

Электретные и диэлектрические свойства нетканых полиимидов, полученных методом электроформования

© А.М. Камалов^{1,2}, М.Э. Борисова¹, Г.В. Ваганов², В.Е. Крафт¹, А.С. Нестерова²,
В.Е. Юдин²

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

² Филиал НИЦ „Курчатовский институт“ – ПИЯФ – ИВС, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: spb.kamalov@gmail.com

Поступило в Редакцию 3 мая 2024 г.

В окончательной редакции 7 июня 2024 г.

Принято к публикации 30 октября 2024 г.

Методом электроформования получены полиимидные нетканые материалы на основе соли полиамидокислоты пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира с разной молярной массой. Изучены их диэлектрические и электретные свойства. Установлено, что эти материалы обладают низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon' = 1.55\text{--}1.91$). Изучена релаксация заряда нетканых полиимидов с помощью метода токов термостимулированной деполяризации. При помощи компьютерного моделирования рассчитаны энергии активации релаксационных процессов $W = 0.81\text{--}0.90$ eV.

Ключевые слова: полиимид, электроформование, электрет, диэлектрическая проницаемость, энергия активации.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.24.59428.6572k

Электретные нетканые мембраны используются для создания устройств фильтрации воздуха, которые способны обеспечивать высокую эффективность улавливания частиц без создания чрезмерных перепадов давления в фильтрующем материале [1]. Эти свойства делают электретные устройства подходящими для применения в очистке воздуха (системы отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха) [2]. В системах очистки существует вероятность воздействия масляных и спиртовых аэрозолей на электретный фильтрующий материал как при низких, так и при повышенных температурах окружающей среды. Поэтому полимерный материал должен обладать стойкостью к агрессивным средам в широком интервале температур. Такими полимерными материалами являются нетканые материалы на основе полиимида, которые обладают повышенной термостабильностью (до 500°C), механическими характеристиками (прочность 30 МПа) и электретными свойствами (способностью накапливать и сохранять заряд) [3].

Цель настоящей работы состоит в исследовании диэлектрических и электретных свойств нетканых полиимидных (ПИ) материалов, полученных методом электроформования на основе солей полиамидокислот, в зависимости от их молярной массы.

В работе методом электроформования на установке NANON-01 (Месс Со., Япония) получены нетканые полиимидные материалы на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира (ПМ–ДАДФЭ). При приготовлении растворов использовали триэтиламинную соль полиамидокислоты (СПАК). Благодаря полиэлектролитной структуре обеспечивается водорастворимость СПАК. Это создает возможность формирования более гидrolитически ста-

бильных водных растворов и снижения температуры имидизации по сравнению со случаем полиамидокислоты за счет каталитического эффекта. Синтез солей проводили по методике [4] с соотношением ДАДФЭ:ПМ, равным 1:1, 0.98:1 и 0.97:1, при этом молярная масса ПМ–ДАДФЭ варьировалась от 49 300 до 13 400 g/mol, определение молярной массы представлено в нашей работе [5]. Плотность полученных нетканых материалов оценивалась пикометрическим методом и была равна $\rho_{1:1} = 0.29$ g/cm³, $\rho_{0.98:1} = 0.36$ g/cm³, $\rho_{0.97:1} = 0.42$ g/cm³.

Диэлектрическая проницаемость ϵ' образцов нетканых ПИ-материалов с соотношением ДАДФЭ:ПМ, равным 1:1 (ПИ-1.00), 0.98:1 (ПИ-0.98) и 0.97:1 (ПИ-0.97), была измерена на широкополосном диэлектрическом спектрометре „Concept-81“ (Novocontrol, Германия) с автоматическим частотным анализатором высокого разрешения ALPHA-ANB. Измерения проводились в диапазоне частот 1 Hz–1 MHz и температур 30–400°C.

Относительная диэлектрическая проницаемость ϵ' нетканого полиимида ПМ–ДАДФЭ при 30°C уменьшается с ростом молярной массы от 1.91 до 1.55 (рис. 1). Величины полученных диэлектрических проницаемостей соответствуют литературным данным для нетканых ПИ-материалов [6]. Изменяя молярную массу полиимида, можно регулировать диэлектрическую проницаемость нетканого материала.

