## Н. А. Галичин, М. Э. Борисова

# ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЧНЫХ РАЗРЯДОВ НА СПЕКТРЫ ТОКОВ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ

В статье представлены результаты исследования свойств полиимидных пленок, подвергавшихся действию частичных разрядов в переменном электрическом поле. Показано, что разрушение имидных циклов в пленках происходит по гидролитическому механизму. Изучены процессы накопления и

119

релаксации объемного заряда в обработанных пленках. Установлено, что в результате действия частичных разрядов увеличивается скорость релаксации заряда в пленках, что, очевидно, связано с ростом их проводимости за счет диффузии влаги из модифицированного приповерхностного слоя. Показано, что увеличение времени обработки приводит к смещению спектров токов TCД в область более низких температур и к появлению на них новых релаксационных максимумов. Кривые TCД проанализированы на основе модели Дебая методом «подгонки» расчетных зависимостей под экспериментальные.

Ключевые слова: частичные разряды, полиимидная пленка, релаксация объемного заряда, токи термостимулированной деполяризации, энергия активации.

N. Galitchin, M. Borisova

### THE INFLUENCE OF PARTIAL DISCHARGES ON SPECTRA OF THERMALLY STIMULATED DEPOLARIZATION CURRENTS

The properties of modified polyimide films have been investigated. The films were modified by partial discharges. It was found out that the destruction of imide cycles in polyimide films occurs according to hydrolytic mechanism. The thermally stimulated depolarization currents (TSDC) of modified films were studied. The experimental results were analyzed on the base of Debay model describing the processes of space charge relaxation. It was found out that TSDC spectra alterations were connected with the influence of water and low-molecular products of partial discharges on polymer dielectric.

**Key words**: partial discharges, polyimide films, space charge relaxation, thermally stimulated depolarization currents, activation energy.

Наличие дефектов в изоляции на основе полимерных материалов может приводить к возникновению частичных разрядов (ЧР). Существенными факторами, определяющими эрозию пленок под действием ЧР, являются бомбардировка их поверхности заряженными частицами из плазмы газового разряда, химическое взаимодействие с продуктами, образующимися в разряде, а также ультрафиолетовое облучение. Роль отдельных факторов действия разряда для разных полимеров может быть различной. Закономерности и механизм электрического старения подробно изучены для целого ряда материалов (полиэтилентерефталат, полиэтилен и др.). Вместе с тем, особенности механизма деструкции полиимидных пленок под действием ЧР практически не исследованы.

Известно, что барьерный разряд, возникающий в воздушных прослойках на границе с диэлектриком, с одной стороны, приводит к модификации поверхности полимерных пленок, а с другой — моделирует влияние частичных разрядов в изоляции. Этот разряд имеет дискретный характер и представляет собой множество микроразрядов, возникающих в промежутке между диэлектрическими барьерами [4, с. 12]. Под действием таких разрядов на поверхности полимерной пленки образуется тонкий модифицированный слой, свойства которого отличаются от свойств толщи материала [1, с. 345]. Обрабатывая полимеры в разных газовых средах, получают диэлектрические структуры со свойствами, отличными от свойств исходных пленок. Целью данной работы было изучение влияния обработки в барьерном разряде на релаксацию электрического заряда в полиимидных пленках, которые отличаются высокой термической и радиационной стойкостью, благодаря чему находят широкое применение в космической, авиационной и электротехнической промышленности [2, с. 465].

В качестве объекта исследования использовалась промышленная полиимидная пленка марки ПМ-А российского производства (ОАО НЗСП) толщиной h = 40 мкм.

Обработка пленок в разряде производилась на высоковольтной установке при переменном напряжении U = 15 кВ и частоте f = 50 Гц. Для создания барьерного разряда использовалась ячейка (рис. 1), состоящая из двух стеклянных пластин *I* с воздушным зазором *2* между ними, на внешнюю поверхность которых были нанесены электроды из алюминиевой фольги *3*. Величина зазора фиксировалась с помощью стеклянных прокладок *4*. Обрабатываемая пленка *5* помещалась на нижнюю стеклянную пластину. Толщина стекол составляла 1 мм, воздушного зазора — 1 мм, размер электрода —  $60 \times 50$  мм. Обработка пленок проводилась в течение различного времени при нормальном атмосферном давлении без принудительной вентиляции воздуха.



