

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ № 4 2015
СЕРЫЯ ФІЗІКА-ТЭХНІЧНЫХ НАВУК

УДК 533.275.08:543.712.08

В. И. ЗУБКО, Д. В. ЗУБКО, Г. Н. СИЦКО

**ДИЭЛЬКОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ
И ДИАГНОСТИКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
e-mail: Zubko@bsu.by*

Целью данной статьи является разработка диэлькометрического метода и методики для контроля и диагностики электрических свойств полимерных композитов. Исследование электрических свойств композитов в зависимости от содержания и типа наполнителя проведено в диапазоне частот электрического поля 50 Гц – 1 МГц.

Ключевые слова: ВПЭ – вторичный полиэтилен, ПР – порошкообразная резина, ПГРС – композитный порошок, ПУВ – порошкообразное углеродное волокно, ПЭМ – порошкообразная электролитическая медь.

V. I. ZUBKO, D. V. ZUBKO, G. N. SITSKO

**DIELCOMETRIC METHOD OF MONITORING AND DIAGNOSING OF ELECTRICAL PROPERTIES
OF POLYMERIC MATERIALS FOR ELECTRICAL PURPOSES**

*Belarusian State University, Minsk, Belarus, e-mail:
Zubko@bsu.by*

A dielcometric methods and techniques for monitoring and diagnosis of the electrical properties of polymer composites are developed. The electrical properties of the composites according to the content and type of filler is conducted in the frequency range of the electric field of 50 Hz–1 MHz.

Keywords: SPE – a secondary polyethylene, PR – powdery rubber, PGRS is composite powder, PCF – powdery carbon fiber, PEC – powdery electrolytic copper.

Введение. По прогнозам Конференции ООН по окружающей среде и развитию (Рио-де-Жанейро, 1992), объем твердых отходов к 2025 г. вырастет в 4–5 раз. В настоящее время в мире скопилось около 100 млн т. автопокрышек, отработавших свой ресурс и являющихся одним из самых многотоннажных полимерных отходов потребления. Только в странах ЕС их количество превышает 30 млн т. При этом уровень их вторичного использования не превышает 5% [1]. В то время как переработанная резина может быть использована в качестве токопроводящего наполнителя для композиционных материалов с электропроводящими свойствами. В 2008 г. объемы пластиковых отходов в Западной Европе составили 24,9 млн т. Опыт стран ЕС по контролю за образованием отходов показал, что между ростом валового внутреннего продукта (ВВП) и увеличением отходов существует прямая зависимость [2].

Общий объем переработки пластиковых отходов в Европе в 2008 г. составил 51,3%. В среднем процентное соотношение *переработки для вторичного использования* составляет 21,3%, а сжигания с целью получения энергии – 30%. Значительные объемы автопокрышек, отработавших свой ресурс, имеются в странах СНГ, в том числе в России, Украине и Беларуси.

Увеличение объема твердых отходов в мире делает актуальной задачу их использования для производства новой продукции. Получение композиционных материалов на основе переработанных полимерных отходов с различными наполнителями открывает перспективу использования их в электротехнической промышленности в качестве электроизоляционных либо электропроводящих материалов. При этом данные материалы будут значительно дешевле, чем материалы на основе первичных полимеров (например, первичный полиэтилен) [3].

© В. И. Зубко, Д. В. Зубко, Г. Н. Сицко 2015

Разработка диэлькометрического метода контроля и диагностики электрических свойств материалов электротехнического назначения обусловлена необходимостью их тестирования на соответствие комплекса их электрических показателей, таких как относительная диэлектрическая проницаемость (ϵ), удельное объемное электрическое сопротивление (ρ), тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$), нормам, регламентированным стандартами.

Реализация диэлькометрического метода позволила эффективно использовать электрические показатели для оперативного контроля и диагностики качества электроизоляционных материалов, применяемых в электрической промышленности. О необходимости проведения испытаний электроизоляционных материалов и жидких диэлектриков на электрические показатели свидетельствуют введенные ГОСТ 22372–77; 20437–89; 17478–95; 2718–74; 21427–83, а также нормы и объем испытаний.

