

BLANKA ŠKIPINA¹
DUŠKO DUDIĆ²
DUŠAN KOSTOSKI²
JABLAN DOJČILOVIĆ²

¹Tehnološki fakultet, Univerzitet u
Banjoj Luci, Banja Luka,
Republika Srpska, BiH
²Fizički fakultet, Univerzitet u
Beogradu, Beograd, Srbija

NAUČNI RAD

UDK 678.742.2:666.651

DOI: 10.2298/HEMIND091221035S

DIELEKTRIČNE OSOBINE KOMPOZITA OD POLIETILENA NISKE GUSTINE I ČAĐI*

U ovom radu su ispitivane dielektrične osobine kompozita od polietilena niske gustine (PENG) i čađi u zavisnosti od temperature i frekvencije. Pošto je većina dielektričnih fenomena u polimernim kompozitima vezana za amorfnu stanje, snimljeni su spektri u temperaturnom intervalu u kome se dešavaju dielektrične relaksacije. U skladu sa tim analizirani su dielektrični gubici u funkciji temperature (od 120 do 355 K) i frekvencije (od 80 kHz do 13 MHz). Mjerenja su vršena na uzorcima PENG sa različitim koncentracijama čađi. Sa povećanjem koncentracije čađi u PENG-u uočava se povećanje realnog i imaginarnog dijela provodljivosti pri čemu je oblast perkolacije provodnosti široka i nije jasno definisana. Dielektrični gubici pokazuju porast sa porastom koncentracije čađi.

Provodni polimerni kompoziti, koji su dobijeni miješanjem čestica čađi, grafita ili nanočestica ugljenika u rastopljenj polimernoj matrici, predmet su velikog interesovanja zbog svojih jedinstvenih električnih osobina. Električne i mehaničke osobine polimernih kompozita mogu biti značajno poboljšane u odnosu na osobine čistog polimera [1–4].

Temperaturna zavisnost jednosmjerne električne provodljivosti i dielektričnih osobina polimernih kompozita može biti složena. Posebna pažnja se usmjerava ka ispitivanju provodnog temperaturnog koeficijenta (CTC) provodnih polimernih kompozita zbog njihove primjene kao antistatičkih materijala i temperaturnih polisvičeva [5,6]. U stručnoj literaturi još uvijek ne postoje teorije koje na potpuno zadovoljavajući način objašnjavaju ove efekte. Perkolacioni efekat, tj. pojava naglog povećanja provodnosti u uskom opsegu koncentracija čađi oko perkolacionog praga, predstavlja jedan od fenomena zbog koga ovi materijali imaju veliku primjenu [3,4,7]. Kada koncentracija provodnog punioca dostigne vrijednost perkolacionog praga, u kompozitu dolazi do promjena u električnim osobinama; od električnog izolatora on postaje električni provodnik. Provodni i poluprovodni kompoziti imaju veliku primjenu u elektronici, kao antistatički materijali, u gasnim detektorima, kao polimerne membrane u gorivim ćelijama i sl. [1–4]. Takođe, prisustvo punioca značajno utiče na dielektrične relaksacione prelaze polimerne matrice.

U ovom radu, ispitivali smo dielektrične osobine kompozita od polietilena niske gustine i čađi. Mjereni su električna provodljivost i dielektrični gubici u funkciji temperature, frekvencije i koncentracije čađi. Posebna pažnja je posvećena uticaju koncentracije čađi na dielektrične relaksacione prelaze.

EKSPERIMENTALNI DIO

U radu se koristila polimerna matrica, PENG HIPTEN 22003A3, $\rho = 0,922 \text{ g/cm}^3$. Kao provodni punilac korišćena je komercijalna čađ (Carbon black), provodnosti $7 \times 10^4 \text{ S/m}$ i veličine čestica od 3–5 μm . Čađ se koristila u različitim koncentracijama, od 0 do 30%. Uzorci su bili u obliku diska prečnika 13 mm i debljine 0,8–1,2 mm. PENG se prvo topio na 420 K, a zatim miješao u mikseru oko 3 min, nakon toga se dodavala čađ i miješala još 10 min.

Električna AC provodnost se mjerila pomoću uređaja Agilent 4285 A u frekventnom opsegu od 80 kHz do 13 MHz. Kontrola temperature je vršena pomoću 340 Temperature Controller Lake Shore u temperaturnom opsegu od 120 do 355 K sa brzinom zagrijavanja od 3 K/min. Mjerenje je kontrolisano i praćeno pomoću kompjuterskog softvera.

REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1 prikazana je specifična otpornost kompozita u zavisnosti od koncentracije čađi na frekvenciji 90 kHz. Sa slike se vidi da otpornost kompozita PENG+čađ opada za tri reda veličine u odnosu na čist polimer na koncentraciji oko 17%, tj. na perkolacionom pragu.

Ova pojava se može objasniti formiranjem provodnih staza od čestica čađi kroz uzorak i pretpostavkom da broj provodnih staza zavisi od koncentracije čađi u uzorku [1]. Pri manjim koncentracijama čađi od perkolacionog praga, provodne staze se ne mogu formirati pa se kompozit ponaša kao dielektrik. Kada je koncentracija čađi u kompozitu jednaka perkolacionoj koncentraciji provodne staze se formiraju u cijelom uzorku, tako da kompozit postaje provodnik. Osim perkolacione teorije, postoje i druge teorije koje objašnjavaju ovaj fenomen, jedna od njih je teorija koja se bazira na modelu disperzno–flokulacionog faznog prelaza [5].

Temperaturna zavisnost tangensa dielektričnih gubitaka PENG bez čađi prikazana je na slici 2. Na slici se uočavaju tri relaksaciona regiona na frekvenciji 90 kHz. Prema podacima iz literature [8] prepoznamo α relak-

*Rad saopšten na skupu „Osmo konferencija mladih istraživača“, Beograd, 21–23. decembar 2009.

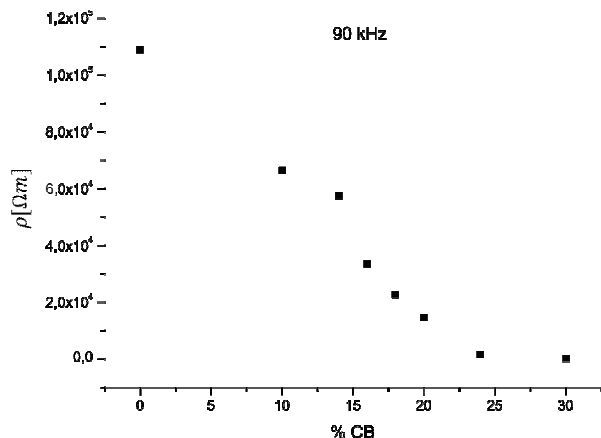
Autor za prepisku: B. Škipina, Tehnološki fakultet, Vojvode Stepe Stepanovića 73, 78000 Banja Luka, BiH.

E-pošta: blanka.skipina@gmail.com

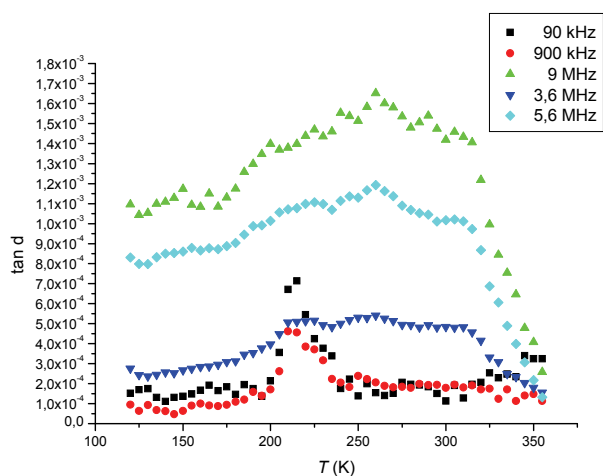
Rad primljen: 21. decembar 2009.

Rad prihvaćen: 5. mart 2010.

saciju koja se uočava na 330 K, zatim β relaksaciju na 210 K i γ relaksaciju koja se uočava na 160 K. Početak α relaksacija se jasno vidi samo za najniže prikazane frekvencije. Najintenzivniji pik, koji se vidi na temperaturi oko 210 K, predstavlja β relaksaciju, što je karakteristično za PENG. Na višim frekvencijama uočava se samo najintenzivnija β relaksacija, koja se pomjera ka višim temperaturama sa povećanjem frekvencije.