Рис. 1. Схема ячейки для обработки пленок ПМ в барьерном разряде

Изменения структуры приповерхностного слоя пленки исследовались с помощью ИК-спектроскопии методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) в диапазоне частот 4000–650 см<sup>-1</sup>. Для каждой из рассматривавшихся полос поглощения рассчитывались величины оптической плотности D.

Для создания электретного состояния перед измерениями образцы полиимидной пленки заряжались под действием коронного разряда на воздухе до значений электретной разности потенциалов  $U_{30} = 300\pm50$  В, при этом на коронирующий электрод подавался отрицательный потенциал –6 кВ относительно земли, а потенциал сетки устанавливался на уровне 300 В.

Релаксация заряда изучалась с помощью токов термостимулированной деполяризации (ТСД). Кривые ТСД измерялись в режиме разомкнутой цепи с использованием изолирующих прокладок из ПТФЭ толщиной  $h_{np} = 20$  мкм при нагреве образцов с постоянной скоростью e = 1,5 К/мин.

С помощью микрофотографии и электронной микроскопии установлено, что после обработки в разряде поверхность полиимидной пленки модифицируется и на ней образуется рыхлый непрозрачный слой. При этом ее рельеф становится более однородным, однако на нем проявляются локальные дефекты в виде «кратеров».

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

Установлено, что при обработке полиимидных пленок в барьерном разряде происходит уменьшение величины D полос 1720–1780 и 720–740 см<sup>-1</sup> (валентные и деформационные колебания C=O), а также полосы 1380 см<sup>-1</sup> (валентные колебания C-N) и полос 1228 и 916 см<sup>-1</sup> (валентные и деформационные колебания C-O-C). При этом наблюдается усиление полос 3480 см<sup>-1</sup> (колебания OH в COOH), широкой полосы 3300 см<sup>-1</sup> (образованной наложением полос, соответствующих валентным колебания  $NH_2$  в концевых группах и NH в амидных CONH), полосы 1550 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания NH в CONH) и группы полос 3670, 3640 и 3560 см<sup>-1</sup> (свободная, а также связанная слабыми и средними водородными связями вода). Эти изменения позволяют предполагать, что бомбардировка поверхности заряженными частицами приводит, прежде всего, к разрыву связей C-N в имидных циклах и ароматических эфирных связей C-O-C. Взаимодействие образовавшихся радикалов с диффундирующими из области газового разряда молекулами воды обусловливает дальнейшее разрушение имидных циклов по гидролитическому механизму:



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

Изменения электронной структуры полиимидных пленок под действием частичных разрядов исследовались методом токов термостимулированной деполяризации. Были изучены спектры токов TCД исходных образцов пленки, предварительно прогретых при температуре T = 160 °C в течение одного часа, и образцов, подвергнутых обработке в разряде в течение различного времени: от 5 до 120 минут. В результате многократных измерений была установлена хорошая воспроизводимость кривых TCД.

Спектры токов ТСД исходной пленки и пленки, обрабатывавшейся в барьерном разряде в течение двух часов, приведены на рис. 2. Кривая ТСД исходной пленки имеет один максимум при температуре 160 °C. Обработка пленки в разряде приводит к значительному изменению спектра токов ТСД. Область релаксации заряда смещается в сторону более низких температур, на кривой появляется дополнительное низкотемпературное «плечо» и острый пик при более высокой температуре, что свидетельствует об изменении механизма накопления и релаксации заряда.



*Рис. 2.* Спектры токов ТСД пленок: *I* — исходной и *2* — обработанной в барьерном разряде

Влияние времени обработки в разряде на спектры токов ТСД пленок показано на рис. 3. При увеличении времени обработки от 5 минут (кривая 1) до 30 минут (кривая 2) область релаксации заряда смещается к более низким температурам, при этом более явно проявляется низкотемпературное «плечо» и становится более острым высокотемпературный пик. Последующий рост времени обработки до 60 минут (3 на рис. 3) не вызывает дальнейшего смещения спектров ТСД в сторону низких температур, но приводит к расширению «плеча». Кривые токов ТСД для 60 (3 на рис. 3) и 120 (4 на рис. 3) минут обработки практически идентичны как по положению максимумов, так и по ширине пиков.



