

Электропроводность и диэлектрическая дисперсия композитов поливинилхлорид – графит

Х. С. Алиев^а, М. М. Кулиев^б, *Р. С. Исмаилова^б, А. О. Оруджев^а

^аАзербайджанский технический университет,
пр. Г. Джавида, 25, г. Баку, AZ-1148, Азербайджанская Республика

^бИнститут радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Б. Вагабзаде, 9, г. Баку, AZ-1143, Азербайджанская Республика, *e-mail: rafiqua55@rambler.ru

Представлены и проанализированы диэлектрические свойства поливинилхлорид-графитных композитов в широком температурном (20–150°C) и частотном (25–10⁶ Гц) диапазонах. Поливинилхлорид-графитные композиты изготовили по порошковой технологии методом термопрессования в гидравлическом прессе с последующим резким охлаждением в смеси вода-лед (режим закалки). Диэлектрическая проницаемость и электропроводность поливинилхлорид-графитной композитной системы подчиняются степенному закону перколяционной теории. Порог перколяции этих композитов составляет ~ 6,35 об.% графита. При определенной концентрации графита поливинилхлорид-графитные композиты проявляют высокую диэлектрическую проницаемость, значительные потери и высокую электропроводность на постоянном и переменном электрическом поле. С ростом частоты приложенного поля диэлектрическая проницаемость уменьшается, а электропроводность, наоборот, увеличивается. Показано, что основным механизмом электропроводности в поливинилхлорид-графитных изоляционных диэлектриках является барьерно-прыжковый механизм, согласно которому прыжки электронов происходят по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми. Рассмотрена также температурно-частотная дисперсия ϵ' и $\text{tg}\delta$ и выявлены особенности дисперсионных кривых.

Ключевые слова: композит, электропроводность, дисперсия, перколяция, ПВХ, графит, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери.

УДК 537.31+546.05

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно [1–2], что полимерные композитные материалы (ПКМ) на основе различных полимерных матриц с микро- и наноразмерными наполнителями органической и неорганической природы находят широкое применение в электрофизике, электротехнике, электронике, конденсаторной и кабельной технике. Эти материалы должны обладать высокой диэлектрической проницаемостью, удельным объемным сопротивлением и низкими диэлектрическими потерями во всем рабочем диапазоне частот и температур. ПКМ на основе базовых полимеров состоят из полимерной матрицы, добавок и модифицирующих агентов, которые позволяют видоизменять диэлектрические, теплофизические и морфологические свойства полимеров. Свойства полимерных нанокомпозитов зависят от природы полимерной матрицы и наполнителя, их исходных свойств, размера и формы наполнителей, дисперсности частиц, обработки поверхности наполнителя, а также от взаимодействия и адгезии между полимерной матрицей и наполнителем. Выбор микро- и наночастицы для правильного применения зависит от ожидаемых электрических, механических и тепловых свойств. Разработка и исследование свойств

новых ПКМ в настоящее время являются одним из актуальных направлений развития современного материаловедения в решении ряда задач по обеспечению различных областей многофункциональными материалами, обладающими комплексом заданных свойств. При этом в последние два десятилетия большое внимание уделяется полимерно-графитным композитам [3–13]. Устойчивый интерес к этим композитам обусловлен их широкими возможностями для использования в производстве электротехнического оборудования с целью повышения его надежности, технологичности и экономичности. В широком температурном (30–180°C) и частотном (10–10⁹ Гц) диапазонах исследуются концентрационные, температурные, частотные зависимости ϵ' , ϵ'' , $\text{tg}\delta$ электропроводностей на переменном (АС) и постоянном (ДС) электрических полях ПКМ на основе различных полимерных матриц (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, поливинилиденфторид, полиметилметакрилат), наполненных дисперсным порошком графита. Полученные результаты объясняются в рамках теории перколяции. Показано, что диэлектрическая дисперсия и проводимость композитных систем проявляют сильную частотную зависимость в окрестности порога

перколяции. С увеличением частоты диэлектрическая проницаемость уменьшается, а проводимость, наоборот, растет. Большие значения диэлектрической проницаемости имеют композиты с концентрацией графита около порога перколяции. Авторы [6] считают, что проведенные исследования могут быть использованы для описания транспорта носителей заряда в перколяционных композитных полимер-графитных системах.

Данные исследования проводятся с целью экспериментального изучения изменения величины объемного удельного сопротивления, электропроводности на постоянном и переменном полях, диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь микрокомпозитной среды на основе микрочастиц графита в полимерной матрице из поливинилхлорида в зависимости от объемной концентрации приводящей фазы, температуры и частоты приложенного внешнего электрического поля и выявления характерных особенностей этих зависимостей.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Получение материалов

В качестве полимерной матрицы в работе использовали порошкообразный поливинилхлорид (ПВХ) плотностью $1,4 \text{ г/см}^3$, температурой плавления 180°C и температурным коэффициентом линейного расширения $6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Проводящим наполнителем служили частицы природного графита Завальевского месторождения (Украина) ЭУЗ-М (ГОСТ 10274-79). Температурный коэффициент линейного расширения графита ЭУЗ-М равен $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, плотность – $2,1 \text{ г/см}^3$. Электропроводность графита в плоскости слоев достигает $10^4 (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$.

