

Диэлектрические свойства композитов с бентонитовыми наполнителями

Э. М. Годжаев, *К. Д. Гюльмамедов, А. Б. Нагиев

*Азербайджанский технический университет,
пр. Г. Джавида, 25, г. Баку, AZ1000, Азербайджанская Республика, *e-mail: kamal.gul@mail.ru*

Представлены результаты исследования композитов с бентонитовыми наполнителями, их диэлектрические свойства в зависимости от процентного содержания диспергатора и частоты переменного электрического поля. Установлено, что причиной появления ярко выраженной дисперсии диэлектрических параметров композитов являются миграция и локализация заряда на собственных точечных дефектах и границах межфазной поверхности с подрешеткой диспергатора.

Ключевые слова: полиэтилен, бентонит, композит, диэлектрические свойства.

DOI: 10.5281/zenodo.1051280

УДК 671.315.592.541.65

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений в науке о полимерах является разработка принципов получения и исследования полимерных композитов и нанокомпозитов. Важным преимуществом композитов стали их более высокая функциональность и электрическая стабильность по сравнению с полимерными аналогами. Функционирование композиционных структур в качестве активного элемента связано, в частности, с явлениями зарядообразования. Поэтому при разработке новых диэлектрических композитов внимание исследователей в основном концентрируется на их получении и изучении диэлектрических свойств при различных воздействиях (температура, частота) [1–8]. Эти исследования могут служить основой при выборе компонентов композиций для получения элементов с заранее заданными параметрами и оценке возможности их применения в диэлектрике.

Анализ литературных данных показывает, что наполнители придают полимерным материалам повышенную тепло- и электропроводность, новые магнитные свойства, улучшают механическую и электрическую прочность и т.д. В разработке новых типов композиционных материалов представляет интерес использование бентонита. Выбор бентонита в качестве наполнителя связан с малой изученностью его электрофизических характеристик, а также перспективностью получения новых, достаточно эластичных тонкопленочных композитов. Композиты с наполнителями природного бентонита могут иметь широкий спектр свойств и успешно применяться на практике [9–12].

Цель настоящей работы – получение композитов на основе полиэтилена низкой плотности

(ПЭНП)_{1-x}(бентонит)_x и выявление особенностей частотной зависимости их диэлектрических свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения композитов с бентонитовыми наполнителями в качестве компонентов были использованы бентонит-монтмориллонит и полиэтилен высокого давления (полиэтилен низкой плотности – ПЭНП) в виде порошков. Порошки бентонита и полимера предварительно были измельчены в шаровой мельнице с фарфоровыми шарами до размеров гранул 60 мкм и менее. Композиты были получены из гомогенной смеси компонентов путем горячего прессования при температуре 140°C и давлении 15 МПа. Содержание композитов варьировалось в широком диапазоне компонентов (95–30% ПЭНП и 5–70% бентонита соответственно). Толщина образцов составляла в среднем 150 мкм. В качестве электродного материала была использована серебряная паста.

Измерения емкости (C), удельного сопротивления и диэлектрических потерь (D) проводились с помощью цифрового измерителя иммитанса E7-20 (на частотах 25–10⁶ Гц) при температуре 300 К. На образец подавалось измерительное напряжение 1 В. Мост обеспечивал автоматический выбор характера реактивности эквивалентной схемы замещения исследуемых образцов, точность измерения C и D составляла 3 и 5% соответственно.

Значения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, а также удельного сопротивления композитов были определены из результатов измерений емкости C и диэлектрических потерь с помощью формул [13]:

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon}{\sqrt{1+D^2}}, \quad \varepsilon'' = \frac{\varepsilon}{\sqrt{(1+D^2)D}}; \quad (1)$$

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{d}; \quad (2)$$

$$\sigma = 2\pi\nu\varepsilon''\varepsilon_0 D, \quad (3)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость; ε' – действительная часть диэлектрической проницаемости; ε'' – мнимая часть диэлектрической проницаемости; C – емкость конденсатора; d – толщина композита, мкм; S – площадь поверхности композита, м²; D – диэлектрическая потеря; σ – электропроводность, $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ Ф/м.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов диэлектрической проницаемости приведены на рис. 1–4.

На рис. 1 показана концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости композитов (ПЭНП)_{1-x}(бентонита)_x. Как следует из рисунка, при значениях наполнителя до 50 об.% бентонита диэлектрическая проницаемость остается постоянной, однако при увеличении количества наполнителя в композите более 50 об.% бентонита ε увеличивается в 10 раз.

