

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

---

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

*На правах рукописи*

---

*Подпись аспиранта*

Джайасингхе Бентара Махасамилаге Дон Нилан Санкалпа

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В  
ПОЛИМЕРАХ

13.06.01 Электро- и теплотехника

13.06.01\_02 – Электротехнические материалы и изделия

Академическая степень **Исследователь. Преподаватель-исследователь**

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД**

Научный руководитель: доктор технических наук, проф.  
Борисова Маргарита Эдуардовна

Санкт-Петербург

2022

Научный доклад выполнен в \_\_\_\_\_ Института  
\_\_\_\_\_ федерального государственного автономного  
образовательного учреждения высшего образования «Санкт-  
Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель: \_\_\_\_\_  
*ученая степень, ученое звание, должность, ФИО полностью*

Рецензент: \_\_\_\_\_  
*ученая степень, ученое звание, должность, ФИО полностью*

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО  
«Санкт–Петербургский политехнический университет Петра Великого» и  
на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>.



## ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ .....	4
Перечень сокращений, условных обозначений и символов	4
<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>	
Введение.....	6
Глава 1. Литературный обзор .....	10
1.1 Электропроводность полимерных диэлектриков.....	10
1.2 Основные представления об абсорбционных явлениях в полимерах .....	16
1.3 Эквивалентная схема Фойгта.....	18
1.4 Термоактивационный анализ полимерных диэлектриков.....	22
1.5 Электретный эффект.....	25
1.6 Постановка задачи .....	26
Глава 2. Методика исследования.....	27
2.1 Объекты исследования .....	27
2.2 Методика измерений токов зарядки и разрядки.....	28
2.3 Методика разложения экспериментальных кривых $I_{зар}(t)$ и $I_{раз}(t)$ на экспоненты.....	29
2.4 Измерение токов термостимулированной деполяризации .....	30
2.5 Измерение электрической прочности пленок полиимида .....	32
2.5 Измерение компенсирующей разности потенциалов .....	33
Глава 3. Экспериментальная часть.....	36
3.1. Зависимости токов зарядки и разрядки от времени при разных температурах .....	36
3.2 Абсорбционные характеристики пленок Р-ОДФО и Р-СОД .....	40
3.3 Измерение токов ТСД пленок Р-ОДФО и Р-СОД.....	46
3.5 Электрическая прочность пленок полиимида .....	49
3.6 Изучение кинетики накопления и релаксации заряда в нетканых полотнах на основе ПМ и ПП.....	50
Заключение .....	55

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	56
-------------------------	----

## Введение

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

Для многих областей техники, например для аппаратуры сверхглубинного бурения скважин, авиационной аппаратуры, требуется терморезистивный полиимид полипиромеллитимид (ПМ), сохраняющий работоспособность при высоких температурах окружающей среды (до 200-250°C). На замену терморезистивным материалам приходят более технологичные термопластичные полиимиды.

Термопластичные полиимиды считаются одними из наиболее многообещающих диэлектрических материалов. Благодаря хорошим диэлектрическим свойствам, полиимиды находят применение в химической, энергетической, аэрокосмической индустриях. Свойство полиимидов сохранять поляризацию в тонких пленках (электретный эффект) является основополагающим для производства звуковых преобразователей и датчиков. Но данное свойство может негативно проявиться в сфере электроники, так как возможно накопление заряда на платах. В кабельной технике заряд, накопленный в изоляции, приводит к нежелательному искажению поля конструкции. Таким образом, нынешнее состояние индустрии подразумевает необходимость в широком изучении свойств термопластичных полиимидов.

**Актуальность:** Актуальность данной работы обусловлена широким использованием полимерных диэлектриков в электроизоляционной технике, в конденсаторостроении, в производстве электретов и т.д. Область применения свойств полимерных диэлектриков постоянно расширяется. В последние годы особый интерес проявляется к изучению модифицированных и композиционных полимерных материалов и к описанию долговременной электрической релаксации в них. 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 является весьма нежелательным явлением, так как искажает электрическое поле и уменьшает электрическую прочность и ресурс работы изоляции. Проведение исследований в этом направлении целесообразно в связи с расширяющимся применением этих пленок в качестве электрической изоляции в экстремальных условиях при воздействии не только электрического поля, но и механических усилий, температуры и влажности окружающей среды.

В современной технике и технологии полимерные пленки используются не только как изоляторы, но и как активные диэлектрики. Активные свойства диэлектриков определяются их способностью накапливать и длительное время сохранять неравновесное распределение заряда (электреты). 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, биотехнологиях и экологии. Модификация полимерных материалов

осуществляется с помощью новых технологий, например технологии MELT – BLOWN. В этом случае при применении этих технологий меняются надмолекулярная структура пленок и межмолекулярное взаимодействие, что приводит к изменению их электрофизических и электретных свойств, т.е. способности накапливать и сохранять заряд.

Накопление объемного заряда в значительной степени определяет процессы поляризации и нестационарного электропереноса в диэлектрике.

**Предполагаемая научная новизна:** Научная новизна заключается в изучении электрофизических и электретных свойств модифицированных полимерных пленок. Предполагается уточнить механизмы релаксационных процессов в полимерных пленках в широком интервале температур на основе современных физических моделей, определить микроскопические параметры релаксаторов, управляющих накоплением и транспортом зарядов и оценить пределы применимости физических моделей, сопоставляя экспериментально полученные результаты с рассчитанными зависимостями.

**Цель:**

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

- Изучить совокупность абсорбционных характеристик и провести их анализ на основе физических моделей и эквивалентных схем.
- Изучить температурную зависимость проводимости термопластичных пленок в переменном и постоянном электрическом поле в изотермическом и термостимулированном режимах.

- Рассчитать частотные зависимости диэлектрической проницаемости и фактора потерь в области низких частот в широком интервале температур.
- Определить электрическую прочность термопластичных пленок.
- Изучить процессы накопления и релаксации заряда под действием коронного разряда.

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1 Электропроводность полимерных диэлектриков

Диэлектрики с идеальной структурой не должны проводить электрический ток. В таких диэлектриках все заряженные частицы взаимосвязаны, они не могут приобретать ускорение под действием электрического поля, составляющую скорости в направлении поля и перемещаться на значительные по сравнению с молекулярными расстояниями. Однако в действительности в любом диэлектрике имеются нарушения структуры, обуславливающие наличие подвижных носителей зарядов (заряженных частиц), способных перемещаться на значительные расстояния под действием электрического поля. Носители заряда находятся в непрерывном тепловом движении. Внешнее электрическое поле действует на них с силой  $F=eE$ , сообщая ускорение  $a=F/m^* = eE/m^*$ , где  $m^*$  - эффективная масса носителя заряда.

Во многих случаях после подключения источника постоянного напряжения к электродам значение тока, проходящего через диэлектрик, с течением времени уменьшается. В зависимости от свойств диэлектрика и электродов, такой спад может быть вызван разными причинами:

- а) приэлектродной поляризацией в случае блокирующих контактов диэлектрика с электродами;
  - б) накоплением зарядов на границах раздела неоднородных диэлектриков и связанным с ним перераспределением электрического поля;
  - в) электроочисткой - необратимым удалением носителей заряда (ионов, коллоидных частиц) и разрядкой их на электродах;
  - г) захватом электронов (или дырок), инжектированных в диэлектрик, на ловушки.
- В этом случае носители заряда закрепляются, локализуются и перестают участвовать в переносе тока;

д) установлением релаксационной поляризации с течением времени, что определяет уменьшение со временем поляризационного тока.

В случае приэлектродной поляризации вблизи электродов накапливаются объемные заряды, что ведет к перераспределению потенциала по толщине диэлектрика

Рис. 1. Распределение потенциала по толщине кристалла кварца в момент подключения источника напряжения (1), через некоторое время (2) и после установления стационарного состояния (3).

В результате напряженность поля в средней части образца диэлектрика уменьшается, с чем и связан спад тока с течением времени. Объемные заряды создают ЭДС, направленную противоположно приложенному полю и достигающую нескольких киловольт (в связи с этим приэлектродная поляризация ранее называлась высоковольтной). Если источник напряжения отключить и замкнуть электроды на измерительный прибор, то появится ток разрядки, протекающий в направлении, обратном зарядному току, также убывающему с течением времени (рис. 2). При этом соблюдается приближенное равенство  $I_{зар} - I_{скв} = -I_{раз}(t - t_0)$ ,

Где  $t_0$  - момент отключения источника напряжения и замыкания электродов на измерительный прибор;  $I_{скв}$  - остаточный ток, устанавливающийся при  $t \rightarrow \infty$ .

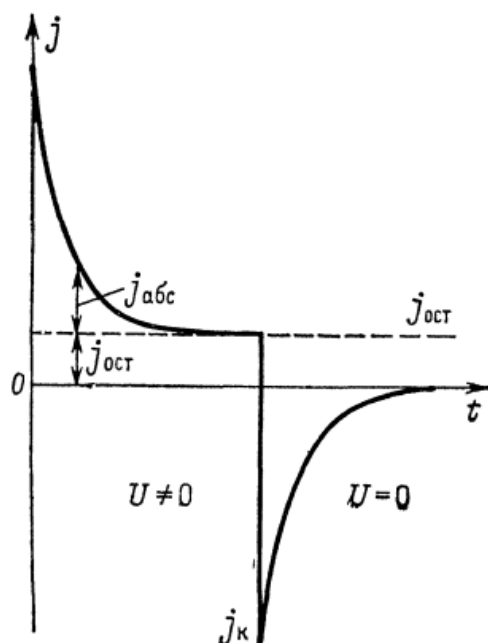


Рисунок. 1.1. Зависимость плотности тока от времени при зарядке и разрядке конденсатора с двухслойным диэлектриком.

Для расчета токов в постоянном электрическом поле используются следующие уравнения

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

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

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

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

Зависимости тока от времени при разных температурах представлена рис. 3. 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  $\lg I_{\text{разр}} = f(\lg t)$  сохраняется).

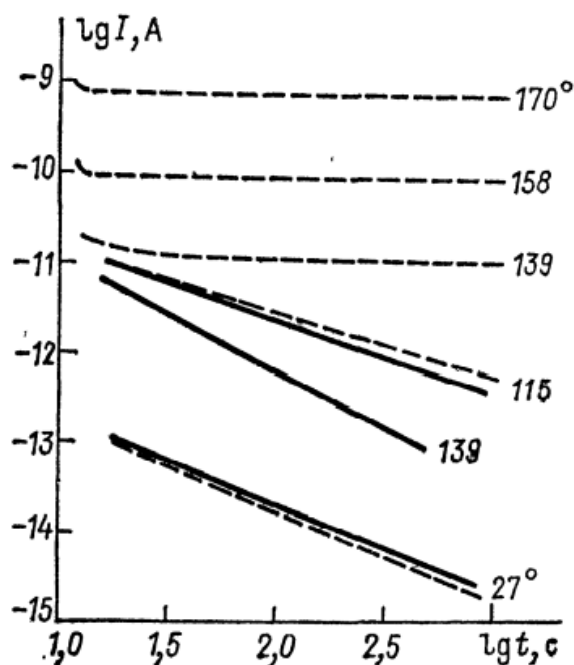


Рисунок 1.2. Зависимость тока от времени для ППХС при разных значениях температуры.

При температурах 158 и 170°С практически сразу устанавливается постоянное значение тока  $I_{\text{зар}}$ , а токи разрядки ничтожно малы. Следовательно, при повышенных температурах имеет место только сквозной ток, обусловленный движением носителей через слой полимера.

Изучение зависимости проводимости от напряженности электрического поля в полимерных диэлектриках осложняется необходимостью принимать во внимание спад тока с течением времени, определяемый временем выдержки образца под напряжением. 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  $\gamma$  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  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Однако в большинстве случаев установлено, что в области полей  $10^5$  -  $10^8$  В/м имеет место отклонение от закона Ома: величина  $\gamma_{\text{СКВ}}$  возрастает с увеличением поля. В таком случае, если скорость дрейфа носителей возрастает не пропорционально  $E$ , а более резко, зависимость  $\gamma_{\text{СКВ}}=f(E)$  может быть описана формулой Пуля для ионной проводимости.

$$\gamma = \gamma_0 \exp(\beta E) \quad (1.1)$$

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.

Причинами возникновения зависимости тока от времени  $I(t)$  могут быть, прежде всего, разные виды поляризации: приэлектродная, дипольно – ориентационная, поляризация Максвелла – Вагнера – Силларса [01-02]. Спадание тока со временем может быть обусловлено освобождением инжектированных зарядов с ловушек.

В соответствии с природой носителей заряда различают электронную и ионную проводимость полимерных диэлектриков. Удельная проводимость определяется сразу несколькими типами носителей заряда:

$$\gamma = \sum_i q_i n_i \mu_i \quad (1.2)$$

где  $n_i$  - концентрация,  $q_i$  - заряд и  $\mu_i$  - подвижность  $i$ -го вида свободных носителей заряда. Основными факторами, влияющими на электропроводность, являются температура, напряженность электрического поля, влажность окружающей среды. В работе [03] показано, что увлажнение полиимидных пленок Kapton приводит к резкому увеличению тока (рисунок 1.3). На этом принципе работают емкостные полиимидные датчики влажности [04].

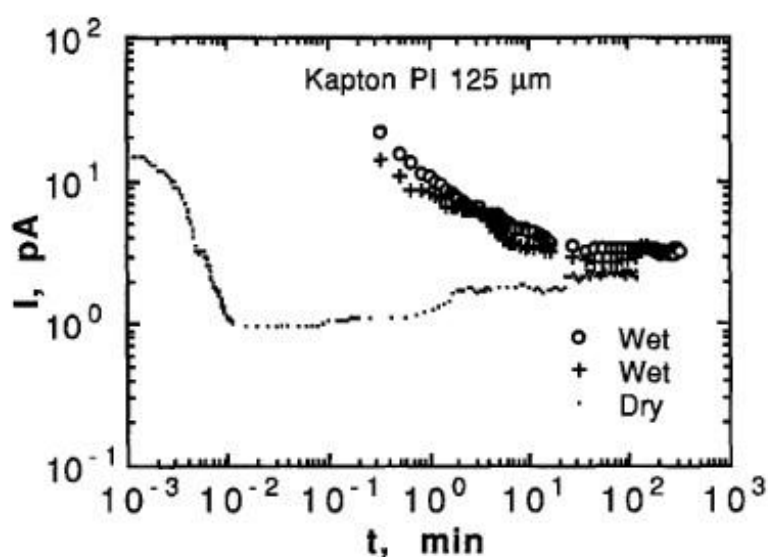


Рисунок 1.3 – Зависимость тока от времени для неувлажненной (Dry) и влажной (Wet) пленки полиимида [05]

При ионном типе проводимости используется модель потенциальных барьеров. Основной характеристикой проводимости в этом случае является энергия активации  $W$ .

Обычно проводимость полимеров определяется остатками катализаторов, ингибиторов, пластификаторов, которые остаются после технологических циклов синтеза. Электронная равновесная проводимость наблюдается в полимерах с

сопряжёнными двойными связями или с большим количеством различных примесей в диэлектрике. Наряду с равновесными носителями заряда свой вклад в электропроводность полимеров могут вносить и неравновесные носители. Появления неравновесных носителей заряда в полимерах может быть связано с процессами инжекции электронов и дырок. К факторам, создающим избыточные носители заряда, относятся радиоактивное облучение, обработка в газовом разряде, а также фотогенерация.

