

06

Влияние содержания технического углерода на эффективную диэлектрическую проницаемость композитов с матрицей из этиленвинилацетата

© А.М. Зюзин, К.Е. Игонченкова, А.А. Карпеев

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия
E-mail: zyuzein.am@rambler.ru

Поступило в Редакцию 27 декабря 2024 г.

В окончательной редакции 5 февраля 2025 г.

Принято к публикации 6 февраля 2025 г.

Установлено резкое возрастание эффективной диэлектрической проницаемости композитов с матрицей из этиленвинилацетата при концентрациях технического углерода, соответствующих области перколяции, а также наличие максимума диэлектрических потерь при концентрации, когда доминирующий вклад в проводимость обусловлен полевой эмиссией. Выявлена корреляция между зависимостями эффективной диэлектрической проницаемости и проводимости от содержания технического углерода. Представлена методика, позволяющая определять диэлектрическую проницаемость полупроводящих материалов конденсаторным методом.

Ключевые слова: полимерные композиты, эффективная диэлектрическая проницаемость, технический углерод, электропроводность.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.10.60332.20242

Полимерные композиционные материалы, наполненные электропроводящими наноразмерными частицами, привлекают внимание исследователей и представляют важный практический интерес в связи с возможностью регулирования в широких пределах их электрофизических характеристик, таких как проводимость и диэлектрическая проницаемость. Возможность достижения необходимых значений данных параметров предопределяет применение таких материалов в качестве эффективных поглощающих оболочек электромагнитных излучений, антистатических покрытий и др. [1–5]. Достаточно высокая диэлектрическая проницаемость при низком уровне диэлектрических потерь предполагает использование данных материалов в качестве не только проводящих, но и преломляющих материалов для выравнивания электрического поля.

Диэлектрические свойства композитов на основе полимеров и углеродных наполнителей были изучены многими исследователями. Было показано, что действительная часть эффективной диэлектрической проницаемости ϵ' возрастает с увеличением содержания углеродного наполнителя [6–8]. Например, в работе [7] наблюдалось возрастание ϵ' с ростом концентрации технического углерода в композите с матрицей из этиленпропилендиена. Возрастание объясняется влиянием межфазной поляризации, возникающей на границе раздела полимерной матрицы и частиц наполнителя. Как отмечается в работе [8], при расчете диэлектрической проницаемости среды с проводящими частицами подход Бруггемана является более строгим, чем подход Максвелла–Гарнетта.

Расчет ϵ' существенно усложняется в случае, когда частицы электропроводящего наполнителя имеют

сложную, разнообразную форму, при этом в композите одновременно присутствуют как отдельные частицы, так и их агломераты. К таковым относятся полимерные композиты на основе матрицы из этиленвинилацетата, наполненные техническим углеродом, которые имеют важное значение в плане практических приложений (в частности, используются для создания экранных оболочек высоковольтных силовых кабелей). Поэтому исследование влияния содержания технического углерода на электрофизические характеристики указанных выше композитов является актуальной задачей.

В настоящей работе исследована зависимость действительной части эффективной диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла потерь $\tan \delta$ композитов от содержания ν технического углерода в матрице из этиленвинилацетата. Композиты получали путем смешивания технического углерода марки С40, размер частиц которого составляет 20–60 нм [9], в расплаве матрицы с помощью лабораторного экструдера EX30. Содержание технического углерода варьировалось от 0 до 35 mass%. Для определения диэлектрической проницаемости был использован конденсаторный метод (метод параллельных пластин). Электроды измерительного конденсатора имели форму круга диаметром 25 мм и толщиной 1.5 мм. Влияние краевых эффектов на величину C учитывалось согласно выражению [10]:

$$C = \epsilon_0 \frac{\pi R^2}{d} + \epsilon_0 R \left(\ln \frac{16\pi R}{d} - 1 \right) = C_0 + \Delta C,$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная, R — радиус электродов, d — расстояние между электродами.