При изготовлении плоскопараллельных образцов ненаполненного ПВХ и ПВХ-Гр композитов применялась порошковая технология, которая включает в себя следующие операции:

- механическое дробление графита и получение путем просеивания через сито порошка графита с размерами частиц 50–63 мкм;
- получение путем просеивания через сито порошка ПВХ с размерами частиц не более 300 мкм;
- смешивание в фарфоровой ступке порошков ПВХ и графита;
- прессование гомогенной смеси порошков компонентов в гидравлическом прессе с нагреваемыми плитами при давлении 15 МПа с выдержкой при температуре 180°C в течение 5 мин и

получение образцов композитов в виде пластин толщиной $1,2 \pm 0,01 \text{ мм}$ и диаметром 26 мм с резким охлаждением в смеси лед-вода (режим закалки).

При получении варьировалась концентрация исходных компонентов. Все указанные в работе концентрации объемные. Режим изготовления композита позволяет получить повторяющиеся электрофизические параметры (электрическое сопротивление, емкость, диэлектрические потери, добротность) для основного количества образцов при одной и той же концентрации. Отдельные образцы, которые имели параметры, отличные от параметров основной группы (количество их было невелико), не учитывались при анализе. Предполагается, что наполнитель распределен в композите достаточно равномерно.

2.2. Методика измерений

Данные материалы исследовались на плоских конденсаторах по двухэлектродной системе в эквивалентной схеме параллельно соединенных резистора и конденсатора в диапазоне частот $25\text{--}10^6 \text{ Гц}$ и температуры $20\text{--}150^\circ\text{C}$ при амплитуде измерительного напряжения $U = 1 \text{ В}$ с применением специальной экранированной и заземленной обогреваемой измерительной ячейки типа «сэндвич», имеющей систему измерительного и потенциального электродов с диаметрами 20 и 26 мм. Температурные измерения проводились на частоте 1 кГц. Образцы помещались в измерительную ячейку с прижимными электродами из нержавеющей стали. Температура образца контролировалась с помощью термпары медь-константан. Центровка электродов обеспечивалась специальной оправкой в обогреваемой камере. Толщина испытуемых образцов определяла расстояние между электродами. Измерение электрической емкости C для дальнейшего расчета ϵ' среды, тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, АС-проводимости σ_{ac} в переменных полях осуществлялось в направлении, перпендикулярном плоскости прессования образцов с помощью широкополосного прецизионного измерителя иммитанса типа Е7-20. Затем на основании измеренных значений емкости C и геометрических размеров образцов стандартным методом определяли действительную ϵ' ($\epsilon' = C \cdot d / \epsilon_0 S$, где S – площадь плоского образца, d – толщина пленки) часть комплексной диэлектрической проницаемости. Измерение объемного электрического сопротивления R_v (для дальнейшего расчета удельного объемного сопротивления ρ_v и удельной объемной электропроводности σ_{dc}) на постоянном токе осуществляли с помощью тераомметра Е6-13А при напряжении

100 В. Толщину образцов измеряли оптическим измерителем толщины ИЗВ-2. Обработка материалов осуществлялась с помощью стандартной компьютерной программы Microsoft Excel.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электроизоляционный материал считается тем лучше, чем выше его электрофизические свойства. Последние характеризуются величинами удельного электрического сопротивления, электрической прочности (прочности на пробой), диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь. Значением этих характеристик и их зависимостью от агрессивных факторов (в частности, от влагопоглощения), температуры и частоты электрического поля обусловлен выбор ПВХ изоляционных композиций.

3.1. Зависимость свойств ПВХ-графитных композитов от состава

Результаты исследования зависимости ρ_v на постоянном токе от объемного содержания (Φ) графита $\rho_v = f(\Phi)$ для ПВХ-Гр композитной системы представлены на рис. 1. Это монотонно падающая кривая с хорошо выраженным порогом протекания. Резкое уменьшение ρ_v (увеличение проводимости) с увеличением Φ до 8% (ρ_v чистого ПВХ $2 \cdot 10^{13}$ Ом·м уменьшается до значения $2 \cdot 10^2$ Ом·м для композита ПВХ+8%Гр) происходит около порога (6%) перколяции. Величину перколяционного порога (Φ_n) находили как точку пересечения прямых линий, аппроксимирующих низкоомную ветвь и падающего участка характеристики. Согласно приведенным построениям, значение порога протекания $\Phi_n \approx 6,35$ об.%, что соответствует данным [6] и находится в хорошем соответствии с известными представлениями перколяционной теории электропроводности. График состоит из трех участков: высокоомный (участок I) участок $0 \leq \Phi < 4$, где сопротивление определяется сопротивлением матрицы, участок максимального изменения ρ_v $4 \leq \Phi < 6$ (участок II), где сопротивление композита уже не определяется сопротивлением матрицы, но еще и не определяется сопротивлением проводника, и участок ($6 \leq \Phi < 12$, участок III) минимального сопротивления, где зависимость $\lg \rho_v = f(\Phi)$ выражена слабо, поскольку ρ_v определяется сопротивлением проводника. На I участке большинство проводящих частиц изолированы друг от друга диэлектрическим слоем. Выше 8% уровень электропроводности обуславливается формированием сети проводящих каналов (кластеров) внутри полимерной матрицы.

