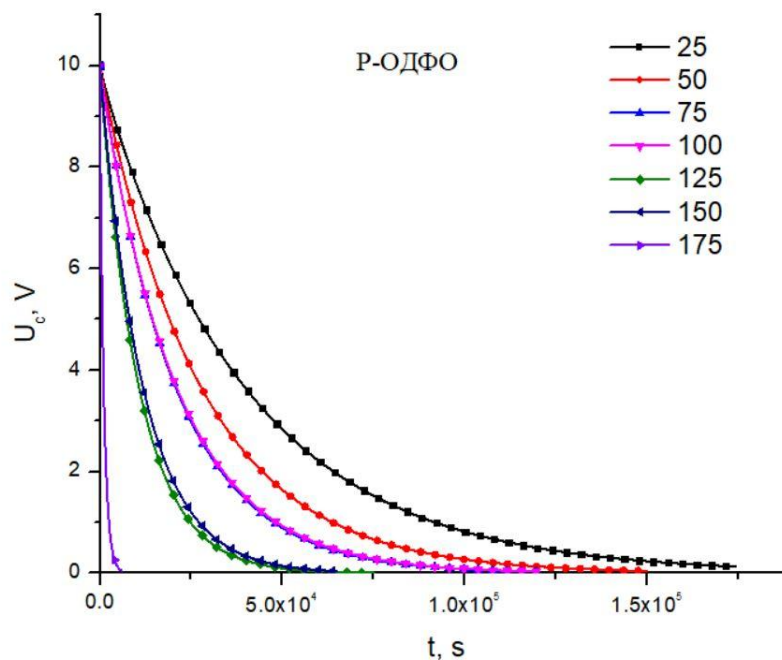


Рисунок 3.14 – Рассчитанные зависимости  $U_c=f(t)$  пленок Р-ОДФО при разных температурах

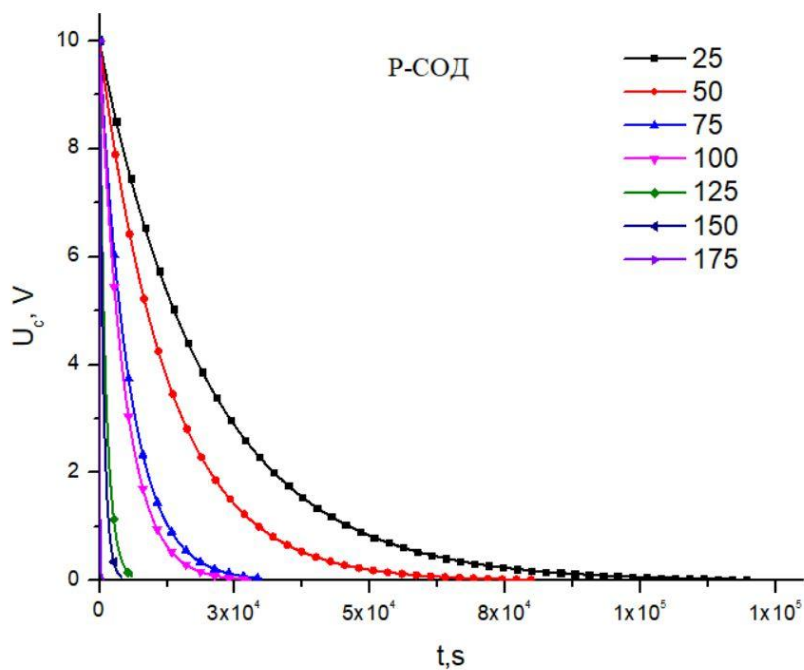


Рисунок 3.15 – Рассчитанные зависимости  $U_c=f(t)$  пленок Р-СОД при разных температурах

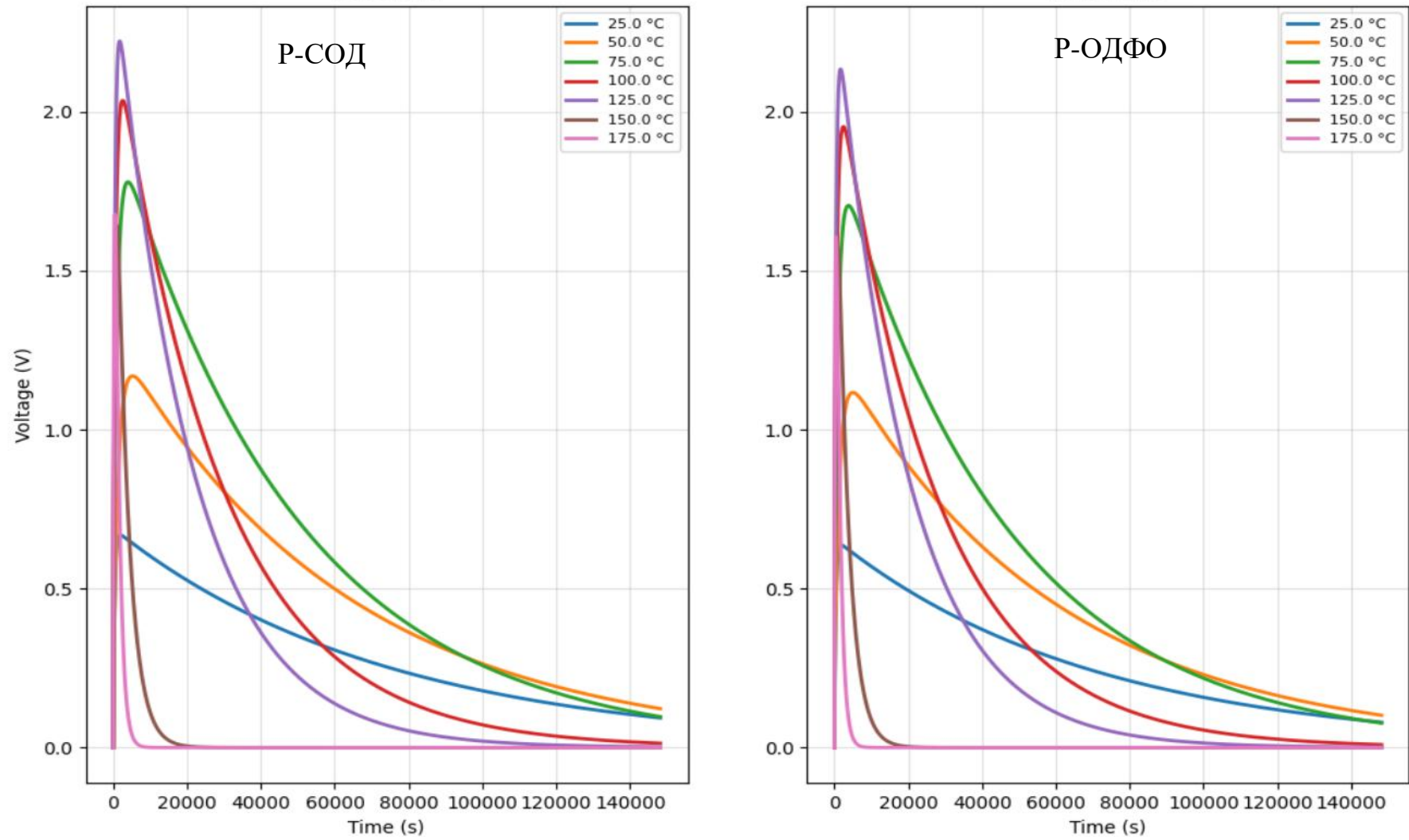


Рисунок 3.16 – Рассчитанные зависимости  $U_{\text{вс}}=f(t)$  пленок P-СОД и P-ОДФО

Зависимости  $U_c=f(t)$ , изображенные на рисунках 3.14, 3.15 могут быть описаны суммой экспонент с  $n=3$ . Число экспонент при разложении  $I_{зар}$  составляет  $n=2$ . Это различие согласуется с теорией абсорбционных явлений.

### 3.5 Коэффициенты абсорбции термопластичных полиимидов

Зависимость коэффициентов абсорбции от температуры представлена на Рисунке 3.17.

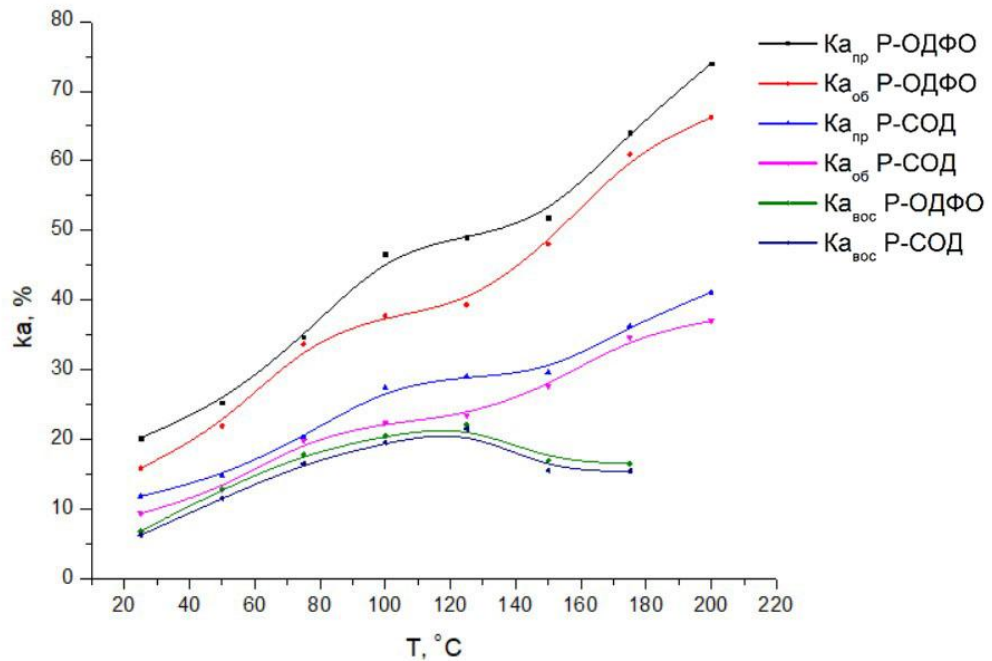


Рисунок 3.17 – Расчетные зависимости  $K_a = f(T)$ :

Коэффициенты абсорбции рассчитывались двумя способами:

1 - по емкостям эквивалентной схемы  $K_{a пр} = \frac{c_1+c_2}{c_1+c_2+c_3}$ ,

2 - по отношению  $K_{a об} = Q_a/U_p$ , где  $Q_a = \int_0^t I_{раз}(t)dt$ ,

3 - по отношению максимума восстановленного напряжения

Видно, что величина  $K_{a пр} = f(T)$  увеличивается с ростом температуры. Значения  $K_a$ , рассчитанные по отношению емкостей, называемые предельными  $K_{a пр}$  больше, чем рассчитанные по отношению абсорбционного заряда к поляризующему напряжению ( $K_{a об}$ ).