Электретный эффект в диэлектрике может создаваться различными способами, например за счет поляризации диэлектрика в электрическом поле или за счет внедрения в диэлектрик заряженных частиц из газового разряда. Как правило, полимеры с высокой диэлектрической проницаемостью ϵ' сильнее поляризуются в

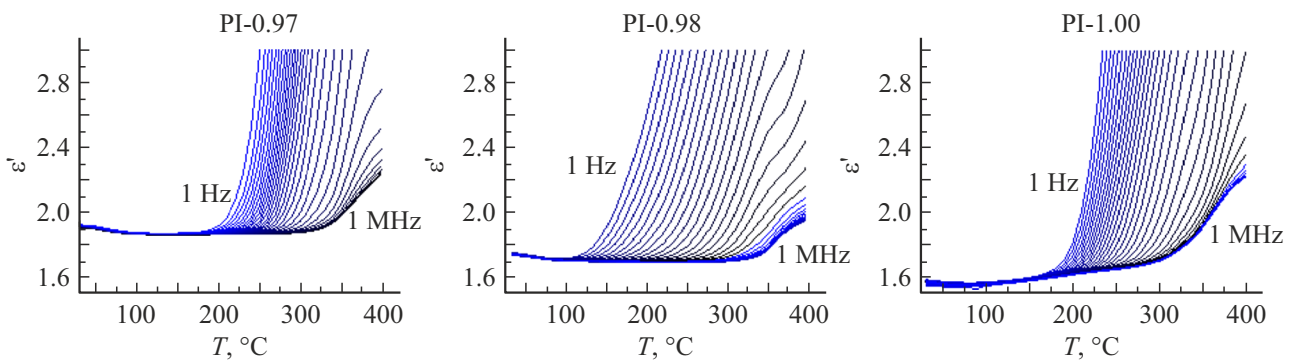


Рис. 1. Зависимости диэлектрической проницаемости нетканых ПИ-материалов с различной молярной массой (ПИ-0.97, ПИ-0.98, ПИ-1.00) от температуры в частотном диапазоне от 1 Hz до 1 MHz.

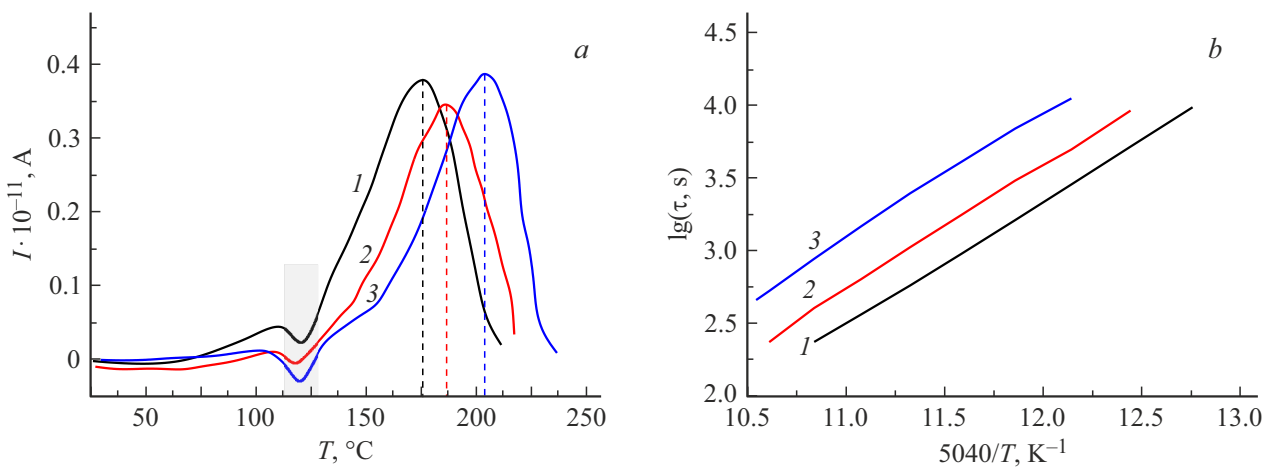


Рис. 2. Токи ТСД (a) и температурные зависимости времени релаксации (b) нетканых ПИ-материалов. 1 — ПИ-1.00, 2 — ПИ-0.98, 3 — ПИ-0.97.

