

POLİVİNİLKLORİD-QRAFİT KOMPOZİT SİSTEMİNİN ELEKTRİK KEÇİRİCİLİYİ VƏ DIELEKTRİK DİSPERSİYASI

H.S. ƏLİYEV

Azərbaycan Texniki Universiteti,
Bakı, H. Cavid pros. 35, AZ 1073

E-mail: hikmet_2005@mail.ru

Kompozit sistemlərin dielektrik dispersiyası və elektrik keçiriciliyi perkolyasiya həddi ətrafında güclü tezlik asılılığı nümayiş etdirirlər. Tezlik artdıqca dielektrik nüfuzluğu azalır, keçiricilik isə əksinə, artır. Qrafitin konsentrasiyası perkolyasiya həddinə yaxın olan kompozitlər böyük dielektrik nüfuzluğuna malik olurlar. Aparılmış tədqiqatlar polimer-qrafit perkolyativ kompozit sistemlərdə yükdaşıyıcıların nəqli mexanizmini izah etmək üçün istifadə edilə bilər.

Açar sözlər: polimer matrisa, kompozit, modifikasiya, konsentrasiya, dielektrik nüfuzluğu, işçi diapazonu.

UOT: 666.9-129

PACS: 73.40.Ns, 73.40.Sx, 72.10.-d

Müxtəlif polimer matrisalar və üzvi, qeyri-üzvi mikro- və nanoölçülü doldurucular əsasında alınan polimer kompozit materiallar (PKM) elektrofizika, elektrotexnika, elektronika, kondensator və kabel texnikasında geniş tətbiq olunur [1-3]. Bu materiallar tezlik və temperaturun bütün işçi diapazonunda yüksək dielektrik nüfuzluğuna, xüsusi həcmi müqavimətə və kiçik dielektrik itkilərinə malik olmalıdırlar. Baza polimerləri əsasında alınan PKM polimer matrisa və polimerlərin dielektrik, istilik və morfoloji xassələrini modifikasiya etməyə imkan verən əlavə və modifikasiya edici agentlərdən ibarətdir. Polimer nanokompozitlərin xassələri polimer matrisa və əlavənin təbiətindən, onların ilkin xassələrindən, əlavələrin ölçüsü və formasından, hissəciklərin dispersiyası, əlavənin səthinin işlənməsindən, həmçinin polimer matrisa ilə doldurucunun qarşılıqlı təsiri və adqeziyasından asılıdır. Düzgün tətbiq üçün mikro- və nanohissəciklərin seçilməsi gözənilən elektrik, mexaniki və istilik xassələrindən asılıdır. Yeni PKM işlənilib-hazırlanması və onların xassələrinin tətqiqi hal-hazırda müasir materialşünaslığın inkişafının verilmiş kompleks xassələrə malik çoxfunksiyalı materiallarla təmin edilməsində aktual istiqamətlərdən biri olaraq qalır.

Son iki onillikdə [4-6] polimer-qrafit kompozitlərinə böyük diqqət ayrılır. Bu kompozitlərə böyük maraq onların elektrotexniki avadanlıqların istehsalının etibarlılığı, texnolojiliyi və iqtisadi səmərəliliyinin artırılması nəticəsində geniş istifadə edilməsi ilə şərtlənir. Bu işlərdə geniş temperatur (30° - 180°) və tezlik (10^{10} Hz) diapazonlarında dispers qrafit və müxtəlif polimer matrisalar (PE, PP, PVX, PVDF, PMMA) əsasında alınmış PKM üçün ϵ , ϵ'' , $tg\delta$, dəyişən (AC) və sabit (DC) elektrik sahələrindəki elektrik keçiriciliklərinin konsentrasiyasından, temperaturdan, tezlikdən asılılıqları tədqiq edilir. Alınan nəticələr perkolyasiya nəzəriyyəsi çərçivəsində izah olunur.