## 4. СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРЕТНОГО СОСТОЯНИЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИИМИДОВ

### 4.1 Изучение кинетики накопления и релаксации заряда

Для выбора оптимальных условий зарядки изучена кинетика зарядки термопластичных пленок Р-ОДФО и Р-СОД в зависимости от времени при постоянной величине напряжения коронного разряда  $U_{кор} = -6$  кВ и потенциала сетки относительно подложки  $U_{сет} = -500$  В. Установлено, что в этих условиях при комнатной температуре в пленках накапливается гомозаряд. На Рисунке 4.1 приведена зависимость  $U_e$  от времени зарядки пленок ТП ПИ Р-ОДФО и Р-СОД

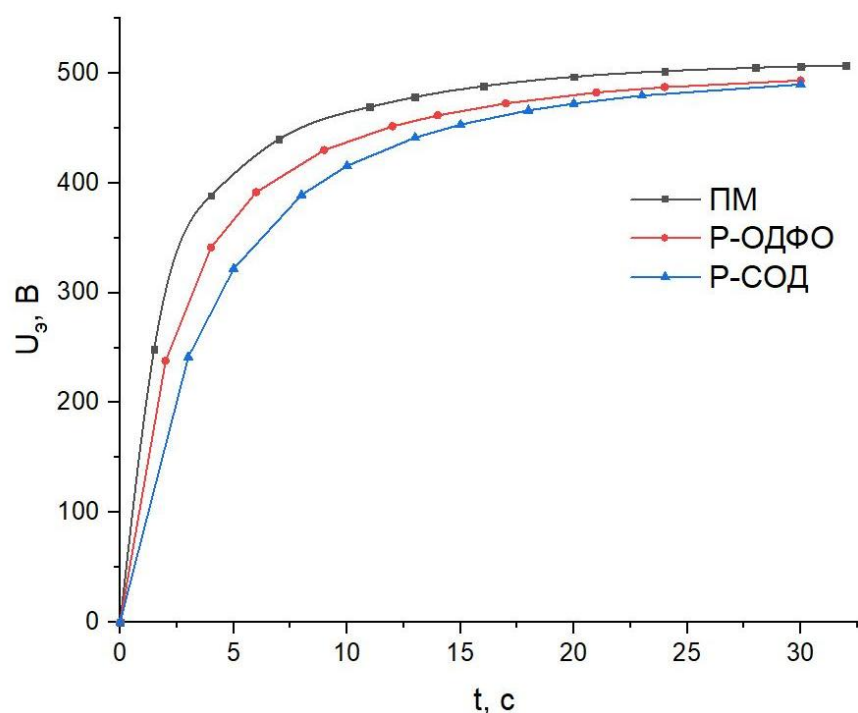


Рисунок 4.1 – Зависимость электростатической разности потенциалов от времени зарядки в пленках ТП ПИ Р-ОДФО и Р-СОД

В процессе зарядки пленки в коронном разряде образцы помещались на заземленный металлический электрод. Между коронирующим электродом (иглой) и пленкой находилась управляющая металлическая сетка, регулирующая значение  $U_e$ , до которого заряжалась пленка и обеспечивающая равномерное распределение заряда по поверхности образца.

Как видно из Рисунка 4,1 величина электретной разности потенциала экспоненциально возрастает с течением времени зарядки. Для трех исследуемых образцов зависимости  $U_e(t)$  идентичны. Зарядка полимерных пленок ионами, проникающими в пленку из области коронного разряда, может быть описана с учетом двухслойной структуры. Один слой – полимерная пленка, другой – воздушный зазор над поверхностью пленки.

$$U_e = U_e^{st} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right), \quad (4.1)$$

$$U_e^{st} = \frac{U_g h_1}{\varepsilon_1} \frac{(\varepsilon_1 \gamma_2 - \varepsilon_2 \gamma_1)}{\varepsilon_1 (\gamma_1 h_2 + \gamma_2 h_1)}, \quad (4.2)$$

$$\tau = \frac{\varepsilon_0 (\varepsilon_1 h_1 + \varepsilon_2 h_2)}{\gamma_1 h_1 + \gamma_2 h_2}, \quad (4.3)$$

где  $\varepsilon_1$ ,  $h_1$ ,  $\gamma_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $h_2$ ,  $\gamma_2$ , - значения диэлектрической проницаемости, проводимости, толщины пленки и воздушного зазора, соответственно. Согласно приведенной выше формуле, вычисляется постоянное времени накопления заряда ( $\tau$ ) полиимида. Рассчитанные значения  $\tau$  приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 параметры кинетики накопления заряда полиимида

	<b>Р-ОДФО</b>	<b>Р-СОД</b>	<b>ПМ</b>
$U_e, V$	493	490	500
$\tau, s$	40.95	36.82	26.34

Оптимальное время зарядки пленки составляет 30 с, что обеспечивает стабильность  $U_e$  и не приводит к изменению свойств диэлектрика под действием коронного разряда.

С целью изучения стабильности электретного состояния пленок полиимида измерялись зависимости  $U_e(t)$ , приведенные на рисунках 4.2 и 4.3.

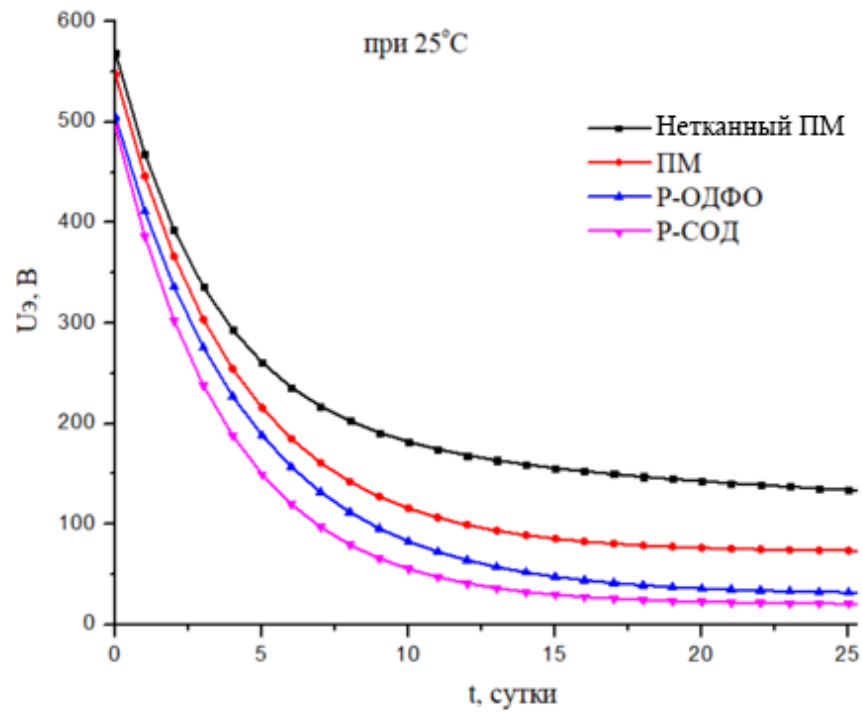


Рисунок 4.2 Зависимости  $U_{э}$  от времени для образцов нетканый ПМ, ПМ, Р-ОДФО и Р-СОД при 25°C

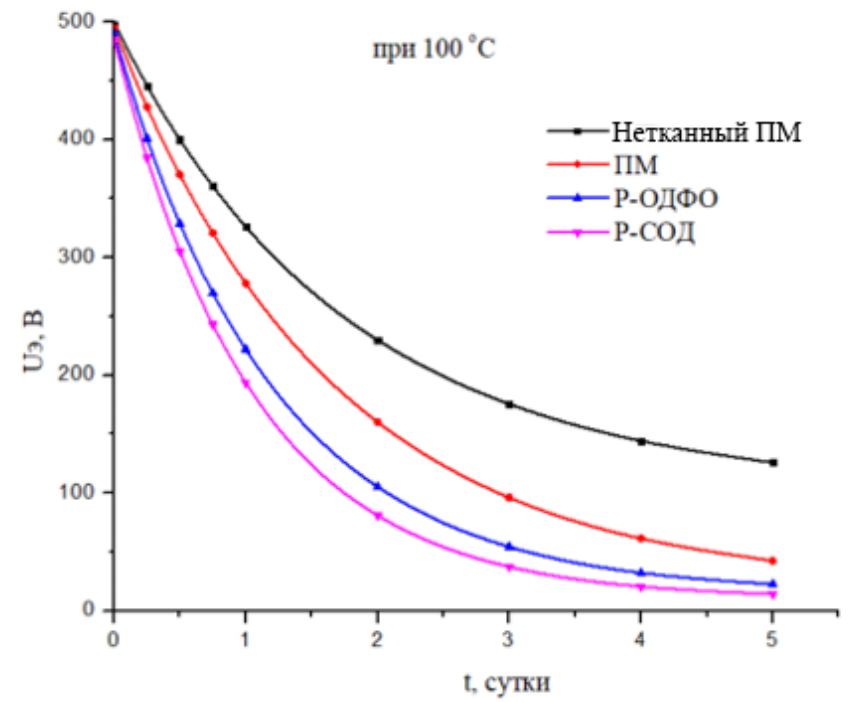


Рисунок 4.3 Зависимости  $U_{э}$  от времени для образцов нетканый ПМ, ПМ, Р-ОДФО и Р-СОД при 100°C

Из кривых  $U_e(t)$  рассчитывалась собственная проводимость пленок полиимидов в соответствии с выражением 4.4 правомерным при предположении, что разрядка полимера обусловлена собственной проводимостью.

$$\gamma = -\varepsilon\varepsilon_0 \frac{dU}{Udt} \quad (4.4)$$

Расчетные зависимости проводимости  $\gamma(t)$  пленок Р-СОД, Р-ОДФО, ПМ и нетканый ПМ при 25°C представлены на Рисунке 4.4.

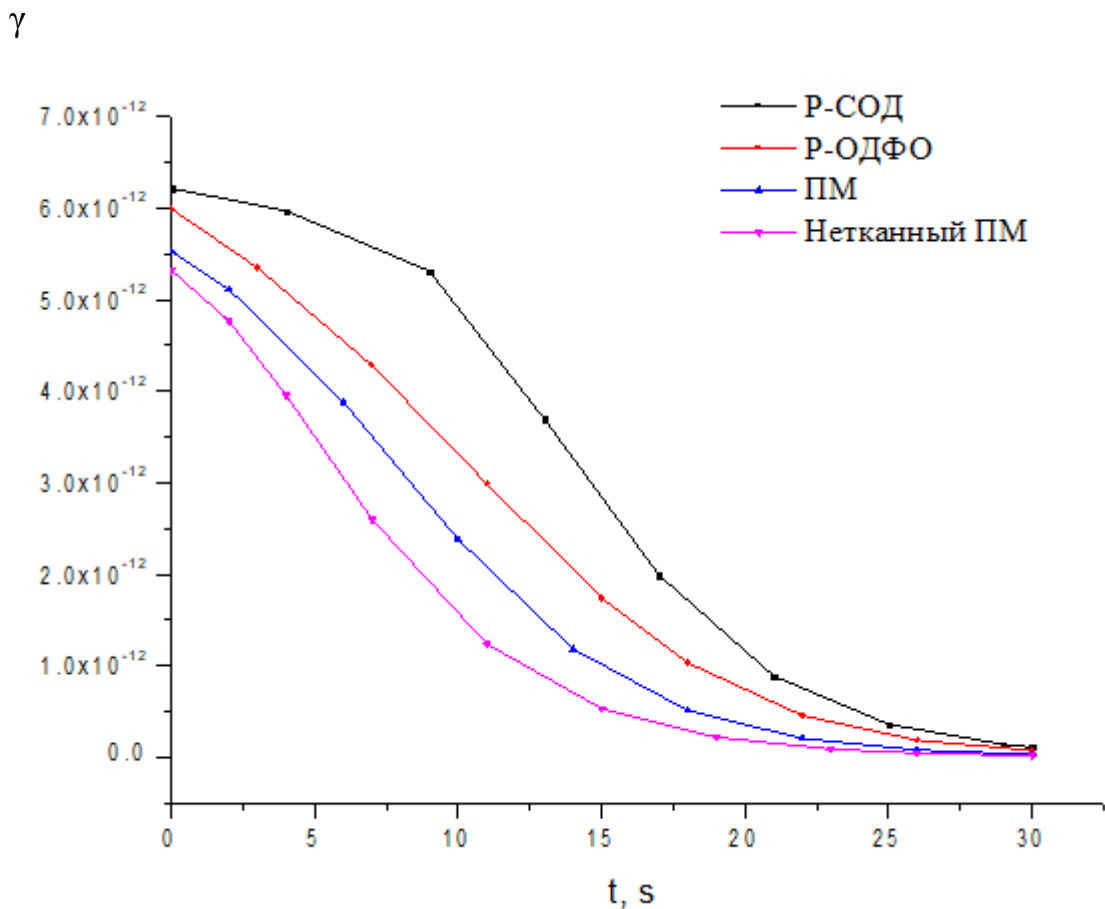


Рисунок 4.4 Расчетные зависимости  $\gamma(t)$  пленок Р-СОД, Р-ОДФО, ПМ и нетканый ПМ при 25°C

Из графика видно, что рассчитанные зависимости  $\gamma(t)$  описываются спадающими кривыми, что характерно для проводимости полимерных пленок, измеренной в изотермических условиях. Имеет место корреляция стабильности электретного состояния с проводимостью полимерных пленок: чем выше проводимость, тем меньше время релаксации заряда.