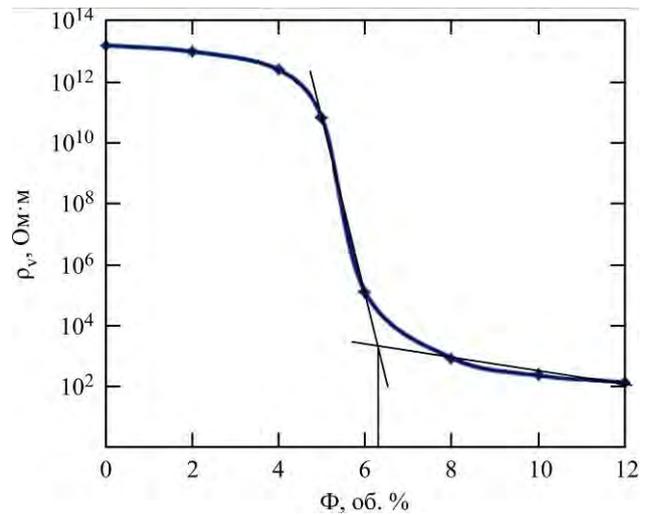


Рис. 1. Концентрационные зависимости ρ_v для ПВХ/Гр композитов.

Согласно теории перколяции, для случая $\Phi > \Phi_n$ электропроводность композита в основном следует универсальному закону [6]:

$$\sigma_k = \sigma_n (\Phi - \Phi_n)^t, \quad (1)$$

где σ_n и Φ – электропроводность и объемная концентрация проводящего наполнителя; σ_k – электропроводность композита; Φ_n – порог протекания и t – критический индекс ДС-проводимости. Изменение вещественной части ϵ' комплексной диэлектрической проницаемости композита в окрестности порога протекания для случая $\Phi < \Phi_n$ следует закону:

$$\epsilon' = \epsilon_m \left| \frac{\Phi_n - \Phi}{\Phi_n} \right|^{-s}, \quad (2)$$

где ϵ_m – диэлектрическая проницаемость матрицы и s – критический индекс вещественной части комплексной диэлектрической проницаемости. Критические индексы t и s являются универсальными параметрами и позволяют определить дисперсию удельной проводимости и диэлектрической константы композитов [14].

На рис. 2 показано изменение ϵ' композитной среды ПВХ-Гр с изменением объемной концентрации графита. Резкое изменение (увеличение) диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 214$) наблюдается при концентрации графита 6% об. Это в 35 раз больше диэлектрической проницаемости ПВХ матрицы. Такая большая в окрестности перколяционной концентрации диэлектрическая проницаемость, по мнению авторов [6], может быть обусловлена мини-конденсаторным эффектом. Мини-конденсаторы состоят из различных графитных слоев, разделенных тонкой изолирующей полимерной матрицей. Такие материалы используются в качестве дополни-

тельных слоев, регулирующих распределение поля в высоковольтных изоляционных конструкциях, изоляции емкостных накопителей энергии и т.д.

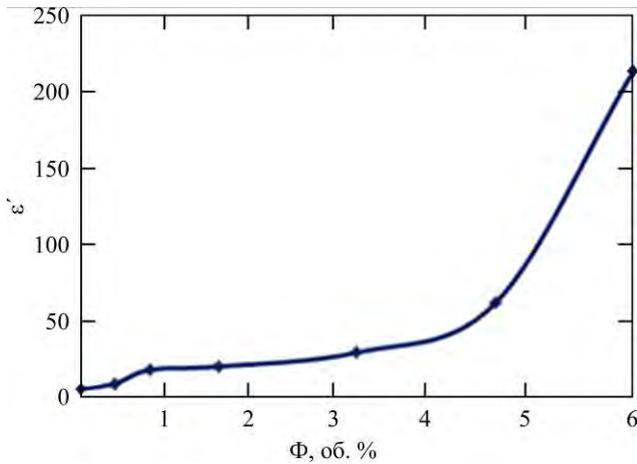


Рис. 2. Концентрационные зависимости ϵ' для ПВХ/Гр композитов.

3.2. Температурная дисперсия σ_{dc} , σ_{ac} , ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$

Рис. 3а демонстрирует изменения σ_{dc} , измеренные на постоянном электрическом поле с увеличением температуры для чистого ПВХ (кривая 1) и композитов (кривая 2 и 3) с концентрацией графита 1 и 2% соответственно. Видно, что до температуры стеклования (80°C) ПВХ электропроводность исследуемых образцов (ПВХ и ПВХ+1%Гр) слабо зависит от температуры. А затем происходит сравнительно резкое увеличение σ_{dc} до конца температурной шкалы (до 150°C), то есть в этом диапазоне наблюдается область отрицательного температурного коэффициента (ОТК) сопротивления. Идентичный ход кривых в интервале $80\text{--}150^\circ\text{C}$ свидетельствует о едином механизме переноса заряда в этом диапазоне. В случае композита ПВХ+2%Гр (кривая 3) с увеличением температуры до 50°C σ_{dc} , незначительно увеличиваясь, проходит через максимум, а затем, уменьшаясь, достигает минимума при 75°C .