В Республике Беларусь в настоящее время цифровые приборы для контроля и диагностики электрических свойств электроизоляционных материалов не производятся. Применяемые приборы импортного производства не включены в Государственный реестр приборов Республики Беларусь и не аттестованы в БелГИМ, что вызывает большие трудности с их поверкой.

Цель данной статьи – разработка диэлькометрического метода и методики контроля и диагностики комплекса электрических свойств композитов на основе вторичного полиэтилена в зависимости от содержания и типа наполнителя в диапазоне частот (ν) 50 Гц – 1 МГц.

Материалы и методика исследования. Технология получения композитов на основе вторичного полиэтилена (ВПЭ), в которых наполнителем служит порошкообразное углеродное волокно (ПУВ), состоит в следующем. На обогреваемые микровальцы помещается при температуре 115–120 °С определенное количество ВПЭ в виде дробленки, к ней добавляется порциями ПУВ, далее смесь перемешивается в течение 5–7 мин до получения однородной массы. В результате из вальцевого полотна методом прессования на электрообогреваемом прессе при 160–170 °С в течение 15–20 мин формируется пластина композита с заданными размерами [4, 5].

Аналогичные операции проводятся при использовании в качестве наполнителя порошкообразной электролитической меди (ПЭМ); композитного порошка (ПГРС), в состав которого входят графит + свинец; порошкообразной резины (ПР).

Для контроля и диагностики электрических свойств композитов на основе ВПЭ разработана малогабаритная экспериментальная установка (рис. 1). Она включает в себя высокочувствительный электроемкостной преобразователь (датчик) и малогабаритный цифровой измеритель им-



Рис. 1. Экспериментальная установка для контроля и диагностики электрических свойств композитов на основе ВПЭ в диапазоне частот электрического поля 50 Гц – 1 МГц

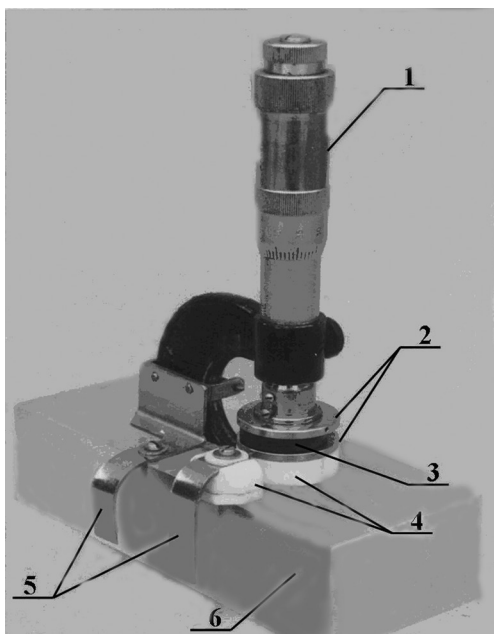


Рис. 2. Конструкция высокочувствительного электроемкостного преобразователя для контроля и диагностики электрических свойств композитов на основе ВПЭ в диапазоне частот 50 Гц – 1 МГц: 1–микрометрическое устройство, 2 – дисковые электроды, 3 – измерительное пространство, 4 – фторопластовые прокладки, 5 – съемные контакты, 6 – основание из оргстекла

митанса с интерфейсом для вывода текущих результатов контроля на монитор экрана персонального компьютера. Конструкция высокочувствительного электроемкостного преобразователя представлена на рис. 2. По сравнению с существующими аналогами он обладает следующими преимуществами [6]:

- получение информации о комплексе электрических показателей композитов на основе ВПЭ в диапазоне частот 50 Гц – 1 МГц;

- определение толщины пластины композита с помощью микрометрического устройства в диапазоне 0,1–6,0 мм с точностью $\pm 0,005$ мм;

- обеспечение однородного электрического поля в объеме контролируемого образца композита в диапазоне частот 50 Гц – 1 МГц;

- малая величина диэлектрических потерь – $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Микрометрическая ячейка представляет собой измерительный конденсатор, образованный двумя дисковыми электродами, изготовленными из нержавеющей стали, поверхности которых отшлифованы, отполированы и хромированы. Распределение напряженности электрического поля (особенно на концах пластин конденсатора) является сложной функцией от толщины и диэлектрической проницаемости образца композита. Погрешности измерения, обусловленные этими факторами, могут быть исключены калибровкой измерительной ячейки с помощью эталонных пластин 1, 2 с известной величиной ϵ .