## 4.2 Измерение токов ТСД пленок Р-ОДФО и Р-СОД

Для определения механизма релаксации гомозаряда использовался метод термоактивационной спектроскопии. Образцы предварительно заряжались в коронном разряде при комнатной температуре до начальной разности потенциалов  $U=-500\text{В}$ . Между алюминиевым электродом и образцом помещалась прокладка из тетрафторэтилена, обеспечивающая режим разомкнутой цепи. Предварительно перед зарядкой пленка промывалась спиртом, что обеспечивало снятие статического заряда, который мог в сильной степени исказить результаты эксперимента. Токи ТСД измерялись при нагреве со скоростью  $\beta=2^\circ\text{С/мин}$ . Результаты измерений токов ТСД термопластичных аморфных пленок Р-ОДФО и Р-СОД представлены на Рисунке 4.5.

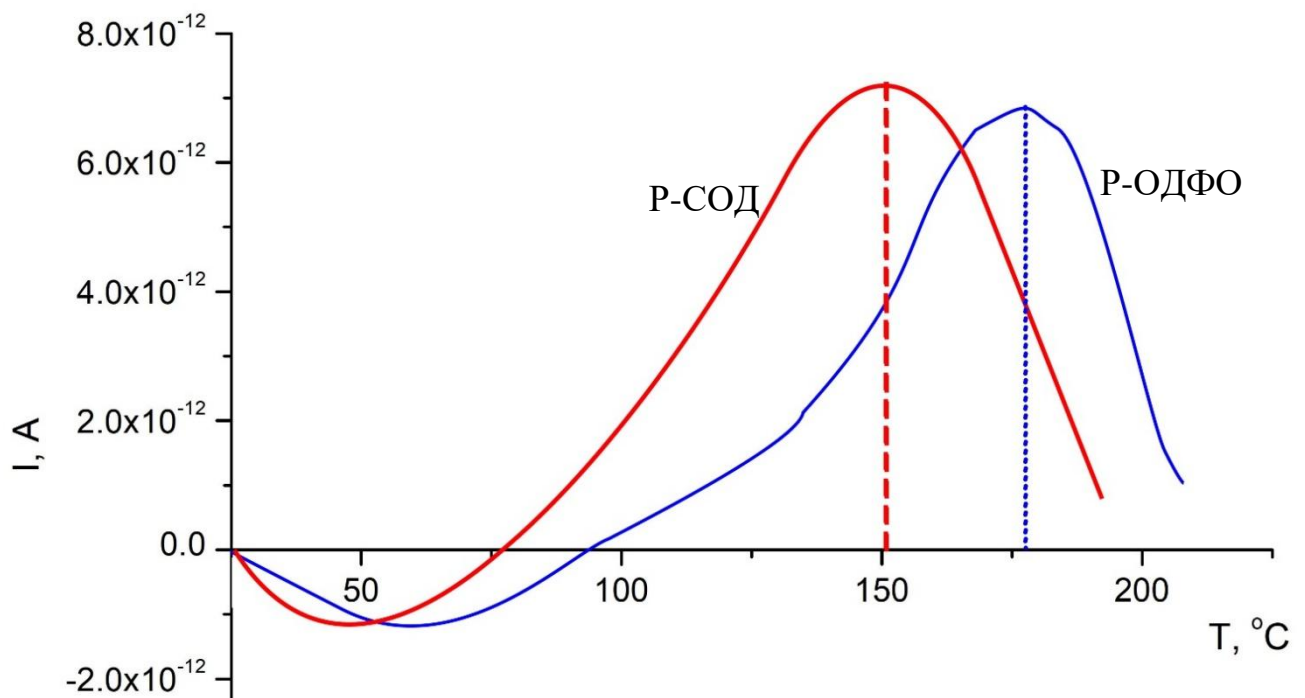


Рисунок 4.5 Спектры токов ТСД аморфных пленок Р-ОДФО и Р-СОД

На спектрах токов ТСД (рисунок 3.2) наблюдается инверсия направления тока. Условно-положительное направление тока соответствует движению носителей заряда через толщу диэлектрика так как ток измерялся в открытой цепи.

В области низких температур отрицательное направление тока может соответствовать разрушению остаточной поляризации или движению носителей через приповерхностный слой образца.

Высокотемпературный максимум анализировался на основе кинетики релаксации заряда первого порядка. При этом ток ТСД может быть описан выражением 3,3 и 3,4.

$$J_{TSD} = J_{\max} \exp \left[ \frac{W}{k} \left( \frac{1}{T_{\max}} - \frac{1}{T} \right) \right] \times \exp \left\langle - \frac{W}{kT_{\max}^2} \int_{T_{\max}}^T \exp \left[ \frac{W}{k} \left( \frac{1}{T_{\max}} - \frac{1}{T'} \right) \right] dT' \right\rangle, \quad (4.5)$$

где максимальная плотность тока  $J_{\max}$  может быть записана как:

$$J_{\max} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \varepsilon_{lay} U_{e0}}{(\varepsilon h_{lay} + \varepsilon_{lay} h)} \times \exp \left\langle - \frac{W}{kT_{\max}^2} \int_{T_0}^{T_{\max}} \exp \left[ \frac{W}{k} \left( \frac{1}{T_{\max}} - \frac{1}{T'} \right) \right] dT' \right\rangle, \quad (4.6)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $T_0$  и  $T'$  начальная и текущая температуры, соответственно;  $T_{\max}$  – температура максимума плотности тока  $J_{\max}$ ;  $\varepsilon_{lay}$ ,  $h_{lay}$  – диэлектрическая проницаемость и толщина прокладки соответственно,  $U_{e0}$  – начальное значение электретной разности потенциалов.

Величина  $J_{\max}$  и  $T_{\max}$  определялись из экспериментального измеренной кривой тока ТСД. Значения энергии активации рассчитывались методом «подгонки» [91].

Использование формул 4.5 и 4.6 позволяет исключить из конечного выражения  $\sigma$  величину  $\tau_0$ , которая обратно пропорциональна неизвестной величине частотного фактора  $\omega_0$ , и скорость нагрева  $\beta$ . Результаты расчета энергии активации представлены в Таблице 4.2.

Таблица 4.2 Значения  $W$  и параметры спектров токов ТСД полиимидных пленок.

	$J_{\max}, \text{A}/\text{M}^2$	$T_{\max}, \text{K}$	$W, \text{эВ}$
ПМ	$0.60 \cdot 10^{-8}$	433.5	1.05
Р-ОДФО	$0.85 \cdot 10^{-8}$	450.0	0.80
Р-СОД	$0.90 \cdot 10^{-8}$	425.0	0.60

Из Таблицы 4.2 следует, что значения энергии активации, определенные из спектра ТСД составляют  $W \approx 0.8$  и  $0.6$  эВ для термопластичных пленок Р-ОДФО и Р-СОД, а величина энергии активации промышленной пленки ПМ  $W > 1$  (пм).

### 4.3 Процессы накопления заряда в пленках под действием электрического поля

Природа заряда, накопленного в пленках при воздействии электрического поля, определялась из следующего эксперимента.

Пленки выдерживались при температуре 130°C в постоянном электрическом поле при напряжении  $U_p = 30$  В ( $E = 10^6$  В/м) в течение 1 часа. Затем отслаивался электрод при действии напряжения на образце и методом компенсации определялся знак заряда и компенсирующая разность потенциалов. Результаты представлены в Таблице 4.3.

Таблица 4.3 Значения  $U_0$  заряженной в электрическом поле пленки

Пленка	$U_0$ (В)
Р-ОДФО	27
Р-СОД	26

Установлено, что в пленках ТП ПИ Р-ОДФО и Р-СОД накапливался гомозаряд, а значения компенсирующей разности потенциалов  $U_k$  составляли порядка 30 В при  $U_p=30$  В. Таким образом показано, что при действии электрического поля при температуре  $T < T_c$  под действием коронного разряда в пленках накапливается гомозаряд.

#### 4.4 Электрическая прочность пленок полиимида

Исследование электрической прочности термопластичных полиимидных пленок, синтезированных в лаборатории Филиала НИЦ "Курчатовский институт" - ПИЯФ - ИВС, и пленок промышленного полиимида, проводилось на образцах толщиной  $h = 50\text{--}80$  мкм. При испытаниях использовались латунные электроды "плоскость-шар" (6 мм). Пробой проводился на переменном напряжении частотой 50 Hz при выборке образцов  $N = 10$  в комнатных условиях. Для определения электрической прочности пленок ПИ полученные результаты, представленные в координатах Вейбулла, приведены на рисунке 3.14.

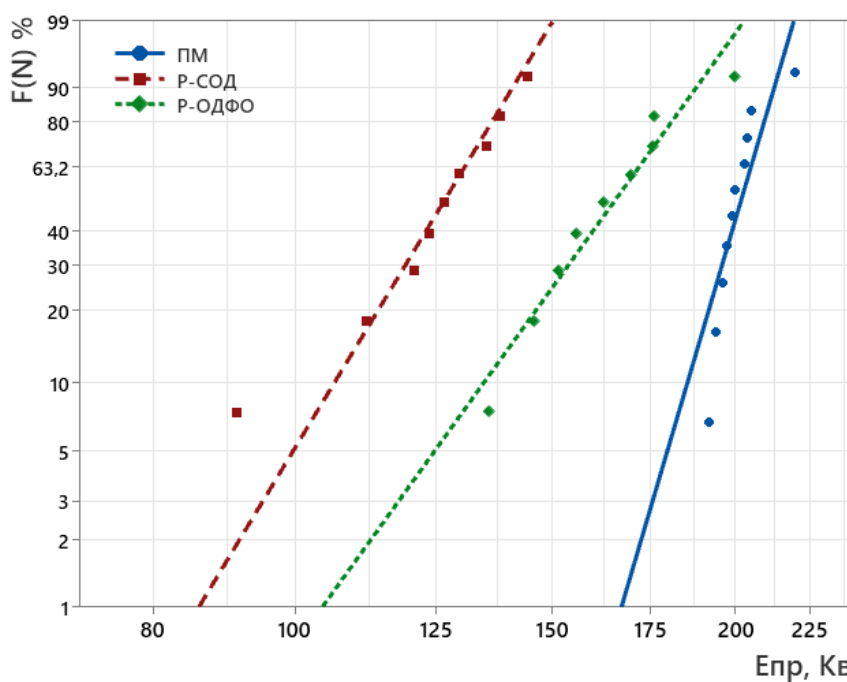


Рисунок 4.6 Распределение Вейбулла  $E_{пр}$  пленок Р-ОДФО, Р-СОД и ПМ

Значения  $E_{пр}$ , соответствующие вероятности 63,2%, приведены в таблице 4.4. Из рисунка 4.6 и таблицы 4.4 следует, что величина  $E_{пр}$  пленок Р-ОДФО и Р-СОД не значительно отличается от  $E_{пр}$  промышленного ПМ.

Таблица 4.4 Электрическая прочность пленок полиимида

Плѐнки	Электрическая прочность плѐнок, соответствующая вероятности 63,2%	Среднее квадратическое отклонение
ПМ	205 кВ/мм	7
Р-СОД	138 кВ/мм	15
Р-ОДФО	173 кВ/мм	20

В ряде случаев в тех изоляционных конструкциях, когда не требуется высокая электрическая прочность материала, а основной его характеристикой является повышенная термостойкость термопластичный полиимид может быть использован.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые изучены процессы электропереноса, накопления и релаксации заряда, абсорбционные и электретные свойства новых отечественных термопластичных полиимидных пленок ТП Р-СОД и ТП Р-ОДФО, изготовленных в лаборатории Филиала НИЦ "Курчатовский институт" - ПИЯФ - ИВС.

Изучена совокупность абсорбционных характеристик  $I_{\text{зар}}(t)$ ,  $I_{\text{раз}}(t)$ ,  $U_c(t)$ ,  $U_{\text{вос}}(t)$  термопластичных аморфных полиимидных пленок Р-ОДФО и Р-СОД, изготовленных методом полива раствора на стекло, в интервале температур от 25°C до 200°C при напряженности электрического поля  $E=10^5$  В/м.

Получены температурные зависимости проводимости  $\gamma=f(T)$  аморфных ТП пленок Р-СОД и Р-ОДФО и показано, что величина проводимости  $\gamma$  этих пленок на порядок выше, чем у терморезистивного полиимида ПМ. Эти зависимости носят криволинейный характер при  $T < T_c$ . Разница значений  $\gamma$  пленок Р-СОД и Р-ОДФО возрастает в температурном интервале с 25 °С до 200 °С. В области  $T_c$  электропроводность пленок Р-СОД на порядок выше, чем у Р-ОДФО. Установлено, что у ТП ПИ явно выраженный криволинейный характер зависимости проводимости от температуры наблюдается существенно ниже  $T_c$  (при  $T > 125$  °С). Можно полагать, что этот эффект обусловлен диссоциацией примесей, а следовательно, увеличением количества носителей заряда.