На рис. 3б приведены результаты температурной зависимости σ_{ac} , измеренные на переменном электрическом поле, для ПВХ-Гр композитной системы. Видно, что увеличение концентрации графита в матрице ПВХ до 2% приводит к увеличению σ_{ac} от $1,4 \cdot 10^{-8}$ (Ом·м) $^{-1}$ для чистого ПВХ до $1 \cdot 10^{-6}$ (Ом·м) для композита ПВХ+2%Гр. При этом ход температурной зависимости σ_{ac} для всех образцов сохраняется: до 40°C σ_{ac} практически остается постоянным, от 40°C до 80°C для чистого ПВХ σ_{ac} незначительно уменьшается, а в случае композитов скорость степени уменьшения σ_{ac} больше. При $80\text{--}85^\circ\text{C}$ σ_{ac} достигает минимума, затем увеличивается и проходит

через максимум при 105°C . С дальнейшим ростом температуры немонотонное изменение σ_{ac} сохраняется, и при 135°C формируется второй минимум. Таким образом, зависимость $\sigma_{ac} = f(T)$ на переменном токе обнаруживает по две области отрицательного и положительного температурного коэффициента (ОТК и ПТК) сопротивления соответственно. В работах [6, 15–21] авторы также наблюдали эффекты ОТК и ПТК сопротивления в различных композитных системах. Точный механизм этих эффектов достаточно сложный. Многие исследователи считают, что причиной роста объемного удельного электрического сопротивления являются особенности объемного расширения матрицы [6, 15–17]. Однако в [18] с целью выявления причины появления максимумов сопротивления (минимумов электропроводности) в пленках композитов на основе углеродных многостенных нанотрубок (УМСНТ) при 340 и 420 К авторы исследовали многослойный графит различной толщины, наблюдая выраженный максимум сопротивления (R_v) при 420 К, который связали с вероятностью увеличения концентрации собственных дефектов. Они считают, что графит не имеет идеальной структуры и характерным дефектом кристаллической структуры графита являются дефекты упаковки или дефекты в слоях, и предполагают, что и в УМСНТ имеются структурные дефекты, ответственные за максимум R_v при $T \approx 340$ К.

Как видно из рис. 3б, в нашем случае подобное поведение функции $\sigma_{ac} = f(T)$ наблюдается как для чистого ПВХ, так и для ПВХ-Гр композитов с концентрацией графита 1 и 2% соответственно. Поэтому предполагаем, что обнаруженные нами два минимума функции $\sigma_{ac} = f(T)$ в большей степени обусловлены особенностью объемного расширения ПВХ и могут быть интерпретированы разрывом цепей протекания электрического тока по частицам проводящей фазы вследствие резкого увеличения объема полимерной матрицы в указанной температурной области. А в [19] авторы считают, что эффект ОТК, то есть уменьшение сопротивления с увеличением температуры в композитах на основе многостенных углеродных нанотрубок и полиэтилена высокой плотности, обусловлен агломерацией проводящих частиц. Они предполагают, что в полимерных композитах проводящие частицы разделены и окружены полимерной цепью. Агломерация проводящих частиц требует от граничащих с ними полимерных сегментов соответствующей размерам проводящей частицы подвижности, больше энергии для их агломерации. При исследовании электрических свойств

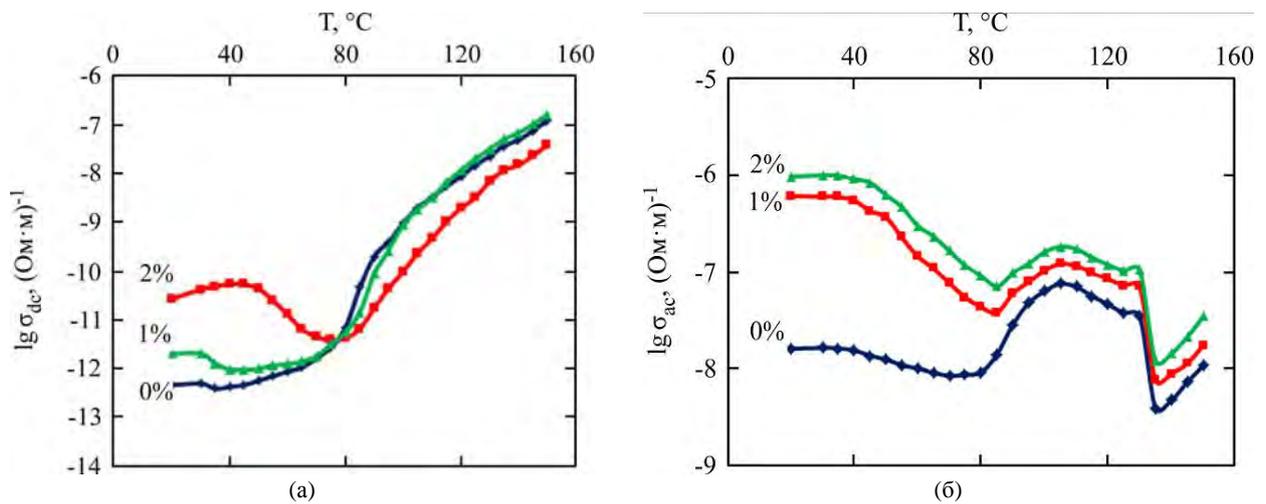


Рис. 3. Температурные зависимости σ_{dc} (а) и σ_{ac} (б) электропроводности для ПВХ/Гр композитов.