Результаты исследований частотной зависимости диэлектрической проницаемости композита 95 об.% ПЭНП + 5 об.% бентонита приводятся на рис. 2а. Как видно из рисунка, ε до значения частоты 200 кГц сначала очень сильно, а в дальнейшем относительно плавно уменьшается от 5,5 до 4,8. В дальнейшем с увеличением частоты до 1000 кГц ε увеличивается от 4,8 до 5,45. На рис. 2б приводится частотная зависимость диэлектрической проницаемости композита 45 об.% ПЭНП + 55 об.% бентонита. Для этого композита $\varepsilon(\nu)$ зависимость существенно отличается, то есть при малых значениях частоты с ее незначительным увеличением диэлектрическая проницаемость резко уменьшается от 80 до 15, а с увеличением частоты до 1000 кГц практически остается постоянной. Важно отметить, что с увеличением объемного содержания бентонитового наполнителя до 55% величина ε увеличивается примерно в девять раз.

На рис. 3 приведены частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости композитов 80 об.% ПЭНП + 20 об.% бентонита (а), 95 об.% ПЭНП + 5 об.% бентонита (б) и 60 об.% ПЭНП + 40 об.% бентонита (в). Как следует из рис. 3а, при малых значениях частоты на кривой $\varepsilon(\nu)$ наблюдается глубокий минимум,

с увеличением частоты до 200 кГц мнимая часть диэлектрической проницаемости увеличивается в шесть раз, далее с повышением частоты до 1000 кГц – уменьшается от 0,5 до 0,18.

Для композита с наполнителем 20 об.% бентонита $\varepsilon''(\nu)$ зависимость (рис. 3б) имеет аналогичный характер. Для этого композита минимум наблюдается при частоте 100 кГц, с ее увеличением до 200 кГц ε'' увеличивается от 0,05 до 0,36. В дальнейшем с повышением частоты до 550 кГц ε'' незначительно уменьшается. В частотном диапазоне 500–1000 кГц ε'' уменьшается от 0,35 до 0,16.

Для композита с наполнителем 40 об.% бентонита $\varepsilon''(\nu)$ зависимость существенно отличается от первых двух зависимостей $\varepsilon''(\nu)$ (рис. 3в). При малых значениях частоты с ее незначительным увеличением ε'' резко уменьшается от 2,8 до 0,5, а в широком частотном диапазоне 20–1000 Гц она остается практически постоянной.

Главной особенностью монтмориллонита, обусловленной строением его кристаллической решетки, является способность к адсорбции различных ионов, а также к ионному обмену. Наличие изоморфных замещений, огромная удельная поверхность и легкость проникновения ионов в межпакетное пространство обеспечивают значительную емкость катионного обмена.

При малых количествах содержания диспергатора он имеет слабое влияние на диэлектрические свойства композита, а при его увеличении возможно плотное распределение доменов с многослойной структурой, приводящее к образованию больших площадей межфазных границ с сильной поляризацией заряда. Это может быть образовано за счет адсорбции ионов ПЭНП на поверхности и в межпакетном пространстве монтмориллонитовых доменов и связано со стремлением системы к уменьшению поверхностной энергии, что вызывает определенное ориентирование полярных ионов и электронов на межфазных границах, вследствие чего соприкасающиеся фазы приобретают заряды противоположного знака. В неполярном диэлектрике, каковым является ПЭНП, образуются включения полярного диэлектрика, соотношения их состава определяют свойства композита, но композит не будет иметь свойства полярного или неполярного диэлектрика при различных составах компонент – это новый материал с присущими ему свойствами.

Композиты с малым количеством диспергатора поляризуются при ориентации в силовом поле поверхности раздела фаз, и распространение электрических импульсов определенного значения приводят к повышению поляризации, а

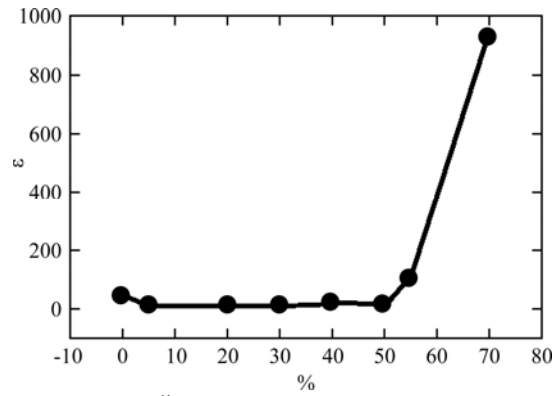


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости от процентного содержания диспергатора.