*Рис. 3.* Влияние времени действия частичных разрядов на спектры токов ТСД полиимидных пленок

Усложнение спектров токов ТСД, обработанных в барьерном разряде пленок, говорит о том, что в полимере появились новые механизмы релаксации заряда. Они могут быть обусловлены изменением проводимости полимерной пленки при внедрении в нее различных низкомолекулярных веществ (в первую очередь — воды).



*Рис. 4.* Спектры токов ТСД полиимидных пленок: *1* — обработанной в разряде и *2* — увлажненной

С целью идентификации релаксационных процессов, связанных с проникновением влаги в полиимидную пленку, в ходе ее модификации в барьерном разряде были получены спектры токов ТСД для образцов, увлажненных в эксикаторе в условиях 98%-ной влажности, которые были сопоставлены со спектрами пленок, обработанных в разряде в течение 60 минут (рис. 4). На кривых токов термостимулированной деполяризации увлажненной пленки также присутствует низкотемпературное плечо, а высокотемпературный пик — достаточно широкий и наблюдается при более высокой температуре, близкой к температуре максимума на токах ТСД исходной пленки. Можно предположить, что появление на спектрах увлажненных пленок низкотемпературного плеча и расширение высокотемпературного пика по сравнению с пиком исходной пленки связано с проникновением воды в структуру полимера.

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

$$U_{\mathfrak{g}} = U_{\mathfrak{g}0} \cdot \exp\left(-\int_{0}^{t} \frac{1}{\tau} dt\right) \quad \tau = \tau_{0} \cdot \exp\left(\frac{W}{kT}\right) \Longrightarrow \tau = \tau_{\mathfrak{g}} \cdot \exp\left(\frac{W}{kT} - \frac{W}{kT_{\mathfrak{g}}}\right), \quad (1)$$

где  $T_{\rm M}$  и  $\phi_{\rm M}$  — температура и время релаксации в максимуме.

Заряд q связан с  $U_{2}$  соотношением

$$U_{\mathfrak{H}} = \frac{q\left(\varepsilon h_{np} + \varepsilon_{np}h\right)}{\varepsilon \varepsilon_{np}\varepsilon_{0}S} \Longrightarrow q = \frac{U_{\mathfrak{H}}\varepsilon \varepsilon_{np}\varepsilon_{0}S}{\left(\varepsilon h_{np} + \varepsilon_{np}h\right)},$$
(2)

где S — площадь электрода, а  $\varepsilon$  и  $\varepsilon_{np}$  — диэлектрическая проницаемость полиимидной пленки и прокладки из ПТФЭ соответственно. Исходя их этого, выражение для тока ТСД при неплотном контакте электрета с электродом может быть записано как

$$I_{\text{TCД}} = \frac{dq}{dt} = I_{\text{m}} \cdot \exp\left(\frac{W}{kT_{\text{m}}} - \frac{W}{kT}\right) \cdot \exp\left[-\frac{W}{kT_{\text{m}}^2} \cdot \int_{T_{\text{m}}}^{T} \exp\left(\frac{W}{kT_{\text{m}}} - \frac{W}{kT}\right) dT\right], \quad (3)$$

где *I*<sub>m</sub> — ток в максимуме, равный

$$I_{\rm m} = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0\varepsilon_{\rm np}U_{\ni 0}S}{\left(\varepsilon h_{\rm np} + \varepsilon_{\rm np}h\right)\tau_{\rm m}} \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT_{\rm m}^2} \cdot \int_0^{T_{\rm m}} \exp\left(\frac{W}{kT_{\rm m}} - \frac{W}{kT}\right)dt\right). \tag{4}$$

Формулы (3) и (4) содержат два параметра  $I_m$  и W, варьируя которые можно подобрать расчетную кривую, соответствующую экспериментальной. Разложение экспериментально измеренной кривой на отдельные максимумы проводилось методом подгонки с помощью компьютерного моделирования. Пример такого разложения приведен на рис. 5. Полученные в результате расчета значения энергий активации отдельных максимумов и соответствующие им температуры приведены в таблице. Использование этой формулы позволяет устранить погрешности, связанные со скоростью нагрева образца и неизвестной величиной частотного фактора  $\omega_0 = 1/\tau_0$ .

