



УДК 621.315 (075.8)

*Ю.К. Осина, М.Э. Борисова***ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА***Yu.K. Osina, M.E. Borisova***ELECTRICAL AND DIELECTRIC PROPERTIES
OF COMPOSITE FILMS BASED ON POLYETHYLENE**

Статья посвящена влиянию мелкодисперсного наполнителя цеолита на диэлектрические характеристики полиэтилена низкого давления. Исследованы зависимости токов зарядки и разрядки в интервале температур (90–110) °С и проанализированы полученные данные на основе эквивалентной схемы Фойгта. В области низких частот (10^{-1} – 10^{-4}) Гц по параметрам эквивалентной схемы Фойгта рассчитаны диэлектрические характеристики как для исходного полиэтилена низкого давления, так и с добавлением наполнителя. Произведен расчет одной из основных технических характеристик пленочных полимерных материалов — коэффициента абсорбции k_a .

ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ; НЕПОЛЯРНЫЙ ПОЛИМЕР; ЦЕОЛИТ; ТОКИ ЗАРЯДКИ И РАЗРЯДКИ; КОЭФФИЦИЕНТ АБСОРБЦИИ.

The article is dedicated to the study of zeolite fine filler impact on the dielectric characteristics of high-density polyethylene. The author has researched the dependency of the charging and discharging currents in the range of temperatures (90–110) °C and analyzed the data obtained on the base of the Voigt equivalent circuit. Within low frequencies (10^{-1} – 10^{-4}) Hz in parameters of the Voigt equivalent circuit, the electric characteristics are calculated both for the initial low pressure polyethylene and for that with additional filler. It is executed the calculation of one of the main technical characteristics of the film polymeric materials — k_a absorption coefficient.

LOW PRESSURE POLYETHYLENE; NONPOLAR POLYMER; ZEOLITE; CHARGING AND DISCHARGING CURRENTS; ABSORPTION COEFFICIENT.

Изучение влияния мелко- и нанодисперсных наполнителей — достаточно актуальная проблема полимерной физики, химии и современного материаловедения, так как постоянно растет практическое применение этих композитов в таких областях техники, как электро-, радио-, опто- и акустоэлектроника, вычислительная техника.

В работе исследовался полимерный композиционный материал на основе полиэтилена низкого давления (ПЭНД). В качестве наполнителя использовался природный минерал — цеолит (алюмосиликат) сложного химического состава: $M_mO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot kH_2O$, где M — катион, имеющий валентность m ; n — коэффициент, характеризующий тип цеолита, иногда называемый силикатным модулем; k — количество молекул воды [1, 2].

В отличие от большинства других минералов, цеолиты обладают уникальными физико-химическими свойствами: они устойчивы к действию высоких температур, агрессивных сред, ионизирующих излучений, проявляют селективность к крупным катионам тяжелых металлов. Высокая сорбционная способность обуславливает широкий диапазон использования этого материала в промышленности [3]. Лидеры по применению минерала — Китай, Япония, США.

Частицы цеолита аморфны и изотропны, их форма приближается к сферической, диаметр частиц составляет 1,6–4 мкм. В порошке отдельные частицы образуют ассоциаты от 10 до 100 мкм. Цеолиты относятся к классу нанодисперсных наполнителей за счет наличия нанопор (3,5–4,1 нм), являющихся функциональными

структурными элементами данного модификатора. Этот материал имеет почти идеальную сферическую форму частиц и узкое распределение размеров частиц [4]. Будучи природным сорбентом с регулярной пористой структурой элементарных ячеек нанометровых размеров, природный минерал цеолит проявляет разнообразные свойства (ионообменные, каталитические и т. д.) [5].

Определение механизма поляризации диэлектриков — сложная и не всегда однозначная задача. Измерения в области низких частот (диапазон от 10^{-2} до 10^{-5} Гц) проводятся в основном для получения информации о молекулярной подвижности, ответственной за деформируемость при длительном нагружении, о механизмах накопления и релаксации заряда в диэлектрике [6, с. 30]. Изучение низкочастотных зависимостей $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$ и $\text{tg}\delta(\omega)$ затруднено, так как время измерения достаточно велико.