Məqalədə PVX-Qr kompozitlərinin AC və DC elektrik keçiriciliyinin, kompleks dielektrik nüfuzluğunun həqiqi (ϵ') və xəyali (ϵ'') hissələrinin, dielektrik itki bucağının tangensinin ($tg\delta$) qrafitin konsentrasiyasından, temperatur (20 - 150° C) və xarici elektrik

sahəsinn tezliyindən ($25 \cdot 10^6$ Hz) asılılıqlarının tədqiqatının nəticələri verilmişdir.

Polimer matrisa kimi sıxlığı $1,4$ q/sm³, ərimə temperaturu 180° C və xətti genişlənmə əmsalı $6 \cdot 10^{-7}$ K⁻¹ olan cənubi Koreya istehsalı tozvari polivinilkloriddən, keçirici əlavə kimi isə sıxlığı $2,1$ q/sm³, xətti genişlənmə əmsalı $7 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ olan (Ukrayna istehsalı) EUZ-M təbii qrafit tozundan istifadə olunmuşdur. Nümunələrin qalınlığı ($1,2 \pm 0,1$) mm, diametri 26 mm olmuşdur. Nümunələr buz-su qarışığında kəskin soyudulmuşdur.

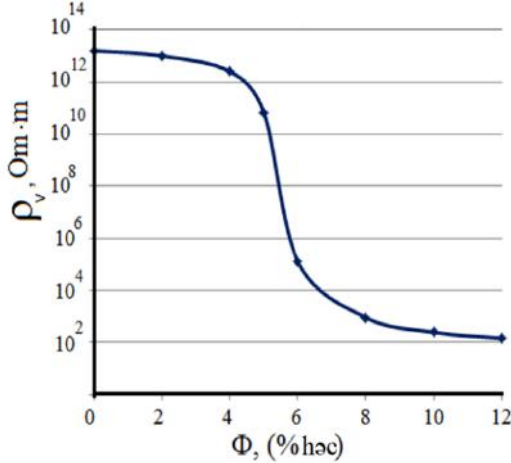
Elektrofiziki xassələri yüksək olan elektrik izolyasiya materialı bir o qədər yaxşı hesab olunur. Elektrofiziki xassələr xüsusi elektrik müqaviməti, elektrik möhkəmliyi (deşilmə möhkəmliyi), dielektrik nüfuzluğu və dielektrik itkilərinin qiyməti ilə xarakterizə olunur. PVX izolyasiya kompozitlərinin seçilməsi bu xarakteristikaların qiyməti və onların aqressiv faktorlardan (xüsusi halda suudma qabiliyyəti), temperatur və xarici elektrik sahəsinin tezliyindən asılılıqları ilə şərtlənir.

Sabit cərəyanda xüsusi elektrik müqaviməti ρ_v -nin qrafitin (Φ) həcmi payından $\rho_v = f(\Phi)$ asılılığının tədqiqinin nəticələri şəkil 1-də verilmişdir. Bu aydın görünən perkolyasiya həddinə malik monoton azalan əyridir. Φ -nin 8% -ə qədər artması ilə ρ_v -nin kəskin azalması (keçiriciliyin artması) perkolyasiya həddinə (6%) yaxın baş verir (təmiz PVX-nin xüsusi həcmi elektrik müqaviməti $\rho_v = 2 \cdot 10^{13}$ Om·m-dən PVX+8% Qr üçün $2 \cdot 10^2$ Om·m-ə qədər azalır). Perkolyasiya həddinin qiyməti xarakteristikanın kiçik omlu və düşən hissələrini aproksimasiya edən düz xətlərin kəsişmə nöqtəsi kimi tapılmışdır.

Tədqiq etdiyimiz qeyri-bircins sistemdə perkolyasiya həddinin qiyməti üçün tapdığımız $\Phi_p = 6,35\%$ qiyməti uyğun sistemlər üçün [270]-də tapılmış qiymətə uyğundur və elektrik keçiriciliyinin perkolyasiya nəzəriyyəsinin məlum müddəaları ilə yaxşı uyğunluq təşkil edir.