Спектр токов термостимулированной деполяризации исходной полиимидной пленки содержит только один элементарный пик, т. е. релаксация заряда в исходной пленке представляет собой монорелаксационный процесс с W=1,2 эВ, обусловленный собственной проводимостью полиимида. При анализе спектров ТСД, увлажненных и обработанных в барьерном разряде пленок, теоретический расчет кривых существенно затрудняется. Достаточно хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных кривых было получено для случая, когда каждый из спектров ТСД был представлен четырьмя элементарными пиками.

	Первый пик		Второй пик		Третий пик		Четвертый пик	
Партия образцов	T <sub>m1</sub> ,	W <sub>1</sub> ,	T <sub>m2</sub> ,	W <sub>2</sub> ,	T <sub>m3</sub> ,	W3,	T <sub>m4</sub> ,	WoP
	°C	эВ	°C	эВ	°C	эВ	°C	w4, ЭD
Исходная							161	1,2
Увлажненная	69	0,6	92	0,7	123	0,8	149	0,9
Обработанная (5 мин)	80	0,9	91	1,0	118	2,6	122	1,2
Обработанная (30 мин)	77	0,8	92	0,95	113	2,6	119	1,1
Обработанная (60 мин)	77	0,8	91	0,9	115	2,8	117	1,0
Обработанная (120 мин)	82	0,8	90	0,9	113	2,6	115	1,0

Значения энергий активации для разных партий образцов

Из спектров токов ТСД, увлажненной при 98%-ной влажности полиимидной пленки, выделяются четыре релаксационных процесса с соответствующими им значениями энергий активации  $W_1 = 0,6$  эВ,  $W_2 = 0,7$  эВ,  $W_3 = 0,8$  эВ и  $W_4 = 0,9$  эВ. Из сопоставления со спектрами исходной пленки можно сделать вывод, что последний, высокотемпературный пик, при T = 150 °C с соответствующей ему энергией активации 0,9 эВ обусловлен свойствами самой пленки, а остальные — наличием в образце влаги, по-разному взаимодействующей с матрицей полимера.



Рис. 5. Спектры токов ТСД пленки, обработанной в барьерном разряде в течение 120 минут, полученные экспериментально и в результате расчета методом подгонки. 1 — измеренная зависимость; 2 — расчетная; 3-6 — отдельные монорелаксационные процессы

Представляется вероятным следующий механизм образования свободных носителей заряда в пленках ПМ: молекулы воды, находящиеся в объеме полиимида, взаимодействуют с бензольными кольцами и примесными группами *COOH*, в результате чего образуются отрицательно заряженные водородные вакансии (в кольцах и группах *COO<sup>-</sup>*) и положительно заряженные дефекты  $NH^+$  в цепи полимера. Эти вакансии и дефекты могут перемещаться вдоль цепей по эстафетному механизму, т. е. выполнять роль свободных носителей заряда. Молекулы воды в данном случае играют роль передаточного звена для протонов между соседними цепочками полиимида.

В работе [3, с. 122] показано, что обработка поверхности полимерных пленок в полярных жидкостях и в тлеющем разряде может приводить к появлению дополнительных ловушек в приповерхностном слое материала. С этой точки зрения, новые пики на кривых ТСД увлажненных образцов можно интерпретировать и следующим образом: влага, взаимодействующая с молекулами полимера, создает дополнительные ловушки для заряда, которые опустошаются по мере ухода воды из пленки при нагреве. Было проведено сравнение токов ТСД пленок, заряженных в коронном разряде при противоположных полярностях напряжения на игле. Спектры ТСД, заряженных в положительной и отрицательной короне образцов, практически симметричны. Этот факт свидетельствует в пользу гипотезы о связи дополнительных максимумов с релаксацией заряда за счет проводимости пленки, так как наличие в полиимиде одинаковых ловушек для положительных и отрицательных носителей заряда маловероятно.

