

УДК 678.6/.7 : 541.64/.68

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА

Э. М. Нуруллаев

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990 Пермь, Россия
E-mail: ergnur@mail.ru

Приводятся результаты экспериментального определения электрофизических характеристик, таких как диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь, пластифицированного “трехмерно сшитого” и наполненного твердыми дисперсными наполнителями полимерного композитного материала на основе низкомолекулярных каучуков. Описана методика измерения характеристик, проведен анализ полученных результатов. Рассчитана зависимость плотности тепловой энергии, поглощаемой исследуемым материалом, от времени воздействия сверхвысокочастотного излучения.

Ключевые слова: полимерный композитный материал, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, температура нагрева, сверхвысокочастотное излучение, плотность поглощенной тепловой энергии.

DOI: 10.15372/PMTF20210205

Введение. В настоящее время полимеры и сополимеры на основе низко- и высокомолекулярных каучуков широко используются для получения энергоемких конденсированных систем и газогенерирующих составов [1]. Они хорошо совместимы с компонентами высокоэнергетических композиций [2]. Кроме того, производные этих полимеров являются перспективными материалами, используемыми в аналитической химии, оборонной и космической технике, системах пожаротушения, медицине, биотехнологии, электронике, фотографии, сельском хозяйстве и т. д. [3–7].

При изучении электрофизических свойств полимерных композитов особое внимание уделяется исследованию процессов переноса и накопления заряда. В настоящее время интенсивно разрабатывается метод импедансной (диэлектрической) спектроскопии [8], позволяющий определить реакцию исследуемой системы, зависящую от ее структуры, на изменение внешнего электрического поля.

Изучение диэлектрических и электропроводящих свойств материалов основано на использовании температурно-частотных зависимостей, выраженных через комплексные величины: удельную проводимость, диэлектрическую проницаемость, емкость, электрический модуль и др. В последнее время большое внимание уделяется исследованию поляризационных эффектов в диэлектриках [9–12]. Диэлектрическая спектроскопия применяется при исследовании диэлектрических и транспортных свойств материалов, определении механизма электрохимических реакций, изучении свойств пористых электродов.

Таким образом, импедансная спектроскопия является методом, который применяется в химии, биологии, геологии и других областях научных исследований. При использовании различных подходов можно получить информацию о характере процессов, происходящих в материалах, и об особенностях структуры материалов. Изучаются различные свойства систем, в частности пористость, измеряется скорость химических процессов и определяется ее зависимость, например, от температуры [12, 13]. При воздействии переменного внешнего электрического поля можно проводить измерение электрических и диэлектрических параметров в широком диапазоне значений частоты и температуры. Идентификация полученных сигналов проводится в автоматическом режиме с использованием современных методов обработки экспериментальных данных. Метод диэлектрической спектроскопии основан на воздействии переменного сигнала на образец и определении реакции системы на выходе [14]. Полученные результаты представляются в виде двумерных и трехмерных зависимостей с целью выявления исследуемых особенностей. Метод диэлектрической спектроскопии характеризуется линейностью, позволяет измерять одни и те же параметры в различных условиях и получать точные и достоверные результаты. При анализе результатов, полученных экспериментально, необходимо использовать физические и аналоговые модели. Аналоговые модели, воспроизводящие принцип работы системы, не описывают ее физико-химические свойства, а физические модели объясняют механизмы процессов, происходящих на границах раздела [15].

Исследованы образцы, в которых в качестве наполнителя использовался каучук [16]. Отмечено, что при добавлении каучука диэлектрическая проницаемость ϵ увеличивается во всем частотном диапазоне. Влияние наличия каучука усиливается в области низких частот и обусловлено наличием дипольной и межфазной поляризации. Тангенс диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ имеет наибольшие значения в области низких частот, что вызвано уменьшением проводимости. Увеличение тангенса диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ при добавлении каучука обусловлено изменением структуры полимера и образованием новых структур полимера и каучука, что также может свидетельствовать об образовании двух вулканизационных сеток [17].