Для обеспечения электрического контакта образцы композитов с тщательно отполированными поверхностями покрывали эвтектическим раствором In – Ga.

Геометрическая емкость измерительной микрометрической ячейки (C_0) вычислялась по следующей формуле:

$$C_0 = \frac{C'_1 - C'_2}{\epsilon_1 - \epsilon_2}, \quad (1)$$

где C'_1 , C'_2 – электроемкости рабочего пространства микрометрической ячейки с эталонными пластинами 1, 2; ϵ_1 , ϵ_2 – диэлектрические проницаемости двух эталонных пластин 1, 2.

Для контроля электрических свойств композитов на основе ВПЭ разработана методика с раздельным измерением электроемкостной и активной составляющих импеданса микрометрической ячейки, заполненной исследуемым композитом. Измерение электрических свойств композитов проводили при температуре $(20 \pm 0,1)$ °С, их электрические показатели определяли по методике в соответствии с ГОСТ 22372–77. В результате статистической обработки данных получены среднеарифметические электрические показатели композитов, вычисленные из шести определений.

Относительная диэлектрическая проницаемость ячейки с композитом вычисляется по формуле

$$\epsilon = \frac{C_2 - C_1}{C_0} + 1, \quad (2)$$

где C_2 , C_1 – электроемкости ячейки с композитом и без него соответственно.

Удельное электрическое сопротивление ячейки с композитом определяется как

$$\rho = \frac{S}{dG_x}, \quad (3)$$

где S – площадь дискового электрода, d – расстояние между электродами, G_x – электрическая проводимость измерительной ячейки с композитом.

Тангенс угла диэлектрических потерь ячейки с композитом равен

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{G_x}{\omega \varepsilon C_0} \quad (4)$$

(ω – циклическая (круговая) частота).

Формулы (2)–(4) могут быть использованы для вычисления электроемкости ячейки с композитом при $\operatorname{tg}\delta < 1$. Если $\operatorname{tg}\delta \geq 1$, то на измерение электроемкости ячейки с композитом влияет «паразитная» индуктивность ($L_{\text{п}}$) электроемкостного преобразователя и съемных контактов в области средних и высоких частот.

