

УДК 621.315.5

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ УГЛЕРОДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ДИАПАЗОНЕ РАДИОЧАСТОТ

А. В. Дегтярев, к. ф.-м. н. А. Ю. Ляшков, д. ф.-м. н. А. С. Тонкошкур

Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара
Украина, г. Днепропетровск
artem-2001st@yandex.ua

Диэлектрические спектры синтезированных композитов зависят от размера частиц углеродных наполнителей. Показано соответствие полученных результатов представлениям о наличии на границах частиц наполнителя переходного слоя, в котором возможно перемещение свободных носителей заряда. Результаты исследований могут быть применены при конструировании и оптимизации свойств позисторов и самовосстанавливающихся предохранителей типа Polyswitch.

Ключевые слова: композит, наноуглерод, полипропилен, диэлектрическая проницаемость.

Полимерные композиты с углеродными наполнителями используются для создания позисторных элементов и самовосстанавливающихся предохранителей [1, 2]. Для этого типа двухкомпонентных систем диэлектрические исследования являются одним из наиболее эффективных методов изучения особенностей структуры и механизмов формирования электропроводности. Особый интерес имеет изучение зависимости диэлектрической проницаемости от концентрации (объемной доли) наполнителя, что позволяет анализировать проявление перколяционных эффектов [3] и явлений, связанных с образованием переходных фаз [2].

Целью данной работы было изучение влияния размера частиц углеродного наполнителя на диэлектрические спектры композитов на основе полипропилена в диапазоне радиочастот.

Использованные в исследовании углеродные наполнители имели следующие средние размеры частиц: микроразмерный порошок примерно 1 мкм; N550 около 50 нм; N220 около 20 нм.

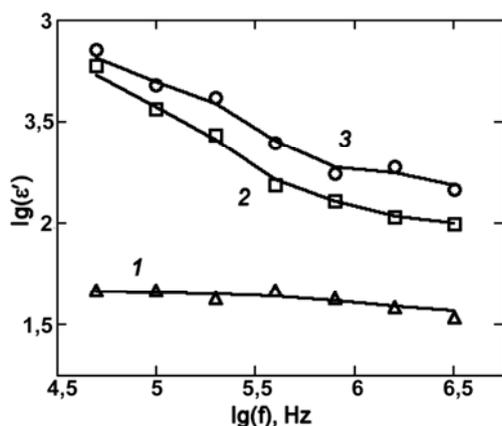


Рис. 1. Частотные зависимости ϵ' образцов композита «полипропилен — углерод» на основе микроразмерного (1) и наноразмерного углерода марок N550 (2) и N220 (3) ($p_c = 0,022$)

Наблюдается рост относительной диэлектрической проницаемости ϵ' с уменьшением размера частиц электропроводящего наполнителя в диапазоне радиочастот (рис. 1). Значения диэлектрической проницаемости существенно превышают этот параметр как для полипропилена $\epsilon'_{pp} \approx 2$ [4], так и для графита $\epsilon'_{CAR} \approx 10$. С ростом объемной доли полупроводникового наполнителя диэлектрическая проницаемость возрастает. Указанные закономерности и частотное положение области диэлектрической дисперсии соответствуют механизму максвелл-вагнеровской поляризации.

Проведенный анализ зависимости величины ϵ' рассматриваемых композитов от величины объемной доли углеродного наполнителя позволил описать его моделью двухкомпонентной статистической смеси. Получено пороговое значение объемной доли $p_c \approx 0,105$, которое существенно отличается от теоретического значения, даваемого формулой Бетчера—Хсу для смеси сферических

частиц $p_c = 1/3$ [3], но согласуется с оценками авторов ряда работ, где значения пороговой объемной доли, определенной из диэлектрических измерений, и из концентрационных зависимостей электрической проводимости меньше приведенного теоретического значения.

Полученный результат может быть интерпретирован на основе представлений о наличии межфазного слоя, прилегающего к поверхности частиц углеродного наполнителя [5], в котором возможно перемещение свободных носителей заряда [2]. Наличие этого слоя может привести к снижению пороговой объемной доли при перколяционном механизме электропроводности.