Абсорбционные характеристики проанализированы на основе современных физических моделей, эквивалентных схем Фойгта и Максвелла. Рассчитаны параметры этих схем. Установлено, что времена релаксации  $\tau$  значительно уменьшаются с ростом температуры.

На основе параметров схемы Фойгта получены зависимости  $\epsilon'(\omega)$  и  $\epsilon''(\omega)$  в области сверхнизких частот ( $10^{-4} - 10^{-1}$ ) Гц, описываемые спадающими кривыми. Дисперсионная кривая  $\epsilon'(\omega)$  с повышением температуры смещается в область более высоких частот, что указывает на наличие релаксационной поляризации. Показано, что накопление заряда в пленке при действии

электрического поля обусловлено поляризацией Максвелла Вагнера с учетом повышенной проводимости приповерхностных слоев диэлектрика.

Получены температурные зависимости коэффициентов абсорбции  $\kappa_a$ . Установлено, что значения  $\kappa_{a\text{ аб}}$  и  $\kappa_{a\text{ пр}}$  растут с увеличением температуры от 25°C до 200°C. Значения  $\kappa_a$ , определённые по методу восстановленного напряжения описываются кривой с максимумом. Информация о  $\kappa_a$  имеет практическое значение при использовании данных материалов в качестве изоляции в различных электротехнических конструкциях.

Изучена стабильность электретного состояния новых термопластичных пленок и термореактивных пленок ПМ, заряженных в коронном разряде. На основе полученных данных  $U_c=f(t)$  рассчитана зависимость проводимости от времени в интервале температур ниже  $T_c$ .

Релаксация заряда пленок Р-ОДФО и Р-СОД определена как в изотермическом, так и в термоактивационном режимах. Из полученных результатов следует, что величины энергии активации процессов релаксации заряда, пленок Р-ОДФО и Р-СОД близки.

В результате проведённых испытаний установлено, что при действии коронного разряда и в электрическом поле ( $E=10^5$  В/м) в области температур  $T < T_c$  в ТП ПИ пленках накапливается гомозаряд. Накопление и релаксация гомозаряда обусловлены поляризацией Максвелла-Вагнера. Времена релаксации гомозаряда в плёнках Р-ОДФО и Р-СОД меньше, чем у промышленного ПМ, поэтому термопластичные полиимиды предпочтительнее в электротехнике там, где нежелателен объёмный заряд — например, в подложках интегральных схем.

Определены значения электрической прочности термопластичных пленок Р-ОДФО, Р-СОД и термореактивного ПМ. Установлено, что значение электрической прочности  $E_{пр}$  пленок термореактивного полиимида близки к  $E_{пр}$  пленок Р-ОДФО и Р-СОД. Таким образом новые отечественные термопластичные материалы могут быть использованы наряду с термореактивными ПИ, тем самым расширяя область применения полиимидов. Существенным преимуществом ТП ПИ является

возможность их использования при создании изоляции сложной формы.

Результаты проведённой работы использовались в учебном процессе Высшей школы высоковольтной энергетики СПбПУ в курсе Физики Диэлектриков. С учетом полученной при исследовании информации был разработан и изготовлен прибор Абсорбция-3/23 с входным сопротивлением 10 ТОм, обеспечивающий высокую точность режима измерения  $U_c(t)$  и  $U_{вос}(t)$  образцов и конденсаторов с ёмкостью  $C=500$  пФ при напряжении  $U=5$ В. Данный прибор предназначен для учебного процесса. Получено свидетельство № 2023685981 о государственной регистрации программы для ЭВМ «ABSORPTION CONTROL». Дата регистрации: 01.12.2023.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

$\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная

$I_{\text{гсд}}$  – ток термостимулированной деполяризации

$T_m$  – температура максимума

ULTEM – полиэфиримид

$U_p$  – напряжение поляризации

$W$  – энергия активации

$\beta$  – скорость нагрева

$\gamma$  – удельная проводимость

$\epsilon'$  – относительная диэлектрическая проницаемость

$\epsilon''$  – фактор диэлектрических потерь

$\mu$  – подвижность носителей

$\sigma$  – поверхностная плотность заряда

$\tau$  – время релаксации

$\omega_0$  – частотный фактор

$E$  – напряженность электрического поля

ПМ – полипиромеллитимид

$T_c$  – температура стеклования

ТП ПИ – термопластичные полипиромеллитимид

ТР ПИ – терморезистивный полипиромеллитимид

ТСД – токи термостимулированной деполяризации

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Falkovich S. G. et al. Influence of the electrostatic interactions on thermophysical properties of polyimides: molecular-dynamics simulations // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2014. – V. 52. – №. 9. – P. 640-646.
2. Zhang, H. Applications and prospects of dielectric materials for capacitive energy storage / H. Zhang, H. Tan, M. A. Marwat // *Dielectric Materials for Capacitive Energy Storage*. – CRC Press, 2024. – P. 166–204.
3. Nandi, S. Electrical and Dielectric Properties of Polymer-Metal Hybrid Nanocomposites-A Short Review / S. Nandi, S. S. Kerur, S. Dhanalakshmi // *Diffusion Foundations and Materials Applications*. – 2024. – Vol. 35. – P. 1–13.
4. Chung T. C. M. Functional polyolefins for energy applications // *Macromolecules*. – 2013. – V. 46. – №. 17. – P. 6671-6698.
5. Liaw D. J. et al. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications // *Progress in Polymer Science*. – 2012. – V. 37. – №. 7. – P. 907-974.
6. Gouzman I. et al. Advances in polyimide-based materials for space applications // *Advanced materials*. – 2019. – V. 31. – №. 18. – P. 1807738.
7. Sezer Hicyilmaz A., Celik Bedeloglu A. Applications of polyimide coatings: A review // *SN Applied Sciences*. – 2021. – V. 3. – P. 1-22.
8. Feger C. *Advances in polyimide: science and technology*. – CRC Press, 1993.
9. Андреев А. М., Дубицкий С. Д., Муравьева Т. Н., Шикова Т. М., Моделирование теплофизических свойств электрической изоляции со стохастической геометрией расчетной области // *Электротехника*. - 2016. - № 4 (254). - С. указать страницы. - ISSN 2782-6724. - DOI: 10.5862/JEST.254.10.
10. Маннанов Э. Р., Степанов А. А., Костельов А. М., Андреев А. М. Исследование повреждений пазовых полупроводящих покрытий статорных обмоток турбогенераторов в условиях эксплуатационных воздействий // *Электротехника*. - 2023. - Т. 29. - № 2. - С. указать страницы. - ISSN 2782-6724. - DOI: 10.18721/JEST.29203.

11. Apel P. Y. et al. Morphology of latent and etched heavy ion tracks in radiation resistant polymers polyimide and poly (ethylene naphthalate) //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2001. – T. 185. – №. 1-4. – P. 216-221.
12. Huang J. et al. Synthesis and properties of polyimide silica nanocomposite film with high transparent and radiation resistance //Nanomaterials. – 2021. – V. 11. – №. 3. – P. 562.
13. Cherkashina N. I. et al. Gamma radiation attenuation characteristics of polyimide composite with WO<sub>2</sub> //Progress in Nuclear Energy. – 2021. – V. 137. – P. 103795.
14. Riza M. A. et al. Hygroscopic materials and characterization techniques for fiber sensing applications: a review //Sens Mater. – 2020. – V. 32. – №. 11. – P. 3755-72.
15. Borisova M. E. et al. Charge relaxation in partially crystalline R-BAPB polyimides under conditions of elevated humidity, St. Petersburg State Polytechnical University Journal //Physics and Mathematics. – 2018. – V. 11. – №. 2. – P. 88-95.
16. Kumari C. R. U. et al. Development of a highly accurate and fast responsive salinity sensor based on Nuttall apodized Fiber Bragg Grating coated with hygroscopic polymer for ocean observation //Optical Fiber Technology. – 2019. – V. 53. – P. 102036.
17. Rahnamoun A. et al. Chemical dynamics characteristics of Kapton polyimide damaged by electron beam irradiation //Polymer. – 2019. – V. 176. – P. 135-145.
18. Feng X., Liu J. Thermoplastic Polyimide (TPI) //High performance polymers and their nanocomposites. Wiley, Beverly. – 2018. – P. 149-219.
19. Patel P. et al. Mechanism of thermal decomposition of poly (ether ketone)(PEEK) from a review of decomposition studies //Polymer degradation and stability. – 2010. – V. 95. – №. 5. – P. 709-718.
20. Pulyalina A. et al. Impact of Layered Perovskite Oxide La<sub>0.85</sub>Yb<sub>0.15</sub>AlO<sub>3</sub> on Structure and Transport Properties of Polyetherimide //International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – V. 24. – №. 1. – P. 715.

21. Kapton® HN, Bulletin GS-96-7 [Электронный ресурс] / DuPont de Nemours, Inc. – Режим доступа: [https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/ei-transformation/public/documents/en/EI-10142\\_Kapton-Summary-of-Properties.pdf](https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/ei-transformation/public/documents/en/EI-10142_Kapton-Summary-of-Properties.pdf)
22. Ipolymer, Victrex datasheet [Электронный ресурс] / - Режим доступа: <https://www.ipolymer.com/pdf/PEEK.pdf>
23. Markina A. et al. Effect of polymer chain stiffness on initial stages of crystallization of polyetherimides: Coarse-grained computer simulation //Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2017. – Т. 55. – №. 16. – С. 1254-1265.
24. Kurose T. et al. Compatibilized polyimide (R-BAPS)/BAPS-modified clay nanocomposites with improved dispersion and properties //Polymer. – 2007. – Т. 48. – №. 24. – С. 7130-7138.
25. Sroog, C. E. Polyimides, In Encyclopedia of Polymer Science and Technology / Sroog, C. E. – 1 st edition; John Wiley & Sons, Inc. – 1969. – vol. 11. – P. 247-272.
26. Sroog, C. E. Polyimides / Sroog, C. E. – Progress in Polymer Science. – 1991. – vol.16. – P.561.
27. Бессонов, М.И. Полиимиды – класс термостойких полимеров / М. И. Бессонов, М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, Л. А. Лайус. – Л.: Наука, 1983. – 328 с.
28. Wu, Ziyu, Jianjun He, Haixia Yang, and Shiyong Yang. "Progress in aromatic polyimide films for electronic applications: Preparation, structure and properties." Polymers 14, no. 6 (2022): 1269.
29. Бюллер, К. У. Тепло- и термостойкие полимеры / Бюллер, К. У. – М.: Химия, 1984. – 1056 с.
30. Osina, Ju. K. Dielectric properties of polyethylene with disperse filler of bergmeal / Ju. K. Osina, M. E. Borisova // The 8-th International Symposium «Molecular

- Order and Mobility in Polymer Systems» (St. Petersburg, 2–6 June 2014) : book of abstracts. — St. Petersburg, 2014. — P. 225.
31. Ogbonna, V. E., A. P. I. Popoola, O. M. Popoola, and S. O. Adeosun. "A review on polyimide reinforced nanocomposites for mechanical, thermal, and electrical insulation application: Challenges and recommendations for future improvement." *Polymer Bulletin* 79, no. 1 (2022): 663-695.
32. Осина, Ю. К. Влияние диатомита и цеолита на свойства полиэтилена / Ю. К. Осина, М. Э. Борисова // XIII международная конференция молодых ученых «Пищевые технологии и биотехнологии» (Казань, 15–17 апреля 2014 г.) : тезисы докладов. — Казань, 2014. — С. 114.
33. Liu, X.J., Zheng, M.S., Chen, G., Dang, Z.M. and Zha, J.W., 2022. High-temperature polyimide dielectric materials for energy storage: theory, design, preparation and properties. *Energy & Environmental Science*, 15(1), pp.56-81.
34. Безбородов, А. А. Исследование теплопроводности полимерного композита на основе полиэтилена / А. А. Безбородов, М. Э. Борисова, Ю. К. Осина // X Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (10–13 ноября 2014 г.) : тезисы докладов. — СПб., 2014. — С. 35.
35. Wan, B., Dong, X., Yang, X., Wang, J., Zheng, M.S., Dang, Z.M., Chen, G. and Zha, J.W., 2023. Rising of dynamic polyimide materials: a versatile dielectric for electrical and electronic applications. *Advanced Materials*, 35(39), p.2301185.
36. Осина, Ю. К. Абсорбционные характеристики сшитого полиэтилена / Ю. К. Осина // Неделя науки СПбПУ : материалы науч.-практ. конф. с междунар. участием. Ин-т энергетики и транспортных систем (1–6 декабря 2014 г.). — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2015. — Ч. 1. — С. 61–63.
37. Küchler, F., Lötscher, E.R., Färber, R. and Franck, C.M., 2021, December. Polarization-depolarization current (PDC) measurements for volume and surface resistivity analysis of polymeric materials. In 2021 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP) (pp. 17-22). IEEE.