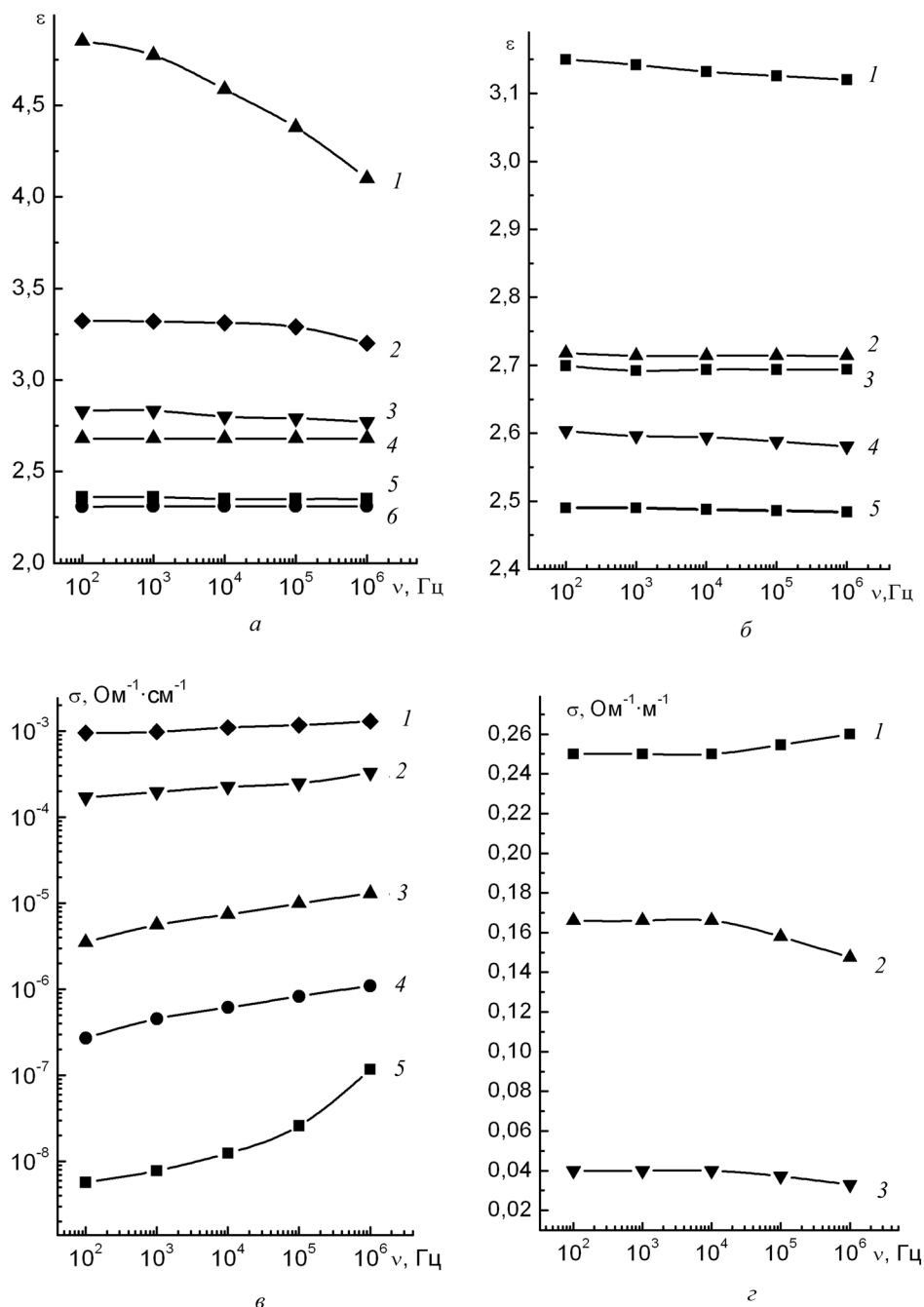


Рис. 3. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости ε (а, б) и удельной электрической проводимости σ (в, г) композитов на основе ВПЭ от частоты электрического поля ($t = 20$ °C): а – изменение ε при ПЭМ/ВПЭ = 50 (1), 40 (2), 30 (3), 20 (4), 10 (5) и 5 мас.%; б – изменение ε при ПГРС/ВПЭ = 50 (1), 40 (2), 30 (3), 20 (4) и 10 мас.%; в – изменение σ при ПУВ/ВПЭ = 50 (1), 40 (2), 30 (3), 20 (4) и 10 мас.%; г – изменение σ для состава композита: 1 – ВПЭ 45, ПУВ 45, ПЭМ 10 мас.%; 2 – 25; 25; 50; 3 – 33; 33; 33 мас.%

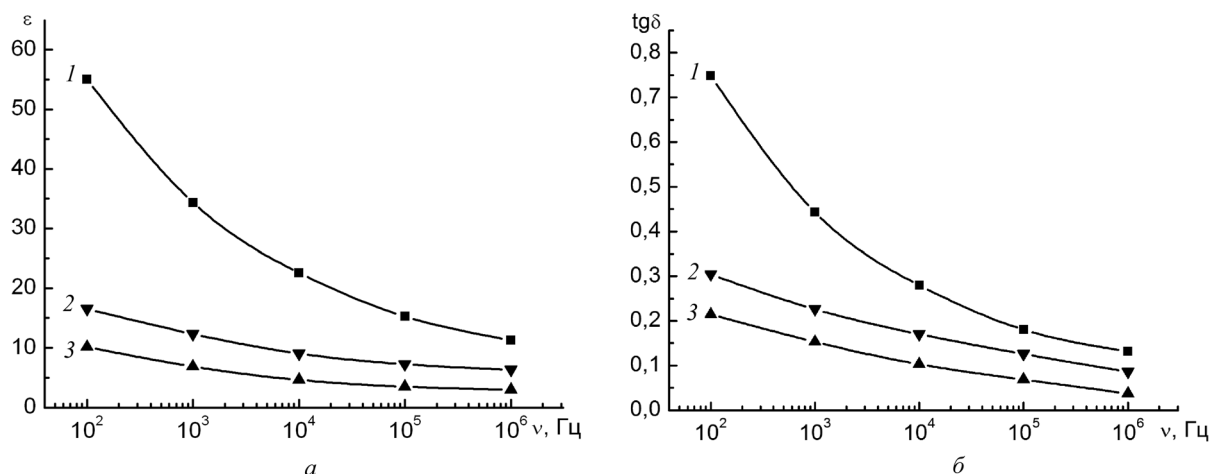


Рис. 4. Зависимость величины ε (а) и $\text{tg}\delta$ (б) композитов на основе ВПЭ от частоты электрического поля при различном содержании ПР ($t = 20^\circ\text{C}$): 1, 2, 3 – 85, 50, 25 мас.% соответственно