В работе использовался метод измерения токов зарядки и разрядки образца с дальнейшим расчетом диэлектрических характеристик.

Целью работы было исследование влияния цеолита на диэлектрические свойства композиционных полимерных пластин, изготовленных на основе ПЭНД марки ПЭ2НТ11–285Д [7], и изучение абсорбционных характеристик полимерного композита.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования был выбран ПЭНД марки ПЭ2НТ11–285Д [6]. Нанопористый наполнитель имел следующие характеристики: плотность цеолита — $2,4 \text{ г/см}^3$, размер частиц цеолита не превышал 50 мкм . Образцы представляли собой пластины прямоугольной формы площадью $S = 11,2 \text{ см}^2$. В качестве электродов использовалась алюминиевая фольга толщиной 2 мкм диаметром 1 см . Толщины пластин составляли: для исходного ПЭНД — $h = 280 \text{ мкм}$; ПЭНД + 2 % цеолита — $h = 320 \text{ мкм}$; ПЭНД + 4 % цеолита $h = 440 \text{ мкм}$; ПЭНД + 6 % цеолита — $h = 390 \text{ мкм}$.

Образцы были изготовлены в Казанском национальном исследовательском технологическом университете (ФГБОУ ВПО КНИТУ) [1].

Измерение малых токов в изотермическом режиме производилось в интервале температур

$90\text{--}110 \text{ }^\circ\text{C}$. Точность определения температуры составляла 2 градуса . Ток зарядки $I_{\text{зар}}$ и ток разрядки $I_{\text{раз}}$ измерялись электрометром марки ЭМ-1, а зависимости $I(t)$ и $I_{\text{раз}}(t)$ регистрировались с помощью планшетного двухкоординатного потенциометра ПДП4–002.

Анализ спадающих с течением времени токов зарядки проводился на основе эквивалентной схемы Фойгта (рис. 1) [8].

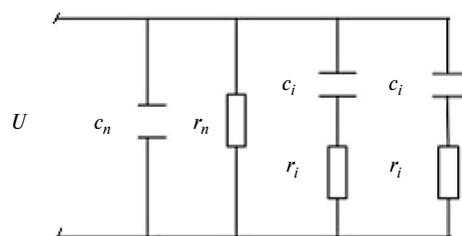


Рис. 1. Эквивалентная схема Фойгта

Исходные дифференциальные уравнения схемы Фойгта могут быть записаны в следующем виде [9]:

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

$$U^\Phi = \frac{q_n}{c_n} = \frac{q_i}{c_i} + r_i \frac{dq_i}{dt}, \quad (2)$$

где c_n — безынерционная емкость; c_i — вклад в емкость i -й релаксационной составляющей; q_n и q_i — заряды на емкостях c_n , c_i .

Начальные условия:

$$q_i(0) = 0; \quad q_n(0) = c_n U_p, \quad (3)$$

где U_p — напряжение, подаваемое на образец.

Решив систему уравнений (1) и (2) с учетом начальных условий (3), определим выражение для $I_{\text{зар}}^\Phi$:

$$I_{\text{зар}}^\Phi(t) - I_{\text{скв}}^\Phi = I_{\text{скв}}^\Phi \sum_{i=1}^{n-1} \frac{r_n}{r_i} \exp\left(-\frac{t}{\vartheta_i}\right); \quad (4)$$

$$I_{\text{скв}}^\Phi = \frac{U_p}{r_n},$$

где $I_{\text{скв}}^\Phi$ — сквозной ток; r_n — сопротивление слоя диэлектрика; r_i — резистор в релаксационной цепочке; $\vartheta_i = c_i r_i$ — время релаксации, $i = 1, 2, \dots, (n - 1)$.