В зависимости от характера переноса носителей заряда в полимерах выделяют дрейфовый, прыжковый и диффузионный механизм.

На тип проводимости влияет степень кристалличности материала. Известно, что при увеличении степени кристалличности электронная проводимость растёт, а влияние кристалличности на ионную проводимость неоднозначно. [06-08].

В полимерных диэлектриках может иметь место прыжковая проводимость. Вероятнее всего, кристаллиты уменьшают длину прыжка носителей заряда из ловушек, которые локализованы в основном в аморфной фазе.

Однако в ряде работ авторы указывают [09-10] на то, что при увеличении степени кристалличности проводимость возрастает. В первую очередь это связано с ловушками на границе раздела аморфной и кристаллической фазы. Эти ловушки могут быть как мелкими, так и глубокими.

## **1.2 Основные представления об абсорбционных явлениях в полимерах**

При прохождении тока через диэлектрик в нем протекает комплекс сложных явлений, приводящих к накоплению абсорбционных зарядов, в результате чего поле становится неоднородным. Абсорбционные явления в диэлектриках проявляются в спадающих токах зарядки  $I_{зар}(t)$  и разрядки  $I_{раз}(t)$ , уменьшающемся напряжении саморазряда  $U_c(t)$  и восстановленном напряжении

$U_B(t)$  [120, 121]. На рисунке 1.10 (а, б) приведены схематические зависимости абсорбционных характеристик. Здесь  $U_p$  – приложенное постоянное напряжение,  $t_1$  – время зарядки диэлектрика,  $t_2$  – время закорачивания электродов на малый промежуток времени,  $t_3$  – время измерения  $U_B(t)$ . На основе экспериментально полученных  $I_{зар}(t)$ ,  $I_{раз}(t)$ ,  $U_c(t)$ ,  $U_B(t)$  проводят расчёт частотных зависимостей комплексного сопротивления  $Z(\omega)$  или комплексной проводимости  $Y(\omega)$ , фактор диэлектрических потерь  $\varepsilon''$ .

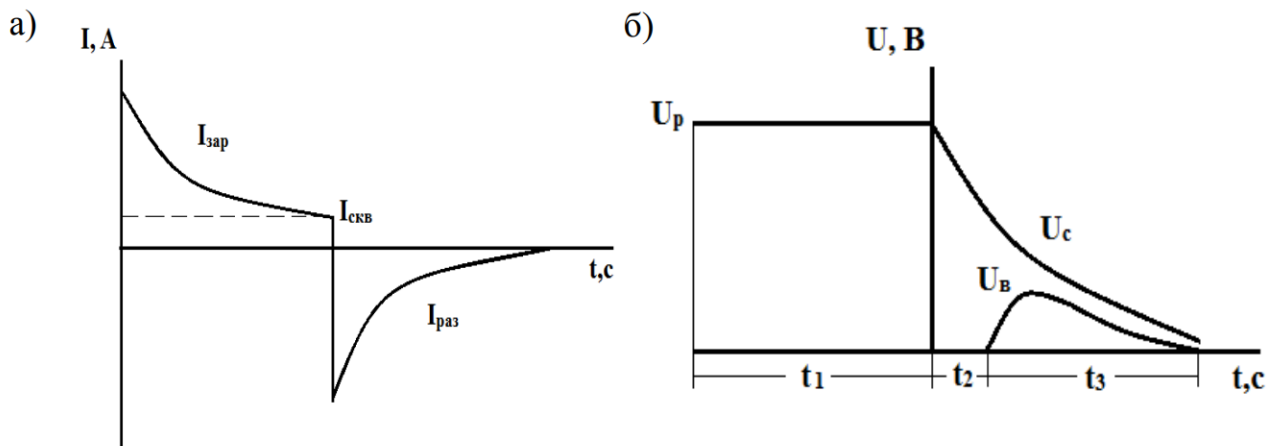


Рисунок 1.4. - Схематическое изображение  $I_{зар}(t)$  и  $I_{раз}(t)$  (а);  $U_c(t)$  и  $U_B(t)$  (б)

а) токов зарядки  $I_{зар}(t)$  и токов разрядки  $I_{раз}(t)$

б) напряжение саморазряда  $U_c(t)$  и восстановленного напряжения  $U_B(t)$

Абсорбционные явления могут быть весьма нежелательны. Они ограничивают использование диэлектриков в импульсных конденсаторах, так как накопленный заряд и накопленная энергия полностью не отдаются во внешнюю цепь. Появление восстановленного напряжения в высоковольтных конденсаторах может быть опасно для жизни. Наконец, абсорбционные явления искажают низкочастотные характеристики конденсаторов.

С другой стороны, абсорбционные характеристики электрической изоляции могут быть показателями ее неоднородности, качества и надежности [23].

Отрицательные эффекты, связанные с абсорбционными явлениями, характеризуются обычно коэффициентом абсорбции  $k_a$ , который является одной из основных эксплуатационных характеристик некоторых типов

конденсаторов [23,24]. Коэффициент абсорбции пленочных полимерных конденсаторов рассчитывается:

$$k_a = \frac{U_B}{U_p}; k_a = \frac{U_B(t)}{U_p} * 100\% \quad (1.31)$$

Другим методом определения  $k_a$  основаны на анализе временных зависимостей  $I_{зар}(t), I_{раз}(t)$ . Например, абсорбционная емкость  $C_a$  может быть вычислена отношением абсорбционного заряда  $Q_a$  к приложенному напряжению, в величина  $Q_a$  – это площадь ограниченная кривой абсорбционного тока:

$$Q_a = \int_0^{\infty} I_{раз}(t) dt \quad (1.32)$$

Коэффициент абсорбции высчитывается по формуле:

$$k_a = \frac{C_a}{C_a + C_0}, \text{ где } C_0 - \text{емкость, связанная с быстро устанавливающейся}$$

поляризацией.

Предельный коэффициент абсорбции  $k_{пр}$  был рассчитывается по параметрам схемы Фойгта:

$$k_{пр} = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} c_i}{c_n + \sum_{i=1}^n c_i} \quad (1.33)$$

При изучении механизмов электропроводности диэлектриков возникает ряд препятствий. При измерении токов, протекающих в диэлектрике, появляется необходимость в сверхточной высокочувствительной аппаратуре по причине крайне низкой удельной проводимости высокоомных полимерных материалов. Эта проводимость существенно зависит даже от незначительного количества примесей: проводимость образцов различных партий одного и того же диэлектрика может отличаться на порядки.

### 1.3 Эквивалентная схема Фойгта.

Полный анализ всей совокупности абсорбционных характеристик  $I_{зар}(t), I_{раз}(t), U_c(t), U_B(t)$  диэлектриков может быть выполнен на основе

физических модельных представлений, а также соответствующих им эквивалентным схем.

В данной работе использовалась схема Фойгта, так как именно по этой эквивалентной схеме удобнее проводить анализ кривой тока зарядки(рис.1.6):

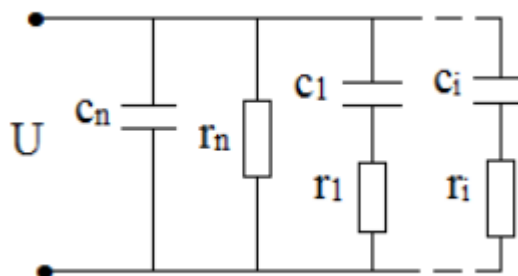


Рис.1.5. Эквивалентная схема Фойгта

Эквивалентная схема Фойгта описывает структурно – неоднородный диэлектрик.(Рис.1.6)

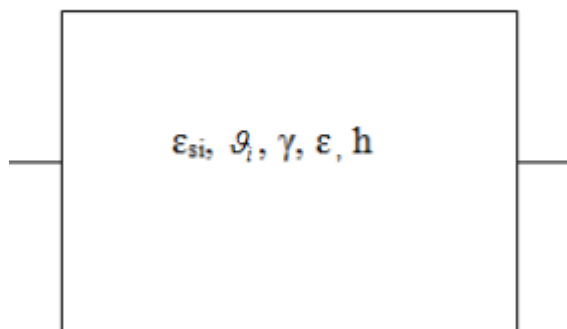


Рис.1.6. Модель диэлектрика с набором поляризационных составляющих

Такой диэлектрик обладает набором составляющих релаксационной поляризации, которые характеризуются совокупностью времен релаксации  $\vartheta_i$  и вкладов в диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon_{si}$ . Кроме этого, диэлектрик имеет удельную проводимость и безынерционную диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon$ .

От физической модели диэлектрика с набором релаксационных составляющих поляризации, характеризуемых системой уравнений ниже, легко перейти к эквивалентной схеме Фойгта с параметрами, определяемыми выражениями:

$$r_n = \frac{U}{I_{\text{СКВОЗ}}} ; c_n = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_M S}{h} ; \vartheta_n = c_n r_n = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_M}{\gamma} ; c_i = \frac{\vartheta_i}{r_i} ; r_i = \frac{\vartheta_i}{c_i} = \frac{h \vartheta_i}{\varepsilon_0 \varepsilon_{Si} S} \quad (1.15)$$

Где  $r_n$  – сопротивление 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;  $i=1,2,\dots,(n-1)$ .

В зависимости от количества элементов, присутствующих в эквивалентной схеме, абсорбционные характеристики имеют различный характер [25].

Исходные дифференциальные уравнения для такой эквивалентной схемы Фойгта имеют вид:

$$I^\Phi = \frac{dq_n}{dt} + \frac{q_n}{\vartheta_n} + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{dq_i}{dt} \quad (1.16)$$

$$U^\Phi = \frac{q_n}{c_n} = \frac{q_i}{c_i} + r_i \frac{dq_i}{dt} \quad (1.17)$$

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

В результате решения исходной системы уравнений с учетом начальных условий получим выражения для  $I_{\text{зар}}^\Phi(t), I_{\text{раз}}^\Phi(t), U_C^\Phi(t), U_B^\Phi(t)$ :

$$I_{\text{зар}}^\Phi(t) - I_{\text{СКВОЗ}}^\Phi = I_{\text{СКВОЗ}}^\Phi \sum_{i=1}^{n-1} \frac{r_n}{r_i} \exp\left(-\frac{t}{\vartheta_i}\right), \quad I_{\text{СКВОЗ}}^\Phi = \frac{U}{r_n} \quad (1.18)$$

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

$$U_C^\Phi(t) = U \sum_{i=1}^n \frac{\prod_{k=1}^n (\tau_i - \vartheta_k)}{\prod_{k \neq i}^n (\tau_i - \tau_k)} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right); \quad (1.20)$$

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

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

$$\prod_{i=1}^n (\tau - \vartheta_k) - \sum_{i=1}^{n-1} \tau_n c_i \prod_{k \neq i}^{n-1} (\tau - \vartheta_k) = 0 \quad (1.22)$$

После разложения зависимостей Изар-Искв=f(t) на сумму экспонент определяются предэкспоненциальные множители  $\tau_n/\tau_i$  и времена релаксации  $\vartheta_i$ . По полученным данным находятся параметры эквивалентной схемы Фойгта.

Существуют два основных подхода к представлению и анализу процессов или сигналов: во временной области и в частотной области. Исходя из того, что частота обратно пропорциональна времени возможен переход от одной зависимости к другой. В случае эквивалентной схемы Фойгта частотная зависимость  $Y(\omega)$  :

$$Y^\Phi(\omega) = \frac{1}{r_n} + i\omega c_n + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{i\omega c_i}{1 + i\omega\vartheta_i} = i\omega c_0(\varepsilon' - i\varepsilon'') \quad (1.23)$$

Где  $Y$  – комплексная проводимость,  $\omega$  – частота.

Изучение абсорбционных характеристик является хорошим методом контроля и диагностики электрической изоляции кабелей.

#### 1.4 Термоактивационный анализ полимерных диэлектриков

Основным методом для исследования процессов релаксации заряда в ускоренном режиме является метод токов термостимулированной деполяризации (ТСД) [45, 47, 48, 66]. Метод токов ТСД дает информацию о механизмах релаксации как гомо-, так и гетерозаряда. При измерении токов ТСД образец нагревается с линейной скоростью  $\beta = dT/dt$ . Спектр термостимулированной деполяризации поляризованного образца измеряется с замкнутыми на измерительный прибор электродами. При этом зависимость тока от температуры может описываться несколькими максимумами.

Положение этих максимумов определяется химической природы материала, способом зарядки образца и характером контакта образца с электродами. Пики токов ТСД обусловлены разрушением остаточной поляризации, либо релаксацией гомозаряда, закрепленного на ловушках. Механизм разрушения объемного гомозаряда связан с освобождением носителей заряда с ловушек и их последующим движением через объем образца. Дрейф освобождённых носителей заряда может происходить со слабым или сильным перезахватом на ловушки в объеме образца. Релаксация гомозаряда может быть обусловлена собственной проводимостью диэлектрика [17, 48]. По зависимостям токов ТСД можно определить энергию активации ловушек или функцию распределения ловушек по энергиям активации [45]. Направление тока ТСД определяется типом контакта образца с электродами [67]. В случае плотного контакта диэлектрика с электродом носители заряда перемещаются через приповерхностные слои, если его проводимость  $\gamma$  меньше  $\gamma$  толщи образца. При неплотном контакте движение носителей заряда происходит через объем диэлектрика. В этом случае максимум тока смещается в сторону более высоких температур.

Преимуществом метода токов ТСД над диэлектрической спектроскопией является информативность в области сверхнизких частот ( $10^{-3}$  -  $10^{-4}$ ) Гц и обнаружение пиков, связанных с релаксацией объемного заряда. В работах [68,69] показано, что на спектрах токов ТСД термопластичного полиимида NEW-TRI появляется пик, связанный с объемным зарядом, но при этом на диэлектрических и механических спектрах его не наблюдают.

Высокая чувствительность метода ТСД позволяет измерить пики релаксации в области низких частот. Это дает возможность определять температуры стеклования в полимерах. Метод токов ТСД может фиксировать появление примесей, влаги, изменение степени кристалличности, старение структуры.

Разрядка заряженных диэлектрических пленок определяется несколькими процессами, но основной причиной является тенденция к восстановлению электронейтральности диэлектрика.

В полярных полимерных электретах, главную роль в релаксации заряда играет процесс разупорядочения диполей, то есть релаксация гетерозаряда. Появление поляризации в этом случае связано с наличием в диэлектрике дипольно-ориентационной поляризации, заряженных полярных дефектов, обладающие дипольным моментом (например, комплекса междуузельный ион – вакансия, комплекса вакансий разных знаков и т.п). Эти полярные комплексы дефектов в литературе получили название «квазидиполи» [69].