Для вычисления емкости ячейки, заполненной композитом ($\text{tg}\delta \geq 1$), получена следующая аналитическая зависимость [7]:

$$C_x \approx C_3 + \frac{L_{\text{п}}}{R_x^2}, \quad (5)$$

где C_3 – эквивалентная емкость ячейки, заполненная композитом с $\text{tg}\delta \geq 1$; $\frac{L_{\text{п}}}{R_x^2}$ – поправка при расчете; $L_{\text{п}}$ – «паразитная» индуктивность; R_x – активное сопротивление ячейки с композитом.

Формула (5), позволяющая повысить точность определения C_x с учетом «паразитной» емкости и индуктивности, имеет вид

$$C_x = C_2 - C_1 + \frac{L_{\text{п}}}{R_x^2} - C_{\text{п}}, \quad (6)$$

где $C_{\text{п}}$ – суммарная «паразитная» емкость измерительной ячейки и съемных контактов. Точность определения электрических показателей композитов на основе ВПЭ составляет $\pm 3,2\%$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Исследовано влияние содержания и типов наполнителя (ПУВ, ПЭМ, ПГРС и др.) на электрические свойства композитов на основе ВПЭ

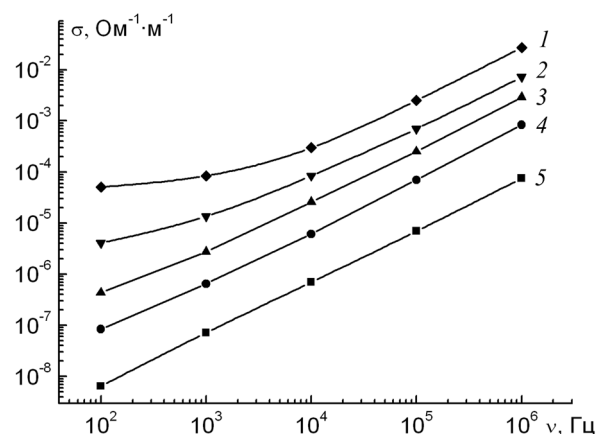


Рис. 5. Зависимость величины σ композитов на основе ВПЭ от частоты электрического поля при различном содержании ПР ($t = 20^\circ\text{C}$): 1, 2, 3, 4, 5 – 85, 70, 60, 50, 25 мас.% соответственно

(рис. 3). Результаты исследований показали характерное понижение величин диэлектрической проницаемости (ε) и повышение удельной проводимости (σ) композитов с возрастанием частоты электрического поля при различном содержании наполнителя (рис. 3). Из рис. 3, а, б видно, что величины ε композитов с различным содержанием наполнителя незначительно изменяются с повышением частоты электрического поля. Исключением является композит, в котором соотношение ПЭМ / ВПЭ или ПГРС / ВПЭ составляет 50 мас. %.

Как показали результаты исследований, величина ε композитов возрастает с повышением соотношения ПЭМ / ВПЭ или ПГРС / ВПЭ в исследуемом диапазоне частот электрического поля. Из данных, рис. 3, в видно, что величина σ

композитов незначительно возрастает с повышением ν для различных отношений ПУВ/ВПЭ. При этом максимальная величина σ композитов на частоте 10^6 Гц составила $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при отношении ПУВ/ВПЭ 50 мас.% [4]. Примерно такая же удельная электрическая проводимость ($\sigma = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) наблюдалась для композита, в состав которого входили следующие компоненты: ВПЭ – 25, ПУВ – 25, ПЭМ – 50 мас.% (рис. 3, з).