Анализ литературы показывает, что работы, посвященные определению электрофизических характеристик и исследованию воздействия сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения на полимерные композитные материалы на основе низкомолекулярных каучуков, практически отсутствуют, несмотря на то что эти материалы применяются в автомобиле-, авиа-, судостроении. С использованием абразивных материалов, содержащих корунд (оксид алюминия), осуществляется высококачественное шлифование в машиностроении. Эластомеры, наполненные кварцем (диоксидом кремния), применяются в строительной индустрии, в том числе при покрытии стен и крыш зданий и изготовлении настилов в спортивных сооружениях. Эти материалы используются также в качестве связующего при создании смесевых ракетных твердых топлив. Свойства полимерных композитных материалов существенно меняются при воздействии СВЧ-излучения. С учетом сказанного выше представляет интерес подробное исследование свойств данных материалов.

В настоящей работе экспериментально определяются электрофизические характеристики (тангенс угла диэлектрических потерь и диэлектрическая проницаемость) пластифицированного “трехмерно сшитого” и наполненного диоксидом кремния полимерного композитного материала на основе низкомолекулярных полидивинилэпоксиуретанового каучука марки ПДИ-3Б и дивинильного каучука марки СКД-КТР, а также проводится расчет плотности тепловой энергии СВЧ-излучения, поглощенной материалом.

1. Исходный материал. В экспериментах использовался полимерный “трехмерно сшитый” пластифицированный композитный материал (ПКМ) на основе полидивинилэпоксиуретанового каучука марки ПДИ-3Б и дивинильного каучука марки СКД-КТР с со-

отношением массовых долей $19,50 : 1,98$. В качестве наполнителя был выбран диоксид кремния (размер частиц 500 и 700 мкм) с соотношением объемных долей $0,2 : 0,8$. Объемная доля пор (пористость) ПКМ равна 0,379.

При отборе образца и его обработке должен быть выполнен ряд требований:

— образцы для испытания не должны иметь видимых невооруженным глазом изгибов, препятствующих плотному прилеганию электродов, а также трещин, сколов, вмятин, заусенцев, загрязнений;

— поверхности образцов, подвергающихся механической обработке, должны быть гладкими, без выбоин и царапин; плоскости образцов должны быть параллельными;

— обработка образцов не должна приводить к изменению свойств материалов; размеры и количество образцов для испытания должны удовлетворять следующим условиям: форма образца плоская (круг, квадрат), размер образца $0,025 \div 0,150$ м, количество образцов не менее трех;

— образцы должны иметь такую толщину, чтобы емкость конденсатора с образцом была достаточной для определения диэлектрической проницаемости с требуемой точностью.

Толщина исследуемых образцов определяется как среднее арифметическое результатов измерений в пяти точках в области, где находится измерительный электрод. Погрешность измерения не должна превышать $(1 \pm 0,002 \cdot 10^{-3}) \%$.

Разброс по толщине образца не должен превышать 2 % при толщине, большей или равной 0,05 м, и 5 % при толщине, меньшей 0,05 м.

Вывод от измерительного электрода и зона его соединения с испытательной установкой (прибором) должны быть экранированы, т. е. помещены в заземленную металлическую оболочку.

Используются образцы в форме дисков диаметром $9 \cdot 10^{-2}$ м и толщиной $7 \cdot 10^{-3}$ м.

2. Определение тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости. Для определения тангенса угла диэлектрических потерь и электрической проницаемости использовался метод замещения. Суть данного метода состоит в замещении конденсатора емкостью C_x , изготовленного с помощью испытываемого изоляционного материала ПКМ, на конденсатор без потерь емкостью C_s и омическое сопротивление R_s , соединенные последовательно (рис. 1, *а*). Также можно использовать конденсатор без потерь емкостью C_p и омическое сопротивление R_p , соединенные параллельно (рис. 1, *б*). Использовались образцы в форме дисков диаметром и толщиной $7 \cdot 10^{-3}$ м.