Процесс разрушения дипольной поляризации сводится к разориентации диполей. Энергия необходимая для разориентации диполей составляет несколько эВ в расчете на один диполь. Этот процесс существенно ускоряется с повышением температуры образца. На зависимостях токов ТСД появляются несколько пиков, связанные с дипольно-групповой и дипольно-сегментальной релаксацией. При этом при низких температурах происходит релаксация диполей с маленькими энергиями, а при высоких с большими энергиями активации. Если разница в

энергиях активации диполей различной природы невелика, то зависимость тока от температуры описывается функцией распределения энергии активации по температуре.

Помимо гетерозаряда в заряженных пленках может накапливаться и объемный гомозаряд. Объемный гомозаряд распределяется по объему диэлектрика неравномерно, в основном располагаясь вблизи электродов. При нагревании он приобретает энергию и стремится нейтрализоваться или путем разряда на электродах, или в объеме образца путем рекомбинации с зарядами противоположного знака. В работе [70] показано, что зарядка в коронном разряде пленок полилактида с добавками SiO<sub>2</sub> приводит к появлению пиков на спектрах ТСД, связанных с разрушением как гетерозаряда, так и гомозаряда.

## 1.5 Электретный эффект

Электретами называются диэлектрические материалы, способные накапливать и сохранять электрический заряд, оставаясь поляризованным после снятия электрического поля. В большей или меньшей степени электретные свойства могут быть выявлены у любых диэлектриков. Эти характеристики зависят от глубины уровней захвата для электронов и длительности сохранения остаточной поляризации и электрического момента. Также электреты демонстрируют неравновесный квазистационарный заряд, и, следовательно, в некоторых вариантах постоянные времени разряда электретов могут быть больше времени изучения эффекта.

Диэлектрики могут подразделяться на гомо- и гетероэлектреты [10]. В случае совпадающей эффективной плотности заряда и электрода, данные электреты демонстрируют гомозаряд и называются гомоэлектретами. При формировании противоположного по знаку заряда – гетероэлектреты.

С учетом метода получения, данные материалы возможно разделить на несколько групп. Термоэлектреты образуются при изменении температуры материала при его нахождении в сильном электрическом поле. Фотоэлектреты можно получить под воздействием светового излучения в электрическом поле. Для создания трибоэлектретов необходимо трение образца об другое проводящее или диэлектрическое тело. Коронноэлектреты образуются в поле коронного разряда.

Электреты повсеместно распространены в быту в микрофонах и телефонах, аудиозаписывающей и звукоусиливающей аппаратуре. Помимо этого, электреты применяются в электронике, используется в дозиметрах и гидрофонах, могут быть использованы не только в медицинской технике, но и при лечении дегенеративно-дистрофических заболеваний суставов, при имплантации в суставы [11].

## 1.6 Постановка задачи

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

- 1) Провести комплексное исследование адсорбционных характеристик пленок ПМ на их основе в широком интервале температур;
- 2) Проанализировать экспериментальные данные на основе теории адсорбционных явлений;
- 3) Изучить адсорбционные явления и процессы релаксации заряда в полимерном диэлектрике при воздействии на него электрического поля;
- 4) определить механизм релаксации полиимидов в области высоких температур
- 5) исследовать термостабильность гомозаряда в пленках методом токов ТСД;
- 5) изучить электрическую прочность пленок

## Глава 2. Методика исследования

### 2.1 Объекты исследования

Объектами исследования являлись пленки полиимида Р-ОДФО (рис 2.1), Р-СОД(рис 2.2) , ПМ(рис 2.3), нетканый ПМ-ДАДФЭ.

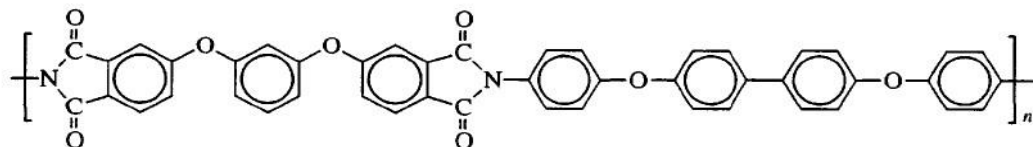


Рисунок 2.1. – Химическая формула Р-ОДФО

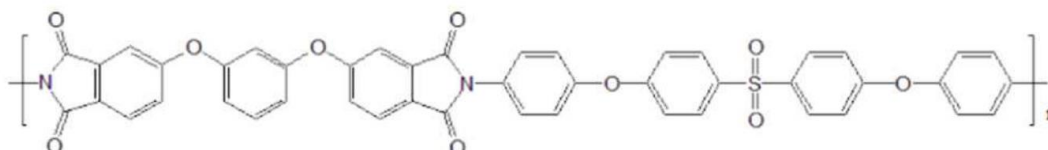


Рисунок 2.2. – Химическая формула Р-СОД

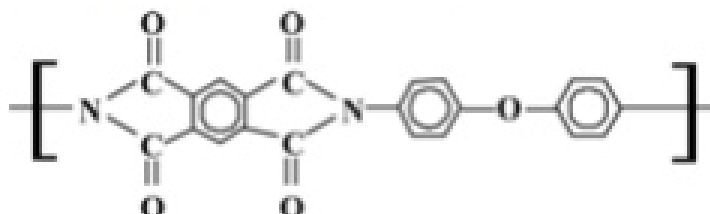


Рис. 2.3. Структурная формула ПМ (Картон)

Синтез и получение ПИ пленок Р-ОДФО и Р-СОД осуществлялось лабораторией ИВС РАН «Синтеза высокотермостойких полимеров».

## 2.2 Методика измерений токов зарядки и разрядки

Согласно ГОСТ 6433.2-71 при измерении удельного сопротивления плоских образцов диэлектриков применяется трехэлектродная система. Однако для полимерных пленок толщиной менее 100 мкм по ГОСТ 6-05-423-76 допустимо использовать более простую - двухэлектродную схему при наличии зазоров[2]. В работе использовались образцы пленок 30–60 мкм, Установка (рис.2.2) состоит из экранирующей камеры, что обеспечивает отсутствие шумов и помех во время измерений, измерительного прибора – пикоамперметра типа Минипи А2-4 со встроенным источником питания и измерительной ячейки. Токи измерялись в диапазоне температур от 25°C до 200°C в изотермических условиях, точность измерения тока  $10^{-11}$  А- $10^{-14}$  А. Точность поддержания температуры - 2°C.

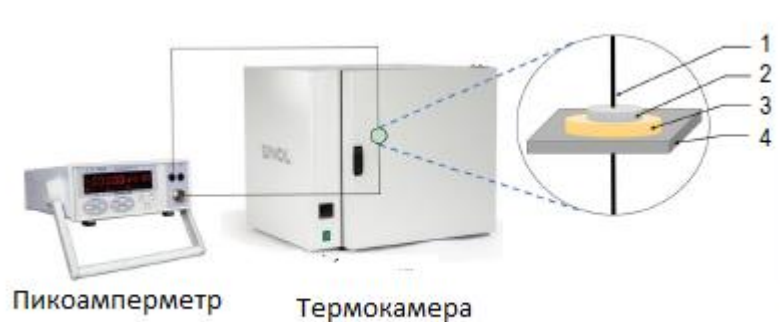


Рисунок.2.5. Принципиальная схема установки, где 2 - верхний электрод, 3 - полиимидная пленка, 4 – Заземленный электрод

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

Порядок измерения:

1. Перед измерением токов образец предварительно прогревался при температуре 200°C между закороченными электродами в течение 1-го часа, что исключало при проведении измерений влияние статического заряда и влаги в образце.

2. Затем образец охлаждался до комнатной температуры.
3. Измерения тока производились при температурах: 25°C, 50°C, 75°C, 100°C, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C в изотермических условиях и при постоянном напряжении 10В, то есть напряженности электрического поля 500 В/м.

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

Анализ экспериментальных кривых  $I_{\text{раз}}(t)$ ,  $I_{\text{зар}}(t)$  основан на разложении их на экспоненты. Рассмотрим методику такого разложения на экспоненты кривой

Эта зависимость сначала строится в полулогарифмическом масштабе. Как правило, если испытания проводились достаточно длительное время, то зависимость  $\ln I_{\text{зар}}(t) = f(t)$  при больших значениях  $t$  представляет собой почти прямую линию. Проводя касательную по этому участку соответствующую экспоненте  $I_{\text{раз}}(t) = I_1 \exp(-\frac{t}{\vartheta_1})$ , рассчитываем разность  $(U_c(t) - U_1^c(t))$ , затем строим зависимость  $\ln(U_c(t) - U_1^c(t)) = f(t)$  и по прямолинейному участку при больших значениях  $t$  выделяем следующую экспоненту  $U_2^c(t) = U_2^c(0) \exp(-\frac{t}{\vartheta_2})$ .

Такая операция повторяется до тех пор, пока зависимость

$\ln(U_c(t) - \sum_{i=1}^{n-1} U_i^c(t)) = f(t)$  не примет вид прямой линии, по которой определяются параметры последней из экспонент.

Для определения параметров эквивалентной схемы Фойгта необходимо разложить кривую тока зарядки на сумму экспонент в соответствии с формулой:

$$U_c(t) = \sum_{i=1}^n U_{0i}^c \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (2.1)$$

## 2.4 Измерение токов термостимулированной деполяризации

Согласно требованиям ГОСТ 25209-82, установка для проведения термоактивационной спектроскопии содержит следующие части, представленные в виде блок-схемы на рисунке 2.6.

Для измерения малых токов в электрометрической установке используется вольтметр-электрометр В7-30, который, получая сигнал с измерительного (верхнего) электрода, усиливается и отображается на цифровой шкале прибора. Выходное напряжение электрометра при измерениях тока на разных шкалах не превышает  $U \leq 10 \text{ мВ}$ . Осциллограф USB преобразует аналоговый сигнал в цифровой, а на персональном компьютере автоматически регистрируется измеряемый ток.

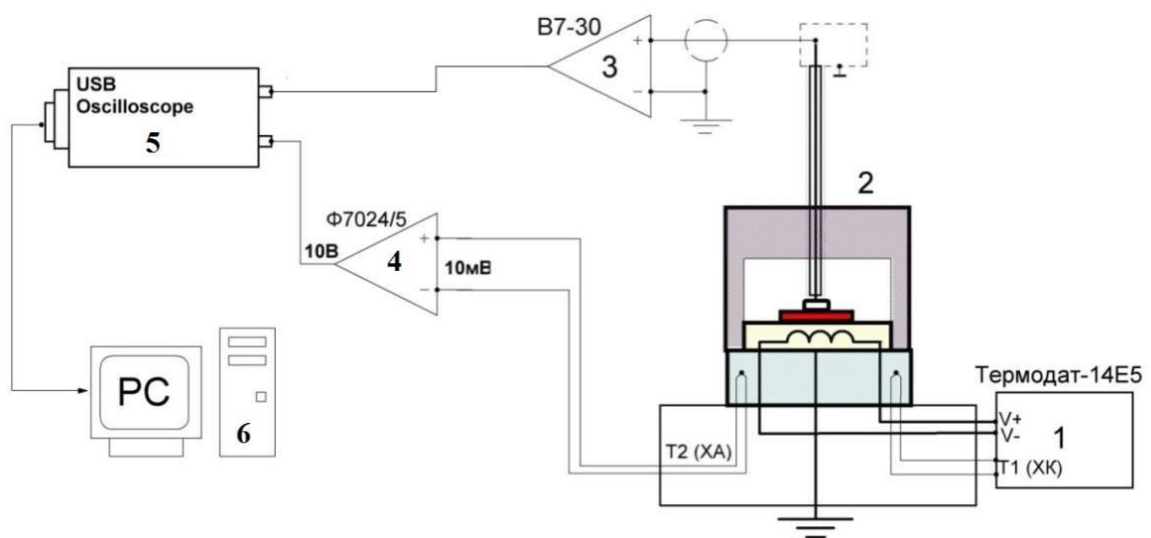


Рисунок 2.6. – Принципиальная схема электрометрической установки. 1 – Терморегулятор; 2 - измерительная ячейка; 3 – электрометр; 4 – усилитель постоянного тока; 5 – USB - осциллограф; 6 – ПК

Нагрев образца осуществлялся за счет контакта с нижним электродом, в который вмонтирован нагреватель. Температура регулировалась автоматическим программатором Термодат -14Е2. Датчиком температуры

является термопара хромель-копель, размещенная в нижнем электроде. Для измерения температуры образца используется термопара хромель-копель. Величина термо-эдс подается на осциллограф USB через усилитель постоянного тока, который усиливает сигнал в 500 раз.

Усиленные сигналы тока и термо-эдс поступают на USB осциллограф, преобразующий и выводящий сигналы на компьютер, с помощью которого осуществляется визуально-графическая регистрация зависимости  $J_{тсд} \square f$  (Т).

Разрешающая способность прибора составляет ( $10^{-15}$  -  $10^{-7}$ ) А с погрешностью 5%.

Большинство внешних деталей изготовленной ячейки выполнены из алюминия. Для надежной экранировки корпус ячейки заземлен в нескольких точках. Общий вид ячейки представлен на рисунке 2.7.

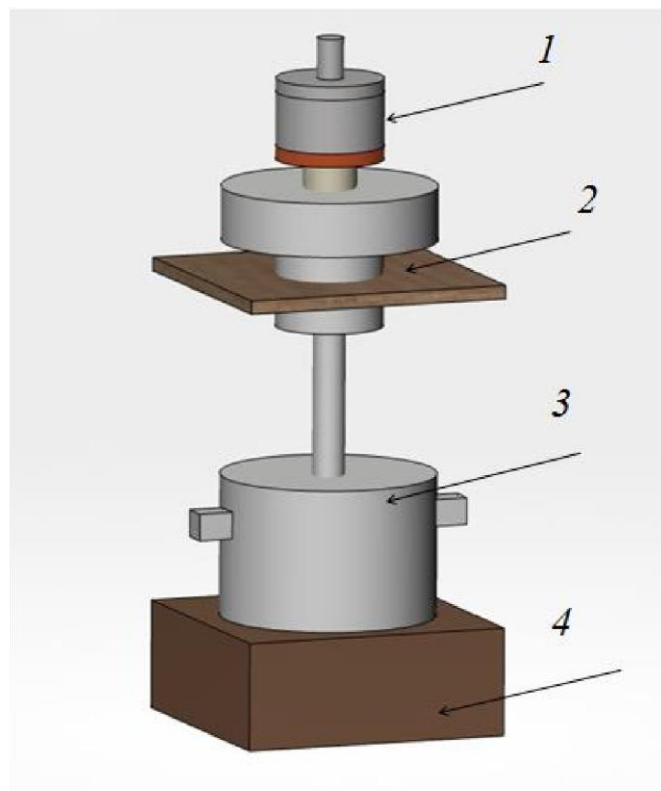


Рисунок 2.7 – Общий вид измерительной ячейки: 1 - съемный кожух, 2 - опорное основание, 3 – теплоизолирующая камера, 4– нагревательная ячейка

## 2.5 Измерение электрической прочности пленок полиимида

Для измерения электрической прочности пленок Р-ОДФО, Р-СОД и ПМ использовалась установка, схема которой приведена на рис. 2.11. Образец помещался на нижний электрод диаметром  $d=30$  мм, изготовленный из латуни. В качестве верхнего электрода использовался стальной шарик диаметром  $d=10$  мм. Верхний электрод (2) 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.