Параметры эквивалентной схемы Фойгта определяются выражениями

$$r_n = \frac{U_p}{I_{\text{СКВ}}}; \quad c_n = \frac{\epsilon_0 \epsilon_M S}{h}; \quad \vartheta_n = c_n r_n = \frac{\epsilon_0 \epsilon_M}{\gamma};$$

$$c_i = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{si} S}{h}; \quad r_i = \frac{\vartheta_i}{c_i} = \frac{h \vartheta_i}{\epsilon_0 \epsilon_{si} S}, \quad (5)$$

где ϵ_M — безынерционная диэлектрическая проницаемость; ϑ_n — время релаксации; ϵ_{si} — диэлектрическая проницаемость; γ — удельная проводимость; h — толщина образца, S — площадь.

Результаты и их обсуждение

Измеренные зависимости токов зарядки и разрядки $I(t)$ и $I_{\text{разр}}(t)$ образцов ПЭНД с разным процентным содержанием наполнителя приведены на рис. 2. У всех исследованных образцов в указанном интервале температур кривые имеют спадающий характер, через определенное время измерения устанавливается сквозной ток $I_{\text{СКВ}}$.

Такая зависимость тока от времени характерна для полимерных диэлектриков. Однако причины спадания тока могут быть разные. Характер зависимости $I(t)$ (рис. 2) может быть обусловлен дипольно-ориентационной и межслоевой релаксационной поляризацией, остальные виды поляризации в этом случае не наблюдаются.

Зависимости $I(t)$ описываются суммой экспонент с временами релаксации τ_1 и τ_2 .

На основе эквивалентной схемы Фойгта в соответствии с формулами (4) и (5) рассчитывались параметры эквивалентной схемы образцов ПЭНД +2 и 6 об % цеолита (табл. 1).

В области низких частот (10^{-1} – 10^{-4}) Гц, что соответствует времени измерения токов до 6 часов, для образцов исходного ПЭНД и ПЭНД с добавлением цеолита с объемами концентрации 2 и 6 % рассчитаны зависимости $\epsilon' = f(\omega)$, $\epsilon'' = f(\omega)$ и $\text{tg}\delta$ по формулам

$$\epsilon'(\omega) = \frac{c_n}{c_0} + \frac{c_1}{\epsilon_0(1 + \omega^2 \nu_1^2)} + \frac{c_1}{\epsilon_0(1 + \omega^2 \nu_1^2)}; \quad (6)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{1}{\omega r_n c_0} + \frac{\omega^2 \nu_1^2}{\omega r_1 c_0 (1 + \omega^2 \nu_1^2)} + \frac{\omega^2 \nu_2^2}{\omega r_2 c_0 (1 + \omega^2 \nu_2^2)}; \quad (7)$$

$$\text{tg}\delta(\omega) = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)}. \quad (8)$$

Из рис. 3 видно, что величина $\text{tg}\delta$ во всей области низких частот у ПЭНД и у ПЭНД +6 %