38. Борисова, М. Э. Механизм накопления и релаксации заряда в сшитом полиэтилене / М. Э. Борисова, Ю. К. Осина // Неделя науки СПбПУ : материалы науч.-практ. конф. с междунар. участием. Ин-т энергетики и транспортных систем (1–6 декабря 2014 г.). — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2015. — Ч. 1. — С. 58–60.
39. Kuchler, F., Färber, R., Chen, B. and Franck, C.M., 2022. On surface resistivity measurements of thin insulation materials. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 30(1), pp.106-113.
40. Борисова, М. Э. Процессы накопления и релаксации заряда в пленках сшитого полиэтилена разных производителей / М. Э. Борисова, Ю. К. Осина // Неделя науки СПбПУ : материалы науч. форума с междунар. участием. Ин-т энергетики и транспортных систем (30 ноября — 5 декабря 2015 г.). — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2015. — Ч. 2. — С. 22–25.
41. Борисова, М.Э. Физика диэлектрических материалов. Электроперенос и накопление заряда в диэлектриках. учебное пособие / М.Э. Борисова, О.В. Галюков, П.В. Цацынкин. – СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2004. – 106 с.
42. Борисова, М.Э. Физика диэлектриков / М.Э. Борисова, С.Н. Койков. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1979. – 240 с.
43. Губкин, А. Н. Электреты / А. Н. Губкин ; Академия наук СССР. — Москва : Изд-во Академии наук СССР, 1961. — 137, [3] с. : ил. — (Научно-популярная серия).
44. Электрические свойства полимеров / Сажин, Б.И., Лобанов, А.М., Романовская, О.С. и др. Под ред. Б.И. Сажина – 3 -е изд., перераб. – Л.: Химия, 1986. – 224 с.
45. Борисова, М.Э. / Оценка параметров неоднородности диэлектрика на основе анализа абсорбционных характеристик / М.Э. Борисова, С.Н. Койков, М.С. Марченко, Н.В. Северюхина // Электричество. – 1995. – № 6. – С. 62-67.

46. Борисова, М.Э., Койков С.Н. Диагностика электрической изоляции по абсорбционным характеристикам диэлектриков: учебное пособие / М.Э. Борисова, С.Н. Койков.– СПб.: Издательство СПбГТУ, 1994. – 50 с.
47. Электрофизические основы техники высоких напряжений: учеб. для вузов / И.М. Бортник, И.П. Верещагин, Ю.Н. Вершинин и др.; под ред. И.П. Верещагина и В.П. Ларионова. – М.: Энергоатомиздат, 1993. – 543 с.
48. Борисова, М.Э., Койков С.Н. Диагностика электрической изоляции по абсорбционным характеристикам диэлектриков: учебное пособие / М.Э. Борисова, С.Н. Койков.– СПб.: Издательство СПбГТУ, 1994. – 50 с
49. Grace, C., Braga, D., Chen, H., Christian, D., Dabrowski, M., Deptuch, G., Dwyer, D., Fried, J., Gao, S., Hoff, J. and Holm, S., 2021. ColdADC\_P2: A 16-channel cryogenic ADC ASIC for the deep underground neutrino experiment. IEEE Transactions on Nuclear Science, 69(1), pp.105-112.
50. Jonscher, A.K., 1999. Dielectric relaxation in solids. Journal of Physics D: Applied Physics, 32(14), p.R57.
51. Борисова, М.Э., Койков С.Н. Диагностика электрической изоляции по абсорбционным характеристикам диэлектриков: учебное пособие / М.Э. Борисова, С.Н. Койков.– СПб.: Издательство СПбГТУ, 1994. – 50 с.
52. Борисов, М.Э. и Койков, С.Н., 1988. Анализ абсорбционных и частотных характеристик диэлектриков на основе модельных эквивалентных схем. Ленинградский политехнический институт, pp. 66–70.
53. Кононенко, А. И. Оценка состояния бумажной электрической изоляции по результатам измерений восстановленного напряжения / А. И. Кононенко, А. В. Хохряков Электротехника 2010 N 5 С. 47-55 ISSN 0013-5860
54. ГОСТ 28885–90. Конденсаторы. Методы измерения и испытания. – Введ. 1991-01-01. – М.: Госстандарт СССР, 1990. – 28 с.
55. МІС-30. Измерители параметров электроизоляции. Руководство по эксплуатации. Версия 1.13. – М.: б. и., б. г. – 45 с

56. RVM-5462. Усовершенствованный автоматический измеритель восстанавливающегося напряжения для диагностики бумажно-масляной изоляции. – М.: б. и., б. г.
57. Стенько Д.В., Капранова А.Б., Долгин Д.С., Новиков Е.Р., Маурин Н.Н. Анализ особенностей электрических свойств полимерных диэлектриков // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2024. – № 5. – С. 582–587.
58. Возняк А.И., Бермешев М.В. Исследование диэлектрических свойств аддитивных поли(5-п-алкил-2-норборненов) // Полимеры 2022: материалы конференции. – 2022. – С. 149–150.
59. Корнилов В.М., Карамов Д.Д., Хусаинов Т.Р., Абакумов А.Н., Юсупов А.Р. Влияние частоты переменного поля на электрофизические свойства полимерных пленок // Известия. – 2023. – № 2. – С. 20–27.
60. Темнов Д., Карулина Е. Электрические и магнитные свойства вещества. – М.: Litres, 2024
61. Сотова Ю., Гороховатский Ю.А., Темнов Д.Э. Роль электретного эффекта в формировании пьезоэлектрического состояния в пленках сополимера поливинилиденфторида с тетрафторэтиленом // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. – 2022. – Т. 15, № 2. – С. 8–16.
62. Смирнова Л.М., Кастро Р.А., Шадрин Е.Б. Релаксация диэлектрического отклика в нанокристаллических пленках диоксида ванадия легированных германием // СПбНТОРЭС: труды ежегодной НТК. – 2021. – № 1. – С. 284–286.
63. Никонорова Н.А., Кононов А.А., Кастро Р.А., Гофман И.В., Николаева А.Л., Абалов И.В., Якиманский А.В., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. Нанокompозиты на основе термопластичных ароматических полиимидов с наночастицами диоксида церия: диэлектрическая спектроскопия // Физика твердого тела. – 2022. – Т. 64, № 8. – С. 1112–1121.

64. Зайцев Ю.В., Михайлов Д.М., Кривогуз Ю.М., Петриев Д.Н., Мирошниченко А.Ю., Торина Е.М. Самовосстанавливающиеся полимеры для силовых пленочных конденсаторов // Технический оппонент. – 2022. – № 1 (8). – С. 51–56.
65. Zhang Y.H., et al. Dielectric and dynamic mechanical properties of polyimide–clay nanocomposite films // Chemical Physics Letters. – 2005. – Т. 401, № 4–6. – С. 553–557.
66. Тареев, Б. М. Физика диэлектрических материалов : учебное пособие / Б. М. Тареев. — М. : Энергоиздат, 1982. — 320 с.
67. Закревский, В. А. Импульсная электрическая прочность пленки полипропилена / В. А. Закревский, В. А. Пахотин, Н. Т. Сударь // Журнал технической физики. — 2017. — Т. 87, № 2. — С. 249–253.
68. Киселевич, В. В. Функции электрической прочности полимерных диэлектриков : дис. ... канд. физ.-мат. наук / Киселевич Валентин Владимирович. — СПб., 2021. — 135 с.
69. Никитин, Н. Е. Импульсная электрическая прочность пленки полиэтилентерефталата / Н. Е. Никитин, Н. Т. Сударь // Неделя науки СПбПУ : материалы научной конференции. — СПб., 2017. — С. 81–83.
70. Способ изготовления слоистого диэлектрика : пат. 2009575 Рос. Федерация : МПК H01B19/00 / Е. О. Скиргелло, Б. Г. Титов, Т. Т. Желтовская [и др.] ; заявитель и патентообладатель НПО «Электросила». — № 4929845/07 ; заявл. 22.04.1991 ; опубл. 15.03.1994.
71. Новиков, Г. К. Способ определения электрической прочности твердых диэлектриков : пат. 2085955 Рос. Федерация : МПК G01R31/12 / Г. К. Новиков, Л. Н. Новикова. — № 94002621/09 ; заявл. 24.01.1994 ; опубл. 27.07.1997.
72. Urbaniak-Domagala, W. Electrical properties of polyesters / W. Urbaniak-Domagala // Electrical and electronic properties of materials. — 2019. — Vol. 35. — P. 35.

73. Хараев, А. М. Полиэфирэфиркетоны: синтез, свойства, применение (обзор) / А. М. Хараев, Р. Ч. Бажева // Пластические массы. — 2018. — № 7-8. — С. 15–23.
74. Светличный, В. М. Полиимиды и проблема создания современных конструкционных композиционных материалов / В. М. Светличный, В. В. Кудрявцев // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. — 2003. — Т. 45, № 6. — С. 984–1036.
75. Sessler, G. M. Electrical conduction in polyimide films / G. M. Sessler, B. Hahn, D. Y. Yoon // Journal of Applied Physics. — 1986. — Vol. 60, no. 1. — P. 318–326.
76. Макарова, И. А. Современные электроизоляционные материалы / И. А. Макарова, Е. Е. Самаркина // Вузовская наука в современных условиях : материалы конференции. — Ульяновск, 2023. — С. 178–180.
77. Liang, T. Effect of film thickness on the electrical properties of polyimide thin films / T. Liang, Y. Makita, S. Kimura // Polymer. — 2001. — Vol. 42, no. 11. — P. 4867–4872.
78. Гольдаде В. А., Зотов С. В., Шаповалов В. М., Юдин В. Е. Электретный эффект в полимерных нанокompозитах (обзор) // Полимерные материалы и технологии. 2019. Т. 5, № 2. С. 6–18.
79. Гороховатский Ю. А., Карамов Д. Д., Мусралиева Ю. Ж., Пономарёв А. Ф. Влияние толщины пленки электроактивного полимера на его электрофизические характеристики // Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. 2013. № 157. С. 60–69.
80. Гороховатский Ю. А., Кувшинова О. В., Рычков А. А., Темнов Д. Э. Электретный эффект волокнистых полимерных материалов // Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. 2002. Т. 2, № 4.