Анализ результатов исследований показал, что электрические свойства композитов на основе ВПЭ оказываются весьма чувствительными к изменению содержания и типа наполнителя. Установлено, что величины ϵ и σ композитов на основе ВПЭ повышаются с увеличением содержания наполнителя (ПУВ, ПЭМ, ПГРС). При этом величина ϵ возрастает в 1,3–1,8 раза при повышении массовой доли наполнителя ПЭМ или ПГРС от 10 до 50 %, тогда как величина σ возрастает примерно на один порядок и зависит от содержания и типа наполнителя. Следует отметить, что при варьировании содержания ПУВ в композите от 20 до 50 % значительные изменения на частоте 1 МГц претерпевает величина σ , повышается на 4 порядка: от 10^{-7} до $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (рис. 3, в) [4].

Исследовано влияние содержания ПР на электрические свойства композитов на основе ВПЭ (рис. 4, 5). Из рис. 4, 5 видны характерное понижение величин ϵ , $\text{tg}\delta$ и возрастание значений σ композитов с увеличением ν . Наиболее значительные изменения величин ϵ и $\text{tg}\delta$ наблюдались в диапазоне частот электрического поля 10^2 – 10^5 Гц, тогда как зависимость σ композитов от частоты электрического поля при повышении содержания ПР носит практически линейный характер.

На рис. 6 показаны зависимости значений ϵ , σ и $\text{tg}\delta$ композитов на основе ВПЭ от содержания ПР при различных частотах электрического поля. Видно, что при повышении содержания ПР в композите от 50 до 85 мас.% наиболее информативными показателями на частоте 10^2 Гц являются ϵ и $\text{tg}\delta$, тогда как на частоте 10^6 Гц более значительные изменения претерпевает σ композитов. Так, например, значение σ при повышении содержания ПР в композите от 30 до 85 мас.% на частоте 1 МГц возрастает примерно на 3 порядка: от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (рис. 5) [5].

Из полученных данных следует, что применение различных типов наполнителей позволяет на одной и той же полимерной основе получать ряд композитов с существенно отличающимися