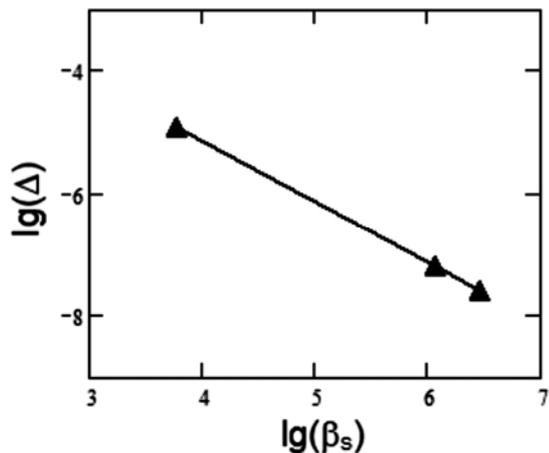


Рис. 2. Зависимость эффективной толщины межфазного слоя Δ от удельной поверхности углеродного наполнителя ($p_c = 0,022$)

На рис. 2 приведены результаты оценки эффективной толщины этого межфазного слоя Δ . Этот результат получен на основе анализа разницы между технологическим значением объемной доли p_c наполнителя и теоретическим значением p_{TH} , рассчитанным по данным о относительной диэлектрической проницаемости композита. Для расчета p_{TH} использовалась предельная формула модели Бетчера—Хсу $p_{TH} = p_c \cdot (1 - \epsilon'_{pp} / \epsilon'_{LF})$, где ϵ'_{pp} и ϵ'_{LF} относительные диэлектрические проницаемости полипропилена и композита соответственно. Значения выбирались в диапазоне частот дисперсии максвелл-вагнеровского типа (при $f = 3$ МГц). Для оценки Δ использовалось соотношение $p_{TH} = p_c + \beta_s \cdot \Delta$ (β_s — удельная поверхность углеродного наполнителя). Как видно из рис. 2, с ростом удельной поверхности (уменьшением среднего размера частиц) толщина межфазного слоя уменьшается.

Проведенные исследования показали, что диэлектрическая проницаемость композитов «полипропилен—углерод» зависит от размера частиц электропроводящего наполнителя. Результаты были интерпретированы на основе представлений о наличии на границе раздела полимера и углерода межфазного слоя. Толщина данного слоя (от 10^{-5} до $5 \cdot 10^{-8}$ м) зависит от размера частиц углерода.

Полученные результаты могут быть использованы при конструировании и оптимизации свойств полимерных терморезисторов и самовосстанавливающихся предохранителей.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Марков В. А. Электропроводящие полимерные композиты с повышенным положительным температурным коэффициентом электрического сопротивления для саморегулирующихся нагревателей // Дисс. ... канд. техн. наук.— Москва: МИТХТ им. М. В. Ломоносова. 2014.
2. Degtyar'ov A. V., Tonkoshkur A. S., Lyashkov A. Y. Electrical properties of resistor composite materials based on polyethylene-graphite // Multidiscipline Modeling in Materials and Structures.— 2006.— 2(4).— P. 435–441.
3. Shin S. G., Kwon I. K. Effect of temperature on the dielectric properties of carbon black-filled polyethylene matrix composites below the percolation threshold // Electronic Materials Letters.— 2011.— Vol. 7.— N 3.— P. 249–254.
4. Магеррамов А. М., Рамазанов М. А., Гаджиева Ф. В. Исследование структуры и диэлектрических свойств нанокompозитов на основе полипропилена и наночастиц диоксида циркония // Электронная обработка материалов.— 2013.— № 5.— С. 1–5.
5. Rassokha A. N., Cherkashyna A. N., Chramova T. I. Effect of the interfacial layer nature on the furan-epoxy composite properties // Integrated Technologies and Energy Conservation.— 2011.— N 2.— P. 124–129.

A.V. Degtyar'ov, A.S. Tonkoshkur, A.Yu. Lyashkov

Influence of carbon filler's particle size on the dielectric spectra of composites based on polypropylene in the radio frequency band

Dielectric spectra of synthesized composites depend on the size of carbon particle fillers. This paper shows the correspondence of the obtained results to the ideas about the presence of the filler particles on the borders of the transition layer, where there is a possibility of the movement of free charge carriers. The research results can be applied in the design and properties optimization of the PTC devices and self-recovery fuses (e.g., Polyswitch).

Keywords: *composite, nanocarbon, polypropylene, permittivity.*