Пробой проводился на переменном напряжении частотой 50 Гц при скорости подъема 0,5 кВ/сек с помощью блока "СКАТ-5".

## 2.5 Измерение компенсирующей разности потенциалов

Измерение компенсирующей разности потенциалов  $U_K = U_{\text{Э}}$  (электретной) производилось методом индукции с вибрирующим электродом на установке, общий вид и блок схема которой представлены на рис. 2.10 и 2.11, соответственно.

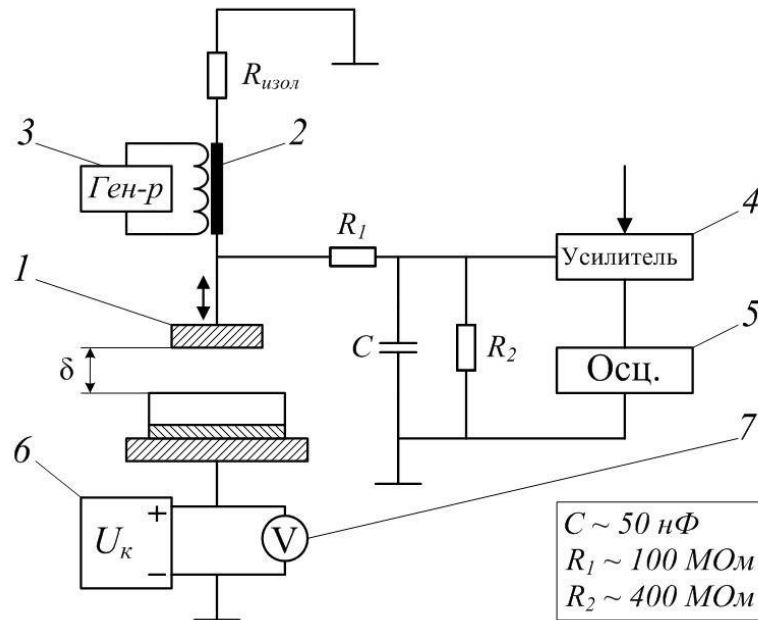


Рис 2.9 Принципиальная схема установки для измерения компенсирующей разности потенциалов.

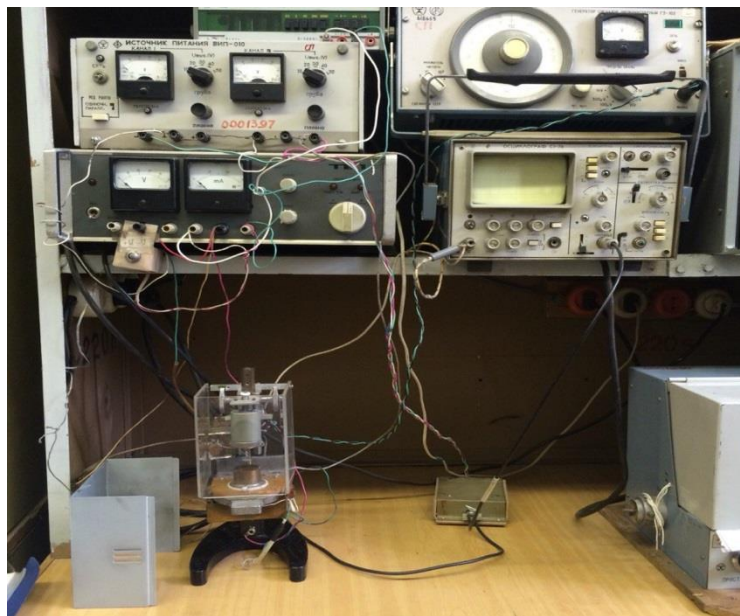


Рис 2.10 Установка для измерения компенсирующей разности потенциалов.

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

Заряженная пленка ПП помещается на неподвижный электрод. Верхний электрод располагался на расстоянии 2 мм от поверхности пленки. Этот электрод закреплен на диффузоре, на катушку которого подается напряжение от генератора звуковой частоты. Частота напряжения от генератора менялась от 100 до 300 Гц. Изменение во времени индуцированного в поле электрета заряда обеспечивает появление переменного сигнала синусоидальной формы с частотой вибрации электрода, который поступает на предварительный усилитель, а затем регистрируется на экране осциллографа. Для компенсации электрического поля, создаваемого электретом в зазоре электрод-электрет, используется источник плавно регулируемого постоянного напряжения. Компенсирующее напряжение  $U_K$  подается на электроды, между которыми находится электрет и подбирается таким, чтобы ток во внешней цепи, т.е. сигнал на экране осциллографа, был равен 0. В этот момент напряженность электрического поля между вибрирующим электродом и электретом и индуцируемый на электроде заряд также равны 0. Величина компенсирующего напряжения измеряется цифровым вольтметром и совпадает с разностью потенциалов между неподвижным электродом и поверхностью электрета (в воздушном зазоре  $\delta$ ), обращенной к вибрирующему электроду.

Гомозаряд возникает за счет внедрения в диэлектрик заряженных частиц извне и закрепления их в приповерхностных слоях диэлектрика: за счет инжекции носителей из электродов, под действием пучков заряженных частиц или газового разряда.

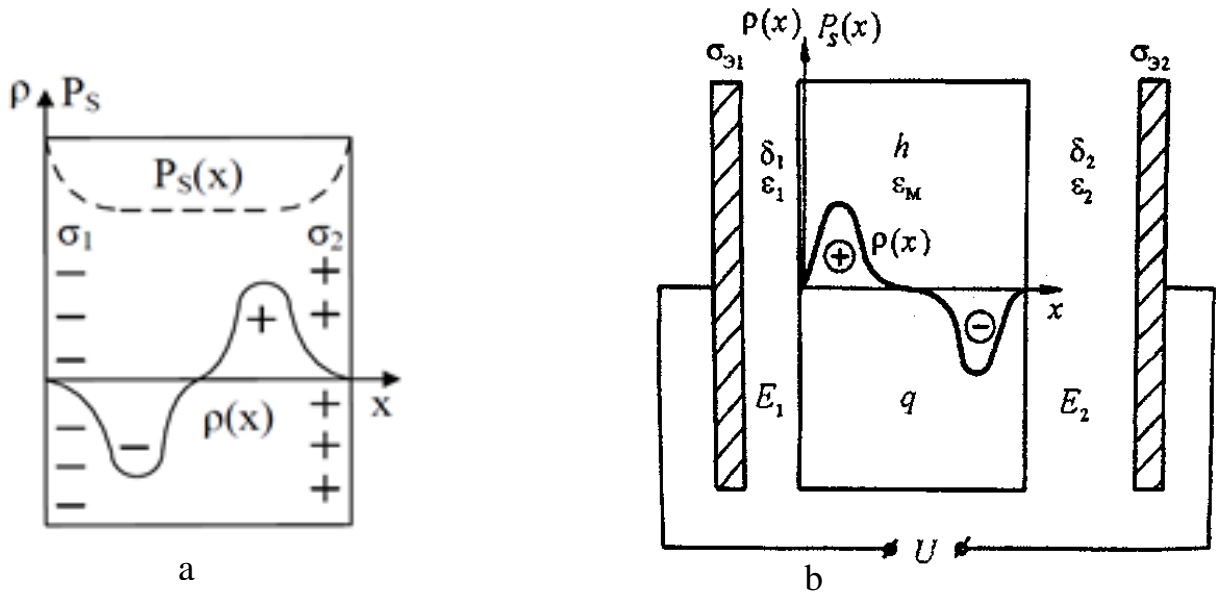


рис. 2.11 Схематическое изображение свободного (а) и закороченного между двумя металлическими электродами (б) электрета..

Основные характеристики электрета в свободном состоянии (без электродов) в общем случае, когда электретное состояние определяется поверхностным  $\sigma$ , объемным  $\rho$  зарядами и поляризацией  $P_s$ , рис 2.12 можно описать соотношениями

$$q = \sigma_1 + \sigma_2 + \int_0^h \rho dx \quad (2.1)$$

$$U_{\exists} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} \left[ \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} h + \int_0^h (x - \frac{h}{2}) \rho dx + \int_0^h P_s(x) dx \right] = \frac{M}{\varepsilon_0 \varepsilon} \quad (2.2)$$

Здесь  $M$ -электрический момент электрета относительно центральной плоскости  $h/2$ ;  $U_{\exists}$ -разность потенциалов между поверхностями электрета, находящегося в свободном состоянии без металлических электродов.

При определении  $U_{\exists}$  величина индуцированного на электроде заряда определяется диэлектрической проницаемостью среды и пленки, величиной воздушного зазора, толщиной пленки и зарядом на поверхности электрета.

$$\frac{d \sigma_{\text{инд}}}{dt} = j \quad (2.3)$$

$$\sigma_{\text{инд}} = \frac{\sigma}{(1 - \frac{\varepsilon_2 l}{\varepsilon_1 h})} \quad (2.4)$$

### Глава 3. Экспериментальная часть

Глава посвящена изучению температурной зависимости проводимости, процессов накопления и релаксации заряда, абсорбционных характеристик, электрической прочности в ПИ плёнках Р-ОДФО, Р-СОД и ПМ.

#### 3.1. Зависимости токов зарядки и разрядки от времени при разных температурах

Зависимости токов зарядки пленок Р-ОДФО и Р-СОД от времени измерялись при напряженности электрического поля  $E \approx 10^5$  В/м при разных значениях температуры от 25 до 200 °С. Результаты приведены на рисунках 3.1-3.2. Измерения проводились в течение длительного времени до установления постоянного тока.

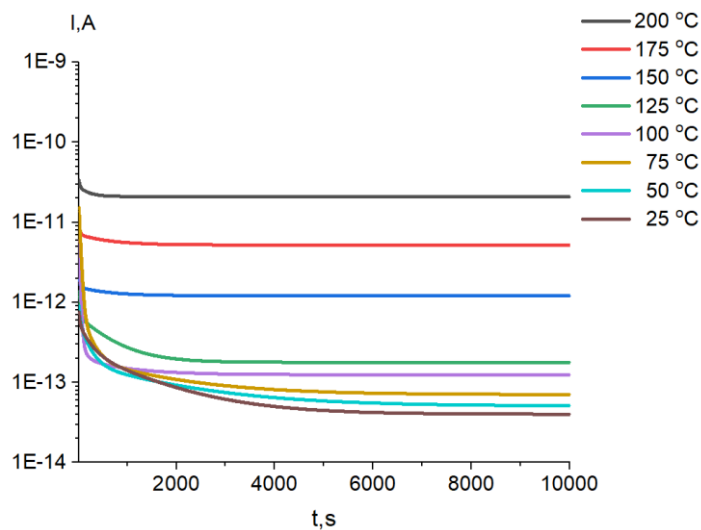


Рисунок 3.1. Зависимости токов зарядки от времени пленок Р-ОДФО

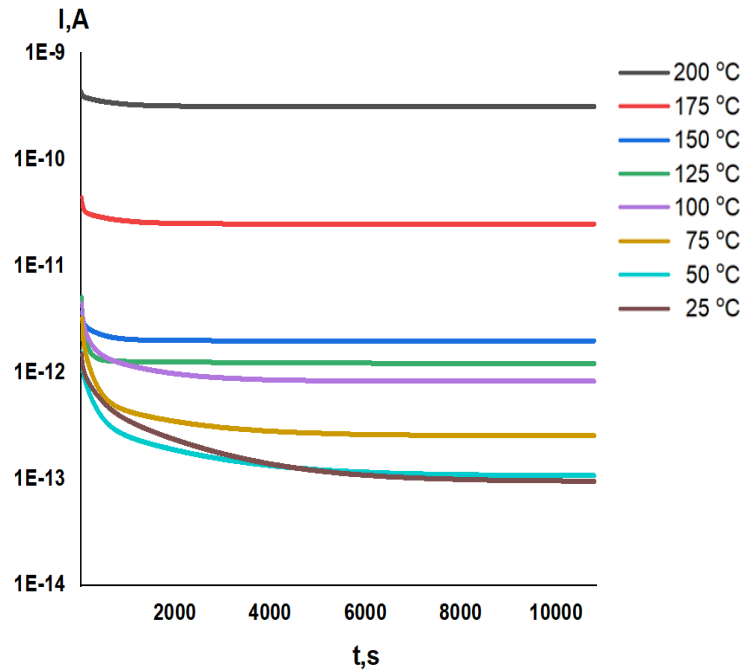


Рисунок 3.2. Зависимости токов зарядки от времени пленок Р-СОД

Как видно из полученных результатов, зависимости токов от времени пленок Р-ОДФО и Р-СОД описываются спадающими кривыми. Скорость спада в период от 0 до 2000 с достаточно высокая. После выдержки образца под напряжением устанавливается почти постоянный т.е. сквозной ток. Ток в пленках Р-ОДФО при температурах 150°C и выше составляет порядка  $10^{-11}$  А. Сквозной ток при температурах от 25°C до 125°C изменяется незначительно, в пределах  $10^{-12}$  А- $10^{-13}$  А.

На рис. 3.3 и 3.4 приведены зависимости  $I_{зар}(t)$ ,  $I_{раз}(t)$  и  $I_{ск}(t)$  пленок при  $T=50^{\circ}\text{C}$ . Из Графика видно, что абсорбционный ток зарядки симметричен току разрядки и имеет обратный знак, т.е. протекает в обратном направлении, что согласуется с литературными данными для полимерных диэлектрических пленок.