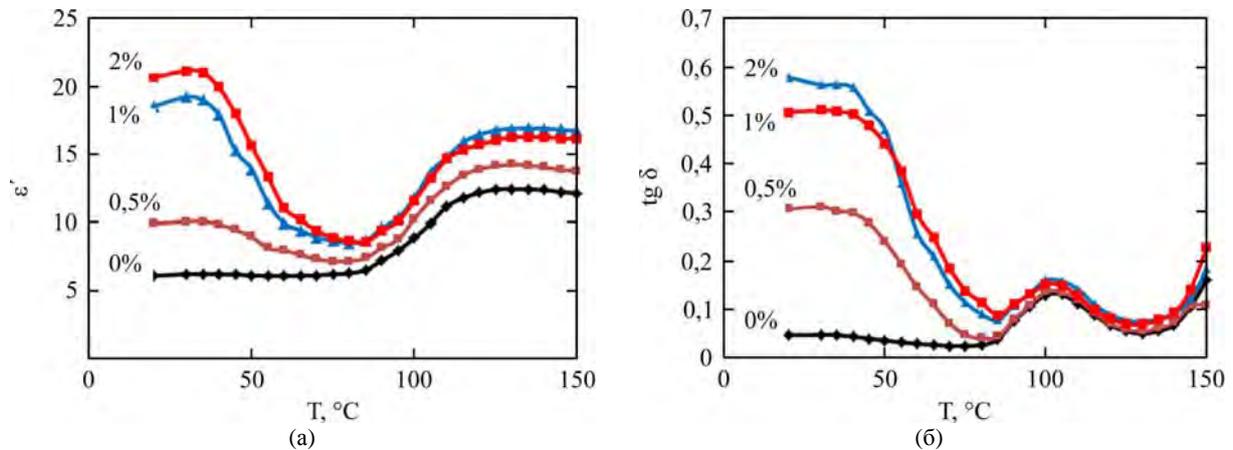


Рис. 4. Температурные зависимости ϵ' (а) и $\text{tg} \delta$ (б) для ПВХ/Гр композитов.

композитов полистирол/углеродное нановолокно авторы [20] также наблюдали ОТК и ПТК эффекты. Они отмечают, что ПТК эффект, то есть увеличение сопротивления (уменьшение проводимости) с ростом температуры, скорее всего, обусловлен не углеродными нановолокнами, а полимерной матрицей. При низких температурах наномолекулярные цепи полистирола действуют как жесткий стержень и молекулярное движение заторможено. При высоких температурах они релаксируют как произвольные спирали и легко двигаются. Как только температура становится выше температуры фазового перехода, движение макромолекулярной цепи полистирола разрушает проводящие каркасы (кластеры) из углеродных нановолокон, тем самым способствуя увеличению сопротивления (уменьшению электропроводности) нанокompозитов. В работе [21] эффект ОТК сопротивления объясняется наличием ионизационных примесей.

Температурные зависимости ϵ' и $\text{tg} \delta$ композиционных образцов и чистого ПВХ, измеренные при 1 кГц, представлены на рис. 4. Видно, что для исходного ПВХ до 80°C (участок I) ϵ' не

зависит от температуры, в интервале 80–125°C (участок II) растет, затем до конца температурной шкалы (участок III) опять остается неизменным (стабилизируется). В случае композитов ПВХ+0,5%Гр, во-первых, участок I сужается до температуры 35°C, затем ϵ' медленно уменьшается и при 75°C достигает минимума, а с дальнейшим ростом температуры до конца шкалы повторяет поведение функции $\epsilon' = f(T)$ исходного ПВХ. Для композитов ПВХ+1%Гр и ПВХ+2%Гр с ростом температуры до 35°C ϵ' незначительно растет, затем, резко уменьшаясь при температуре стеклования ПВХ (80°C), достигает минимума и вновь растет, а после 125°C стабилизируется, то есть увеличение концентрации графита до 2% не изменяет ход функции $\epsilon' = f(T)$ на участках II и III.