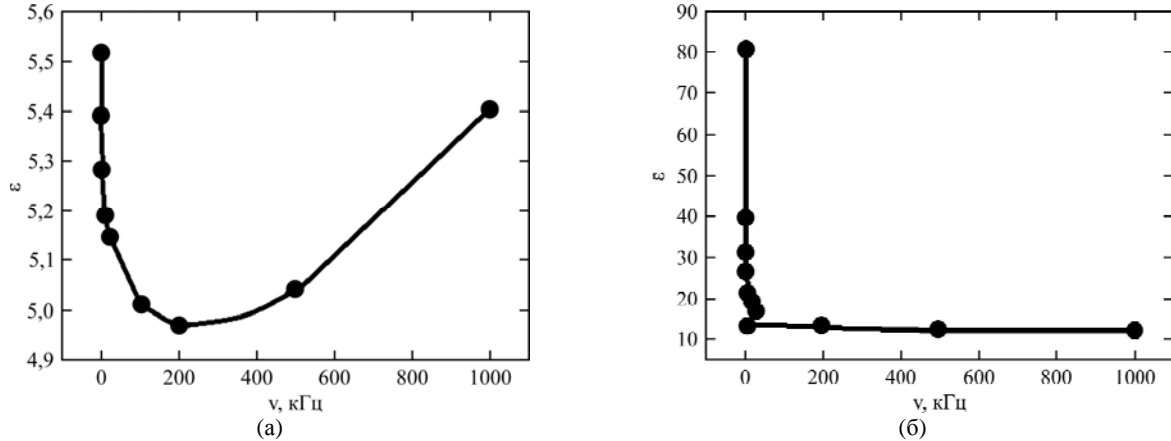


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты переменного поля: (а) 95% ПЭНП + 5% бентонита; (б) 45% ПЭНП + 55% бентонита.

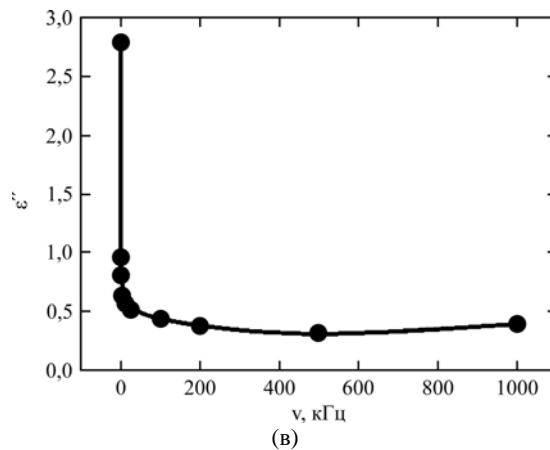
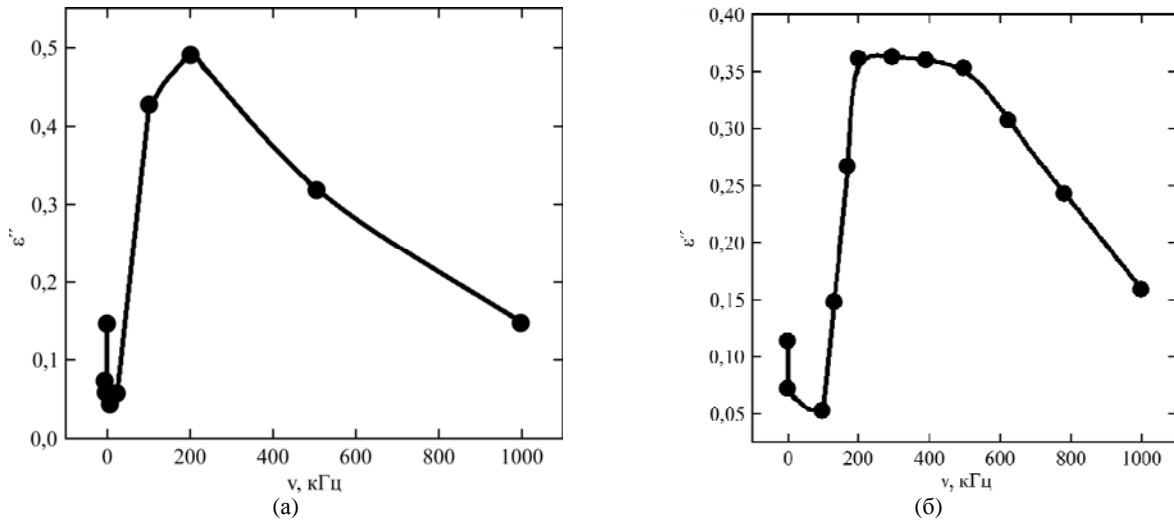


Рис. 3. Зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты переменного поля: (а) 80 об.% ПЭНП + 20 об.% бентонита; (б) 95 об.% ПЭНП + 5 об.% бентонита; (в) 60 об.% ПЭНП + 40 об.% бентонита.