Qrafik üç hissədən ibarətdir: müqavimətin matrisanın müqaviməti ilə müəyyən olunduğu yüksək omlu hissə $0 \leq \Phi \leq 4$ (hissə I), ρ_v -nin maksimal dəyişdiyi $4 \leq \Phi \leq 6$ hissə (hissə II), burada kompozitin müqaviməti artıq nə matrisanın, nə də keçirici əlavənin mü-

qaviməti ilə təyin olunmur və $lg\rho_v = f(\Phi)$ asılılığının zəif ifadə olduğu hissə (hissə III). Bu hissədə kompozitin müqaviməti ρ_v keçiricinin müqaviməti ilə müəyyən olunur. Hissə I-də keçirici zərrəciklərin əksəriyyəti bir-birindən dielektrik qatı ilə izolə olunmuşdur. Dolurucunun həcmi payı 8%-dən çox olduqda elektrik keçiriciliyi səviyyəsi polimer matrisanın həcmində formalaşmış keçirici kanallar (klasterlər) şəbəkəsi ilə şərtlənir.



Şəkil 1. PVX – Qr kompozitləri üçün ρ_v -nin qrafitin konsentrasiyasından asılılığı

Perkolyasiya nəzəriyyəsinə uyğun olaraq $\Phi > \Phi_p$ halı üçün kompozitin elektrik keçiriciliyi əsasən aşağıdakı universal qanununa tabe olur:

$$\sigma_k = \sigma_a(\Phi - \Phi_p)^t \quad (1)$$

Burada, σ_a və Φ – keçirici əlavənin elektrik keçiriciliyi və həcmi konsentrasiyası, σ_k – kompozitin elektrik keçiriciliyi, Φ_p – perkolyasiya həddi, t – isə kritik indeksdir.

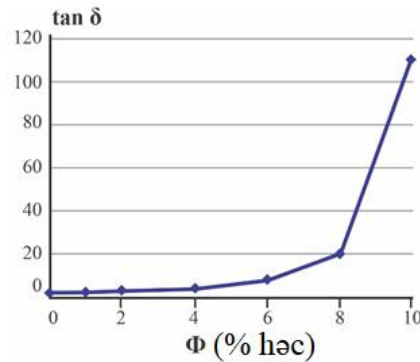
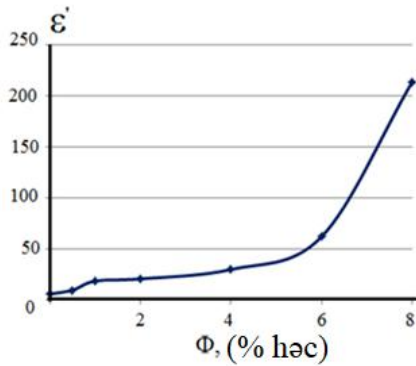
$\Phi < \Phi_p$ halı üçün perkolyasiya həddi ətrafında kompozitin kompleks dielektrik nüfuzluğunun ϵ' həqiqi hissəsinin dəyişməsi

$$\epsilon' = \epsilon_M \left| \frac{\Phi_M - \Phi}{\Phi_p} \right|^{-s} \quad (2)$$

qanununa tabe olur. Burada, ϵ_M – matrisanın dielektrik nüfuzluğu, s isə kritik indeksdir. t və s kritik indeksləri universal parametrlərdir (kompozitlərin) və xüsusi keçiriciliyi və dielektrik nüfuzluğunun dispersiyasını müəyyən etməyə imkan verir.

Şəkil 2a PVX-Gr kompozit sisteminin dielektrik nüfuzluğunun ϵ' qrafitin həcmi konsentrasiyasının dəyişməsi ilə necə dəyişdiyini göstərir.

Dielektrik nüfuzluğunun kəskin böyüməsi $\epsilon' = 214$ qrafitin həcmi payı 6% olduqda müşahidə olunur. Bu PVX matrisanın dielektrik nüfuzluğundan 35 dəfə böyükdür (təmiz PVX-nın dielektrik nüfuzluğu $\epsilon' \approx 6$). Perkolyasiya konsentrasiyası ətrafında dielektrik nüfuzluğunun belə böyük qiymət alması mini-kondensator effekti ilə izah oluna bilər. Mini kondensatorlar nazik izoləedici polimer matrisa qatı ilə bir-birindən ayrılmış müxtəlif qrafit qatlarından ibarətdir.