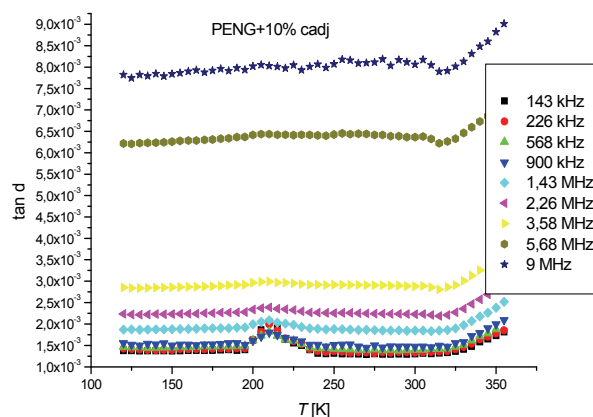
Slika 1. Specifična otpornost kompozita PENG+čađ u zavisnosti od koncentracije čađi na frekvenciji 90 kHz.
Figure 1. Electrical resistivity of LDPE/CB composites as a function of carbon black concentration at frequency 90 kHz.



Slika 2. Tangens dielektričnih gubitaka u funkciji temperature za čisti PENG na nekoliko različitih frekvencija z.
Figure 2. The dissipation factor of pure LDPE as a function of temperature at selected frequency as indicated.

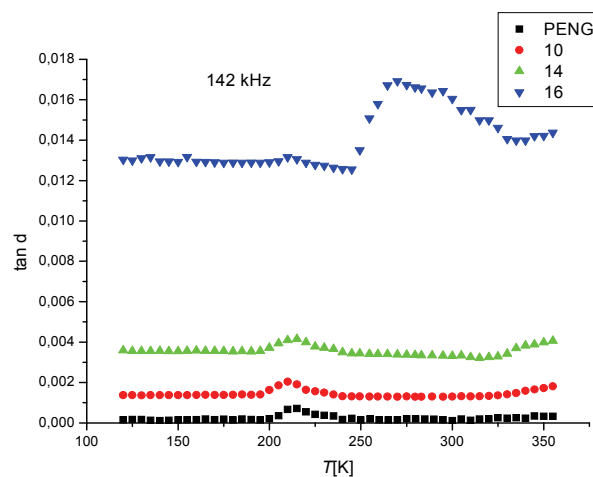
Na slici 3 prikazana je temperaturna zavisnost tangensa dielektričnih gubitaka PENG sa 10% čađi na različitim frekvencijama. Na najnižim prikazanim frekvencijama uočava se povećanje tangensa dielektričnih gubitaka za dva reda veličine u odnosu na čisti PENG. β relaksacije su i dalje najjasnije na najnižim frekvencijama. Na višim frekvencijama nisu uočljive β relaksacije.

Početak α relaksacija se uočava na svim frekvencijama i relaksacija biva više izražena sa povećanjem frekvencije.



Slika 3. Tangens dielektričnih gubitaka u funkciji temperature za PENG sa 10% čađi na nekoliko frekvencija.
Figure 3. The dissipation factor of LDPE+10% CB as a function of temperature at selected frequency as indicated.

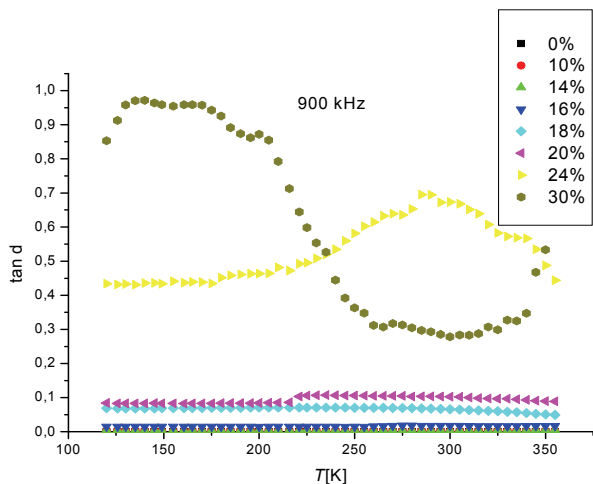
Na slici 4 prikazana je zavisnost tangensa dielektričnih gubitaka za kompozit PENG sa 0, 10, 14 i 16% čađi na frekvenciji 142 kHz. Za uzorke kompozita sa 0, 10 i 14% čađi jasno se uočava β relaksacija na temperaturi oko 210 K, čiji se intenzitet povećava sa povećanjem koncentracije čađi, dok se kod uzorka sa 16% čađi primjećuje pomjeranje β relaksacije ka višim temperaturama (oko 270 K).



Slika 4. Tangens dielektričnih gubitaka u funkciji temperature za čisti PENG i PENG sa različitim koncentracijama čađi na frekvenciji 142 kHz.
Figure 4. The dissipation factor as a function of temperature of the pure LDPE and LDPE/CB composites at frequency 142 kHz.