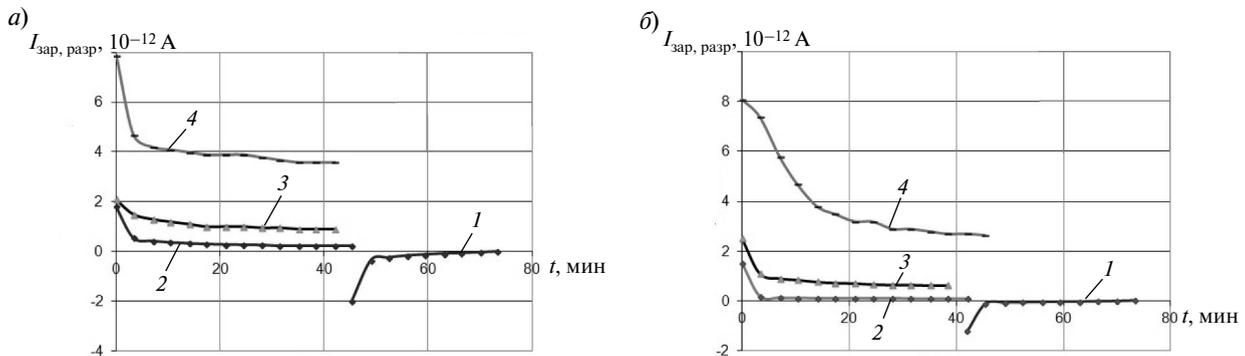


Рис. 2. Зависимости $I(t)$ и $I_{\text{разр}}(t)$ для ПЭНД с 2 об. % (а) и 6 об. % (б) цеолита при температурах 90–110 °С

а) 1 — ПЭНД+ 2 % Ц, 90 °С; 2 — ПЭНД+ 2 % Ц, 90 °С; 3 — ПЭНД+ 2 % Ц, 100 °С; 4 — ПЭНД+ 2 % Ц, 110 °С;
 б) 1 — ПЭНД+ 6 % Ц, 90 °С; 2 — ПЭНД+ 6 % Ц, 90 °С; 3 — ПЭНД+ 6 % Ц, 100 °С; 4 — ПЭНД+ 6 % Ц, 110 °С

Таблица 1

Параметры образцов ПЭНД + n % об. цеолита

| $\vartheta_1, \text{с}$ | $\vartheta_2, \text{с}$ | $r_n, \text{Ом}$ | $r_1, \text{Ом}$ | $r_2, \text{Ом}$ | $c_1, \text{Ф}$ | $c_2, \text{Ф}$ | Температура, °С |
|-------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|
| 1555 | 114 | $1,34 \cdot 10^{15}$ | $8,47 \cdot 10^{14}$ | $2,48 \cdot 10^{14}$ | $1,83 \cdot 10^{-12}$ | $4,59 \cdot 10^{-13}$ | 90 |
| 1647,00 | 223,00 | $3,3 \cdot 10^{14}$ | $4,3 \cdot 10^{14}$ | $7,2 \cdot 10^{14}$ | $3,83 \cdot 10^{-12}$ | $3 \cdot 10^{-13}$ | 100 |
| 2235,00 | 153,00 | $8,3 \cdot 10^{13}$ | $3,08 \cdot 10^{14}$ | $9,05 \cdot 10^{13}$ | $1,37 \cdot 10^{-13}$ | $5,9 \cdot 10^{-11}$ | 110 |

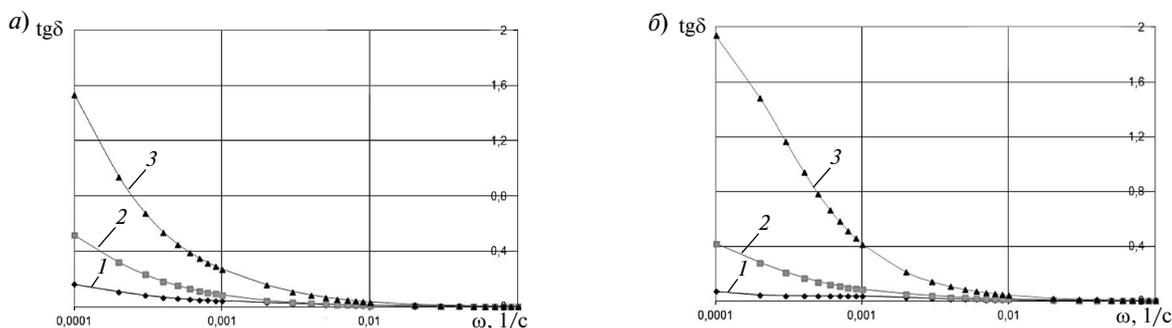


Рис. 3. Зависимость $\text{tg } \delta = f(\omega)$ образцов ПЭНД + 2 (а) и 6 (б) об. % цеолита: 1 – 90 °С; 2 – 100 °С; 3 – 110 °С

цеолита оказалась выше, чем у ПЭНД + 2 % цеолита. При 110 °С у образцов ПЭНД + 6 % цеолита $\text{tg } \delta = 2$, а у образцов ПЭНД + 2 % цеолита $\text{tg } \delta = 1,5$. Увеличение $\text{tg } \delta$ от разного процентного содержания наполнителя связано, возможно, со структурой полимера; 6 %-е содержание наполнителя увеличивает $\text{tg } \delta$.