81. Гужова А. А., Темнов Д. Э., Галиханов М. Ф. Влияние параметров электретирирования на поверхностные и электретные свойства полиэтилентерефталата // Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. 2013. № 157. С. 55–60.
82. Волгина, Е. А. Термоактивационная спектроскопия пористого поливинилиденфторида (ПВДФ) / Е. А. Волгина // Студент — исследователь — учитель : материалы 24-й Межвузовской студенческой научной конференции, Санкт-Петербург, 04–15 апреля 2022 г. — СПб. : Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2023. — С. 701–708.
83. Демидова, Н. С. Термоактивационная спектроскопия пленок полиэтилена с минеральным наполнителем : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 1.3.8 / Демидова Наталья Сергеевна. — СПб., 2022. — 105 с.
84. Термоактивационная спектроскопия пленок полиэтилентерефталата, облученных тяжелыми ионами ксенона / Ю. А. Гороховатский, Д. Э. Темнов, Н. С. Шабанова [и др.] // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. — 2021. — Т. 14, № 3. — С. 8–20.
85. Шабанова, Н. С. Термоактивационная спектроскопия пленок полиамида с различным процентным содержанием углеродных нанотрубок / Н. С. Шабанова, Д. Э. Темнов, Ю. Д. Идрисова // Физика диэлектриков (Диэлектрики-2017) : материалы XIV Международной конференции. — СПб., 2017. — С. 57–59.
86. Гороховатский Юрий Андреевич, Мусралиева Юлия Жарасовна, Карамов Данфис Данисович Исследование электрически активных дефектов в пленках полидифениленфталида (ПДФ) методами термоактивационной спектроскопии // Ученые записки Санкт-Петербургского имени В. Б. Бобкова филиала Российской таможенной академии. 2012. №4 (44).
87. Charge relaxation in partially crystalline R-BAPB polyimides under conditions of elevated humidity / M. E. Borisova, A. M. Kamalov, I. D. Orlov, V. E. Smirnova

- // St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. — 2016. — Vol. 2, No. 3. — P. 193–201
88. Miyairi, K & Ohta, Y & Ieda, M. (2000). Compensation law in electric conduction and dielectric relaxation for polyvinyl chloride. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 21. 1519. 10.1088/0022-3727/21/10/010.
89. Diahm, Sombel & Locatelli, Marie-Laure & Lebey, Thierry. (2007). Conductivity spectroscopy in aromatic polyimide from 200 to 400 °C. *Applied Physics Letters*. 91. 122913 - 122913. 10.1063/1.2789288.
90. Гороховатский Юрий Андреевич, Темнов Дмитрий Эдуардович, Шабанова Наталья Сергеевна, Нечаев Александр Николаевич, Россоу Арно Термоактивационная спектроскопия пленок полиэтилентерефталата, облученных тяжелыми ионами ксенона // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2021. №3. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/termoaktivatsionnaya-spektroskopiya-plenok-polietilentereftalata-obluchennyh-tyazhelymi-ionami-ksenona> (дата обращения: 19.12.2025).
91. Камалов, А. М. Изучение релаксационных процессов в термостойких полимерных диэлектриках : дис. канд. техн. наук : 05.09.02 / Камалов Алмаз Маратович ; ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого». — Санкт-Петербург, 2019.
92. Юдин, В. Е. Влияние структуры и формы наночастиц наполнителя на физические свойства полиимидных композитов / В. Е. Юдин, В. М. Светличный // *Высокомолекулярные соединения*. — 2009. — Т. 53, № 4. — С. 75–85.
93. Влияние степени кристалличности на релаксацию заряда в полиимиде Р-ОДФО / М. Э. Борисова, А. М. Камалов, В. Е. Смирнова, В. Е. Юдин // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. — 2018. — Т. 60, № 3. — С. 195–200.

94. Влияние кристалличности на релаксационные потери в пленках полиимида Р-ОДФО / М. Э. Борисова, А. Л. Диденко, А. М. Камалов [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. — 2018. — Т. 60, № 6. — С. 470–476.
95. Релаксационное поведение термопластичного полиимида Р-ОДФО в аморфном состоянии / А. М. Камалов, М. Э. Борисова, А. Л. Диденко [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. — 2020. — Т. 62, № 2. — С. 112–120.
96. Иванькова, Е. М. Рентгеноструктурные исследования особенностей плавления полиимида Р-ОДФО / Е. М. Иванькова, И. А. Касаткин, Е. Н. Попова, В. Е. Юдин // Новые полимерные композиционные материалы : материалы XVI Международной научно-практической конференции. — Нальчик, 2020. — С. 173–174.
97. Карпушенкова, Д. М. Влияние технологии получения пленок Р-ОДФО на диэлектрические релаксационные процессы / Д. М. Карпушенкова, А. М. Камалов, Г. В. Ваганов [и др.] // Неделя науки ИЭиТ : материалы Всероссийской конференции. — СПб., 2025. — С. 276–279.
98. Получение полволоконных мембран на основе термопластичного полиимида Р-ОДФО для нанофильтрации органических сред / Т. С. Анохина, И. Л. Борисов, С. Д. Баженов [и др.] // Актуальные проблемы нефтехимии : сборник тезисов докладов XII Российской конференции (с международным участием). — М., 2021. — С. 258–262.
99. Релаксация заряда в частично-кристаллических полиимидах Р-ОДФО в условиях повышенной влажности / М. Э. Борисова, А. М. Камалов, И. Д. Орлов, В. Е. Смирнова // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. — 2018. — Т. 11, № 2. — С. 96–105.
100. Триботехнические свойства композиционных покрытий на основе полигетероарилена «Р-ОДФО» с наполнителем из наночастиц диселенида

- вольфрама / А. Д. Бреки, Ю. А. Фадин, А. Л. Диденко [и др.] // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. — 2015. — № 11-1. — С. 133–139.
101. Компьютерное моделирование нанокompозитов на основе полиимида Р-ОДФО, наполненного графеном: структурная симметрия графена и ее влияние на упорядочение цепей вблизи поверхности / С. В. Ларин, С. Г. Фалькович, И. В. Волгин [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. — 2025. — Т. 67, № 2. — С. 96–105.
102. Сажин, Б. И. Электрические свойства полимеров / Б. И. Сажин, А. М. Лобанов, О. С. Романовская [и др.]. — 3-е изд., перераб. — Ленинград : Химия, 1986. — 224 с.
103. Борисова, М. Э. Анализ абсорбционных и частотных характеристик диэлектриков на основе модельных эквивалентных схем / М. Э. Борисова, С. Н. Койков // Электричество. — 1988. — № 12. — С. 48–53.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А Описание разработанного прибора АБСОРБЦИЯ-3/23

Для измерения абсорбционных зависимостей  $U_c=f(t)$  и  $U_B=f(t)$  в полимерных пленках был разработан с помощью компьютерного моделирования прибор «Абсорбция-3/23», позволяющий измерить абсорбционные характеристики образцов с емкостью  $C>500$  пФ при напряжении  $U\leq 5В$  в течение длительного времени и обеспечивающий автоматическую регистрацию сигнала. Блок-схема прибора представлена на рисунке А.1.

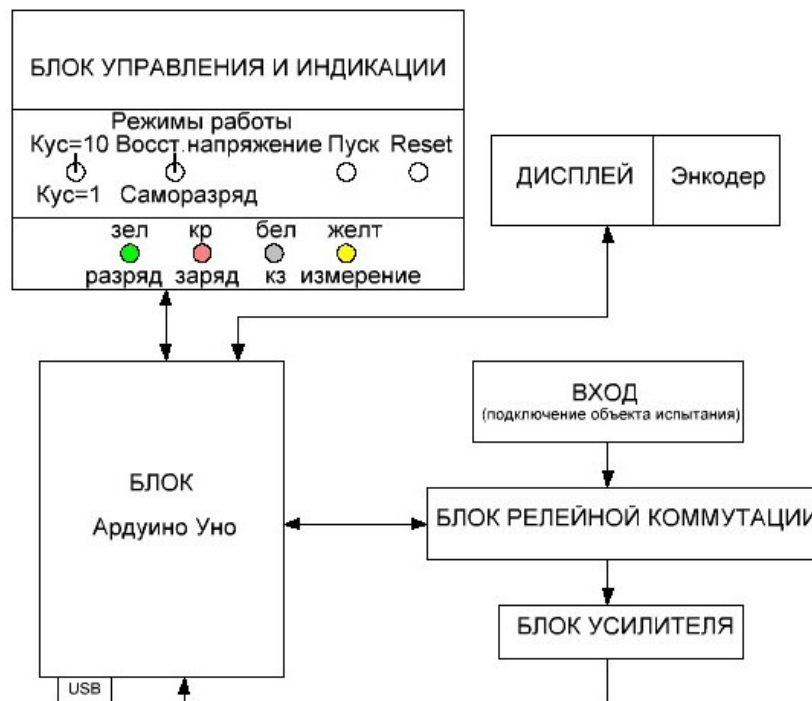


Рисунок А.1 Блок-схема прибора АБСОРБЦИЯ-3/23

Сформулированные выше требования к прибору, обеспечивающие как ручные, так и ряд автоматических процедур, побудили к использованию микроконтроллерной системы на базе платы “Ардуино Уно” с процессором АТmega328. Основные характеристики платы: рабочее напряжение - 5 В, тактовая частота процессора – 16 МГц, число аналоговых входов – 6, число цифровых входов-выходов – 14, максимальный ток одного вывода – 40 мА, объем flash-памяти 32 КБ, связь с компьютером – USB, наличие АЦП преобразователя.

На рисунке А.2 представлен блок индикации и управления. Он содержит следующие элементы – кнопка Кн1 (reset) для перезапуска программы, 4 светодиода с токоограничивающими резисторами (зеленый – сигнализирует о разрядке испытуемого объекта, красный – зарядка объекта, белый – кратковременная разрядка объекта, желтый – измерение напряжения на объекте), кнопка Кн2 для запуска программы, тумблер Т2, включает режим восстанавливающегося напряжения или саморазряда, тумблер Т1 выбирает коэффициент усиления усилителя  $K_u=1$  или  $K_u=10$ .

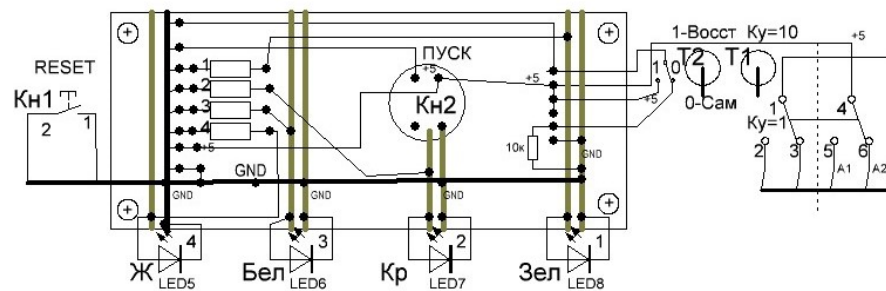


Рисунок А.2 Блок управления и индикации

Схема блока релейной коммутации показана на рисунке А.3. Блок построен на основе четырех герконовых реле марки LI05-1A85. Основные характеристики реле – входное сопротивление 10 Ом, рабочее напряжение 5 В, пробивное напряжение между контактами - 2,5 кВ (пост. ток), пробивное напряжение обмотка-контакт 7 кВ (пост. ток), входная емкость 0,5 пФ, время срабатывания 1,1 мс, сопротивление обмотки- 200 Ом, ток срабатывания- 25 мА, добавочные резисторы ограничивают ток до 16,6 мА. Сигнал на коммутационный блок приходит через «ВХОД». По заданной программе поочередно на все реле Ардуино посылает импульсы амплитудой 5 В и воспроизводит режим испытания, например [Р1].

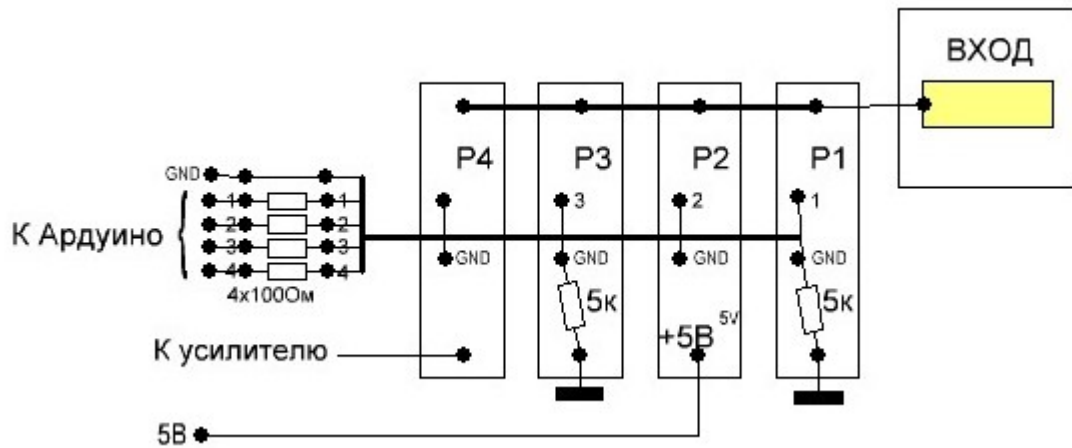


Рисунок А.3 Блок релейной коммутации

Сигнал от образца поступает на коммутатор, состоящий из четырех герконовых реле РГ LI05-1A85, последовательно выполняющих функции, необходимые для измерения  $U_c(t)$  и  $U_b(t)$ . Эти функции обеспечивают последовательность следующих операций.