Şəkil 2. PVX/Qr kompozitlərinin dielektrik nüfuzluğu (a) və itki bucağı tangensinin (b) qrafitin konsentrasiyasından asılılığı

Belə materiallar yüksək gərginlikli izolyasiya konstruksiyalarında, enerji tutumlu kondensatorlarda və s. sahənin paylanmasını tənzimləyən əlavə qatlar qismində istifadə olunur.

Φ -nin (qrafitin konsentrasiyası) artması ilə kompozitin ϵ' -nin artmasının digər səbəbi keçirici faza dielektrik fazada stabiləşdikdən sonra xarici elektrik sahəsi tətbiq etdikdə yaranan Maksvell-Vagner-Sillar (MVS) effektidir. MVS relaksasiyasının mexanizmi müxtəlif dielektrik nüfuzluğu (ϵ') və elektrik keçiriciliyinə (σ) malik fazalardan ibarət heterogen sistemdə mövcud olan sərhədlərarası polyarlaşma hadisəsi ilə şərtlənir. Yüksək dielektrik nüfuzluğuna malik belə kompozit materiallar enerji tutumlu elektrik avadanlıqlarında istifadə olunur [7]. Məlumdur ki, müstəvi kondensatorada enerji sıxlığı $W = \epsilon' \epsilon_0 E^2 / 2$ düsturu ilə verilir.

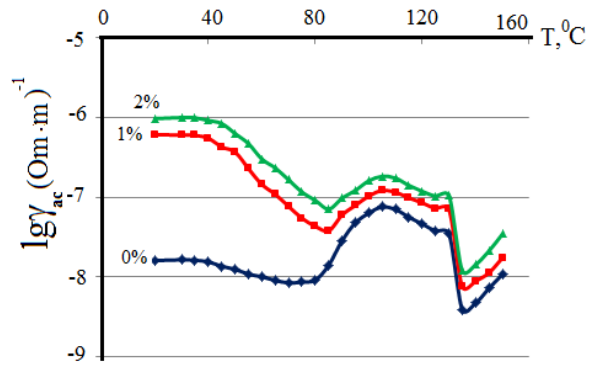
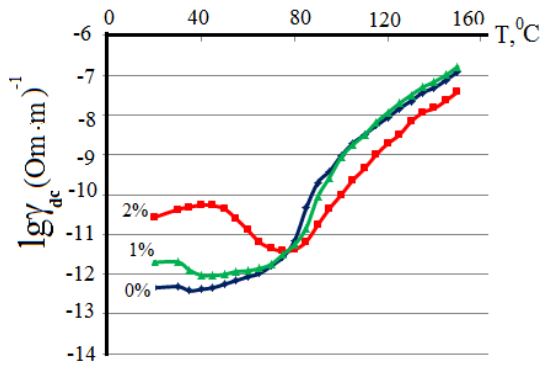
Burada ϵ - dielektrik nüfuzluğu, ϵ_0 – dielektrik sabiti ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m) və E isə tətbiq olunmuş xarici sahəsinin intensivliyidir. Köynəkləri arasında izolyasiya materialı kimi təmiz PVX istifadə edilmiş kondensatorada $0,5 \text{ C/m}^3$ enerji sıxlığı almaq üçün $1,37 \cdot 10^5$ V/m intensivlikli elektrik sahəsi tətbiq etmək lazım gəlsə, izolyasiya qismində dielektrik nüfuzluğu 214 olan PVX+6%Qr kompoziti istifadə olunduqda eyni sıxlıqlı enerji almaq üçün $2,3 \cdot 10^4$ V/m intensivlikli sahə tətbiq etmək kifayətfir.