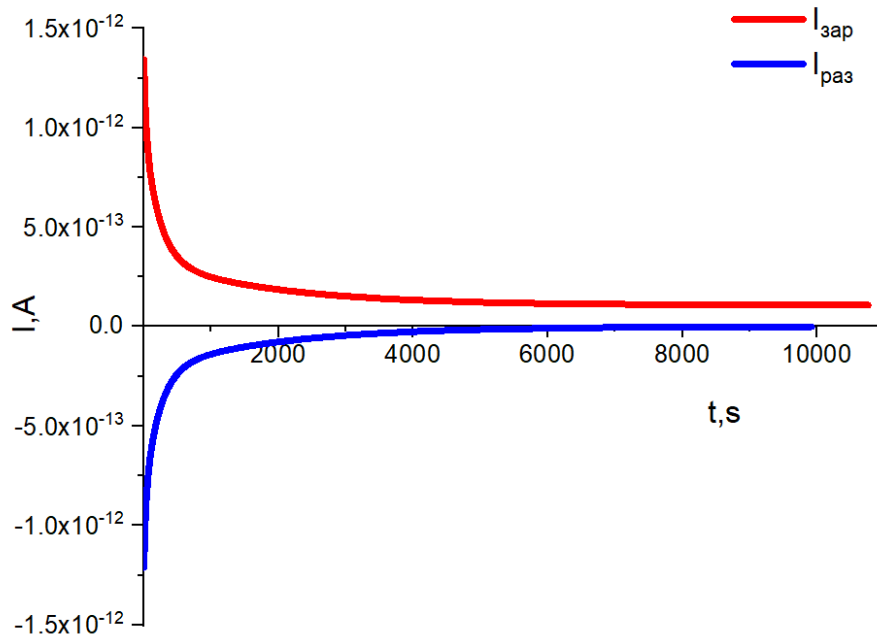


Рисунок 3.3. Зависимости токов зарядки и разрядки от времени пленок Р-ОДФО при температуре 50 °С

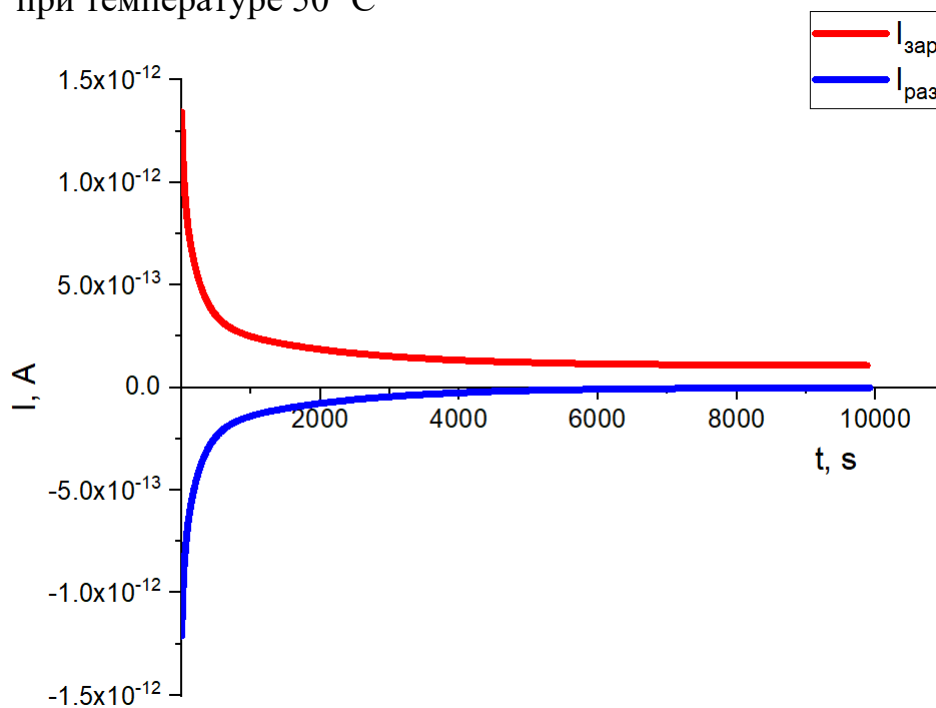


Рисунок 3.4. Зависимости токов зарядки и разрядки от времени пленок Р-СОД при температуре 50 °С

Зависимости абсорбционного тока зарядки  $I_{зар}(t)$  и разрядки  $I_{раз}(t)$  пленок Р-ОДФО, Р-СОД (рис. 3.3 и 3.4) практически симметричны как для одной, так для другой пленки [167]. Симметрия (рис. 3.3 и рис. 3.4) выполнялась при

относительно низких температурах (до  $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Выше  $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$  симметрия не соблюдалась, а при температуре  $T > 150\text{ }^{\circ}\text{C}$  устанавливался постоянный сквозной ток. Контрольные опыты показали, что при повторном измерении характер зависимостей  $I=f(t)$  воспроизводится.

По стационарным значениям токов, измеренных при разных температурах, рассчитывались зависимости проводимости (Рис 3.5)

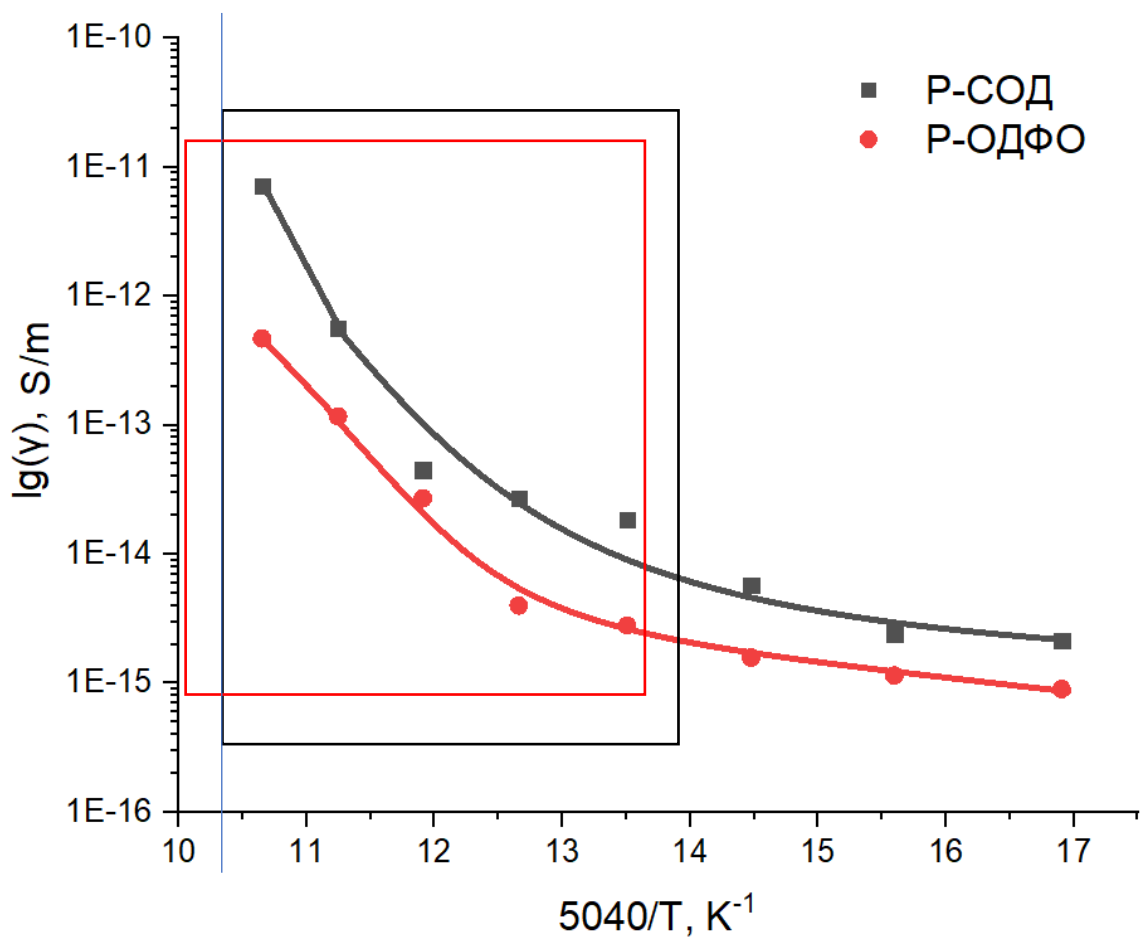


Рисунок 3.5 Температурные зависимости проводимости пленок ПИ P-ОДФО и P-СОД

Зависимости  $\lg(\gamma) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  описываются спадающими кривыми, что характерно для полимерных диэлектриков. Значения  $\gamma(T)$  близки для пленок ПИ

P-ОДФО и P-СОД, следовательно изменения структура ПИ P-ОДФО и P-СОД не оказывает влияния по проводимость этих пленок.

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

Таблица 3.1 Рассчитанные энергии активации  $W$  проводимости пленок P-ОДФО и P-СОД.

	W, эВ	
	(i)	(ii)
P-ОДФО	0.2	1.0
P-СОД	0.3	1.1

### 3.2 Абсорбционные характеристики пленок P-ОДФО и P-СОД

Анализ экспериментальной кривой  $I_{\text{зар}} = f(t)$  основан на разложении ее на сумму экспонент, Зависимость  $I_{\text{зар}} = f(t)$  строится в полулогарифмическом масштабе  $\ln I_{\text{зар}} = f(t)$  (рис 3.7). При больших значениях  $t$  полученная зависимость представляет собой почти прямую линию. Прямая, проведенная к этому участку соответствует экспоненте  $I_{\text{зар}}(t) = I_{\text{зар}1}(0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\vartheta_1}\right)$ . Далее рассчитывается разность  $I_{\text{зар}}(t) - I_{\text{зар}1}(t)$ , строится зависимость  $\ln(I_{\text{зар}}(t) - I_{\text{зар}1}(t)) = f(t)$  и по прямолинейному участку выделяется следующая экспонента  $I_{\text{зар}2}(0) = I_{\text{зар}1}(0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\vartheta_2}\right)$ . Эта операция повторяется до тех пор, пока зависимость  $\ln(I_{\text{зар}}(t) - \sum_{i=1}^{n-1} I_i^c(t)) = f(t)$  не примет вид прямой линии, по которой определяются параметры последней из экспонент.

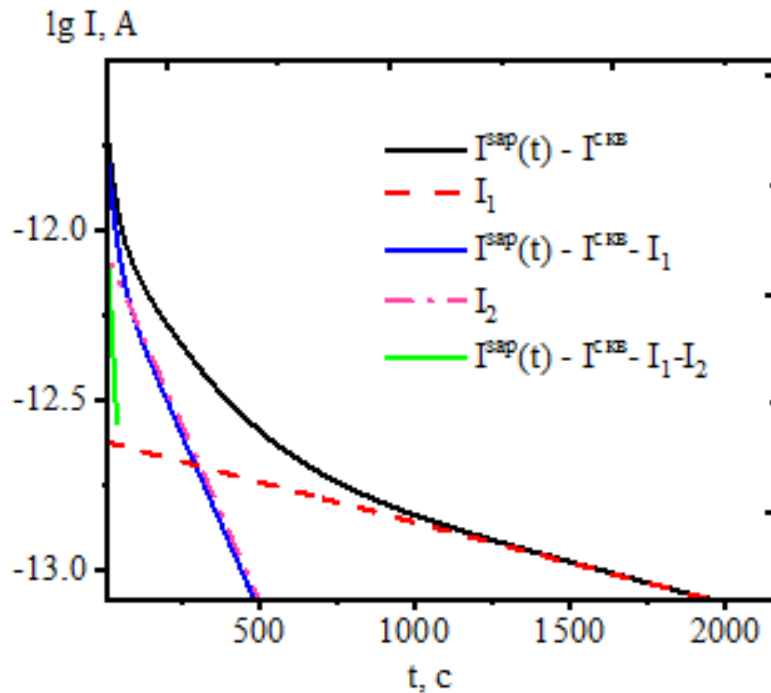


Рисунок 3.6. Разложение экспериментальной кривой на сумму экспоненты

Для разложения кривой  $I_{\text{зар}} = f(t)$  была составлена программа в Origin pro 2019. Правильность разложения можно проверить суммированием полученных экспонент по формуле:  $I_{\text{зар}}(t) = \sum_{i=1}^n I_i^c(t) \cdot \exp(-\frac{t}{\vartheta_i})$  В результате получается исходная зависимость.

Определенные таким образом значения времен релаксации  $\vartheta_i$  и предэкспоненциальных множителей  $I_0$  используются для расчетов параметров эквивалентной схемы Фойгта и параметров многослойной модели диэлектрика по формулам:

$$r_n = \frac{h}{\gamma S}; c_n = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon S}{h}; \vartheta_n = c_n r_n = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\gamma}; c_i = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon S_i S}{h}; r_i = \frac{\vartheta_i}{c_i} = \frac{h \vartheta_i}{\varepsilon_0 \varepsilon S_i S'}$$

где  $r_n$ - сопротивление 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,  $i = 1, 2, 3 \dots n-1$ .

Параметры разложения  $v_i$ ,  $c_i$ , и  $r_i$  кривых  $I_{зар}(t)$  пленок Р-ОДФО и Р-СОД представлены в табл. 3.2 и 3.3 соответственно.

Таблица 3.2 Параметры эквивалентной схемы Фойгта пленок Р-ОДФО.

T (°C)	25	50	75	100	125	150	175	200
$\vartheta_1$ (s)	35	32	27	25	23	22	21	20
$\vartheta_2$ (s)	279	205	186	148	124	118	82	62
$\vartheta_3$ (s)	1839	1524	914	865	754	653	314	206
$r_1, (\Omega)$	$1.0 \cdot 10^{13}$	$9.7 \cdot 10^{12}$	$4.2 \cdot 10^{12}$	$3.5 \cdot 10^{12}$	$1.6 \cdot 10^{12}$	$4.5 \cdot 10^{11}$	$4.0 \cdot 10^{10}$	$2.3 \cdot 10^{10}$
$r_2, (\Omega)$	$1.7 \cdot 10^{13}$	$1.3 \cdot 10^{13}$	$6.4 \cdot 10^{12}$	$5.5 \cdot 10^{12}$	$5.0 \cdot 10^{12}$	$5.7 \cdot 10^{12}$	$3.4 \cdot 10^{11}$	$5.9 \cdot 10^{11}$
$r_3, (\Omega)$	$3.9 \cdot 10^{13}$	$4.1 \cdot 10^{13}$	$2.5 \cdot 10^{13}$	$9.2 \cdot 10^{12}$	$9.2 \cdot 10^{13}$	$1.3 \cdot 10^{13}$	$1.2 \cdot 10^{12}$	$8.6 \cdot 10^{11}$
$c_1, (F)$	$3.2 \cdot 10^{-12}$	$3.3 \cdot 10^{-12}$	$6.4 \cdot 10^{-12}$	$7.1 \cdot 10^{-11}$	$1.4 \cdot 10^{-11}$	$4.9 \cdot 10^{-11}$	$5.1 \cdot 10^{-10}$	$8.6 \cdot 10^{-10}$
$c_2, (F)$	$1.5 \cdot 10^{-11}$	$1.4 \cdot 10^{-11}$	$2.8 \cdot 10^{-11}$	$2.6 \cdot 10^{-11}$	$2.4 \cdot 10^{-11}$	$2.0 \cdot 10^{-11}$	$2.3 \cdot 10^{-10}$	$1.0 \cdot 10^{-10}$
$c_3, (F)$	$7.7 \cdot 10^{-11}$	$3.6 \cdot 10^{-11}$	$3.6 \cdot 10^{-11}$	$9.3 \cdot 10^{-11}$	$8.1 \cdot 10^{-11}$	$4.9 \cdot 10^{-11}$	$2.5 \cdot 10^{-10}$	$2.3 \cdot 10^{-10}$

Таблица 3.3 Параметры эквивалентной схемы Фойгта для пленок Р-СОД.