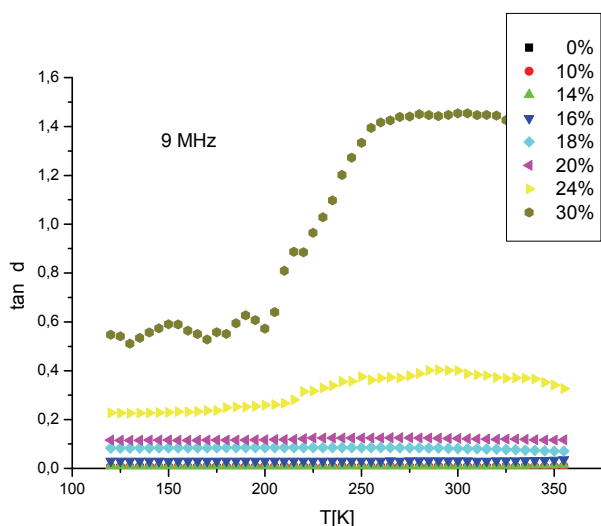
Na slikama 5 i 6 prikazane su temperaturne zavisnosti tangensa dielektričnih gubitaka za PENG sa 0, 10, 14, 16, 18, 20, 24 i 30% čađi na frekvencijama 900 kHz i 9 MHz. Uočava se da relaksacije više nisu jasno defi-

nisane i da su pomjerene ka višim temperaturama, što se može dovesti u vezu sa višim aktivacionim energijama [8].



Slika 5. Tangens dielektričnih gubitaka u funkciji temperature za čisti PENG i PENG sa različitim koncentracijama čađi na frekvenciji 900 kHz.

Figure 5. The dissipation factor as a function of temperature of pure LDPE and LDPE/CB composites at frequency 900 kHz.



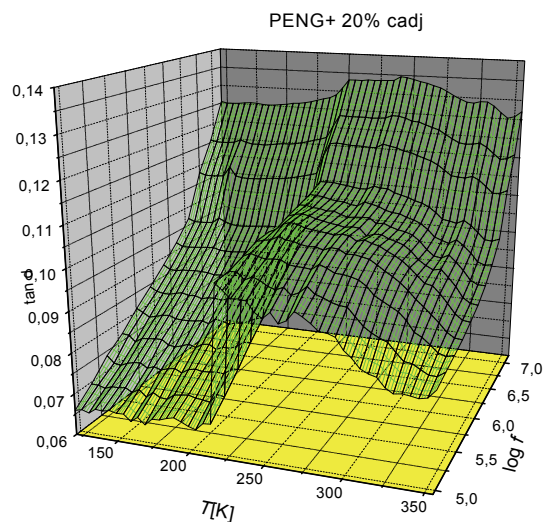
Slika 6. Tangens dielektričnih gubitaka u funkciji temperature za čisti PENG i PENG sa različitim koncentracijama čađi na frekvenciji 9 MHz.

Figure 6. The dielectric loss as a function of temperature of pure LDPE and LDPE/CB composites at frequency 9 MHz.

Sa povećanjem koncentracije čađi dolazi do porasta tangensa dielektričnih gubitaka. Vrijednost tangensa dielektričnih gubitaka se kreće od 10^{-3} za kompozit sa 10% čađi do 1,5 za kompozit sa 20% čađi. Takođe se uočava povećanje tangensa dielektričnih gubitaka sa povećanjem frekvencije. Za uzorak PENG sa najvećom prikazanom koncentracijom čađi (30%) uočava se drastično različito ponašanje tangensa dielektričnih gubitaka u zavisnosti od temperature. Na slici 5 primjećuje se maksimum tangensa dielektričnih gubitaka na nižim temperaturama (oko 150 K) i značajan pad tangensa na vi-

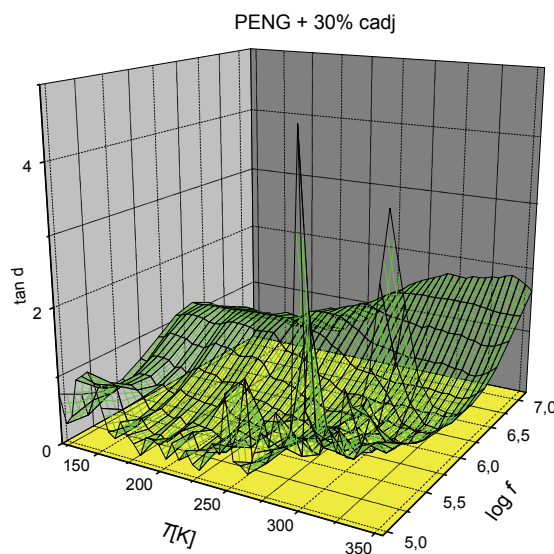
šim temperaturama, dok se kod istog kompozita na slici 6 uočava manje izražen maksimum na temperaturi oko 150 K i maksimum na oko 300 K.