Şəkil 2b-dən aydın görünür ki, $tg\delta$ -nın qiyməti də Φ -nin artması ilə artır. Perkolyasiya həddi ətrafında ($\Phi \geq \Phi_p$) keçirici şəbəkənin (klasterlərin) yaranması nəticəsində $tg\delta$ bir neçə tərtib artır. PVX+10%Qr kompozit sisteminin dielektrik itki bucağının tangensi

1kHs-də $1,1 \cdot 10^2$ olmuşdur. Bu təmiz PVX matrisasının dielektrik itkilərindən (0,0469) 2345 dəfə böyükdür. Böyük dielektrik itkilərinə malik olduğundan belə kompozitlər enerji tutumlu qurğularda istifadə üçün yararlı deyil.

Tədqiqatlardan belə məlum olur ki, PVX/Gr kompozit sistemində qrafitin konsentrasiyası artdıqca otaq temperaturunda (20°C) dielektrikdən keçiriciyə doğru kəskin keçid baş verir. Gr-in konsentrasiyasının artması ilə DC elektrik keçiriciliyinin ($\sigma_{DC} = I/\rho_v$) artması yükdaşıyıcıların konsentrasiyasının artması ilə izah oluna bilər. Bu zaman əlavənin (Qr) hissəciklərinə termik yükdaşıyıcıların nöqtəvi mənbəyi kimi baxıla bilər. Perkolyasiya həddinə qədər kompozitlərin DC elektrik keçiriciliyi çox kiçikdir və onlar tipik dielektrik xassələri göstərilir.

Şəkil 3 (a) təmiz PVX (əyri 1) və qrafitin konsen-



Şəkil 3. σ_{dc} (a) və σ_{ac} (b) –nin temperaturdan asılılığı

Qeyd etdiyimiz kimi təmiz PVX-nin DC elektrik keçiriciliyinin qiyməti $0,5 \cdot 10^{-13}$ ($\text{Om} \cdot \text{m}$)⁻¹ qiymətini alır. PVX+8%Qr nümunələrinin DC elektrik keçiriciliyi $0,5 \cdot 10^{-2}$ ($\text{Om} \cdot \text{m}$)⁻¹-dir. Bu təmiz PVX –nin elektrik keçiriciliyindən on bir tərtib böyükdür. $\Phi \geq 6\%$ -dən sonra kompozitlərin keçiriciliyinin belə kəskin böyüməsi Qr hissəciklərinin aqrəqasiyası ilə izah oluna bilər. Kiçik perkolyasiya həddinə malik belə kompozit materiallar sənayedə, xüsusən də, antistatik materiallar və elektromaqnit dalğalarının ekranlayıcıları kimi geniş istifadə oluna bilər [8].

Şəkil 3b-də PVX-Qr kompozit sistemi üçün dəyişən elektrik sahəsində ölçülmüş σ_{AC} –nin temperatur asılılığının nəticələri göstərilmişdir. Görünür ki, PVX matrisada qrafitin konsentrasiyasının 2%-ə qədər artması σ_{AC} -nin təmiz PVX üçün olan $1,4 \cdot 10^{-8}$ ($\text{Om} \cdot \text{m}$)⁻¹ qiymətindən PVX+2% Qr kompoziti üçün $1 \cdot 10^{-6}$ ($\text{Om} \cdot \text{m}$)⁻¹ qiymətinə qədər artmasına gətirib çıxarır. Bu halda bütün nümunələr üçün σ_{AC} -nin temperatur asılılığının gedişi eynidir: 40°C-yə qədər σ_{AC} praktik olaraq sabit qalır, 40°C-dən 80°-yə qədər təmiz PVX üçün σ_{AC} bir qədər zəif, kompozitlər isə daha böyük sürətlə kəskin azalır. 80-85°C-də σ_{AC} minimum qiymət alır, sonra artaraq 105°C-də maksimumdan keçir. Temperaturun sonrakı artımı ilə σ_{AC} -nin qeyri-monoton dəyişməsi saxlanılır və 135°C-də ikinci minimum formalaşır. Beləliklə, dəyişən cərəyanda $\sigma_{AC} = f(T)$ asılılığı uyğun olaraq müqavimətin temperatur əmsalının müsbət və mənfi olduğu oblastlarda hər birindən ikisinin mövcud olduğunu göstərir.