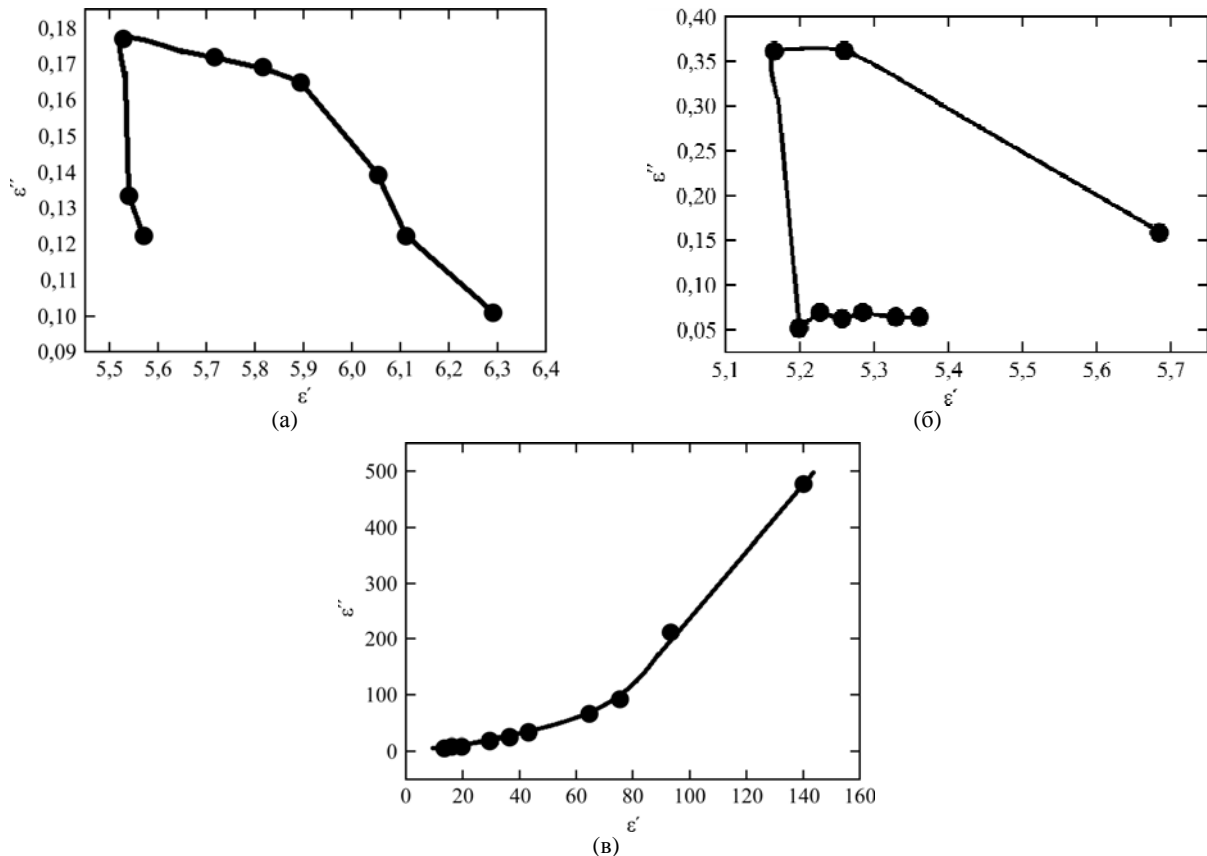


Рис. 4. Диаграмма Коул-Коула для композитов 90 об.% ПЭНП + 10 об.% бентонита (а); 80 об.% ПЭНП + 20 об.% бентонита (б) и 30 об.% ПЭНП + 70 об.% бентонита (в).

дальнейшее увеличение частоты электрических импульсов – к спаду. Наблюдаемые спады диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь композитов в зависимости от частоты объясняются тем, что с ростом частоты сначала одни, а затем другие заряженные частицы (релаксаторы) не успевают за четверть периода приложенного переменного напряжения достигнуть мест локализации и, непрерывно следуя за изменением электрического поля, дают вклад уже в проводимость [6], в результате чего последняя увеличивается.