- А. Выдержка образца в замкнутом состоянии для удаления статического заряда.
- В. Зарядка объекта от источника напряжения 5В в течение заданного времени.
- С. Закорачивание объекта на короткое время 0,1-10 с.
- Д. Подключение объекта к усилителю (начало измерения напряжения).

Пункт С выполняется только при работе схемы в режиме измерения восстановленного напряжения. В противном случае схема работает в режиме измерения саморазряда, при этом контроллер пропускает пункт С.

После реле Р4 сигнал приходит на неинвертирующий вход операционного усилителя LMC6041 (см. рисунок А.4). Этот усилитель благодаря полювому входу имеет входное сопротивление более  $10^{13}$  Ом, типовое входное напряжение смещения 1 мВ, дрейф смещения входного напряжения 1,3 мкВ/°С. Коэффициент усиления меняется с помощью переключателя Т3 (рисунок А.4) – в положении 2 прямая отрицательная обратная связь делает коэффициент равным единице, а в положении 1 при параметрах резисторов, показанных на схеме, коэффициент равен

10. На схеме показана также резистивная цепь R1R2R3, позволяющая вводить в усилитель потенциал, компенсирующий накапливающееся естественное смещение.

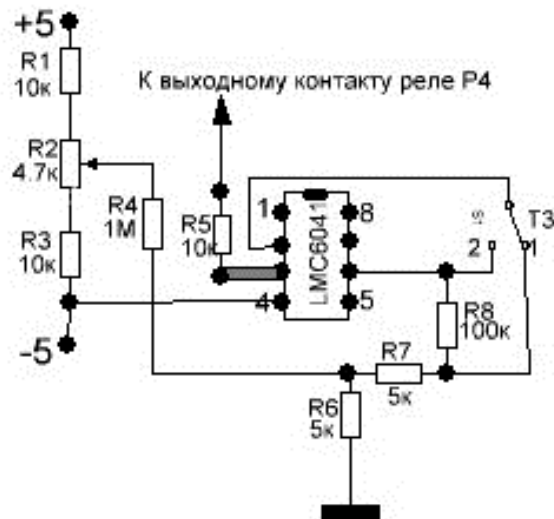


Рисунок А.4 Блок усилителя.

Параметры режима испытания конденсаторов задаются в программе и отображаются на дисплее (ICE 20x4). На рисунке 3.5 показан вид экрана дисплея в процессе выполнения предварительной разрядки объекта.

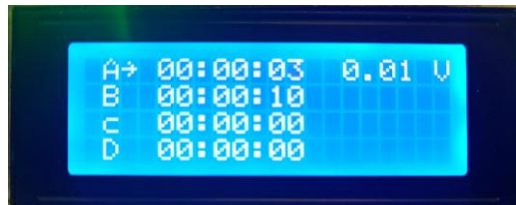


Рисунок А.5 Вид дисплея прибора при измерении восстанавливающегося напряжения на конденсаторе.

В строке А (очистка конденсатора от заряда) видно, что до окончания очистки осталось 3 секунды, а напряжение на конденсаторе равно 0,01 В.

Для ввода информации в дисплей использован энкодер, преобразующий угол поворота в электрические импульсы, перемещающие курсор на дисплее по выбранной строке.

Автоматическое управление коммутатором осуществляется с помощью модуля Arduino UNO и его микроконтроллера ATmega328P, в который загружена специально разработанная нами программа «Absorption Control» (Государственная регистрация программы для ЭВМ, Свидетельство № 2023685981). Алгоритм программы показан на рис А.6.

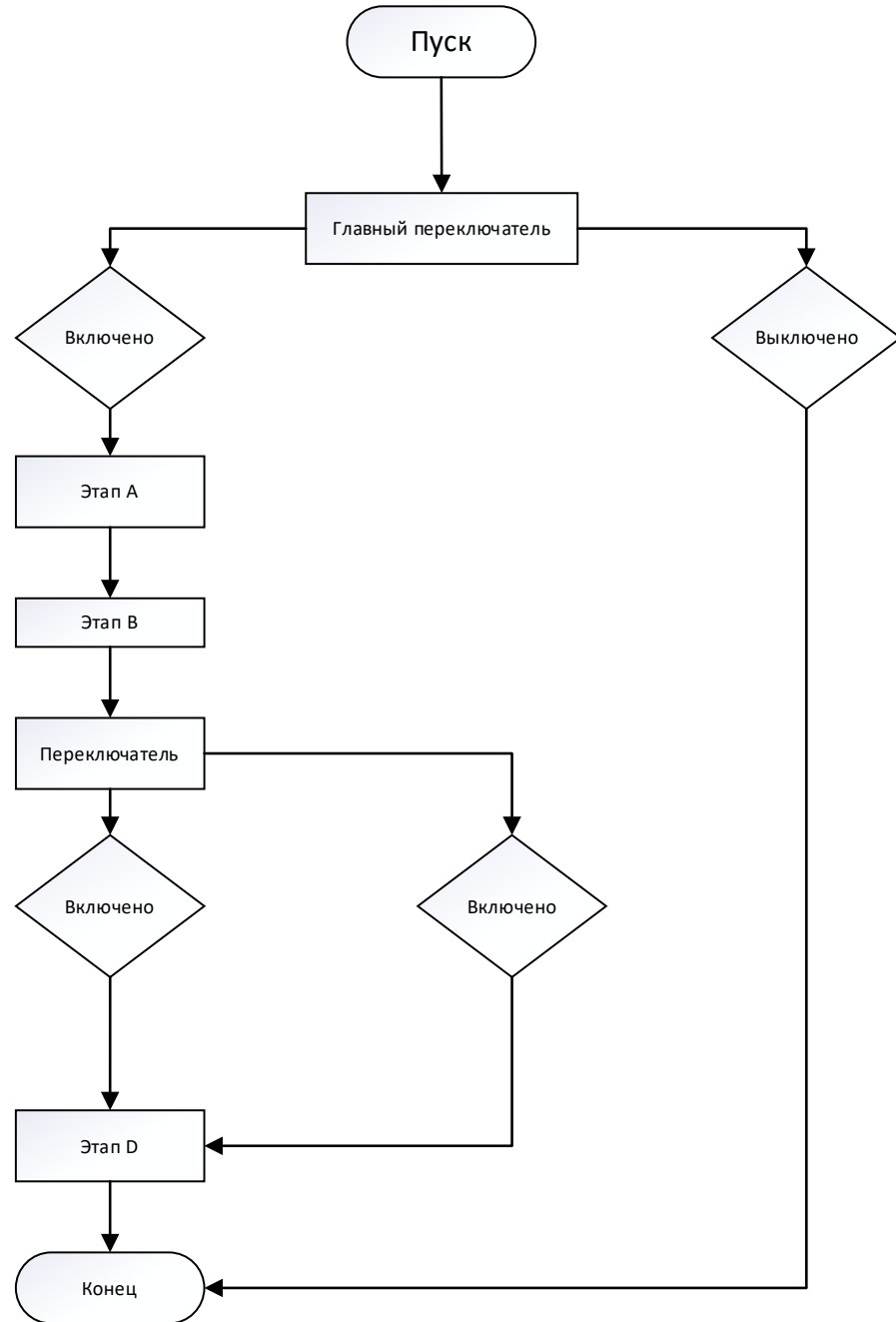


Рисунок А.6 Алгоритм программы

Модуль Arduino Uno, плата с герконовыми реле и усилителем, дисплей с управляющим энкодером, кнопки управления, переключатели, сигнальные светодиоды в совокупности представляют собой измерительно-управляющий блок, помещенный в экранированный металлический корпус. Внешний вид прибора показан на рисунок А.7.



Рисунок А.7 Прибор для измерения восстановленного напряжения и напряжения саморазряда.

### Испытание прибора Абсорбция-3/23

Для проверки работоспособности прибора была спаяна из реальных конденсаторов и резисторов эквивалентная схема, показанная на рисунке А.8.

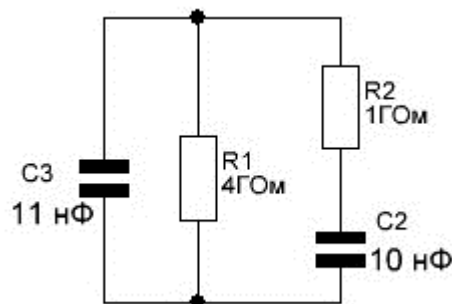


Рисунок А.8 Эквивалентная схема, имитирующая режим восстанавливающегося напряжения.

Эта же схема была воспроизведена в программе MicroCap12 при этом были заданы следующие параметры: напряжение на C1 конденсаторе  $U1=0$ , что соответствует кратковременной разрядке; а на C2 конденсаторе  $U2=5$ . На рисунке А.9 показан полученный в MicroCap 11 результат.

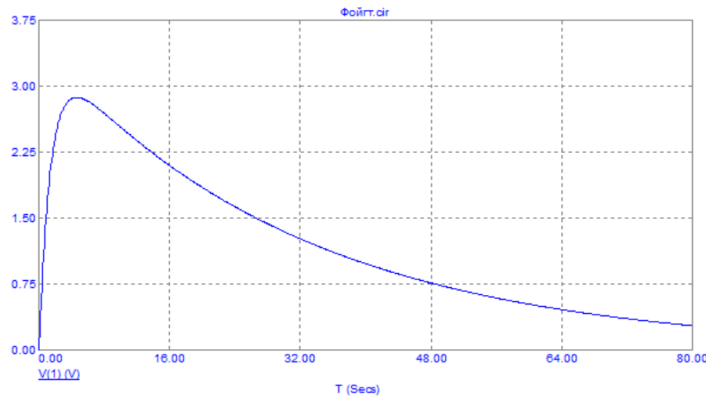


Рисунок А.9 Кривая, полученная с помощью программы MicroCap12

Затем реальная эквивалентная схема была подключена к прибору АБСОРБЦИЯ-3/23. Результат, полученный на приборе, представлен на Рисунке А.10.

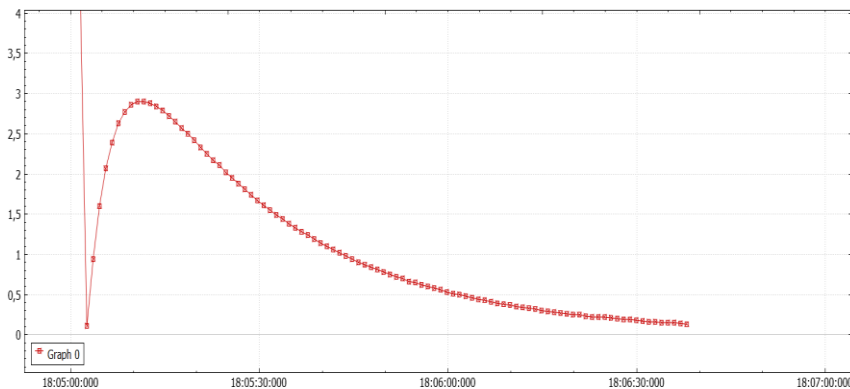


Рисунок А.10 Кривая, полученная в результате испытания реальной эквивалентной схемы на приборе АБСОРБЦИЯ-3/23

Как видно из рисунков А.9 и А.10, измерения с помощью прибора “Абсорбция-23/3” и кривая, полученная с использованием MicroCap-12, совпадают, что подтверждает правильность измерения прибора.