Ранее было показано, что на ИК-спектрах полиимидных пленок присутствуют три полосы поглощения (3670 см<sup>-1</sup>, 3640 см<sup>-1</sup> и 3560 см<sup>-1</sup>), связанные с наличием воды в полимере. При этом полоса 3670 см<sup>-1</sup> была соотнесена со слабосвязанной (свободной) водой в объеме полимера, полоса 3640см<sup>-1</sup> — со среднесвязанной водой, а полоса 3560 см<sup>-1</sup> — с сильносвязанной водой. Известно, что энергия водородных связей составляет порядка 0,1–0,5 эВ. Исходя из того, что молекулы воды в полиимидных материалах обычно связаны двумя водородными связями с соседними цепочками макромолекулы полиимида, величину энергии, необходимой для отрыва молекулы воды от молекулы полиимида, можно оценить в пределах 0,2–1,0 эВ. Чем сильнее связь, тем большую энергию необходимо приложить для ее разрыва. Таким образом, пик с W = 0,6 эВ, можно идентифицировать со слабо связанной водой, находящейся в порах пленки. Оставшиеся пики с W = 0,7 эВ и W = 0,8 эВ могут быть обусловлены присутствием в пленке средне- и сильносвязанной влаги соответственно.

Спектры обработанных в разряде пленок также могут быть представлены суперпозицией четырех релаксационных процессов, энергии активации которых составляют  $W_1 = 0.8$  эВ,  $W_2 = 0.9$  эВ,  $W_3 = 2.6 - 2.8$  эВ и  $W_4 = 1.0$  эВ. Пик с величиной энергии активации 1,0 эВ соответствует максимуму исходной пленки. Пики с W, равными 0,8 и 0,9 эВ, могут быть связаны с присутствием в полиимидной пленке слабо- и среднесвязанной воды соответственно, по аналогии с максимумами увлажненных образцов. Интерпретация острого пика на спектрах модифицированных в разряде пленок затруднена в связи с аномально высокой величиной его энергии активации. Однако механическое удаление модифицированного приповерхностного слоя приводит к исчезновению этого максимума в спектре. Это позволяет предположить, что за пик с W = 2,6-2,8 эВ ответственен диффузный приповерхностный слой, образующийся при облучении пленки. Его свойства могут определяться атомами азота, переходящими в возбужденное состояние при облучении. Известно, что существуют метастабильные состояния азота, которые характеризуются временем жизни порядка 10<sup>5</sup> с и энергией возбуждения 2,38 эВ. Дальнейшее уточнение природы этого максимума требует отдельных систематических исследований.

\* \* \*

В работе изучены закономерности изменения структуры полиимидных пленок при их модификации под действием частичных разрядов. Показано, что в результате обработки в разряде уменьшается интенсивность полос поглощения на ИК-спектрах МНПВО полиимидных пленок, связанных с имидными циклами и ароматическими эфирными связями в молекулах полиимида. При этом усиливаются полосы, обусловленные ростом концентрации групп *СООН*, NH и  $NH_2$ , а также воды, что позволяет предполагать разрушение имидных циклов по гидролитическому механизму.

Модификация структуры пленок в результате действия частичных разрядов приводит к изменению спектров токов ТСД: к смещению области релаксации заряда в сторону более низких температур и к появлению новых релаксационных максимумов. Полученные в результате теоретического анализа кривых ТСД значения энергий активации свидетельствуют об изменении проводимости пленок и о появлении в них новых структурных ловушек. При этом существенную роль в увеличении скорости релаксации заряда играет влага, образующаяся и накапливающаяся в результате действия разрядов.

#### ФИЗИКА

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егоров А. И. Структура и свойства поверхности полимерных пленок, модифицированных в плазме барьерного разряда / А. И. Егоров, А. А. Железняков, О. А. Саркисов // Труды 4-го Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. — Иваново: Ивановский гос. химико-технолог. ун-т, 2005. С. 343–345.

2. *Михайлин Ю. А.* Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. — СПб.: Профессия, 2006. — 624 с.

3. Рычков А. А. Электретный эффект в структурах полимер—металл / А. А. Рычков, В. Г. Бойцов. — СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2000. — 250 с.

4. Fridman A. Non-thermal atmospheric pressure discharges / A. Fridman, A. Chirokov, A. Gutsol // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. № 38. P. 1–24.