Na slikama 7 i 8 prikazane su zavisnosti tangensa dielektričnih gubitaka od temperature i frekvencije za kompozite sa 20 i 30% čađi. Za kompozit sa 20% čađi najizraženiji je maksimum tangensa dielektričnih gubitaka na temperaturi oko 250 K, takođe se primjećuje konstantan porast tangensa dielektričnih gubitaka sa frekvencijom. Za kompozit sa 30% čađi nisu zabilježeni slični maksimumi, a zavisnost tangensa dielektričnih gubitaka sa frekvencijom je dosta složenija nego kod uzoraka sa nižim koncentracijama čađi.



Slika 7. Tangens dielektričnih gubitaka u funkciji temperature i frekvencije za PENG sa 20% čađi.

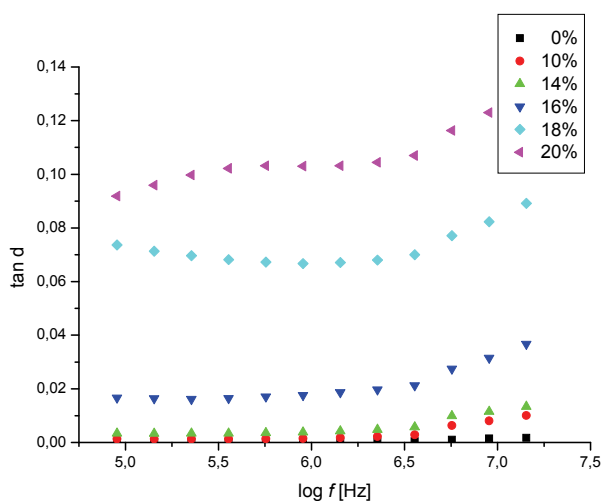
Figure 7. The dissipation factor versus temperature and frequency of LDPE with 20% CB.



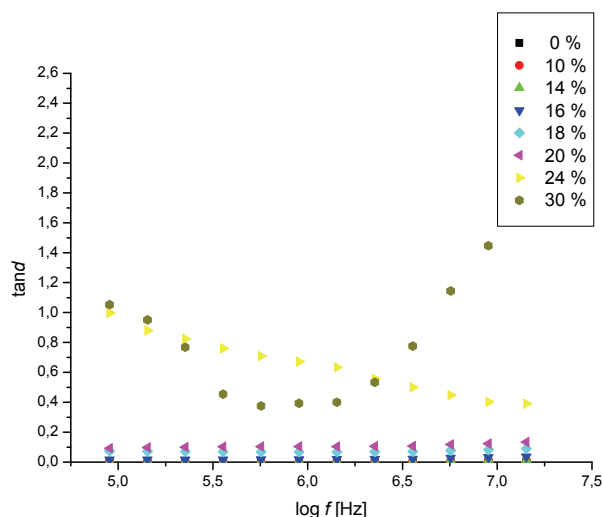
Slika 8. Tangens dielektričnih gubitaka u funkciji temperature i frekvencije za PENG sa 30% čađi.

Figure 8. The dissipation factor versus temperature and frequency of LDPE with 30% CB.

Na slici 9 prikazana je frekventna zavisnost tangensa dielektričnih gubitaka za PENG sa 0, 10, 14, 16, 18 i 20% čađi, dok je na slici 10 prikazana frekventna zavisnost tangensa dielektričnih gubitaka za PENG sa 0, 10, 14, 16, 18, 20, 24 i 30% čađi. Na slici 9 jasno se uočava konstantan porast tangensa dielektričnih gubitaka za kompozite sa koncentracijama ispod perkolacionog praga. Za uzorak sa 24% čađi uočava se opadanje tangensa dielektričnih gubitaka na cijelom frekventnom opsegu, dok se za kompozit sa 30% čađi uočava minimum tangensa dielektričnih gubitaka na frekvenciji oko 900 kHz.