Как известно, ПЭ — это неполярный полимер, и диэлектрическая релаксация в нем выражена несильно. Однако при незначительном окислении, например измельчении в воздушной среде, часть групп $-\text{CH}_2$ становятся полярными группами $>\text{C} = \text{O}$, которые встраиваются в кристаллическую решетку ПЭ [11]. Поэтому процессы молекулярной релаксации исследуются диэлектрическим методом.

В области инфранизких частот увеличение диэлектрических потерь связывают с процессами электропереноса, например с поляризацией Максвелла — Вагнера [12, 13], а в области частот при $f > 10^3$ Гц — из-за полярных примесей с дипольно-групповыми потерями [12–14]. Данные примеси, как известно [13], всегда присутствуют в неполярных полимерах.

Уменьшение дипольных потерь у неполярных полимеров может быть обусловлено очисткой мономеров, хорошей отмывкой полимера от катализаторов, стабилизацией материала от окисления такими стабилизаторами, введение которых незначительно увеличивает $\text{tg } \delta$, вакуумной переработкой полимеров в изделия [11].

Одна из основных технических характеристик пленочных полимерных материалов — коэффициент абсорбции k_a .

Из зависимостей $I(t)$ и $I_{\text{раз}}(t)$ по отношению абсорбционного заряда Q_a к приложенному напряжению U_p рассчитали абсорбционную ем-

кость C_a . Величина Q_a определяется по площади, ограниченной кривой абсорбционного тока:

$$Q_a = \int_0^{\infty} I_{\text{раз}}(t) dt; \quad (9)$$

$$C_a = \frac{Q_a}{U_p}. \quad (10)$$

В этом случае значение коэффициента абсорбции рассчитывается по формуле

$$k_a = \frac{C_a}{C_a + C_{\text{п}}}, \quad (11)$$

где $C_{\text{п}}$ — емкость, связанная с быстро устанавливающейся поляризацией, измеряется мостовым методом на звуковой частоте.

По формулам (9)–(11) определили k_a .

Предельный коэффициент абсорбции k_a был рассчитан по формуле

$$k_a = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} c_i}{\sum_{i=1}^n c_i}. \quad (12)$$

Зависимости предельного коэффициента абсорбции от температуры представлены на рис. 4.

Как видно из рис. 4 предельный коэффициент абсорбции k_a у образцов ПЭНД + 2 об. % цеолита составляет 0,84, а у исходного ПЭНД $k_a = 0,36$.

Произведено сопоставление коэффициентов абсорбции — предельного и рассчитанного из площади под кривой $I(t)$ (табл. 3).

Как видно из табл. 3, значения предельного k_a больше коэффициента, рассчитанного по формуле (11), что хорошо согласуется с литературными данными [8]. Коэффициент абсорбции увеличивается с ростом температуры.