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б Программа для ЭВМ «Absorption Control»**

**Программа для ЭВМ «Absorption Control», соответствующая  
государственной регистрации. Свидетельство № 2023685981 от 01.12.2023**

```

#include <LiquidCrystal_I2C.h>
LiquidCrystal_I2C lcd(0x27, 20, 4);
//LiquidCrystal_I2C lcd(0x3F, 20, 4);
#define CLK 7
#define DT 6
#define SW 5
#include "GyverEncoder.h"
Encoder enc1(CLK, DT, SW); // для работы с кнопкой
int8_t arrowPos = 0; // позиция стрелки
int LED_WHITE_hour = 00, LED_WHITE_min = 00, LED_WHITE_sec = 00;
unsigned long int LED_GREEN_hour = 00, LED_GREEN_min = 00,
LED_GREEN_sec = 00;

int LED_RED_hour = 00, LED_RED_min = 00, LED_RED_sec = 00;
int time_YELLOW = 10000000; //sec
unsigned long previous;
int Millisecond;
int sec;
int min;
int hours;
int timer;
int switchPin8 = 8;
int switchState1 = 0;
int switchPin4 = 4;
int switchState2 = 0;
int switchPin3 = 3;
int switchState3 = 0;

int Go = 1; // Set to 0 (ZERO) to stop
int Go1 = 1; // Set to 0 (ZERO) to stop
int time_WHITE = LED_WHITE_hour * 3600 + LED_WHITE_min * 60 +
LED_WHITE_sec; //sec
int time_GREEN = LED_GREEN_hour * 3600 + LED_GREEN_min * 60 +
LED_GREEN_sec; //sec

```

```

int time_RED = LED_RED_hour * 3600 + LED_RED_min * 60 + LED_RED_sec;
//sec
int vals[4] = {time_WHITE, time_GREEN, time_RED, time_YELLOW}; //
массив параметров
int display_sec;
int volt;
int sensorValue = analogRead(A0);
int led1 = 9;
int led2 = 10;
int led3 = 11;
int led4 = 12;

void setup()
{
  Serial.begin (9600);
  Serial.setTimeout(1000);
  pinMode(switchPin8, INPUT);
  pinMode(switchPin4, INPUT);
  pinMode(switchPin3, INPUT);
  pinMode(led4, OUTPUT);
  pinMode(led1, OUTPUT);
  pinMode(led2, OUTPUT);
  pinMode(led3, OUTPUT);
  enc1.setType(TYPE2);
  enc1.setFastTimeout(40);
  lcd.init();
  lcd.backlight();
  printGUI();

  lcd.setCursor(1, 0);      //starting position
  lcd.print("A");
  if (LED_WHITE_hour < 10) {
    lcd.setCursor(4, 0);
    lcd.print("0");
  } lcd.setCursor(5, 0);
  lcd.print(LED_WHITE_hour);
  lcd.setCursor(6, 0);
  lcd.print(":");
  if (LED_WHITE_min < 10) {
    lcd.print("0");
  }
}

```

```

lcd.print(LED_WHITE_min);
lcd.print(":");
lcd.print(LED_WHITE_sec);
lcd.setCursor(1, 1);      //starting position
lcd.print("B ");

```

```

if (LED_GREEN_hour < 10) {
  lcd.print("0");
} lcd.setCursor(5, 1);
lcd.print(LED_GREEN_hour);
lcd.setCursor(6, 1);
lcd.print(":");
if (LED_GREEN_min < 10) {
  lcd.print("0");
}
lcd.print(LED_GREEN_min);
lcd.print(":");
lcd.print(LED_GREEN_sec);

```

```

lcd.setCursor(1, 3);      //starting position
lcd.print("D 00:00:00");

```

```

switchState2 = digitalRead(switchPin3);
if (switchState2 == LOW) {
  vals[2] = 00;
  LED_RED_hour = 00;
  LED_RED_min = 00;
  LED_RED_sec = 00;
}
else if (switchState2 == HIGH) {
  vals[2] = time_RED;
}

```

```

lcd.setCursor(1, 2);      //starting position
lcd.print("c ");
if (LED_RED_hour < 10) {
  lcd.print("0");
} lcd.setCursor(5, 2);
lcd.print(LED_RED_hour);
lcd.setCursor(6, 2);
lcd.print(":");
if (LED_RED_min < 10) {
  lcd.print("0");
}

```

```

}
lcd.print(LED_RED_min);
lcd.print(":");
if (LED_RED_sec < 10) {
  lcd.print("0");
}
lcd.print(LED_RED_sec);

}

void loop ()

{
  switchState3 = digitalRead(switchPin4);
  if (switchState3 == HIGH) {
    volt = 12;
  }
  else if (switchState3 == LOW) {
    volt = 5;
  }
  }

  enc1.tick();

  if (enc1.isTurn()) { // при любом повороте
    lcd.clear();
    int increment = 0; // локальная переменная направления

    // получаем направление
    if (enc1.isRight()) increment = 1;
    if (enc1.isLeft()) increment = -1;
    if (enc1.isFastR()) increment = +60;
    if (enc1.isFastL()) increment = -60;
    vals[arrowPos] += increment;

    increment = 0; // обнуляем инкремент
    if (enc1.isRightH()) increment = 1;
    if (enc1.isLeftH()) increment = -1;
    // меняем параметры

    arrowPos += increment; // двигаем курсор
    arrowPos = constrain(arrowPos, 0, 3); // ограничиваем

```

```

printGUI();
}

```

```

switchState1 = digitalRead(switchPin8);
Go = (switchState1 == HIGH) ? 1 : 0 ;
if (millis() >= (previous)) {
  previous = millis() + 1;
  Millisecond += Go;
  if (Millisecond == 1000) {
    Millisecond = 0;
    sec++;
    if (sec == 60)
    {
      sec = 0;
      min++;
    }
    if (min == 60)
    {
      min = 0;
      hours++;
    }
  }
}

```

```

timer = sec + min * 60 + hours * 3600;

```

```

if ( timer <= vals[0] && timer >= 0)
{
  digitalWrite(led1, HIGH);
  digitalWrite(led4, HIGH);
}

```

```

if (timer >= 0) {
  display_sec = vals[0] - timer;
  int sensorValue = analogRead(A0);
  // Convert the analog reading (which goes from 0 - 1023) to a voltage (0 -

```

5V):

```

float voltage = sensorValue * (5.0 / 1023.0);
Serial.println(voltage);
lcd.setCursor(14, 0);      //starting position
lcd.print(voltage);
lcd.print(" V");
long countdown_hour = display_sec / 3600;

```

```

long countdown_minute = ((display_sec / 60) % 60);
long countdown_sec = display_sec % 60;
lcd.setCursor(1, 0);      //starting position
lcd.print("A");
lcd.setCursor(1, 1);      //starting position
lcd.print("B ");
if (LED_GREEN_hour < 10) {
  lcd.print("0");

} lcd.setCursor(5, 1);
lcd.print(LED_GREEN_hour);
lcd.setCursor(6, 1);
lcd.print(":");
if (LED_GREEN_min < 10) {
  lcd.print("0");
}
lcd.print(LED_GREEN_min);
lcd.print(":");
if (LED_GREEN_sec < 10) {
  lcd.print("0");
}

lcd.print(LED_GREEN_sec);
lcd.setCursor(1, 2);      //starting position
lcd.print("c ");
if (LED_RED_hour < 10) {
  lcd.print("0");
} lcd.setCursor(5, 2);
lcd.print(LED_RED_hour);
lcd.setCursor(6, 2);
lcd.print(":");
if (LED_RED_min < 10) {
  lcd.print("0");
}
lcd.print(LED_RED_min);
lcd.print(":");
if (LED_RED_sec < 10) {
  lcd.print("0");
}
lcd.print(LED_RED_sec);
lcd.setCursor(1, 3);      //starting position

```



```

    } lcd.setCursor(5, 2);
    lcd.print(LED_RED_hour);
    lcd.setCursor(6, 2);
    lcd.print(":");
    if (LED_RED_min < 10) {
        lcd.print("0");
    }

    lcd.print(LED_RED_min);
    lcd.print(":");
    if (LED_RED_sec < 10) {
        lcd.print("0");
    }

    lcd.print(LED_RED_sec);
    lcd.setCursor(1, 3);          //starting position
    lcd.print("D 00:00:00");
    lcd.setCursor(1, 1);          //starting position
    lcd.print("B ");
    lcd.setCursor(4, 1);
    if (countdown_hour < 10) {
        lcd.print("0");
    }

    lcd.print(countdown_hour);
    lcd.print(":");
    if (countdown_minute < 10) {
        lcd.print("0");
    }

    lcd.print(countdown_minute);
    lcd.print(":");
    if (countdown_sec < 10) {
        lcd.print("0");
    }
    lcd.print(countdown_sec);
    if (timer == 0) {

    }
}

digitalWrite(led2, HIGH);
digitalWrite(led4, HIGH);
}

```

```

else {
  digitalWrite(led2, LOW);
}
if ( timer <= vals[0] + vals[1] + vals[2] && timer > vals[0] + vals[1])
{
  if (timer >= 0) {
    display_sec = vals[0] + vals[1] + vals[2] - timer;
    int sensorValue = analogRead(A0);
    // Convert the analog reading (which goes from 0 - 1023) to a voltage (0 -
5V):
    float voltage = sensorValue * (5.0 / 1023.0);
    Serial.println(voltage);
    lcd.setCursor(14, 2);      //starting position
    lcd.print(voltage);
    lcd.print(" V");
    long countdown_hour = display_sec / 3600;
    long countdown_minute = ((display_sec / 60) % 60);
    long countdown_sec = display_sec % 60;
    lcd.setCursor(1, 0);      //starting position
    lcd.print("A 00:00:00");
    lcd.setCursor(1, 1);      //starting position
    lcd.print("B 00:00:00");
    lcd.setCursor(1, 3);      //starting position
    lcd.print("D 00:00:00");
    lcd.setCursor(1, 2);      //starting position
    lcd.print("C");
    lcd.setCursor(4, 2);
    if (countdown_hour < 10) {
      lcd.print("0");
    }
    lcd.print(countdown_hour);
    lcd.print(":");
    if (countdown_minute < 10) {
      lcd.print("0");
    }
    lcd.print(countdown_minute);
    lcd.print(":");
    if (countdown_sec < 10) {
      lcd.print("0");
    }
    lcd.print(countdown_sec);
    if (timer == 0) {
  }
}

```

```

    }
    digitalWrite(led3, HIGH);
    digitalWrite(led4, HIGH);
  }
  else {
    digitalWrite(led3, LOW);
  }
  if (timer > vals[0] + vals[1] + vals[2])
  {
    digitalWrite(led4, HIGH);
    if (timer >= 0) {
      display_sec = timer - vals[0] - vals[1] - vals[2];
      int sensorValue = analogRead(A0);
      // Convert the analog reading (which goes from 0 - 1023) to a voltage (0 -
5V):
      float voltage = sensorValue * (5.0 / 1023.0);
      Serial.println(voltage);
      lcd.setCursor(14, 3);      //starting position
      lcd.print(voltage);
      lcd.print(" V");
      long countdown_hour = display_sec / 3600;
      long countdown_minute = ((display_sec / 60) % 60);
      long countdown_sec = display_sec % 60;
      lcd.setCursor(1, 0);      //starting position
      lcd.print("A 00:00:00");
      lcd.setCursor(1, 1);      //starting position
      lcd.print("B 00:00:00");
      lcd.setCursor(1, 2);      //starting position
      lcd.print("C 00:00:00");
      lcd.setCursor(1, 3);      //starting position
      lcd.print("D");
      lcd.setCursor(4, 3);
      if (countdown_hour < 10) {
        lcd.print("0");
      }
      lcd.print(countdown_hour);
      lcd.print(":");
      if (countdown_minute < 10) {
        lcd.print("0");
      }
      lcd.print(countdown_minute);
      lcd.print(":");
      if (countdown_sec < 10) {
        lcd.print("0");

```

```

    }
    lcd.print(countdown_sec);
    if (timer == 0) {
    }
  }
}
else {
}
}
}
if (switchState1 == LOW) {
  float voltage = sensorValue * (5.0 / 1023.0);
  Serial.println(voltage);
  digitalWrite(led2, LOW);
  digitalWrite(led1, LOW);
  digitalWrite(led3, LOW);
}
}

void printGUI() {
  // ВЫВОДИМ стрелку
  switch (arrowPos) {
    case 0: lcd.setCursor(1, 0);
      lcd.print("A");//starting position
      lcd.write(455); // ВЫВЕСТИ стрелку
      lcd.setCursor(5, 0);
      lcd.print(":");//starting position
      lcd.print(vals[0] - timer);
      break;
    case 1: lcd.setCursor(1, 1);
      lcd.print("B");//starting position
      lcd.write(455); // ВЫВЕСТИ стрелку
      lcd.setCursor(4, 1); //starting position
      lcd.print(":");
      lcd.print(vals[1] - timer);
      break;
    case 2: lcd.setCursor(1, 2);
      lcd.print("C");//starting position
      lcd.write(455); // ВЫВЕСТИ стрелку
      lcd.setCursor(4, 2); //starting position
      lcd.print(":");
      lcd.print(vals[2] - timer);
      break;
    case 3: lcd.setCursor(1, 3);

```

```
lcd.print("D");//starting position
lcd.write(455); // вывести стрелку
lcd.setCursor(4, 3); //starting position
lcd.print(":");
break;
}
}
```