Для используемой в настоящей работе измерительной ячейки величина ΔC составляла 0.54 пФ. Паразитная ем-

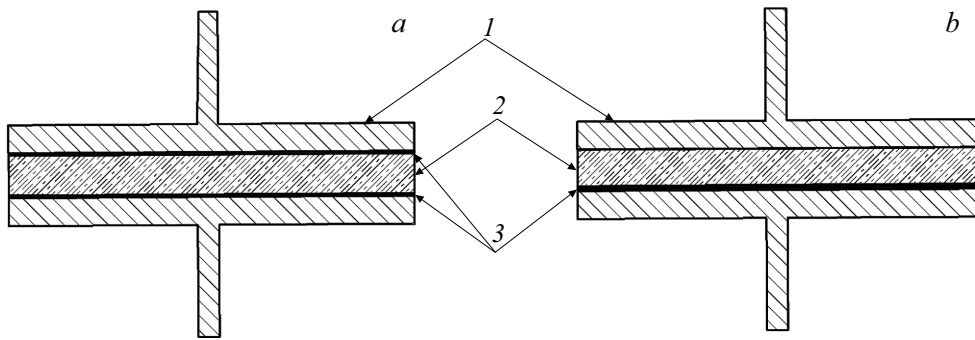


Рис. 1. Схема измерительной ячейки. *a* — изолирующие пленки с обеих сторон образца (вариант 1), *b* — с одной стороны (вариант 2). 1 — электроды, 2 — образец, 3 — изолирующие пленки.

кость измерительной ячейки и подводящих проводников составляла 2.7 pF и также учитывалась при определении ϵ' . Давление электродов на образец было равно 1 N/cm². Образцы для измерений емкости и tg δ имели форму круглых дисков диаметром 25 mm и толщиной 1.5 mm. Измерения удельного объемного сопротивления высокоомных композитов проводили с помощью прибора Megger MIT1025, сопротивление низкоомных с содержанием технического углерода $\nu > 20\%$ — прибором RIGOL DM3058. Измерения емкости и тангенса угла потерь на частоте 50 Hz проводили с помощью прибора „Вектор 2М“, на частоте 50 kHz использовался прибор E4-7.

Определение диэлектрической проницаемости проводящих материалов является непростой задачей, особенно когда в образце возникает сквозная проводимость и нарушается возможность проведения корректных измерений емкости. В настоящей работе нами была применена следующая методика определения ϵ' и tg δ . Между электродами измерительного конденсатора и исследуемым образцом композита помещались тонкие изолирующие пленки из полиэтилентерефталата толщиной 15 μ m, по одной пленке с каждой стороны образца (вариант 1) или они же сложенные вместе, но расположенные лишь с одной из его сторон (вариант 2) (рис. 1). Подобное расположение имеет место при функционировании композитной экранной оболочки высоковольтного кабеля, где она находится между токоведущим проводником и изоляционным слоем. Также на образцах с высоким удельным сопротивлением ($\nu \leq 20\%$) проводили измерения C_x и tg δ и без таких пленок (вариант 3). Систему, состоящую из образца и пленок, можно рассматривать как схему, состоящую из двух последовательно соединенных конденсаторов: 1) содержащего между обкладками лишь образец; 2) содержащего только две изолирующие пленки и возможные трудноконтролируемые тонкие воздушные прослойки между электродами, пленками и образцом. Такие прослойки могут вносить существенную погрешность в результаты измерений [11], особенно тонких образцов или образцов с большим значением диэлектрической проницаемости ϵ' . Легко убедиться, что влияние изолирующих пленок на