3. Результаты исследования и их обсуждение. При обработке результатов экспериментальных исследований необходимо использовать методы аппроксимации экспериментальных значений [18–20], т. е. выбирать модель распределения случайных величин (в данном случае — экспериментальных данных).

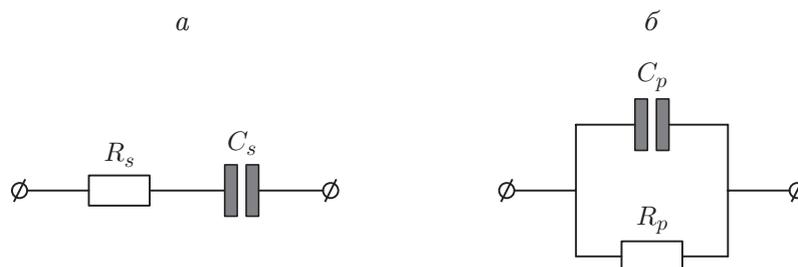


Рис. 1. Последовательная (*а*) и параллельная (*б*) схемы замещения

Таблица 1

Значения тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и диэлектрической проницаемости ε исследуемого ПКМ

ε	$\operatorname{tg} \delta$	ε	$\operatorname{tg} \delta$
5,200	0,009 20	5,199	0,009 19
5,210	0,009 21	5,201	0,009 21
5,200	0,009 22	5,200	0,009 21
5,209	0,009 18	5,199	0,009 20
5,208	0,009 18	5,199	0,092 00

В табл. 1 приведены значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, полученные в результате 10 измерений, и соответствующие значения, полученные в результате статистической обработки экспериментальных данных. Статистическая проверка допущения о распределении измеренных параметров позволяет оценить, насколько точно выбранная модель описывает измеряемые данные [21–23].

Для проверки допущения о нормальном законе распределения полученных экспериментальных данных использовался критерий W (критерий Шапиро — Уилка) [23]. В случаях нормального и экспоненциального распределений критерий W позволяет отбросить неверную модель [23].

Из анализа результатов экспериментального исследования (см. табл. 1) следует, что они удовлетворяют нормальному закону распределения (закону Гаусса) [21–23].

Для нормального закона распределения найдены математическое ожидание наблюдаемого параметра m_x (среднеарифметическое параметра) и его среднеквадратичное отклонение σ_x (корень квадратный из дисперсии D_x параметра) [21–23]:

$$m_x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n m_i, \quad D_x = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (m_i - m)^2, \quad \sigma_x = M_k \sqrt{D_x}.$$

Здесь M_k — поправочный коэффициент (при $n = 10$ $M_k = 1,025$).

Из табл. 1 следует, что исследованный ПКМ является хорошим диэлектриком с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = 5,202\,500 \pm 0,000\,558$ и тангенсом угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta = 9,2 \cdot 10^{-3} \pm 4,8 \cdot 10^{-9}$. Таким образом, данный материал может быть использован в качестве изолятора.

4. Результаты экспериментов по СВЧ-облучению и измерению температуры нагрева облучаемых образцов. В экспериментах использовался СВЧ-генератор с частотой излучения 2,45 ГГц и мощностью 0,6 МВт. Время воздействия СВЧ-излучения на материал менялось с помощью таймера. Для измерения температуры образцов после СВЧ-облучения использовался бесконтактный инфракрасный пирометр марки TemPro300 с погрешностью измерения $\pm 1,5$ К.

Генератор размещался на открытой площадке, размеры которой исключали влияние на образцы СВЧ-излучения, отраженного от окружающих предметов. Образцы помещались в герметичный контейнер из пенопласта. (Пенопласт абсолютно прозрачен для СВЧ-излучения и предотвращает внешнее воздействие, в первую очередь, охлаждение в процессе облучения.) Контейнер с облучаемыми образцами располагался непосредственно на срезе рупорной антенны генератора.