T (°C)	25	50	75	100	125	150	175	200
$\vartheta_1$ (s)	34	30	26	24	23	22	20	19
$\vartheta_2$ (s)	258	191	162	142	121	117	80	61
$\vartheta_3$ (s)	1634	1314	904	824	724	651	310	201
$r_1, (\Omega)$	$2.0 \cdot 10^{13}$	$1.5 \cdot 10^{13}$	$7.71 \cdot 10^{12}$	$7.2 \cdot 10^{11}$	$7.7 \cdot 10^{11}$	$7.5 \cdot 10^{11}$	$2.8 \cdot 10^{11}$	$4.5 \cdot 10^9$
$r_2, (\Omega)$	$3.6 \cdot 10^{13}$	$2.3 \cdot 10^{13}$	$9.8 \cdot 10^{12}$	$6.1 \cdot 10^{13}$	$2.0 \cdot 10^{13}$	$1.4 \cdot 10^{13}$	$3.0 \cdot 10^{12}$	$7.5 \cdot 10^{11}$
$r_3, (\Omega)$	$5.7 \cdot 10^{13}$	$8.7 \cdot 10^{13}$	$6.0 \cdot 10^{13}$	$1.3 \cdot 10^{14}$	$2.0 \cdot 10^{13}$	$2.8 \cdot 10^{13}$	$5.3 \cdot 10^{12}$	$1.3 \cdot 10^{12}$
$c_1, (F)$	$1.6 \cdot 10^{-12}$	$1.9 \cdot 10^{-12}$	$3.3 \cdot 10^{-12}$	$3.3 \cdot 10^{-11}$	$3.0 \cdot 10^{-11}$	$2.9 \cdot 10^{-11}$	$7.0 \cdot 10^{-11}$	$4.2 \cdot 10^{-9}$
$c_2, (F)$	$7.1 \cdot 10^{-12}$	$8.1 \cdot 10^{-12}$	$1.6 \cdot 10^{-11}$	$2.3 \cdot 10^{-12}$	$5.8 \cdot 10^{-12}$	$8.2 \cdot 10^{-12}$	$2.6 \cdot 10^{-11}$	$8.1 \cdot 10^{-11}$
$c_3, (F)$	$2.8 \cdot 10^{-11}$	$1.5 \cdot 10^{-11}$	$1.4 \cdot 10^{-11}$	$6.1 \cdot 10^{-12}$	$3.5 \cdot 10^{-11}$	$2.2 \cdot 10^{-11}$	$5.8 \cdot 10^{-11}$	$1.5 \cdot 10^{-10}$

Зная параметры схемы Фойгта, можно рассчитать диэлектрические характеристики: частотную диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon'(\omega)$  и фактор потерь  $\varepsilon''(\omega)$ . Зависимости  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  могут быть вычислены с помощью символьного метода.

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{c_n}{c_0} + \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{c_0(1+i\omega^2 v_i^2)}; \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\omega r_n c_0} + \sum_{i=1}^n \frac{\omega^2 v_i^2}{\omega r_i c_0(i + \omega^2 v_i^2)},$$

Частотные и температурные зависимости диэлектрической проницаемости и фактор потерь пленки показаны на рис.3.12 и 3.13

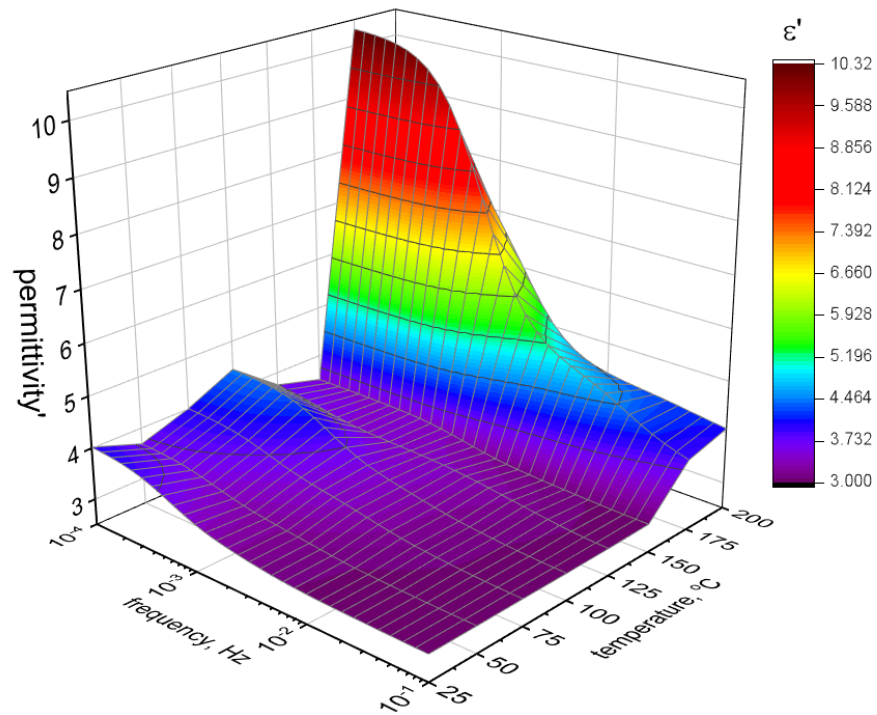


Рисунок 3.7 Зависимости  $\epsilon'=f(\omega)$  для пленок Р-ОДФО при разных температурах

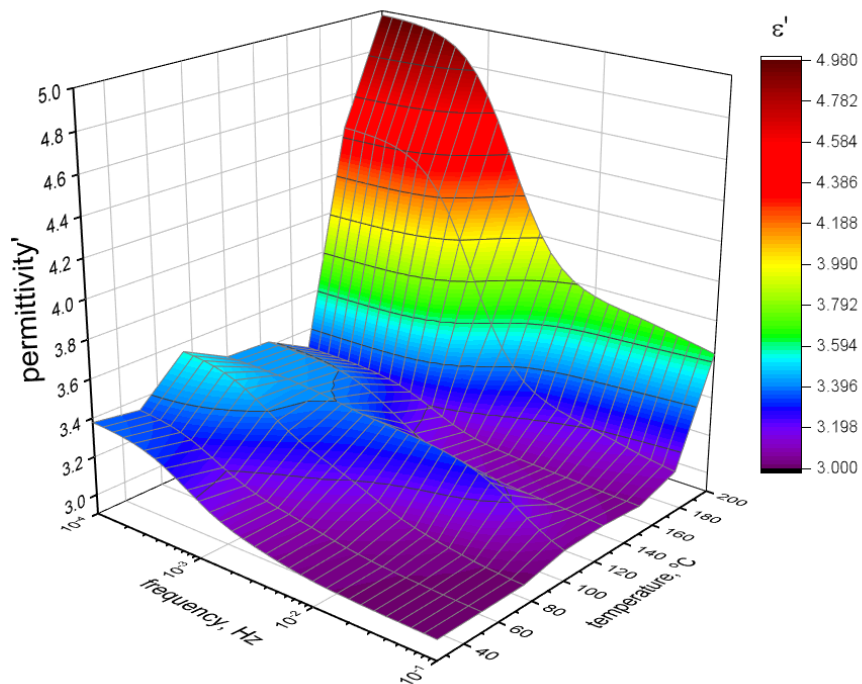


Рисунок 3.8 Зависимости  $\epsilon'=f(\omega)$  для пленок Р-СОД при разных температурах

Зависимости  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  в низкочастотной области описываются спадающими кривыми,  $\varepsilon''(\omega)$  увеличивается с повышением температуры у пленок Р-ОДФО и Р-СОД.

Дисперсионная кривая  $\varepsilon'(\omega)$  с повышением температуры смещается в область более высоких частот, что указывает на наличие релаксационной поляризации. Это может быть поляризация Максвелла Вагнера, которая вызвана накоплением заряда в приповерхностных слоях диэлектрика. Установлено, что фактор потерь  $\varepsilon''(\omega)$  в низкочастотном диапазоне описывался спадающими кривыми. Большие значения проводимости маскируют максимумы релаксации. Полученные данные по ПИ пленкам Р-ОДФО и Р-СОД вносят значительный вклад в развитие физики полимеров.

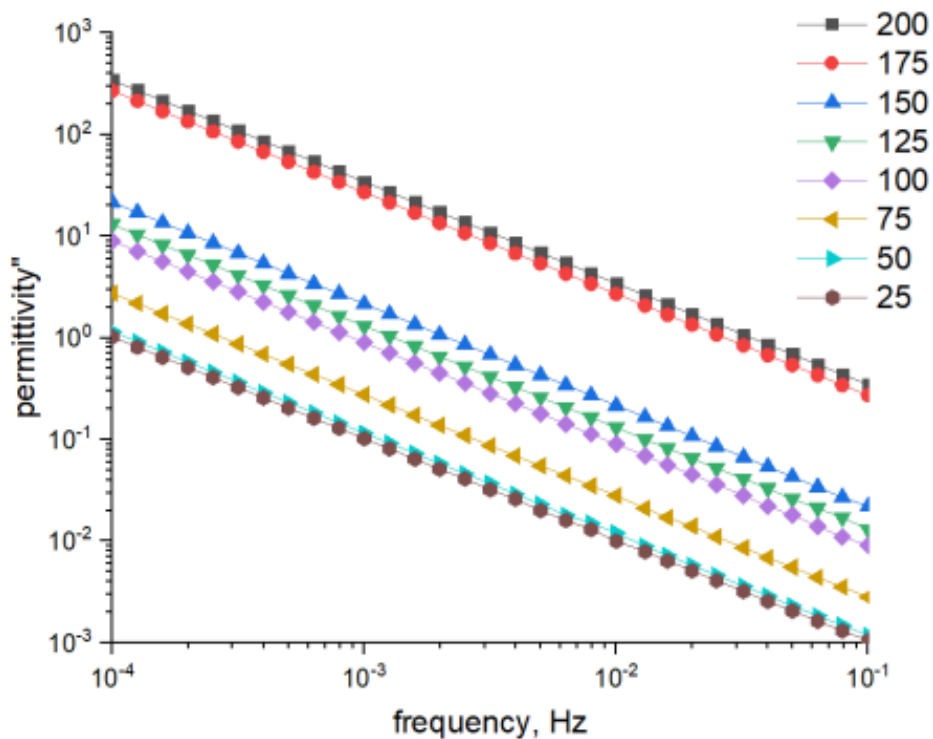


Рисунок 3.9. Зависимости  $\varepsilon''=f(\omega)$  пленок Р-ОДФО при разных температурах

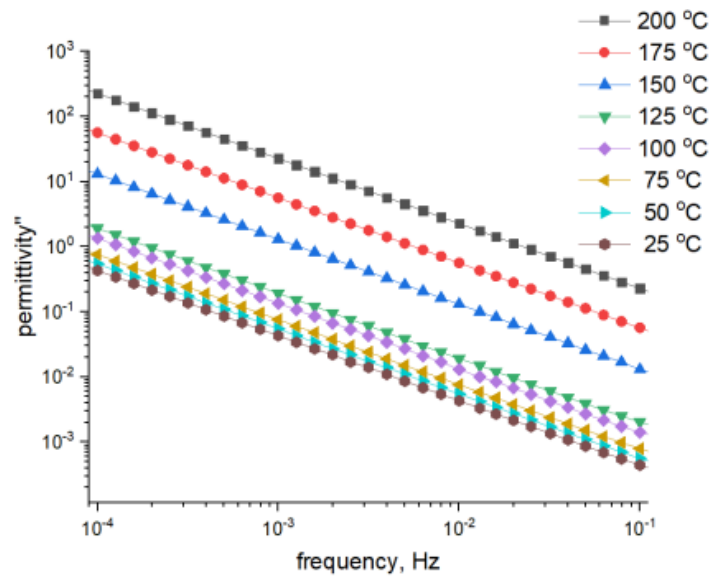


Рисунок 3.10. Зависимости  $\epsilon''=f(\omega)$  пленок Р-СОД при разных температурах

Рассчитанные зависимости пленок Р-ОДФО и Р-СОД  $\lg(\epsilon'')$  от  $\lg(\omega)$  в области низких частот имеют прямолинейный характер и практически не отличаются для исследуемых пленок.

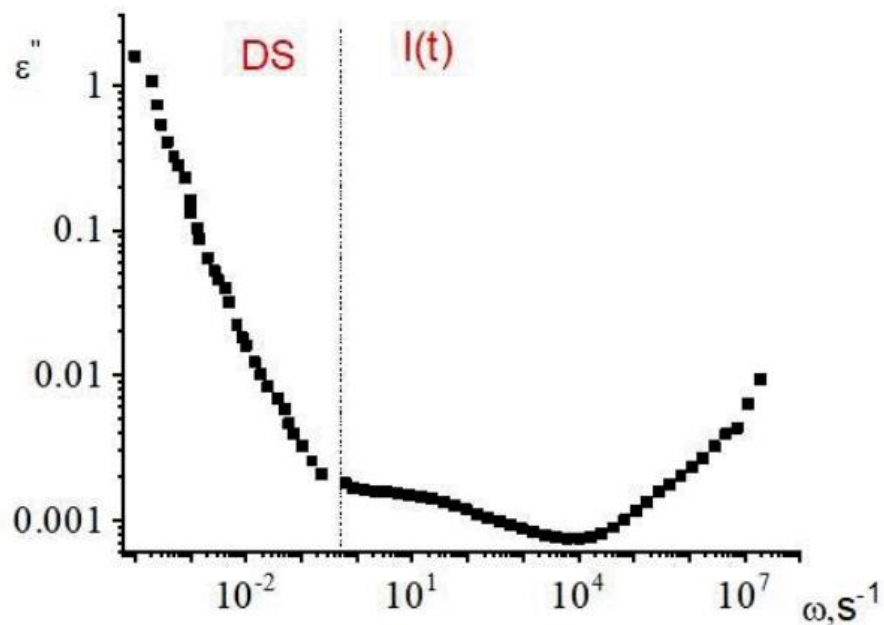


Рисунок 3.11 Частотные зависимости  $\epsilon''(\omega)$ , рассчитанные по кривым  $I(t)$  (а) и экспериментально измеренная  $\epsilon''(\omega)$  (б)

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

Чтобы оценить проводимость в пленках Р-ОДФО и Р-СОД и скорость релаксации заряда, а затем на основе модели двухслойного диэлектрика рассчитать проводимость методом термоактивационной спектроскопии, нужно были измерить токи термостимулированной деполяризации.

В качестве электродов использовалась алюминиевая фольга толщиной 10 мкм. Между электродом и образцом помещалась прокладка из тетрафторэтилена - измерения проводились в режиме разомкнутой цепи.

Скорость нагрева составляла  $\beta=2^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Образцы предварительно заряжались в коронном разряде при комнатной температуре до начальной разности потенциалов  $U=-500\text{В}$ . Предварительно перед зарядкой пленка промывалась спиртом, что обеспечивало снятие статического заряда, который мог в сильной степени исказить результаты эксперимента.