электрическом поле, обеспечивая высокий начальный заряд.

Нетканые ПИ-образцы предварительно заряжались в коронном разряде в нормальных условиях в течение 1 min при потенциале между иглой и заземленным электродом -6 kV. Для равномерного распределения и регулирования заряда использовалась сетка, расположенная между иглой и поверхностью образца. На сетку подавался отрицательный потенциал -500 V. Основной характеристикой электретов является разность потенциалов U_E , связанная с поверхностной плотностью заряда σ . Данная характеристика измерялась методом электростатической индукции [3].

Процессы релаксации заряда изучались методом токов термостимулированной деполяризации (токи ТСД) в режиме открытой цепи при нагреве образцов с постоянной скоростью $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Для измерения токов использовался пикоамперметр/источник напряжения Keithley 6487. Спектры токов ТСД нетканых материалов с разной молярной массой представлены на рис. 2, a. Из рисунка видно, что при уменьшении молярной массы от $49\,300$ g/mol (ПИ-1.00) до $13\,400$ g/mol (ПИ-0.97)

максимумы токов ТСД смещаются в область высоких температур, что соответствует более стабильному электретному состоянию, обусловленному увеличением процентного содержания ПИ-материала в нетканом полотне ($\rho_{0.97:1} = 0.42$ g/cm³), и более высокой диэлектрической проницаемости ϵ' . В общем случае природа максимумов спектров ТСД может быть обусловлена различными релаксационными процессами. Полиимид является полярным полимером [6], поэтому даже при зарядке в коронном разряде в поле объемного заряда, накопленного в диэлектрике, может возникать дипольно-групповая поляризация (гетерозаряд). Отрицательное направление тока максимума в области 120°C на спектрах ТСД может быть обусловлено релаксацией гетерозаряда. При уменьшении молярной массы этот пик смещается в область низких температур, что согласуется с данными диэлектрической спектроскопии и динамического механического анализа [5]. Высокотемпературный пик в области $175\text{--}210^\circ\text{C}$ связан с релаксацией гомозаряда, захваченного на ловушки. Образец ПИ-0.97 с плотностью 0.42 g/cm³ обладает более стабильными электретными характеристиками.

Основные расчетные параметры спектров токов ТСД

Расчетные максимумы	$J_m \cdot 10^{-8}, \text{A/m}^2$	T_m, K	W, eV
$J_{1:1}$	1.89	442	0.81
$J_{0.98:1}$	1.70	454	0.85
$J_{0.97:1}$	1.92	470	0.90

По экспериментальным спектрам токов ТСД рассчитывалась температурная зависимость времен релаксации $\tau(T)$

$$\tau(T) = \frac{Q(T)}{I(T)} = \frac{1}{\beta J_{\text{TSD}}} \int_{T_0}^{\infty} J_{\text{TSD}} dT, \quad (1)$$

где Q — суммарный накопленный заряд в электрете, I — измеренный ток, J_{TSD} — плотность тока, β — скорость нагрева, T_0 — начальная температура.

Зависимости $\lg \tau = f(5040/T)$ для образцов с различной молярной массой приведены на рис. 2, *b*. Анализируя максимум тока ТСД, можно определить значения τ во всем исследуемом диапазоне температур. Это дает возможность количественно оценить стабильность заряда по величине τ . При уменьшении молярной массы время релаксации заряда увеличивается примерно в 3 раза во всей исследуемой области температур. Для определения энергий активации W релаксационных процессов проводился теоретический анализ спектров токов ТСД методом компьютерного моделирования. Максимум спектров токов ТСД подгонялся к экспериментально измеренному путем варьирования трех параметров: J_m , T_m , W . Плотность тока ТСД J_{TSD} можно описать выражением [7]:

$$J_{\text{TSD}} = \frac{d\sigma}{dt} = J_m \exp \left[\frac{W}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] \times \exp \left\langle - \frac{W}{k T_m^2} \int_{T_m}^T \exp \left[\frac{W}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T'} \right) \right] dT' \right\rangle, \quad (2)$$

где T' — текущая температура, k — коэффициент Больцмана.