При подготовке к воздействию СВЧ-излучения испытываемые образцы были разделены на группы. Каждая группа, в свою очередь, была разделена на четыре партии, время воздействия на которые было различным. При закладке партий образцов в контейнер для облучения измерялась их начальная температура, которая для всех образцов соста-

Таблица 2

Зависимость температуры нагрева образцов в виде дисков
от времени воздействия СВЧ-излучения t_B

t_B, c	T, K	$\Delta T, K$
0	296,0	0
180	309,0	13,00
540	333,9	37,90
900	344,8	51,80
1500	358,0	62,00

Примечание. T — температура поверхности нагреваемого образца,
 ΔT — приращение температуры.

вила ($296 \pm 1,5$) К. После облучения и снятия крышки контейнера температура измерялась пирометром ТемПро300. Для каждой партии проведено пять измерений с интервалом $2,0 \div 2,5$ с. Расстояние между пирометром и образцом составляло 0,3 м. После воздействия СВЧ-излучения партия образцов охлаждалась в том же помещении, где проводилась их закладка в контейнер. До начала исследований поверхности образцов шлифовались для очищения их от окислений.

5. Расчет плотности тепловой энергии, поглощенной материалом. При воздействии СВЧ-излучения на образцы наблюдался их нагрев. Степень нагрева линейно зависела от длительности воздействия СВЧ-излучения. В табл. 2 приведены значения температуры поверхности нагреваемого ПКМ (средние по пяти измерениям) при различной длительности воздействия на них СВЧ-излучения.

Напряженность электрического поля в диэлектрике изменяется по экспоненциальному закону

$$E = E_0 e^{-ax}, \quad (1)$$

выражение для объемной плотности мощности тепловой энергии имеет вид

$$P_T = 2\pi E^2 f \varepsilon_0 \varepsilon \operatorname{tg} \delta; \quad (2)$$

$$E_0 = \sqrt{\frac{4z_0 P_u}{S \sqrt{1 - (\lambda/(2a))^2}}}, \quad (3)$$

где P_T — объемная плотность мощности тепловой энергии, выделяющейся в диэлектрике, Вт/м³; E — напряженность электрического поля, В/м; f — частота, Гц; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — диэлектрическая постоянная; ε — относительная диэлектрическая проницаемость диэлектрика; a — размер широкой стенки волновода; S — площадь поверхности образца, м²; λ — длина волны излучения, м; P_u — мощность источника СВЧ-излучения, МВт.

Плотность поглощенной материалом тепловой энергии W определяется выражением

$$W = P_T t_B.$$

Значения напряженности поля вычислены с использованием формул (1)–(3), а также данных табл. 1. Вычисленное по формуле (1) значение напряженности электрического поля равно $E = 4,7 \cdot 10^5$ В/м. На рис. 2 приведена зависимость плотности тепловой энергии, поглощенной материалом, от времени воздействия СВЧ-излучения при $f_{\text{имп}} = 375$ Гц, $\tau_{\text{имп}} = 2,5$ мкс, $P_u = 0,754$ МВт, $a = 0,072$ м, $S = 8 \cdot 10^{-3}$ м², $\lambda = 0,111$ м, $\varepsilon = 5$, $\operatorname{tg} \delta = 0,01$ ($f_{\text{имп}}$ — частота СВЧ-излучения при импульсном режиме, $\tau_{\text{имп}}$ — время распространения

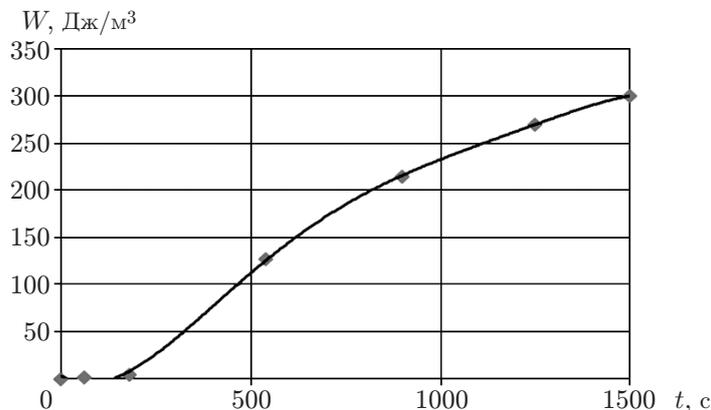


Рис. 2. Зависимость плотности тепловой энергии, поглощенной материалом, от времени воздействия СВЧ-излучения