Результаты измерений токов ТСД представлены на рисунке 3.12

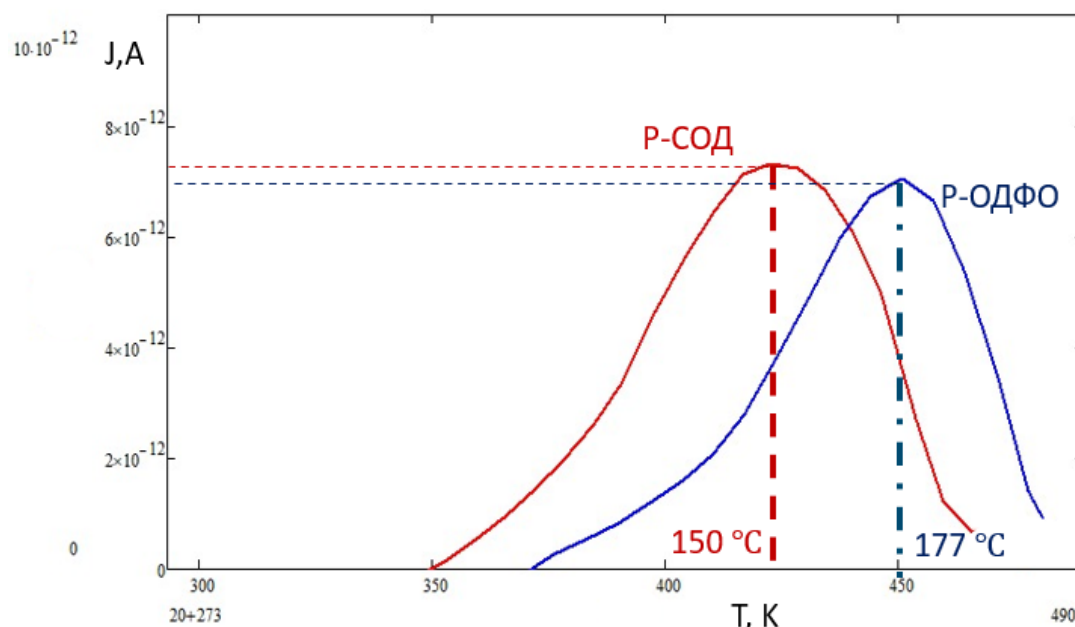


Рис.3.12. Спектры токов ТСД пленок полиимидов.

Направление тока ТСД соответствует движению носителей зарядов (гомозаряда) через толщу образца, так как использовалась изолирующая

прокладка. Пользуясь моделью двухслойного диэлектрика, из кривых ТСД может быть рассчитана температурная зависимость проводимости. Необходимо провести анализ максимумов токов ТСД и рассчитать  $\gamma(t)$ .

### 3.4 Теоретический анализ спектров токов ТСД

Методом «подгонки» были рассчитаны энергии активации проводимости. При этом использовались выражения 3.1 и 3.2.

Плотность тока для максимума описывается формулой (3.1)

$$J_{TSD} = J_{\max} \exp \left[ \frac{W}{k} \left( \frac{1}{T_{\max}} - \frac{1}{T} \right) \right] \times \exp \left\langle - \frac{W}{kT_{\max}^2} \int_{T_{\max}}^T \exp \left[ \frac{W}{k} \left( \frac{1}{T_{\max}} - \frac{1}{T'} \right) \right] dT' \right\rangle, \quad (3.1)$$

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

$$J_{\max} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \varepsilon_{lay} U_{e0}}{(\varepsilon h_{lay} + \varepsilon_{lay} h)} \times \exp \left\langle - \frac{W}{kT_{\max}^2} \int_{T_0}^{T_{\max}} \exp \left[ \frac{W}{k} \left( \frac{1}{T_{\max}} - \frac{1}{T'} \right) \right] dT' \right\rangle \quad (3.2)$$

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

Формулы 3.2 и 3.3 были получены с учетом температурной зависимости времен релаксации (формулы 3.3 и 3.4).

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{W}{kT}} \quad (3.3)$$

$$\tau_m = \tau_0 e^{\frac{W}{kT_m}} \quad (3.4)$$

Использование формул 3.3 и 3.4 позволяет исключить из конечного выражения  $J_{\max}$  величину  $\tau_0$ , которое обратно пропорционально частотному фактору  $\omega_0$ . Величина  $\omega_0$  для полимеров неизвестна.

$\tau_m$  определялась экспериментальным путем по максимуму кривой тока ТСД. Значение энергии активации и проводимости рассчитывались методом «подгонки».

Результаты расчета энергии активации представлены в таблице 3.2.

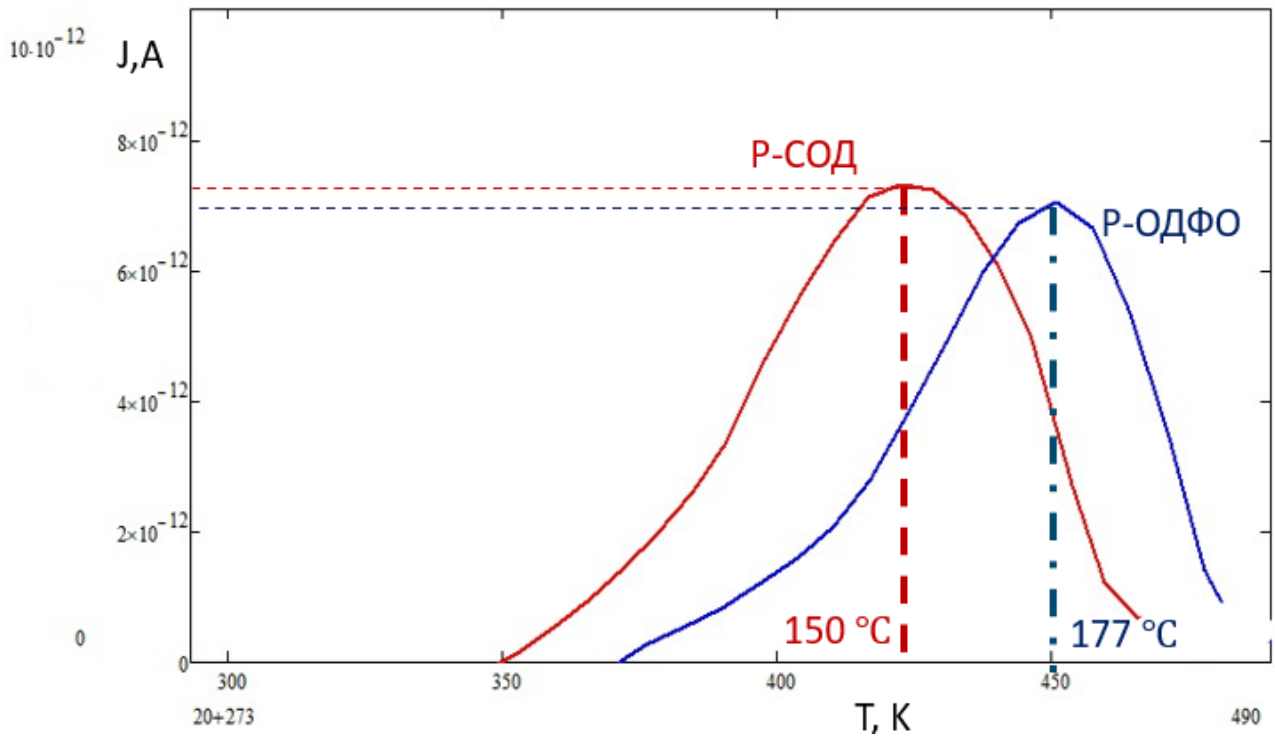


Рис. 3.13 Экспериментальные спектры токов ТСД для пленок полиимидов

Из анализа спектров токов ТСД можно предложить, что релаксация гомозаряда может быть связана с собственной проводимостью полимерных пленок.

Таблица 3.2 Параметры разложения спектра токов ТСД полиимидных пленок.

	$J_{\max}, \text{A}/\text{m}^2$	$T_{\max}, \text{K}$	$W, \text{эВ}$
ПМ	$0.6 \cdot 10^{-8}$	433.5	1.05
Р-ОДФО	$0.853 \cdot 10^{-8}$	450	0.8
Р-СОД	$0.903 \cdot 10^{-8}$	425	0.6

Для уточнения механизма релаксации были произведены измерения собственной проводимости образцов.

### 3.5 Электрическая прочность пленок полиимида

Исследование электрической прочности полиимидных пленок, синтезированных в лаборатории ИВС РАН и промышленного полиимида, проводилось на образцах пленок  $h = 30\text{--}60$  мкм. Использовались латунные электроды. Пробой производился на переменном напряжении при выборке  $N = 10$  образцов при комнатной температуре. Для определения электрической прочности пленок ПИ полученные результаты были представлены на рисунке 3.14.

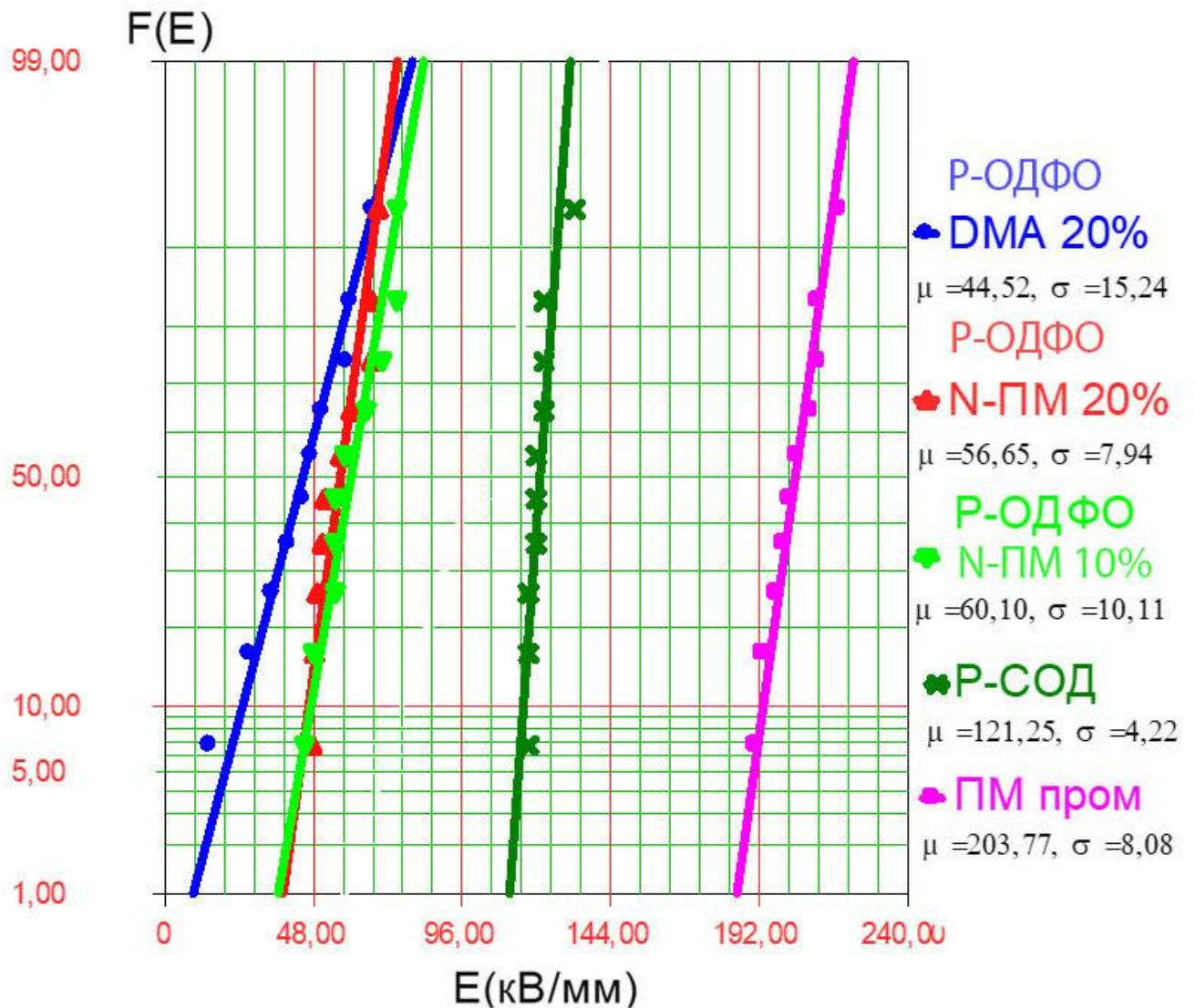


Рис 3.14 Нормальное распределение  $E_{пр}$  для пленок P-ОДФО, P-СОД и ПМ

Из рисунка 3.14 следует, что электрическая прочность промышленного ПМ превосходит электрические прочности пленок Р-ОДФО и Р-СОД больше чем в 2 раза при комнатной температуре. Оказалось, что пробой полиимидных плёнок с растворителями происходит при относительно малых полях  $E_{пр} = 10-100$  кВ/мм.

### 3.6 Изучение кинетики накопления и релаксации заряда в нетканых полотнах на основе ПМ и ПП

Получена кинетика зарядки пленок нетканого полипропилена марок С 20, С С60 и СС100, полученных по технологии "Спанбонд" фильерным способом, и пленок нетканого полиимида ПМ-ДАДФЭ в зависимости от величины потенциала коронного разряда и потенциала сетки относительно подложки. Установлено, что разность электрических потенциалов экспоненциально возрастает с течением времени.

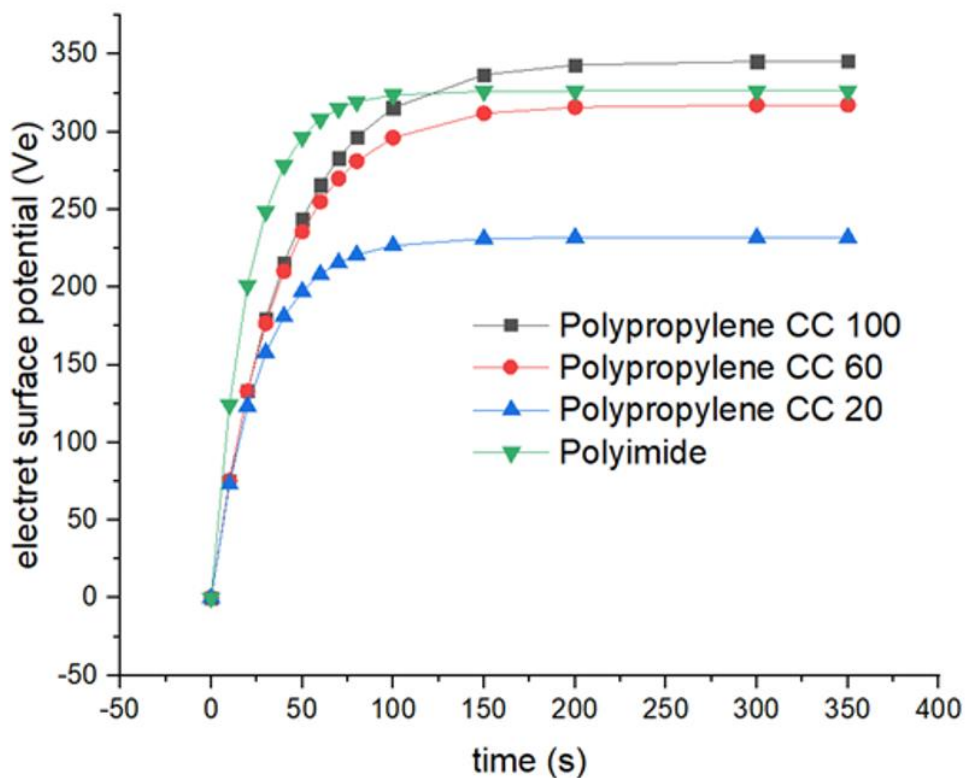


Рисунок 3.15. Зависимость  $U_{э}$  от времени зарядки пленок ПМ-ДАДФЭ, ПП СС 100, ПП СС 60, ПП СС 20

При зарядке в коронном разряде полимерные пленки, закрепленные между металлическими кольцами диаметром 35 мм, помещались на металлический электрод (подложку), расположенный под потенциалом земли. В качестве коронирующего электрода использовалась игла, расположенная на расстоянии 25 мм от поверхности диэлектрика. Между коронирующим электродом и пленкой находилась управляющая металлическая решетка, регулирующая значение  $V$  до которого заряжалась пленка, и обеспечивающая равномерность рельефа потенциала образца.