На приведенной зависимости $\text{tg} \delta = f(T)$ (рис. 4б) можно отметить следующие особенности:

1) до 80°C поведение функции $\text{tg} \delta = f(T)$ практически идентично поведению функции $\epsilon' = f(T)$ и участок, где $\text{tg} \delta$ композитов практически остается постоянным, по сравнению с

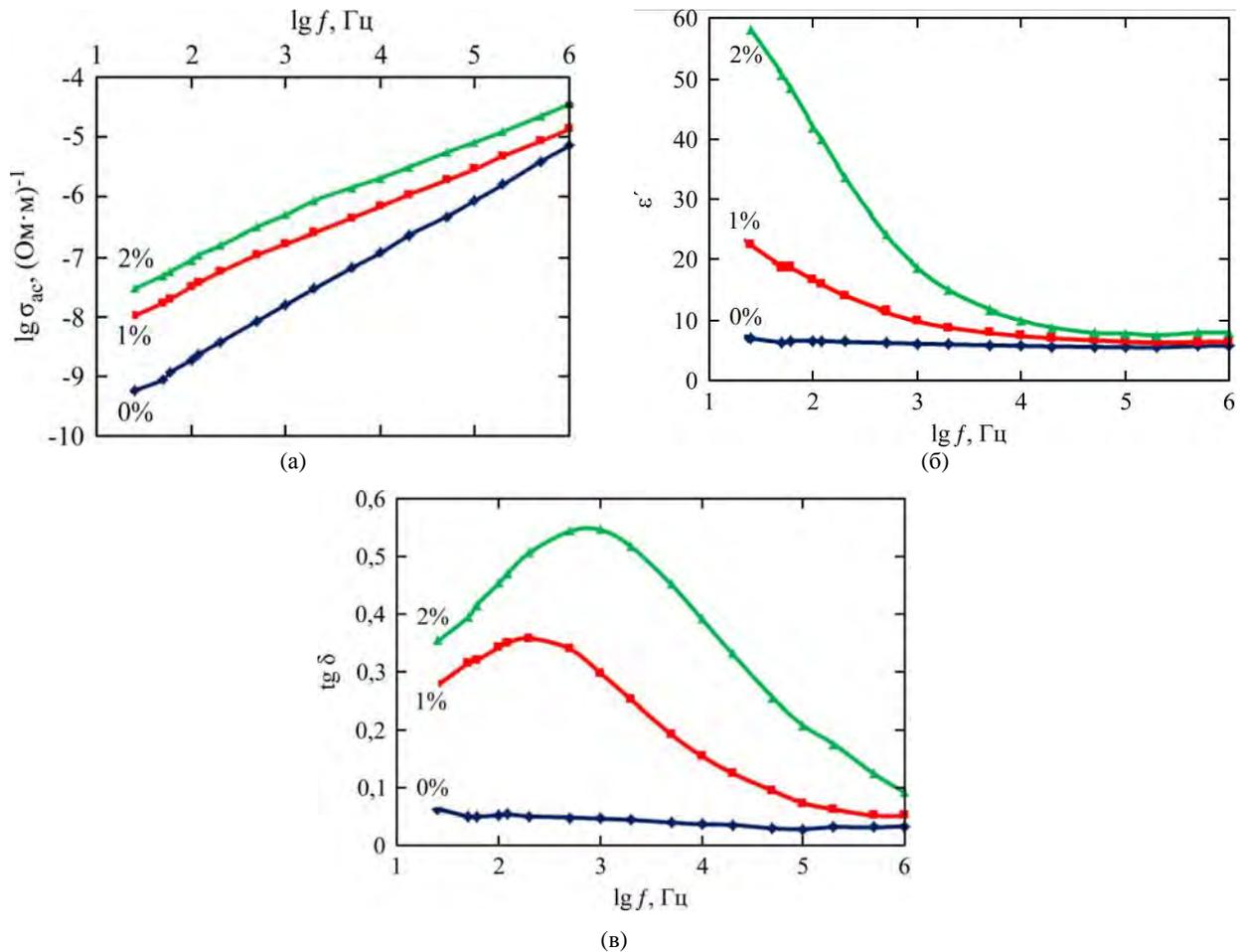


Рис. 5. Частотные зависимости σ_{ac} (а), ϵ' (б) и $\text{tg}\delta$ (в) электропроводности для ПВХ/Гр композитов.

таким же участком для чистого ПВХ сокращается в два раза;

2) положение наблюдаемого при $T = 100^\circ\text{C}$ максимума и 130°C минимума $\text{tg}\delta$ не зависит от процентного содержания графита в матрице.

Следует отметить, что поведение диэлектрических потерь исследованных образцов полностью коррелирует с температурным ходом их электропроводности на переменном электрическом поле (см. рис. 3б). Это позволяет считать, что диэлектрические потери в этих образцах обусловлены электропроводностью.

3.3. Частотная дисперсия σ_{ac} , ϵ' и $\text{tg}\delta$

Зависимости электропроводности σ_{ac} , ϵ' и $\text{tg}\delta$ в переменных полях чистого ПВХ и композитов ПВХ-Гр различных концентраций при комнатной температуре представлены на рис. 5. Изменение электропроводности σ_{ac} от частоты электрического поля в двойном логарифмическом масштабе демонстрирует рис. 5а. Все зависимости характеризует общее свойство – линейное возрастание проводимости с ростом частоты. Это свидетельствует о степенной зависимости электропроводности σ_{ac} ($\sigma_{ac} \sim f^n$, где n – параметр или критический индекс проводимости, определяемый природой механизма

проводимости). Такой характер зависимости σ_{ac} от частоты говорит о прыжковом механизме переноса заряда и типичен для непроводящих материалов. Дисперсионная зависимость $\sigma_{ac}(f)$ ПВХ удовлетворяет условию $\sigma_{ac} \sim f^n$, где $n \approx 0,56$. А для образцов композитов с концентрацией графита 1 и 2% выше 500 и $1 \cdot 10^3$ Гц соответственно области сравнительно сильной ($n \approx 0,48$ и $n \approx 0,46$ соответственно) зависимости проводимости (участок I) переходят к более слабой ($n \approx 0,39$ и $n \approx 0,37$) области (участок II). Во всех случаях критический индекс n удовлетворяет условию $0 < n < 1$, что указывает на барьерно-прыжковый механизм АС-проводимости, согласно которому прыжки электронов происходят по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми [22].