trasiyası uyğun olaraq 1 və 2% olan kompozit dielektriklər (2 və 3 əyriləri) üçün sabit elektrik sahəsində σ_{DC} keçiriciliyinin temperaturunun artması ilə dəyişməsinə nümayiş etdirir. Şəkildən görünür ki, PVX-nin şüşələşmə temperaturuna (80°C) qədər PVX və PVX+1%Qr nümunələrinin elektrik keçiriciliyi temperaturdan zəif asılıdır. Sonra isə, temperatur şkalasının sonuna (150°C-yə qədər) qədər σ_{DC} –nin nisbətən kəskin böyüməsi baş verir, yəni bu diapazonda müqavimətin mənfi temperatur əmsalı (MTƏ) oblastı müşahidə olunur. 80-150° temperatur oblastında əyrilərin oxşar gedişi bu diapazonda yüklərin köçürülməsinin vahid mexanizmlə baş verdiyini göstərir. PVX+2%Qr (əyri 3) halında temperaturun 50°C-yə qədər artması ilə σ_{DC} bir qədər artaraq maksimumdan keçir, sonra isə azalaraq 75°C-də minimuma çatır.

Bu effektlərin dəqiq mexanizmləri kifayət qədər mürəkkəbdir. Bir çox tədqiqatçılar hesab edirlər ki, xüsusi həcmi elektrik müqavimətinin artmasının səbəbi matrisanın həcmi genişlənməsinin xüsusiyyətləridir [9, 10]. Lakin çoxdivarlı karbon nanoborular (ÇDKNB) əsasında alınmış kompozitlərdə müqavimətin maksimumlarının (keçiriciliyin minimumlarının) yaranma səbəbini öyrənmək məqsədilə 340 və 420 K temperaturda müxtəlif qalınlıqlı çoxlaylı qrafiti tədqiq olunmuş, 420 K-də müqavimətin aydın ifadə olunmuş maksimumunu müşahidə edilmiş və məxsusi defektlərin konsentrasiyasının artması ehtimalı ilə əlaqələndirilmişdir. Qrafit ideal quruluşa malik deyil və qrafitin kristallik quruluşunun xarakterik defekti kipləşmə və ya laylardakı defektlərdir və ÇDKNB-də də elə quruluş defektləri var ki, onlar $T \approx 340$ K-də müqavimətin müşahidə olunan maksimumunu şərtləndirir.

Şəkil 3b-dən görüldüyü kimi $\sigma_{AC} = f(T)$ funksiyasının oxşar gedişi həm təmiz PVX, həm də qrafitin konsentrasiyası uyğun olaraq 1 və 2% olan kompozitlər üçün müşahidə olunur. Ona görə, hesab edirik ki, $\sigma_{AC} = f(T)$ funksiyasının müşahidə etdiyimiz iki minimumu əsasən PVX-nin həcmi genişlənməsinin xüsusiyyəti ilə şərtlənir və göstərilən temperatur oblastında polimer matrisanın həcmində kəskin böyüməsi nəticəsində keçirici fazanın hissəcikləri üzrə elektrik cərəyanının axdığı dövrlərin qırılması kimi interpretasiya oluna bilər. Müqavimətin mənfi temperatur əmsalı (MTƏ) effekti, YSPE və ÇDKNB əsasında kompozitlərdə temperaturun artması ilə müqavimətin

azalması keçirici hissəciklərin aqlomerasiya ilə şərtlənir. Fərz olunur ki, polimer kompozitlərdə keçirici hissəciklər bir-birindən ayrıldırlar və polimer zənciri ilə əhatə olunmuşlar. Keçirici hissəciklərin aqlomerasiyası onlarla həmsərhəd olan polimer seqmentlərindən keçirici hissəciyin ölçülərinə uyğun yürüklük onların aqlomerasiyası üçün daha çox enerji tələb edir. Polistirool/karbon nanolifli kompozitlərin elektrik xassələrini tədqiq edərkən də müqavimətin mənfi və müsbət temperatur əmsalı effektlərini müşahidə olunmuşdur.