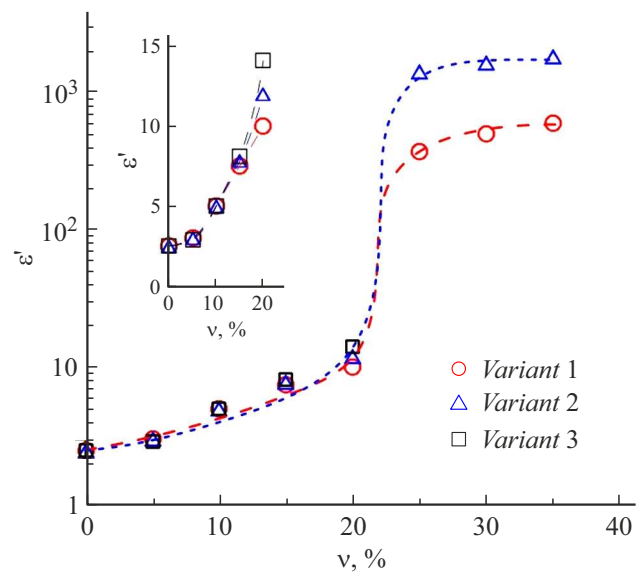


Рис. 2. Зависимость эффективной диэлектрической проницаемости ϵ' от концентрации технического углерода ν для разных вариантов измерений C_e .

измеряемое значение емкости C_e также возрастает при малой толщине образцов и больших значениях ϵ' .

Влияние изолирующих пленок и воздушных прослоек на экспериментально измеряемую емкость системы образец–изолирующие пленки C_e учитывали согласно выражению

$$\frac{1}{C_e} = \frac{1}{C_x} + \frac{1}{C_i},$$

откуда

$$C_x = C_e \left(1 + \frac{C_e}{C_i - C_e} \right),$$

где C_x — емкость конденсатора с образцом в случае, если бы между его обкладками находился только один образец, C_i — емкость конденсатора, между обкладками которого находятся лишь две изолирующие пленки. Значения ϵ' рассчитывали как $\epsilon' = C_x h / (\epsilon_0 S)$, где h — толщина образца.

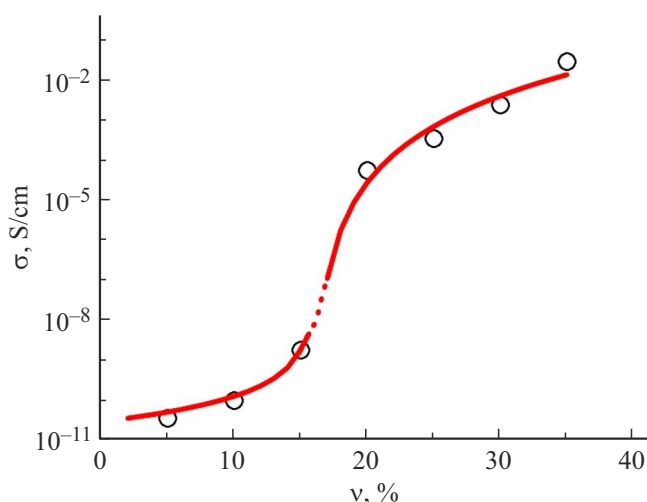


Рис. 3. Зависимость удельной проводимости от концентрации технического углерода. Точки — эксперимент, сплошные участки линии — расчет.

На рис. 2 представлены полученные зависимости эффективной диэлектрической проницаемости ϵ' от содержания технического углерода.

Из представленных результатов следует, что в области малых концентраций на зависимости $\epsilon'(\nu)$ имеется начальный участок с малым наклоном. В области перколяции происходит резкое возрастание ϵ' , затем при $\nu > 25\%$ возрастание ϵ' с ν становится меньшим. Отметим, что подобный характер зависимости $\epsilon'(\nu)$ наблюдался и на частоте 50 кГц. Расчеты зависимости эффективной диэлектрической проницаемости от концентрации $\epsilon'(\nu)$, основанные как на подходе Максвелла–Гарнетта, так и на подходе Бруггемана, не позволяют получить удовлетворительное согласие с экспериментом.

На рис. 3 приведена зависимость удельной проводимости от концентрации технического углерода. Из сопоставления зависимостей $\epsilon'(\nu)$ и $\sigma(\nu)$, приведенных на рис. 2 и 3, видно, что между ними имеет место качественная корреляция. Экспериментальная зависимость $\sigma(\nu)$ достаточно хорошо согласуется с рассчитанной согласно выражениям [1]:

$$\sigma_1 = (\nu - \nu_c)^t \quad \text{при } \nu > \nu_c,$$

$$\sigma_2 = (\nu_c - \nu)^{-s} \quad \text{при } \nu < \nu_c,$$

следующим из классической теории перколяции. Здесь ν_c — критическая концентрация, а t и s — критические индексы, которые в данном случае равны 4 и 1.5 соответственно.