импульса) [22]. Из рис. 2 следует, что при воздействии СВЧ-излучения на исследованный ПКМ в интервале времени $t = 0 \div 180$ с плотность тепловой энергии, поглощенной ПКМ, практически равна нулю. С увеличением времени воздействия СВЧ-излучения на материал происходит увеличение плотности тепловой энергии, поглощенной ПКМ, со 130 Дж/м^3 при времени воздействия $t = 540$ с до 300 Дж/м^3 при времени воздействия $t = 1500$ с. При этом образец нагревается до температуры $T = 358$ К.

Заключение. Проведены экспериментальные исследования электрофизических характеристик пластифицированного “трехмерно сшитого” и наполненного дисперсными твердыми частицами полимерного композитного материала на основе низкомолекулярных каучуков.

Для проведения экспериментального исследования были изготовлены образцы в форме дисков, подготовлено необходимое оборудование.

Определены значения тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости выбранных образцов ПКМ. Полученные результаты исследования показали, что ПКМ является хорошим диэлектриком с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 5,202\,500 \pm 0,000\,558$ и тангенсом угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta = 9,2 \cdot 10^{-3} \pm 4,8 \cdot 10^{-9}$. Данный материал может быть использован в качестве изолятора.

Рассчитана плотность тепловой энергии, поглощенной материалом. Показано, что при воздействии СВЧ-излучения на исследованный ПКМ в интервале времени $t = 0 \div 180$ с плотность тепловой энергии, поглощенной материалом, практически равна нулю. С увеличением времени воздействия СВЧ-излучения на материал происходит увеличение плотности тепловой энергии, поглощенной ПКМ, со 130 Дж/м^3 при времени воздействия $t = 540$ с до 300 Дж/м^3 при времени воздействия $t = 1500$ с, что приводит к нагреву материала до температуры $T = 358$ К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гапоник П. Н. Синтез и свойства N-замещенных тетразолов // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Минск: Изд-во Белорус. гос. ун-та, 1998. С. 185–214.
2. Жегров Е. Ф. Технология порохов и твердых ракетных топлив в приложении к конверсионным программам / Е. Ф. Жегров, Ю. М. Милехин, Е. В. Берковская. М.: Архитектура-С, 2006.
3. Roh J., Hrablek A. Synthesis and functionalization of 5-substituted tetrazoles // Europ. J. Organ. Chem. 2012. N 31. P. 6101–6118.