NƏTİCƏ

MTƏ effekti, yəni temperaturun artması ilə müqavimətin artması (keçiriciliyin azalması) hər şeydən

əvvəl, karbon nanolifləri ilə deyil, polimer matrisa ilə şərtlənir. Aşağı temperaturlarda polistiroolun nanomolekulyar zəncirləri özünü sərt çubuq kimi aparır və molekulyar hərəkət donmuş olur. Yüksək temperaturlarda onlar ixtiyari spiral kimi relaksasiya edir və asan hərəkət edirlər. Temperatur faza keçidinin temperaturundan böyük olduqda, polistiroolun makromolekulyar zəncirləri karbon nanoliflərdən ibarət keçirici karkasları (klasterləri) dağdır və bununla da kompozitlərin müqavimətinin artmasına (keçiriciliyin azalmasına) şərait yaradırlar. Müqavimətin mənfi temperatur əmsalı effekti ionlaşmış aşqarların mövcudluğu ilə izah olunur.

- [1] С.Л. Баженов. Полимерные композиционные материалы: прочность и технология. Долгопрудный: Интеллект, 2010, 352 с.
- [2] Д.В. Гращенков, Л.В. Чурсова. Авиационные материалы и технологии. 2012, № 4, 231-242 с.
- [3] А.С. Джафаров, Х.С. Алиев, Н.А. Акперов, З.Г. Топчева. Теплопроводящие полимерные диэлектрики и их применение в народном хозяйстве Азербайджана. АЗНИИТИ. Баку, 1990, 32 с.
- [4] Х.И. Алиев, М.М. Кулиев. Электропроводность и диэлектрическая дисперсия композитов поливинилхлорид-графит. ЭОМ-2017, 53(4), 39-46 с.
- [5] А.В. Андреева. Основы физикохимии и технологии композитов: учеб. Пособие. М.: ИПРЖР, 2001, 192 с.
- [6] С.Л. Баженов. Полимерные композиционные материалы: прочность и технология. Долгопрудный: Интеллект, 2010, 352 с.
- [7] Х.С. Алиев, М.А. Курбанов. Основы новой науки – физика композиционных структур и их применение в разработке эффективных материалов и преобразователей. Баки. АЗТУ, 2004. Professor - müəllim heyətinin 51-ci Elmi Texniki konfransın materialları. 41-45 с.
- [8] В.Т. Ерофеевко, С.В. Малый. Информатика. 2012, № 1(33), 58-65 с.
- [9] С.Л. Баженов. Полимерные композиционные материалы: прочность и технология. Долгопрудный: Интеллект, 2010, 352 с.
- [10] В.В. Бурлов, В.К. Крыжановский, А.Ф. Николаев, Технология полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2008, 544 с.

Kh.S. Aliyev

ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND DIELECTRIC DISPERSION OF A POLYVINYL CHLORIDE-GRAPHITE COMPOSITE SYSTEM

Dielectric dispersion and electrical conductivity of composite systems strongly depend on the frequency near the percolation threshold. With an increase in frequency, the dielectric constant decreases, and the conductivity, on the contrary, increases. Composites with a graphite concentration close to the percolation limit have a higher dielectric constant. The conducted studies can be used to explain the mechanism of transport of charge carriers in polymer-graphite percolative composite systems.

Х.С. Алиев

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДИСПЕРСИЯ КОМПОЗИТНОЙ СИСТЕМЫ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД-ГРАФИТ

Диэлектрическая дисперсия и электропроводность композитных систем сильно зависят от частоты вблизи порога перколяции. С увеличением частоты диэлектрическая проницаемость уменьшается, а проводимость, наоборот, увеличивается. Композиты с концентрацией графита, близкой к пределу перколяции, имеют большую диэлектрическую проницаемость. Проведенные исследования могут быть использованы для объяснения механизма транспорта носителей заряда в полимер-графитовых перколяционных композитных системах.

Qəbul olunma tarixi: 08.09.2022