Зарядка полимерных пленок ионами, проникающими в пленку из области коронного разряда, может быть описана с учетом двухслойной структуры устройства для зарядки. Один слой - полимерная пленка, другой - воздушный зазор, в котором развивается плазма газового разряда, воздействующая на поверхность пленки.

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

$$U_e^{st} = \frac{U_g h_1}{\varepsilon_1} \frac{(\varepsilon_1 \gamma_2 - \varepsilon_2 \gamma_1)}{\varepsilon_1 (\gamma_1 h_2 + \gamma_2 h_1)} \quad (2)$$

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

где  $\varepsilon_1$ - диэлектрическая проницаемость полимерной пленки электрическая проницаемость полимерной пленки,  $h_1$ - толщина полимерной пленки,  $\gamma_1$ - проводимость полимерной пленки,  $\varepsilon_2$ - диэлектрическая проницаемость воздушного зазора,  $h_2$ - воздушный зазор,  $\gamma_2$ - проводимость воздушного зазора

Согласно приведенной выше формуле, вычисляется время накопления кинетического заряда ( $\tau$ ) полиимида и полипропилена.

Таблица 3.5 рассчитанного кинетического накопления заряда для полипропилена и полиимида

	PP CC 100	PP CC 60	PP CC 20	PI
$U_e, V$	345.69	317.37	232.07	326.46
$\tau, s$	40.95	36.82	26.34	20.88

Влажность сильно влияет на стабильность электретного состояния полимерных пленок. Один набор образцов хранили в эксикаторе с влажностью от 96% до 99% при 25°C, в то время как другие находились в обычных условиях комнатной влажности при 25°C. Измеренные данные представлены на графике 5.

Были изучены зависимости  $U_e$  при зарядке в положительной и отрицательной короне, чтобы определить влияние полярности коронирующего электрода на стабильность электретного состояния для полипропилена и полиимида.

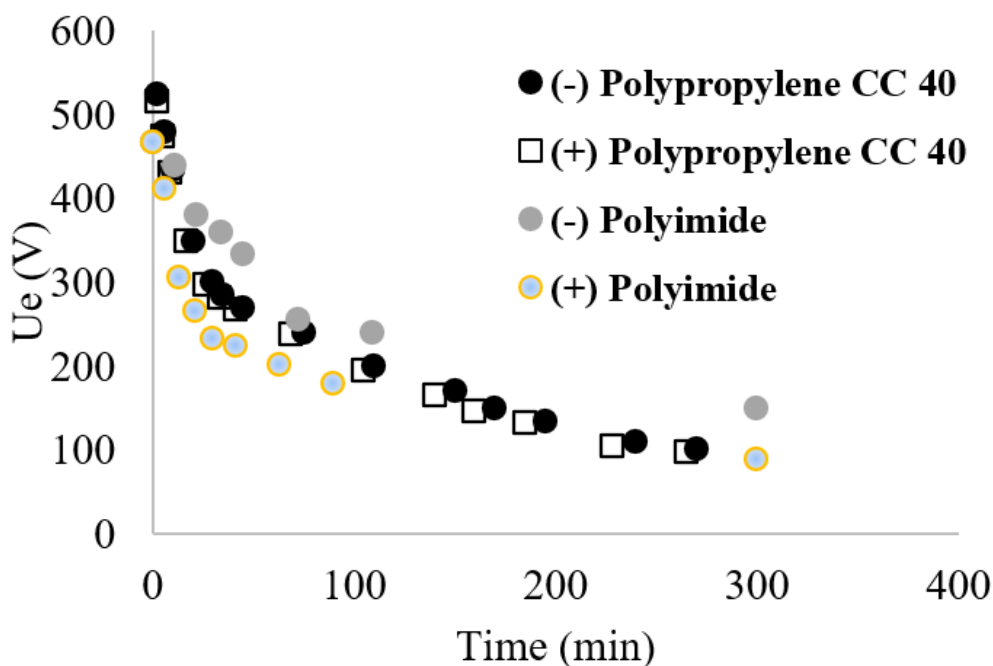


Рисунок 3.16 Стабильность заряда для пленок ПМ-ДАДФЭ и ПП СС 40.

Скорость релаксации заряда не зависит от полярности коронного разряда. Кривые, соответствующие зарядке образцов в отрицательной и положительной короне, полностью совпадают.

Были предприняты две основные экспериментальные попытки определить электретный поверхностный потенциал полиимидных и полипропиленовых пленок путем исследования релаксации заряда тканых пленок из полиимида и полипропилена при комнатной температуре в изотермических условиях с различной полярностью коронных разрядов.

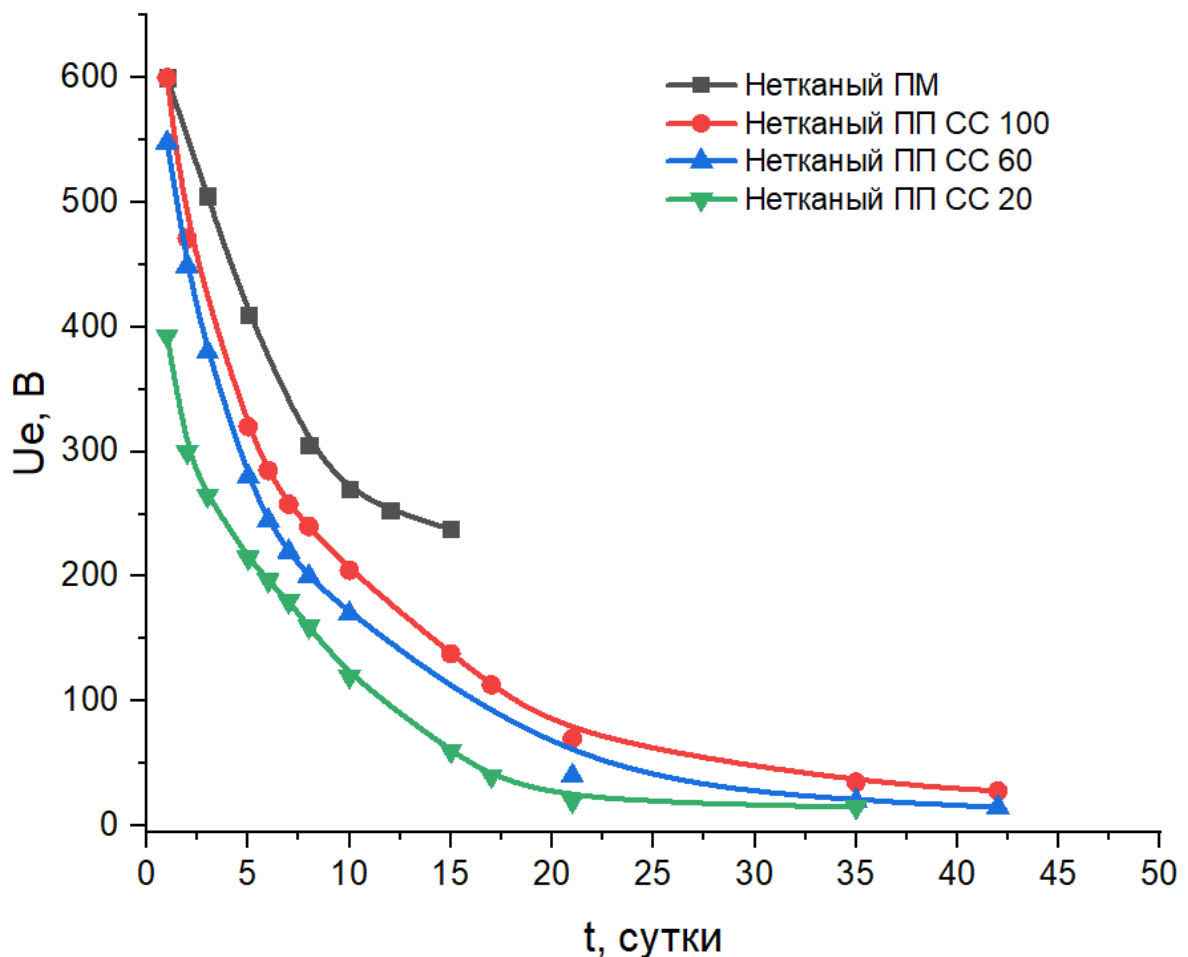


Рисунок 3.17 Стабильность заряда для пленок ПМ-ДАДФЭ, ПП СС 100, ПП СС 100, ПП СС 60, и ПП СС 20.

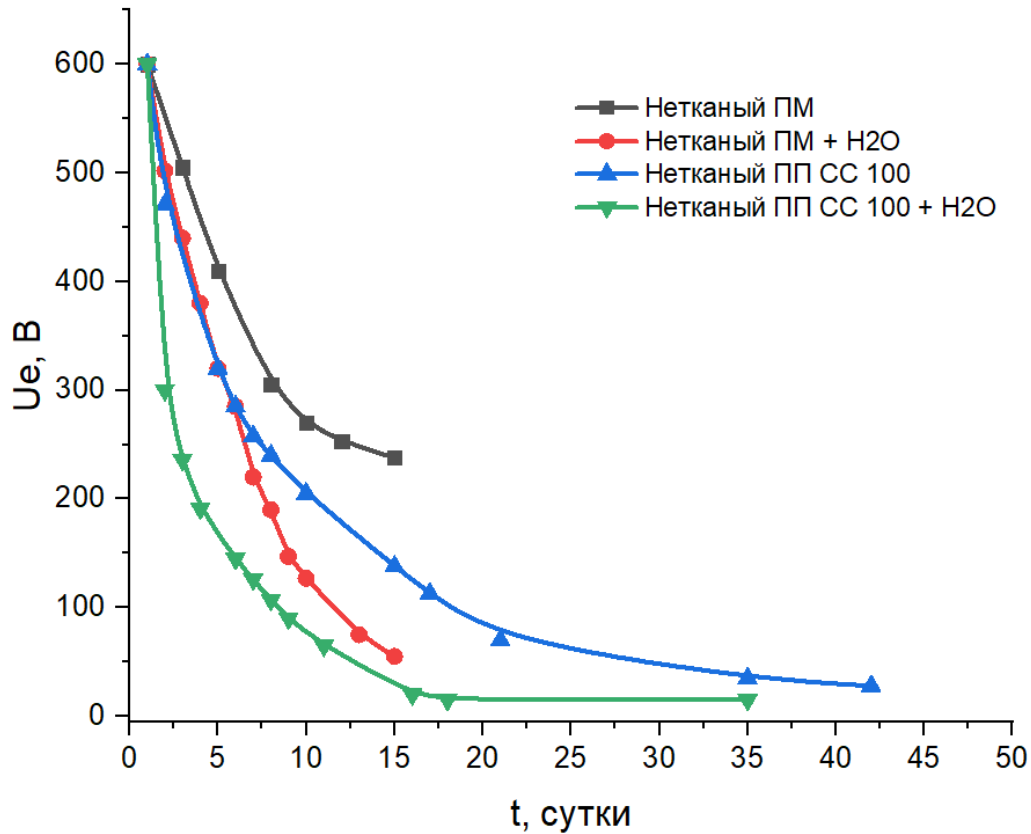


Рисунок 3.18 Зависимость  $U_{э}=f(t)$  пленок ПМ-ДАДФЭ и ПП СС 100 при повышенной влажности

Для сравнения стабильности электретажного состояния в нетканых полотнах ПМ и ПП изучались зависимости электретажной разности потенциалов от времени  $U_{э}=f(t)$ . Измерения проводились при нормальных условиях хранения образцов в течение 42 суток. Из рис 3.16 видно, что наибольшее стабильность обладает пленки ПМ. Время спада электретажного потенциала на 50% составились 8 и 5 дней для пленок ПМ и ПП соответственно.

## Заключение

В настоящее время в России класс термопластичных полиимидов представлен только зарубежными производителями. Впервые изучена совокупность абсорбционных характеристик термопластичных полиимидных пленок Р-ОДФО и Р-СОД, изготовленных в лаборатории Института Высокомолекулярных Соединений РАН.

Получена температурная зависимость коэффициентов абсорбции  $K_a$ . Установлено, что величина  $K_a$  растет с увеличением температуры от до. Значения  $K_a$  практически одинаковы для пленок Р-ОДФО, Р-СОД и ПМ.

Получены температурные зависимости  $\gamma=f(t)$ . Эти зависимости носят криволинейный характер при  $T < T_c$ . Значения  $\gamma$  пленок Р-СОД на порядок выше  $\gamma$  пленок Р-ОДФО во всем температурном интервале.

Получены зависимости  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  в области сверхнизких частот ( $10^{-1} - 10^{-4}$ ) Гц, описываемые спадающими кривыми. Эти данные дают дополнительную информацию об особенностях структуры полимера и теплового движения молекул. Таким образом, полученные данные являются вкладом в развитие физики полимеров.

Релаксация заряда в пленках Р-ОДФО и Р-СОД, заряженных в газовом разряде обусловлена собственной проводимостью диэлектрика, что подтверждается полученными экспериментальными данными.

Определены значения электрической прочности термопластичных пленок Р-ОДФО, Р-СОД и ПМ. Установлено, что значение электрической прочности  $E_{пр}$  у пленок термореактивного полиимида выше в 4 раза по сравнению с  $E_{пр}$  пленок Р-ОДФО и в 2 раза выше по сравнению с  $E_{пр}$  пленок Р-СОД.

Показано, что природа и концентрация растворителей не влияет на величину электрической прочности полученных пленок.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- [1] Chung, T. C. M. «Functional polyolefins for energy applications», *Macromolecules*. – 2013. – vol. 46. – P. 6671-6698.
- [2] Scheidl, K. Global PE Report, Proc. of PE, 99 Polyethylene World Congress, Zurich, September 1999. – P. I-2.
- [3] Белокурова, А.П. Химия и технология получения полиолефинов: учебное пособие / А.П. Белокурова, Т.А. Агеева; под ред. О. И. Койфмана. Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 2011. – 126 С.
- [4] Майофис, И.М. Химия диэлектриков / И.М. Майофис – М.: Химия, 1981. – 248 с.
- [5] Li, Y. Pulsed electro acoustic method for measurement of charge accumulation in solid dielectrics / Li Y., Yusa da M., Takada T. // *IEE Trans. Diel. Electr. Insul.* – 1994. – Vol. 1. – P. 188-195.
- [6] Vasile, C. Practical Guide to Polyethylene / C. Vasile, M. Pascu; Smithers Rapra Press. – 2008. – 188 p.
- [7] Azapagic, A. Polymers: the Environment and Sustainable Development / A. Azapagic, A. Emsley, I. Hamerton; Ed. Wiley & Sons, Chichester, UK, 2003. – p.51.
- [8] Шифрин, В.С. Полиэтилен, переработка и применение / В.С. Шифрин, Н.Н. Самосатский – Ленинград, 1961. – 180 с.
- [9] Gorur, G.R.. Dielectrics in Electric Fields / G.R. Gorur. – New York Basel. 2003. – p. 569.
- [10] 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.