Наблюдаемые зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты переменного напряжения $\epsilon'' = f(\nu)$ (рис. 3а,б) свидетельствуют о дипольной и миграционной поляризации в исследованных композитах. Причем появление низкочастотного максимума может быть связано с межфазной поляризацией между кристаллическими и аморфными областями матрицы и миграцией зарядов на межфазной границе между матрицей и наполнителем.

Распределение времени релаксации обусловлено разностью электропроводности матрицы и наполнителя за счет неодинаковых формы, размера и ориентации частиц диспергатора. Увеличение концентрации диспергатора приводит к росту эффективной поверхности межфаз-

ной границы, а это сопровождается миграцией и увеличением числа локализованного заряда. В свою очередь, увеличение числа мигрирующего к локализованным состояниям заряда обуславливает рост связанного с ним значения тангенса угла диэлектрических потерь и его распределение по частоте.

В зависимостях $\epsilon'' = f(\epsilon')$ (диаграмма Коул-Коула) (рис. 4) не проявляются процессы релаксации, предсказываемые дебаевской моделью [14] релаксации.

Наблюдаемые отклонения диаграмм $\epsilon'' = f(\epsilon')$ от окружностей в области больших значений частоты (рис. 4а,б) вызваны, по-видимому, наличием целого набора времен релаксации (а также вкладом сквозной проводимости в области малых частот) [6–10, 15]. Для композитов с более 40% диспергатора (бентонита) зависимость $\epsilon'' = f(\epsilon')$ свидетельствует о наличии миграционной поляризации (рис. 4в) в исследуемых композитах.

ВЫВОДЫ

Таким образом, впервые синтезированы и исследованы частотные зависимости диэлектрических параметров композитов на основе полимера и бентонита (глинистого минерала) при воздействии на них переменного электрического

поля. Установлена ярко выраженная дисперсия диэлектрических параметров в композитах. Предполагается, что основными причинами наблюдаемых эффектов являются миграция и локализация заряда на собственных точечных дефектах и границах межфазной поверхности с подрешеткой диспергатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fang Zhi-Jie, Zhang Ping, He Man-Chao. *Chinese Physics B*. 2009, **18**(7), 2933–2937.
2. Солодуха А.М. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2007, **9**(1), 75–78.
3. Богатин А.С., Лисица И.В., Богатина С.А. *Письма в ЖТФ*. 2002, **28**(18), 61–66.
4. Кумыков Е.С., Кармов М.А., Нафонова М.Н., Тхакахов Р.Б. и др. *Пластические массы*. 2012, (3), 4–6.
5. Стадник А.Д., Мороз И.А., Медведовская О.Г., Бильк В.Н. *Журнал нано- и электронной физики*. 2015, **7**(3), 03046-1–03046-5.
6. Войлов Д.Н., Новиков Г.Ф., Песецкий С.С., Ефремова А.И. и др. *Пластические массы*. 2008, **3**, 15–18.
7. Турик А.Б., Гармашов С.И. *ФТТ*. 2011, **53**(6), 1129–1132.
8. Турик А.Б., Родинин М.Ю. *Письма в ЖТФ*. 2010, **36**(1), 37–43.
9. Кособудский И.Д., Юрков Г.Ю., Губин С.П., Записис К.В. и др. *Радиотехника*. 2005, **10**, 105–109.
10. Наседкин В.В., Кваша Ф.С., Стаханов В.В. *Бентонит в промышленности России*. М.: ГЕОС, 2001. 136 с.
11. Lee W., Chen Y. *J Appl Polym Sci*. 2004, **91**, 2934–2941.
12. Гарасько Е.В., Родионова А.Н., Алексеева О.В., Багровская Н.А. и др. *Успехи современного естествознания*. 2015, **11**, 20–25.
13. Бартенева Г.М., Френкель С.Я. *Физика полимеров*. 1990, 432 с.
14. Лукич А.А., Костюков Н.С. *Вестник АмГУ*. 2004, **25**, 7–8.
15. Клындюк А.И. *Поверхностные явления и дисперсные системы*. Минск: БГТУ, 2011. 317 с.

Поступила 11.04.17

После доработки 11.07.17

Summary

Composites with bentonite fillers have been obtain and their dielectric properties have been studied, that depend on the percentage of the dispersant and the frequency of the alternating electric field. It was found that the reason for the appearance of clearly marked dispersion of dielectric parameters of composites is the charge migration and its localization at intrinsic point defects and boundaries of the interphase surface with the sub-lattice of the dispersant.

Keywords: polyethylene, bentonite, composite, dielectric properties.