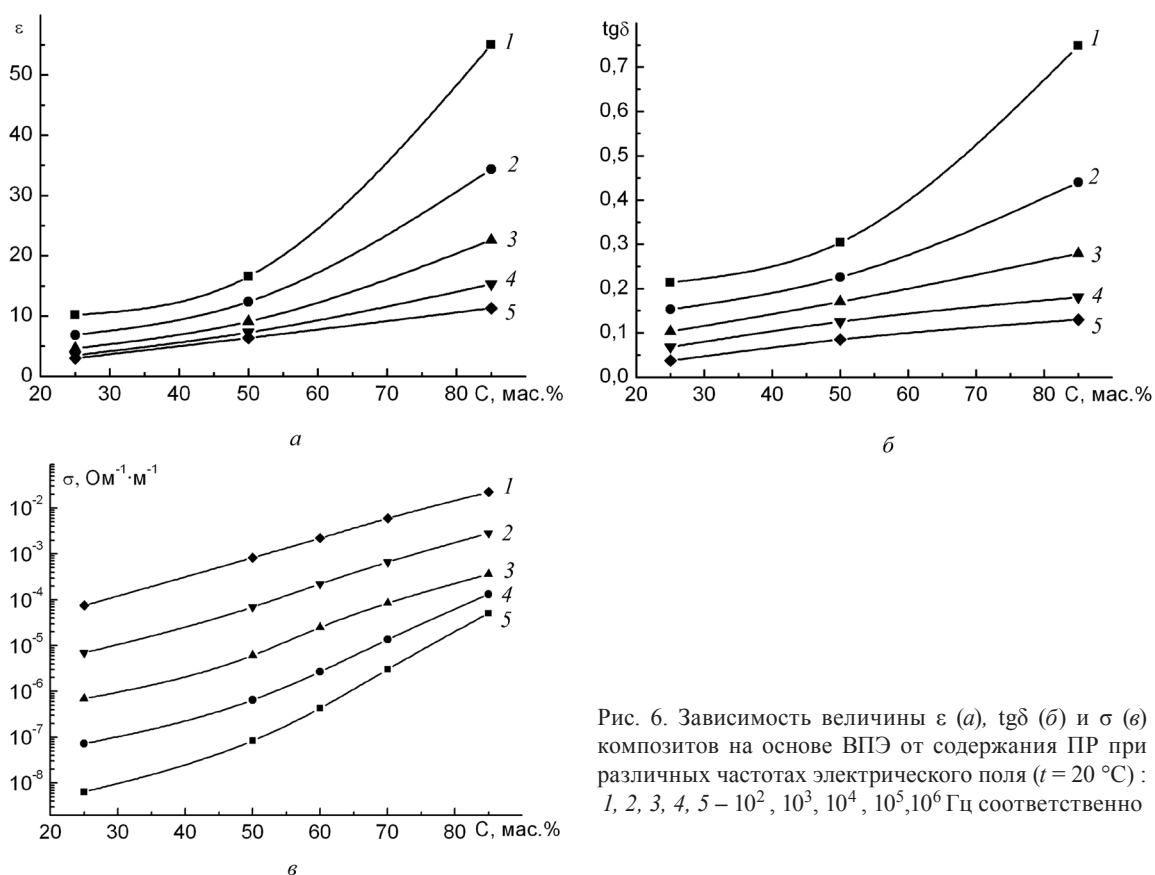


Рис. 6. Зависимость величины ϵ (а), $\text{tg}\delta$ (б) и σ (в) композитов на основе ВПЭ от содержания ПР при различных частотах электрического поля ($t = 20$ °С) : 1, 2, 3, 4, 5 – 10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 Гц соответственно

электрическими свойствами. При этом в качестве полимерной основы может быть использован ВПЭ с различным токопроводящим наполнителем [8–11].

Выводы

1. Разработаны высокочувствительный электроемкостной преобразователь (датчик), диэлькометрический метод и методика для контроля комплекса электрических свойств композитов на основе ВПЭ в диапазоне частот электрического поля 50 Гц – 1 МГц.

2. Исследованы закономерности изменения относительной диэлектрической проницаемости, удельной электрической проводимости, тангенса угла диэлектрических потерь композитов на основе ВПЭ в зависимости от частоты электрического поля, состава и типа наполнителя. Определены оптимальные частоты электрического поля, составы и типы наполнителей, при которых электрические показатели оказываются наиболее информативными.

3. Установлено, что, изменяя содержание и тип наполнителя, характер его распределения в полимерной матрице, уровень взаимодействия полимер – наполнитель, контактное сопротивление между частицами, можно в широких пределах регулировать удельную электрическую проводимость наполненных композитов, превращая ВПЭ (изолятор) в электропроводящий материал.

4. Разработанные диэлькометрический метод и методика используются на предприятиях Республики Беларусь для контроля и диагностики комплекса электрических показателей электроизоляционных материалов, применяемых в электротехнической промышленности.

Список использованной литература

1. <http://giprocement.ru/about/articles.html/p=6>
2. <http://www.solidwaste.ru/publ/view/341.html>
3. <http://www.plastinfo.ru/information/articles/283/page2/>
4. Электропроводящая полимерная композиция: патент на изобретение (Республика Беларусь) 11018 / Д. В. Зубко, В. И. Зубко. Оpubл. 14.05.2007.
5. Электропроводящая полимерная композиция: патент на изобретение (Республика Беларусь) 13803 / Д. В. Зубко, В.И. Зубко. Оpubл. 23.10.2008.
6. Устройство для измерения электрических свойств полимерных композиций: патент на полезную модель (Республика Беларусь) 9001 от 28.02.2013 г. / Д. В. Зубко, В. И. Зубко. Заявка № u 20120669 от 07.10.2012.
7. Зубко, В. И. Об учете погрешностей при контроле электрических свойств материалов с большими потерями / В. И. Зубко, А. И. Лесникович, Д. В. Зубко // Техническая электродинамика. –2008. – № 2. – С. 64–68.
8. Наполнители для полимерных материалов / под редакцией Г. С. Каца, Д. В. Милевского. – М.: Химия, 1981.
9. Современные композиционные материалы / пер. с англ.; под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. –М.: Мир, 1970.
10. Достижения в области композиционных материалов / пер. с англ.; под. ред. Дж. Пиатти. – М.: Металлургия, 1982.
11. Луццейкин, Г. А. Полимерные электреты // Г. А. Луццейкин. – М.: Химия, 1984.

Поступила в редакцию 12.06.2015