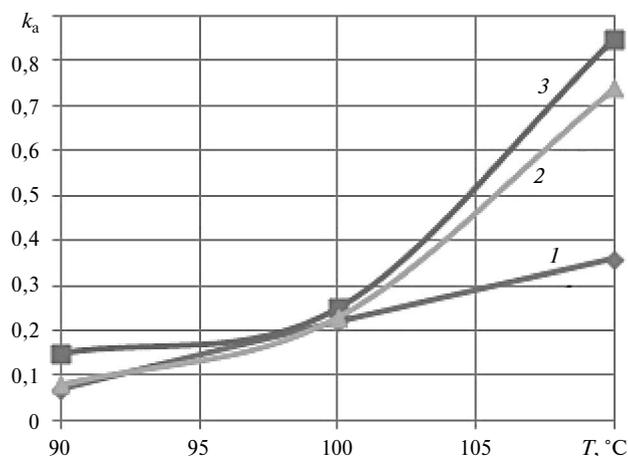


Рис. 4. Зависимость предельного коэффициента абсорбции от температуры $k_a = f(T)$ исходного ПЭНД (1), для ПЭНД + 6 об. % цеолита (2), для ПЭНД + 2 об. % цеолита (3)

Таблица 3

Сравнение коэффициентов абсорбции

| Температура, °C | k_a пред | k_a |
|-------------------------------|------------|-------|
| <i>Исходный ПЭНД</i> | | |
| 90 | 0,07 | 0,04 |
| 100 | 0,22 | 0,14 |
| 110 | 0,36 | 0,18 |
| <i>ПЭНД + 2 об. % цеолита</i> | | |
| 90 | 0,15 | 0,08 |
| 100 | 0,25 | 0,11 |
| 110 | 0,85 | 0,23 |
| <i>ПЭНД + 6 об. % цеолита</i> | | |
| 90 | 0,08 | 0,06 |
| 100 | 0,23 | 0,13 |
| 110 | 0,74 | 0,49 |

Показано, что величина $\operatorname{tg} \delta$ зависит от разного процентного содержания наполнителя.

Установлено, что коэффициент абсорбции у исходного ПЭНД ($k_a = 0,04$) примерно в два раза меньше, чем у модифицированного (ПЭНД + 2 об. % цеолита) — $k_a = 0,08$.

Механизм накопления и релаксации заряда может быть связан с поляризацией Максвелла — Вагнера, которая обусловлена накоплением заряда в приповерхностном слое диэлектрика и на межфазных границах наполнителя и ПЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курамшина З.Д., Галиханов М.Ф., Дебердеев Р.Я. Влияние цеолита на свойства полиэтилена низкого давления // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 31, № 14. С.126–128.

2. Осина Ю.К., Борисова М.Э., Галиханов М.Ф. Влияние диатомита и цеолита на свойства полиэтилена // Тезисы докл. XIII междунар. конф. молодых ученых «Пищевые технологии и биотехнологии».

15–17 апреля 2014 г. Секция 6. С. 114.

3. **Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф.** Цеолиты новый тип минерального сырья. М.: Недра, 1987. 176 с.

4. **Цвайфель Х., Майер Р.Д., Шиллер М.** Добавки к полимерам: Справочник / Пер. с англ. 6-го изд. Под ред. В.Б. Узденского, А.О. Григорова. СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. 1144 с.

5. **Самонин В.В., Чечевичкин А.В.** Получение нанопленок диоксида марганца на поверхности природных цеолитов // Тезисы докл. VII Всеросс. студенческой олимпиады и семинара с международным участием «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы». СПб., 10–14 мая 2011 г.

6. **Лушейкин Г.А.** Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988. С. 30–31.

7. **Борисова М.Э., Курамшина З.Д., Осина Ю.К.** Электретные свойства и проводимость пленок полиэтилена с микро- и нанодисперсными наполните-

лями // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, №11. С. 108–111.

8. **Борисова М.Э., Койков С.Н.** Диагностика электрической изоляции по абсорбционным характеристикам диэлектриков: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГТУ, 1994. 18 с.

9. **Борисова М.Э., Галюков О.В., Койков С.Н.** Нелинейные эффекты нестационарного электропереноса в пленочных полимерных диэлектриках // Электротехника. 1991. №.7. С. 69–71.

10. **Блайт Э.Р.** Электрические свойства полимеров. М.: Физматлит, 2008.

11. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б.И. Сажина. Л.: Химия, 1986. 82 с.

12. **Лушейкин Г.А.** Полимерные электреты. М.: Химия, 1984.