Расчет проводился только для высокотемпературного пика. Параметры компьютерного моделирования представлены в таблице.

Таким образом, методом электроформования получены нетканые полиимидные материалы на основе соли полиамидокислоты ПМ–ДАДФЭ. Установлено, что эти материалы обладают низкой диэлектрической проницаемостью $\varepsilon' = 1.55–1.91$. Величина ε' снижается с увеличением молярной массы (рис. 1). Показано, что нетканый ПИ-материал обладает высокими электретными характеристиками. Уменьшение молярной массы приводит к возрастанию времени релаксации заряда в 3 раза во всей исследуемой области температур (рис. 2, *b*),

что увеличивает эффективность использования нетканых полиимидных материалов в качестве электретных фильтрующих устройств. Величина энергий активации релаксационного высокотемпературного пика возрастает с 0.81 до 0.90 eV при изменении молярной массы ПМ–ДАДФЭ от 49 300 g/mol (ПИ-1.00) до 13 400 g/mol (ПИ-0.97) соответственно (рис. 2, *a*).

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 23-79-01112 (<https://rscf.ru/project/23-79-01112>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Lavoie, O.J. Rojas, S.A. Khan, E. Shim, *Adv. Mater. Technol.*, **9**, 2301670 (2024). DOI: 10.1002/admt.202301670
- [2] Y. Cheng, C. Wang, J. Zhong, S. Lin, Y. Xiao, Q. Zhong, H. Jiang, N. Wu, W. Li, S. Chen, B. Wang, Y. Zhang, J. Zhou, *Nano Energy*, **34**, 562 (2017). DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.03.011
- [3] M. Borisova, A. Kamalov, N. Jayasinghe, A. Chiriateva, in *2022 Conf. of Russian young researchers in electrical and electronic engineering (EIConRus)* (IEEE, 2022), p. 1332–1334. DOI: 10.1109/EIConRus54750.2022.9755471
- [4] В.М. Светличный, Л.А. Мягкова, Т.Е. Суханова, Е.М. Ивановка, Г.В. Ваганов, А.Е. Чирятьева, В.Ю. Елоховский, М.Э. Вылегжанина, Е.Н. Власова, В.Е. Юдин, *Высокомолекуляр. соединения Б*, **62** (2), 83 (2020). DOI: 10.31857/S2308113920020060 [V.M. Svetlichnyi, L.A. Myagkova, T.E. Sukhanova, E.M. Ivan'kova, G.V. Vaganov, A.E. Chiryat'eva, V.Yu. Elokhovskii, M.E. Vylegzhanina, E.N. Vlasova, V.E. Yudin, *Polym. Sci. B*, **62**, 73 (2020). DOI: 10.1134/S1560090420020062].
- [5] A. Kamalov, G. Vaganov, M. Simonova, V. Kraft, A. Nesterova, N. Saprykina, M. Romasheva, A. Filippov, V. Yudin, *Polym. Eng. Sci.*, **64**, 2894 (2024). DOI: 10.1002/pen.26733
- [6] Y.-C. Chen, Y.-C. Lin, E.-C. Chang, C.-C. Kuo, M. Ueda, W.-C. Chen, *Polymer*, **256**, 125184 (2022). DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125184
- [7] С.Н. Койков, Ю.А. Пантелеев, *Изв. вузов. Физика*, **44** (5), 65 (2001). [S.N. Koikov, Yu.A. Panteleev, *Russ. Phys. J.*, **44**, 515 (2001). DOI: 10.1023/A:1012389813572].