4. **Островский В. А., Трифонов Р. Е., Попова Е. А.** Тетразолы: типы, свойства, пис-амидная группа, биоизостерические аналоги, лекарственное средство // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 4. С. 765–777.
5. **Hennig R., Pollinger K. A., Veser M., Breunig A.** Nanoparticle multivalency counterbalances the ligand affinity loss upon PEGylation // *J. Controll. Release*. 2014. V. 194. P. 20–27.
6. **Пат. 2379274 РФ, МПК С 06 D 5/06, С 06 В 35/00.** Твердый пиротехнический газогенерирующий элемент / Е. А. Пазников, А. М. Белоусов, Г. Я. Петрова, П. В. Петреков. № 2008127950/02; Заявл. 08.07.2008; Оpubл. 20.01.2010, Бюл. № 2.
7. **Zhou L., Shinde A. H., Cook C., et al.** Structural tuning of energetic material bis(1H-tetrazol-5-yl)amine monohydrate under pressures probed by vibrational spectroscopy and X-ray diffraction // *J. Phys. Chem.* 2014. V. 118, N 46. P. 26504–26512.
8. **George S., Shanmugapandiyan P.** Synthesis and antitubercular evaluation of 5-chloro-2-(5-substituted phenyl-1H-tetrazol-1-yl) pyridine // *Intern. J. Chem. Tech. Res.* 2013. V. 5, N 5. P. 2603–2608.
9. **Fischer N., Izbek D., Klapötke T. M., Stierstorfer J.** The chemistry of 5-(tetrazol-1-yl)-2H-tetrazole: An extensive study of structural and energetic properties // *Europ. J. Chem.* 2013. V. 19, N 27. P. 8948–8957.
10. **Dippold A. A., Izsak D., Klapötke T. M.** A study of 5-(1,2,4-triazol-5-yl)tetrazol-1-ols: Combining the benefits of different heterocycles for the design of energetic materials // *Europ. J. Chem.* 2013. V. 19, N 36. P. 12042–12051.
11. **Аблеев Р. И., Валиев А. Р., Пересторонина З. А. и др.** Диэлектрическая спектроскопия при исследовании структуры и свойств термопластичных эластомерных компаундов // Каучук и резина. 2011. № 6. С. 14–15.
12. **Никифоров И. К., Аюпов Т. А., Файзуллин Р. Р., Евдокимов Ю. К.** Применение методов диэлектрической спектроскопии для контроля параметров трансформаторного масла // *Нелинейный мир*. 2014. Т. 12, № 10. С. 22–26.
13. **Анисимова Н. И., Бордовский В. А., Грабко Г. И., Кастро Р. А.** Особенности механизма переноса заряда в структурах на основе триселенида мышьяка, модифицированных висмутом // *Физика и техника полупроводников*. 2010. Т. 44, № 8. С. 1038–1041.
14. **Kramer F.** Dielectric spectroscopy — yesterday, today and tomorrow // *J. Non-Crystall. Solids*. 2002. V. 305. P. 1–9.
15. **Zhang Y., Chen Y., Chena F.** In-situ quantification of solid oxide fuel cell electrode microstructure by electrochemical impedance spectroscopy // *J. Power Sources*. 2015. V. 277. P. 277–285.
16. **Huang J., Li Z., Zhang J.** Dynamic electrochemical impedance spectroscopy reconstructed from continuous impedance measurement of single frequency during charging/discharging // *J. Power Sources*. 2015. V. 273. P. 1098–1102.
17. **Стойнов З. Б.** Электрохимический импеданс / З. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В. В. Елкин. М.: Наука, 1991.
18. **Macdonald D. D.** Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochim. Acta*. 2006. V. 51. P. 1376–1388.
19. **Лушин Е. Н., Петреков П. В.** Дисперсия диэлектрических параметров полимерных композиционных материалов на основе тетразола // *Физика диэлектриков (Диэлектрики-2011): Материалы 12-й Междунар. конф., Санкт-Петербург, 23–26 мая 2011 г.* СПб.: Рос. гос. пед. ун-т им. А. И. Герцена, 2011. Т. 1. С. 269–270.
20. **Петреков П. В.** Исследование релаксационных свойств тетразолсодержащего полимера и модельных составов на его основе: Дис. ... канд. техн. наук. Бийск, 2012.

21. **Венцель Е. С.** Теория вероятности. М.: Физматгиз, 1962.
22. **Рыбаков А. П.** Дисперсионный и регрессионный анализ. Многофакторный эксперимент. Рига: Ред.-издат. отдел Межотраслевого ин-та повышения квалификации специалистов нар. хоз-ва Латв. ССР, 1983.
23. **Хан Г.** Статистические модели в инженерных задачах / Г. Хан, С. М. Шапиро. М.: Мир, 1969.

*Поступила в редакцию 25/III 2020 г.,
после доработки — 8/VI 2020 г.
Принята к публикации 29/VI 2020 г.*