Зависимость диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ от содержания технического углерода существенно отличается от зависимости $\epsilon'(\nu)$ и имеет немонокотный характер (рис. 4). При $\nu = 20\%$, что находится вблизи порога перколяции ($\nu_c \approx 17\%$), $\text{tg } \delta$ возрастает до ~ 0.03 и

наблюдается максимум. Затем при больших концентрациях ($\nu = 25\text{--}35\%$) значения $\text{tg } \delta$ уменьшаются до 0.015. Подобное поведение $\text{tg } \delta(\nu)$ воспроизводилось на трех партиях образцов. Один из возможных механизмов, приводящих к наблюдаемому возрастанию диэлектрических потерь при $\nu = 20\%$, может быть связан с тем, что для такой концентрации проводимость заметно возрастает и доминирующим становится механизм проводимости, обусловленный полевой эмиссией электронов с поверхности частиц технического углерода с последующим туннелированием. Это в свою очередь может сопровождаться особой спецификой процессов рассеяния энергии, приводящей к возрастанию потерь. Для полевой эмиссии характерна нелинейная вольт-амперная характеристика, описываемая соотношением Фаулера–Нордгейма [12], с которой согласуются приведенные на вставке к рис. 4 данные эксперимента для образца с $\nu = 20\%$.

Один из интересных результатов заключается в обнаруженной зависимости значений ϵ' от наличия двух изолирующих пленок и их расположения лишь с одной стороны или по одной с каждой из сторон образца. Если при малых концентрациях заметное различие в значениях C_x , а следовательно, и ϵ' практически отсутствует, то начиная с концентрации технического углерода $\nu = 15\%$ и выше это различие становится весьма заметным. При отсутствии изолирующих пленок наблюдалось еще большее увеличение C_x и соответственно ϵ' , что особенно заметно для композита с $\nu = 20\%$ (вставка на рис. 2). Возрастание ϵ' можно объяснить увеличением влияния на C_x пространственного заряда в объеме образца, возникающего за счет эмиссии электронов с электрода, контактирующего с образцом без изолирующей пленки, и их дрейфового движения в сторону второго электрода и обратно под действием переменного электрического

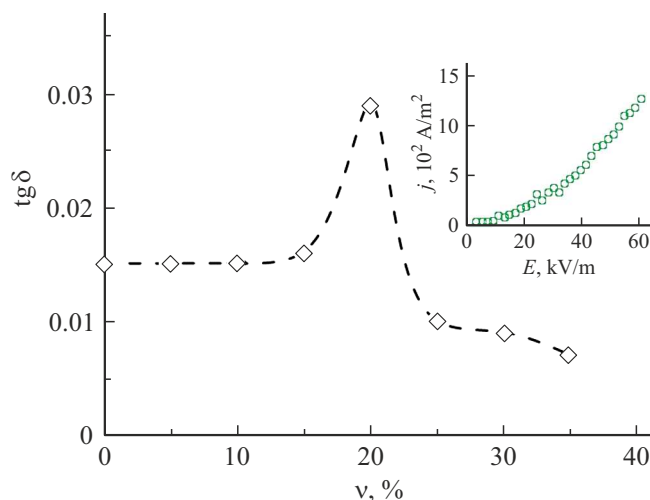


Рис. 4. Зависимость тангенса угла потерь от концентрации технического углерода. На вставке — вольт-амперная характеристика для образца с концентрацией технического углерода $\nu = 20\%$.

поля. Действие данного фактора эквивалентно уменьшению эффективного расстояния между электродами.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. Установлено резкое возрастание эффективной диэлектрической проницаемости композита на основе матрицы из этиленвинилацетата при концентрациях технического углерода, соответствующих области перколяции. Имеет место качественная корреляция между концентрационными зависимостями диэлектрической проницаемости и проводимости композитов.