Видно, что для этих композитов значение критической частоты (частота, при которой происходит переход от участка I к II) f_k с увеличением концентрации графита сдвигается в сторону высоких частот.

Отметим, что проводимость исследуемых образцов на переменном токе значительно больше проводимости на постоянном токе при комнатной температуре, так как является суммой двух составляющих – сквозной электропровод-

ности (как правило, совпадающей с электропроводностью на постоянном токе и обусловленной миграцией носителей заряда) и релаксационной ($A\omega^n$) части, обусловленной частотно-индуцированной диэлектрической дисперсией, которая определяется совокупностью релаксационных процессов в полимере, наполнителе и на межфазной границе [23]:

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A\omega^n, \quad (3)$$

где $\omega = 2\pi f$ – угловая частота; A – температурно-зависимое постоянное.

Рассмотрим результаты изменения реальной части комплексной диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь ПВХ и композитов на его основе. Зависимости $\epsilon'(f)$ и $\text{tg}\delta(f)$ представлены на рис. 5б,в. Видно, что в исследуемом диапазоне частот значение $\epsilon' \approx 6$ для ПВХ практически не зависит от частоты. С увеличением частоты наблюдается частотная дисперсия диэлектрической проницаемости для образцов с концентрациями 1 и 2%, но при этих частотах ни один из механизмов диэлектрической релаксации не проявляется, так как каких-либо характерных пиков, которые можно было бы связать с определенными типами молекулярной подвижности на рассмотренной зависимости, не наблюдается. ϵ' имеет высокие значения при низких частотах и экспоненциально уменьшается с увеличением частоты. Уменьшение ϵ' в основном приписывается [6] несоответствию межфазной поляризации композитов при высоких частотах приложенному внешнему электрическому полю, то есть считается, что при высоких частотах, электрическое поле так быстро изменяется, что поляризационные эффекты не успевают проявлять себя, и ϵ' уменьшается.

С повышением концентрации графита от 1 до 2% при изменении частоты внешнего электрического поля от 25 до 10^6 Гц степень изменения (уменьшения) ϵ' увеличивается и в случае композита ПВХ+2%Гр значение ϵ' снижается примерно в 7,3 раза, а параметр $\Delta\epsilon = (\epsilon_c - \epsilon_\infty)$, где ϵ_c и ϵ_∞ – соответственно низкочастотная и высокочастотные диэлектрические проницаемости, описывающие полную ширину дисперсии, оказывается равным 50,41.

Изменения $\text{tg}\delta$ композитов ПВХ-Гр с частотой показаны на рис. 5в. Видно, что и в этом случае во всем частотном диапазоне $\text{tg}\delta$ чистого ПВХ практически остается постоянным, а $\text{tg}\delta$ композитов с концентрацией графита 1 и 2% с увеличением частоты до 200 и $1 \cdot 10^3$ Гц соответственно растет и проходит через максимум, а затем до конца частотного диапазона уменьшается. Как и авторы работы [24], мы считаем, что рост проводимости композитов и, как следствие

этого, возрастание $\text{tg}\delta$ обусловлены увеличением концентрации свободных носителей заряда электронов, появление которых является следствием термоэлектронной эмиссии с уровней вблизи уровня Ферми на локальные состояния в щели запрещенной энергии композита уже при комнатной температуре. А уменьшение $\text{tg}\delta$ связано с тем, что под действием противоположного поля, приводящего при увеличении частоты к ослаблению электронной осцилляции, индуцированные заряды постепенно разрушаются.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом термического прессования были получены ПВХ-Гр композиты и в широком температурном и частотном диапазонах измерены их электропроводности на постоянном и переменном электрическом поле (ДС- и АС-электропроводности) и диэлектрические свойства. Показано, что ДС-электропроводность имеет перколяционный характер и с увеличением концентрации графита до 10% увеличивается более чем на 10 порядков. Обнаружено, что температурная дисперсия АС-проводимости композитов ПВХ-Гр (концентрация графита до 2%) имеет по две области положительных и отрицательных коэффициентов сопротивления, обусловленные особенностью объемного расширения ПВХ, и они интерпретируются разрывом цепей протекания электрического тока. Температурные зависимости ϵ' и $\text{tg}\delta$ носят немонотонный характер.