13. **Сажин Б.И., Лобанов А.М., Романовская О.С. [и др.]** Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1977.

14. **Бартнев Г.М., Френкель С.Я.** Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.

REFERENCES

1. **Kuramshina Z.D., Galikhanov M.F., Deberdeyev R.Ya.** Vliyaniye tseolita na svoystva polietilena nizkogo davleniya. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2012. T. 31, № 14. S.126–128. (rus.)

2. **Osina Yu.K., Borisova M.E., Galikhanov M.F.** Vliyaniye diatomita i tseolita na svoystva polietilena. Tezisy dokl. XIII mezhdunar. konf. molodykh uchenykh, «Pishchevyye tekhnologii i biotekhnologii». 15–17 aprelya 2014g. Sektsiya 6. (rus.)

3. **Chelishchev N.F., Berenshteyn B.G., Volodin V.F.** Tseolity novyy tip mineralnogo syrya. M.: Nedra, 1987. (rus.)

4. **Tsvayfel Kh., Mayer R.D., Shiller M.** Dobavki k polimeram. Spravochnik. / Per. s angl. 6-go izd. / pod red. V.B. Uzdenского, A.O. Grigorova. SPb.: TsOP «Professiya», 2010. (rus.)

5. **Samonin V.V., Chechevichkin A.V.** Polucheniye nanoplenok dioksida margantsa na poverkhnosti prirodnykh tseolitov. *Tezisy dokladov VII Vserossiyskaya studencheskaya olimpiada i seminar s mezhdunarodnym uchastiyem «Nanostrukturnyye, voloknistyye i kompozitsionnyye materialy»*. SPb., 10–14 maya 2011g. (rus.)

6. **Lushcheykin G.A.** Metody issledovaniya elektricheskikh svoystv polimerov. M.: Khimiya. 1988. S. 30–31. (rus.)

7. **Borisova M.E., Kuramshina Z.D., Osina Yu.K.** Elektretnyye svoystva i provodimost plenok polietilena s mikro- i nanodispersnymi napolnitelyami. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2014. T. 17, №11. S. 108–111. (rus.)

8. **Borisova M.E., Koykov S.N.** Diagnostika elektricheskoy izolyatsii po absorbtionnym kharakteristikam dielektrikov: Ucheb. posobiye. SPb.: Izd-vo SPBG TU, 1994. 18 s. (rus.)

9. **Borisova M.E., Galyukov O.V., Koykov S.N.** Nelineynyye efekty nestatsionarnogo elektro-perenosa v plenochnykh polimernykh dielektrikakh. *Elektrotekhnika*. 1991. №.7. S. 69–71. (rus.)

10. **Blayt E.R.** Elektricheskiye svoystva polimerov. 2008. 63 s. (rus.)

11. Elektricheskiye svoystva polimerov / Pod red. B.I. Sazhina. L.: Khimiya, 1986. 82 s. (rus.)

12. **Lushcheykin G.A.** Polimernyye elektrety. M.: Khimiya, 1984. (rus.)

13. **Sazhin B.I., Lobanov A.M., Romanovskaya O.S. [i dr.]** Elektricheskiye svoystva polimerov. L.: Khimiya, 1977. (rus.)

14. **Bartnev G.M., Frenkel S.Ya.** Fizika polimerov. L.: Khimiya, 1990. (rus.)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ОСИНА Юлия Константиновна — аспирант кафедры техники высоких напряжений, электроизоляции и кабельной техники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29. E-mail: julia_npf@list.ru

БОРИСОВА Маргарита Эдуардовна — доктор технических наук профессор Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29. E-mail: vladimirl.borisov@gmail.com

AUTHORS

OSINA Yulia K. — St. Petersburg Polytechnic University. 29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia. E-mail: julia_npf@list.ru

BORISOVA Margarita E. — St. Petersburg Polytechnic University. 29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia. E-mail: vladimirl.borisov@gmail.com