2. Наблюдаемый максимум диэлектрических потерь вблизи точки перколяции можно объяснить тем, что доминирующим вкладом в проводимость при такой концентрации становится механизм, обусловленный полевой эмиссией электронов с поверхности частиц технического углерода с последующим туннелированием. Это в свою очередь сопровождается спецификой процессов рассеяния энергии, приводящей к возрастанию потерь.

3. Как на частоте 50 Hz, так и на 50 kHz установлена существенная зависимость эффективной диэлектрической проницаемости от схемы измерения емкости конденсатора с образцом. Наличие тонких изолирующих пленок только с одной или обеих поверхностей образца, а также их отсутствие заметно изменяет величину емкости и, как следствие, значение диэлектрической проницаемости. Влияние данного фактора практически не сказывается при малых концентрациях технического углерода, но начиная с концентраций, соответствующих порогу перколяции, становится все более значимым.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Э.Р. Блайт, Д. Блур, *Электрические свойства полимеров* (Физматлит, М., 2008). [A.R. Blythe, D. Bloor, *Electrical properties of polymers* (CUP Publ., Cambridge, 2005)].
- [2] В.А. Марков, В.А. Гущин, А.В. Марков, *Пластические массы*, № 1-2, 44 (2019). <https://www.plastics-news.ru/jour/article/view/341/341>
- [3] А.М. Зюзин, А.А. Карпеев, Н.В. Янцен, *ЖТФ*, **92** (6), 829 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.06.52512.335-21 [A.M. Zyuzin, A.A. Karpeev, N.V. Yanzen, *Tech. Phys.*, **67** (6), 702 (2022). DOI: 10.61011/PJTF.2025.10.60332.20242].
- [4] А.С. Степашкина, Е.С. Цобкалло, О.А. Москалюк, А.Н. Алешин, *Письма в ЖТФ*, **41** (2), 7 (2015). <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/41432> [A.S. Stepashkina, E.S. Tsobkallo, O.A. Moskalyuk, A.N. Aleshin, *Tech. Phys. Lett.*, **41** (1), 57 (2015). DOI: 10.1134/S1063785015010307].
- [5] W. Li, U.W. Gedde, H. Hilborg, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **23** (2), 1156 (2016). DOI: 10.1109/TDEI.2015.005485
- [6] И.А. Маркевич, Г.Е. Селютин, Н.А. Дрокин, А.Г. Селютин, *ЖТФ*, **90** (7), 1151 (2020). <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/49450> [I.A. Markevich, G.E. Selyutin, N.A. Drokin, A.G. Selyutin, *Tech. Phys.*, **65** (7), 1106 (2020). DOI: 10.1134/S1063784220070129].
- [7] M. Rahaman, *RSC Adv.*, **13** (36), 25443 (2023). DOI: 10.1039/d3ra04187c
- [8] Б.А. Беляев, В.В. Тюрнев, *ЖЭТФ*, **154** (4), 716 (2018). DOI: 10.1134/S0044451018100036 [B.A. Belyaev, V.V. Tyurnev, *JETP*, **127** (4), 608 (2018). DOI: 10.1134/S1063776118100114].
- [9] Г.В. Моисеевская, Г.И. Раздьяконова, М.Ю. Караваев, А.А. Петин, Е.А. Стрижак, *Каучук и резина*, № 4, 24 (2015). https://elibrary.ru/download/elibrary_24052594_79867226.pdf
- [10] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред* (Физматлит, М., 2005).
- [11] В.А. Акзигитов, А.А. Беляев, А.О. Курносов, С.М. Парель, *Тр. ВИАМ*, № 2 (132), 12 (2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-116-128
- [12] А.М. Зюзин, А.А. Карпеев, К.Е. Игонченкова, *Письма в ЖТФ*, **49** (13), 21 (2023). DOI: 10.61011/PJTF.2025.10.60332.20242 [A.M. Zyuzin, A.A. Karpeev, K.E. Igonchenkova, *Tech. Phys. Lett.*, **49** (7), 16 (2023). DOI: 10.61011/PJTF.2025.10.60332.20242].