Показано, что частотная дисперсия АС-проводимости композитов ПВХ-Гр в двойном логарифмическом масштабе обнаруживает два линейных участка с $n_1 = 0,48$ и $n_2 = 0,39$ для композита ПВХ-1%Гр и $n_1 = 0,46$, $n_2 = 0,37$ для композита ПВХ-2%Гр. Для исходного ПВХ $n = 0,56$. С увеличением концентрации графита и частоты критический индекс n имеет тенденцию к уменьшению. Основным механизмом АС-проводимости в диэлектриках композитной системы ПВХ-Гр является барьерно-прыжковый механизм. Можно предполагать, что проводимость в композитах осуществляется за счет переноса электронов через микрочастицы графита, и причиной этого обстоятельства является возможное не прямое туннелирование электронов между частицами через промежуточные локализованные состояния. Частотная дисперсия ϵ' в диапазоне 25– 10^6 Гц не обнаруживает диэлектрическую релаксацию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pleša I., Notinger P.V., Schlögl S., Sumederer C. et al. *Polymers*. 2016,8(5),173. doi:103390/polym8050173; www.mdpi.com/journal/polymers.

2. Hussain F., Hojati M., Okamoto M., Gorga R.E. *J Comp Mat.* 2006, **40**, 1511–1575.
3. Velayutham T.S., Ahmad A.B., Abd Majid W.H. and Neon G.S. *Jurnal Fizik Malaysia.* 2008, **29**(1–2), 25–28.
4. Kalaitzidou K., Fukushima H. and Drral L.T. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 2007, **38**(7), 1675–1682.
5. Sachdev V.K., Srivastava N.K., Kamblesh Kumar, Mehra R.M. *Materials Sciense-Poland.* 2005, **23**(1), 269–277.
6. Chao Li Yu, Robert Kwok Yiu Li and Tjong Sie Chin. *J Nanomater.* 2010, Article ID261748, 10 p.
7. Panwar V., Mehra R.M., Park Jong-Oh, Park Suk-ho. *J Appl Polym Sci.* 2012, paper 242, 10 p.
8. Panwar V., Park J.O., Park S.H., Kumar S. et al. *J Appl Polym Sci.* 2010, **115**, 1306–1314.
9. Zheng W. and Wong S.-C. *Compos Sci Technol.* 2003, **63**(2), 225–235.
10. Chen G., Weng W., Wu D. and Wu C. *Eur Polym J.* 2003, **39**(12), 2329–2335.
11. He F., Lau S., Chain H.L. and Fan J. *Adv Mater.* 2009, **21**(6), 715–719.
12. Li Y., Li R.K.Y. and Tjong S.C. *E-Polymers.* 2009, (19), 1–13.
13. Sachdev V.K., Srivastava N.K., Kamlesh Kumar, Mehra R.M. *Materials Sciense-Poland.* 2005, **23**(1), 269–277.
14. Ушаков Н.М., Запис К.В., Кособудский И.Д. *Письма в ЖТФ.* 2003, **29**(22), 29–32.
15. Ansari S. and Giannelis E.P. *J Polym Sci Pol Phys.* 2009, **47**(9), 888–897.
16. Fournier J., Boiteux G., Seytre G. and Marichy G. *J Mater Sci Lett.* 1997, **16**(20), 1677–1679.
17. Song Y., Pan Yi., Zheng Q. and Xiao-Su Yi. *J Polym Sci Pol Phys.* 2000, **38**(13), 1756–1763.
18. Бабаев А.А., Хохлачев П.П., Теруков Е.И., Николаев Ю.А. и др. *ФТТ.* 2015, **57**(2), 404–407.
19. He X.J., Du J.H., Ying Z. and Cheng H.M. *Appl Phys Lett.* 2005, **86**, 062112-1-062112-3.
20. Liang G.D. and Tjong S.C. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation.* 2008, **15**(1), 214–220.
21. Соцков В.А. *ЖТФ.* 2005, **75**(9), 56–59.
22. Liu Y. and Gong A. *Trans Nonferrous Met Soc China.* 2006, **16**, 439–443.
23. Barrau S., Demont P., Peigney A. and Lacabanne C. *Macromolecules.* 2003, **36**(114), 5187–5194.
24. Белова В.А., Бороздюля В.Ф., Иванова Т.Ф., Капралова В.М. и др. *ЖТФ.* 2015, **85**(4), 110–113.

Поступила 22.02.17

После доработки 28.03.17

Summary

The paper deals with the dielectric properties of polyvinylchloride (PVC)-graphite (Gr) composites in a wide range of temperatures (20–150°C) and frequencies (25–10⁶ Hz). The PVC-Gr composites have been prepared using powder technology by a thermal pressing method in a hydraulic press followed by a rapid cooling in the mixture of water-ice (quenching mode). The dielectric permittivity and electrical conductivity of the PVC-Gr composite system obeys the power law of the percolation theory. The percolation threshold of these composites is 6%vol. of Gr. At certain graphite concentrations, the PVC-Gr composites exhibit a high dielectric permittivity, high loss and high DC- and AC-conductivity. When increasing the applied field frequency, the dielectric constant decreases, while the electrical conductivity, on the contrary, increases. It is shown that the main mechanism of the AC-conduction in the PVC-Gr insulating dielectrics is the barrier-hopping, according to which electron jumps occur over the states localized near the Fermi level. In addition, the temperature-frequency dispersion ε' and $\text{tg}\delta$ was considered and the peculiarities of dispersion curves were revealed.

Keywords: composite, electrical conductivity, dispersion, percolation, polyvinylchloride, graphite, dielectric permittivity, dielectric loss.