Slika 9. Tangens dielektričnih gubitaka u funkciji frekvencije za PENG sa različitim koncentracijama čađi na 300 K.
Figure 9. The dissipation factor versus $\log f$ for LDPE with different CB concentration at temperature 300 K.



Slika 10. Tangens dielektričnih gubitaka u funkciji frekvencije za PENG sa različitim koncentracijama čađi na 300 K.
Figure 10. The dissipation factor versus $\log f$ for LDPE with different CB concentration at temperature 300 K.

ZAKLJUČAK

Električna provodnost kompozita PENG+čađ raste za tri reda veličine u odnosu na čist polimer na koncentraciji oko 17% tj. na perkolacionom pragu. Sa povećanjem električne provodnost raste i tangens dielektričnih gubitaka.

Sa povećanjem koncentracije čađi, za uzorke sa koncentracijom većom od 16% uočava se pomjeranje β relaksacije ka većim temperaturama, što se može dovesti u vezu sa širenjem amorfne oblasti.

LITERATURA

- [1] K. Dai, X-B. Xu, Zhong-Ming Li, Polymer **48** (2007) 849–859.
- [2] Y. Xi, Y. Bin, C.K. Chiang, M. Matsuo, Carbon **45** (2007) 1302–1309
- [3] K-M. Jager, D.H. McQueen, I.A. Tchmutin, N.G. Ryvkina, M. Kluppel, J. Phys. D: Appl. Phys. **34** (2001) 2699–2707.
- [4] C. Calberg, S. Blacher, F. Gubbels, F. Brouers, R. Deltour, R. Jerome, J. Phys. D: Appl. Phys. **324** (1999) 1517–1525.
- [5] J. Shaojin, J. Pingkai, Z. Zhicheng, W. Zhongguang, Radiat. Phys. Chem. **75** (2006) 524–531.
- [6] N. Jović, D. Dudić, A. Montone, M.V. Antisari, M. Mitrić, V. Đoković, Scripta Mater. **58** (2008) 846–849.
- [7] I. Chodak, I. Krupa, J. Mater. Science Lett. **18** (1999) 1457–1459.
- [8] P. Frubing, D. Blischke, R. Gerhard-Multhaupt, M. S. Khalil, J. Phys.D: Appl. Phys. **34** (2001) 3051–3057.

SUMMARY**DIELECTRICAL PROPERTIES OF LOW DENSITY POLYETHYLENE AND CARBON BLACK COMPOSITES**Blanka Škipina¹, Duško Dudić², Dušan Kostoski², Jablan Dojčilović²¹Faculty of Technology, University of Banja Luka, Banja Luka, Republika Srpska, BiH²Faculty of Physics, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

There is currently great interest in the technological properties of conductive polymer composites because their cost-performance balance. They have a wide range of industrial applications – in anti-static materials, self regulating heaters, current overload and overheating protection devices, and materials for electromagnetic radiation shielding. Measurements of the electrical properties of polymer composites are one of the most convenient and sensitive methods for studying polymer structure. A polymer composite differs substantially from a free polymer in a wide range of properties. The presence of filler affects both the electrical, as well as mechanical properties. One of the most important characteristics of conductive polymer composites is that their electrical conductivity increases non-linearly with the increase of the concentration of filler particles. When the concentration of filler particles reaches a certain critical value, a drastic transition from an electrical insulator to a conductor is exhibited. This conductivity behavior resulting in a sudden insulator–conductor transition is ascribed to a percolation process, and the critical filler concentration at which the conductivity jump occurs is called “percolation threshold”. In the past few years, a lot of studies have been carried out to analyze the percolation phenomenon and mechanisms of the conductive behavior in conductive polymer composites. It has been established that the electrical conductivity of conductive polymer composites uncommonly depends on the temperature. Some of such composites show a sharp increase and/or decrease in electrical conductivity at specific temperatures. The conductive temperature coefficient (CTC) of conductive polymer composites has been widely investigated. In these work we investigated how concentration of the carbon black (CB) affects the dielectrical properties of the low density polyethylene and carbon black (LDPE+CB) composites. The ac electrical conductivity, σ_{ac} , for such composites was measured. The temperature and frequency dependence of the dissipation factor were analyzed. It was found that the ac conductivity and dissipation factor were highly affected by the concentration of the filler.

Ključne reči: Kompoziti • Polietilen niske gustine • Čađ • Perkolacioni efekat • Dielektrične relaksacije

Key words: Composites • Low density polyethylene • Carbon black • Percolation effect • Dielectric relaxations