

ANALIZA CONDUCTIVITĂȚII ELECTRICE A NANOCOMPOZITELOR PVC-TiO₂ PRIN SPECTROSCOPIE DIELECTRICĂ

Laura ANDREI¹ și Florin CIUPRINA²,
Laboratorul de Materiale Electrotehnice - ELMAT,
Facultatea de Inginerie Electrică, Universitatea Politehnică București
laura@elmat.pub.ro, florin@elmat.pub.ro

Rezumat. Conductivitatea electrică a policlorurii de vinil (PVC) și a nanocompozitelor pe bază de PVC și nanoparticule de TiO₂ cu concentrația de 5% a fost analizată prin spectroscopie dielectrică în gama de frecvențe 10⁻² – 10⁶ Hz, pentru trei temperaturi diferite: 310, 320 și 340 K. Variația cu frecvența a părții imaginare a permitivității complexe a fost analizată folosind modelul Havriliak-Negami (HN). Influența temperaturii asupra acestei variații a fost utilizată pentru determinarea energiei de activare a purtătorilor de sarcină care participă la conducția electrică în materialele studiate. Variația cu frecvența a părții reale a conductivității complexe a fost de asemenea analizată, iar influența temperaturii asupra celor două componente ale conductivității, corespunzătoare curentului continuu (σ_{DC}) și alternativ (σ_{AC}), a fost discutată în lucrare. Rezultatele obținute evidențiază faptul că influența temperaturii asupra răspunsului dielectric, și, implicit, asupra conductivității electrice, este importantă mai ales la frecvențe reduse, de până la 10² Hz, atât pentru PVC cât și pentru nanocompozitele PVC-TiO₂. Astfel, la frecvențe joase, din gama 10⁻² – 10² Hz, se remarcă variații mari ale părții imaginare a permitivității complexe cu frecvența ceea ce indică o deplasare de purtători de sarcină prin materialul polimeric supus acțiunii câmpului electric. Creșterea temperaturii conduce la creșterea valorilor conductivității DC la frecvențe joase, precum și la creșterea frecvenței până la care se manifestă efectul unei conducții electrice practic independente de frecvență.

1. INTRODUCERE

Este binecunoscut faptul că durata de viață a mașinilor și echipamentelor electrice este dictată de durata de viață a izolațiilor electrice ale acestora, adică de durata în care materialele electroizolante își păstrează proprietățile electrice sub acțiunea câmpului electric, a factorilor de mediu (temperatură, umiditate) și a solicitărilor mecanice [1, 2]. O mare parte a sistemelor de izolație ale instalațiilor și echipamentelor electrice de puteri mici și medii utilizează policlorura de vinil (PVC), prezentă îndeosebi la cablurile electrice din componența acestora [3]. În timpul funcționării sistemelor de izolație, temperatura acestora variază aproape continuu și, uneori, în limite destul de mari datorită (supra)solicitărilor electrice sau datorită temperaturilor prea scăzute sau prea înalte din mediul în care acestea operează. De aceea, cunoașterea efectelor acestor variații de temperatură asupra proprietăților, în special cele electroizolante, ale izolațiilor din PVC, dar și îmbunătățirea răspunsului acestor materiale la solicitările termice, sunt foarte importante pentru funcționarea sigură a sistemelor de izolație și pentru evitarea defectării întregului echipament electric din care acestea fac parte.

Studiul de față se ocupă de ambele aspecte menționate mai sus, și anume, pe de o parte analizează influența temperaturii asupra conducției electrice din PVC, iar pe de alta parte propune un nanocompozit pe bază de PVC cu 5% nanoparticule de TiO₂, ca soluție pentru a îmbunătăți comportamentul electroizolant la diferite temperaturi. Ideea de a utiliza nanocompozite polimerice cu proprietăți dielectrice și electroizolante pentru îmbunătățirea performanțelor echipamentelor electrice a început acum aproape două decenii și a ajuns astăzi la nivelul la care cercetările fundamentale, necesare pentru a înțelege și controla structura acestor nanodielectrics, se întrepătrund cu cercetările aplicative, orientate pe utilizarea acestor materiale noi în echipamentele electrice moderne [4-10].

În această lucrare s-a realizat o analiză experimentală prin spectroscopie dielectrică asupra unor eșantioane de PVC și nanocompozite PVC-TiO₂ cu un conținut de nanoparticule

de 5%, pentru a urmări comportamentul dielectric al acestora la frecvențe de la 10^{-2} la 10^6 Hz și la diferite temperaturi: 310 K, 320 K și 340 K. Din analiza spectrelor dielectrice rezultate pentru partea imaginară a permitivității relative complexe ε_r'' și pentru partea reală a conductivității complexe σ' s-a putut observa efectul temperaturii asupra conducției electrice în PVC și nanocompozitele PVC-TiO₂.

2. DETERMINĂRI EXPERIMENTALE

2.1 Prepararea eșantioanelor

Eșantioane plane, realizate la ICECHIM București, din PVC și din nanocompozite PVC-TiO₂ cu un conținut masic de nanoparticule de 5% au fost testate în acest studiu. Matricea polimerică a fost policlorura de vinil (PVC) plastifiată obținută din policlorură de vinil pulbere tip S, kw 67, plastifiant 25% și sistem de stabilizare-lubrifiere 5%, având rezistența la tracțiune la rupere de 25,5 MPa, alungirea la rupere 300% și densitatea la 250 °C de 1,25 g/ml [11]. Diametrul mediu al nanoparticulelor de TiO₂ a fost de 15 nm. Eșantioanele testate prin spectroscopie dielectrică au fost plăci cu grosimea de 0.5 mm.

2.2 Spectroscopie dielectrică

Scopul cercetărilor prezentate în această lucrare a fost de a determina efectul temperaturii asupra răspunsului dielectric al policlorurii de vinil și al nanocompozitelor PVC-TiO₂ și de a extrage din acest răspuns informații despre conducția electrică a materialelor testate. Astfel, s-au studiat proprietățile electrice pentru două eșantioane plane de PVC și două eșantioane plane din nanocompozitul PVC-TiO₂, utilizând un analizor de răspuns în frecvență NOVOCONTROL echipat cu celula de măsură ZGS așa cum se poate vedea în figura 1.

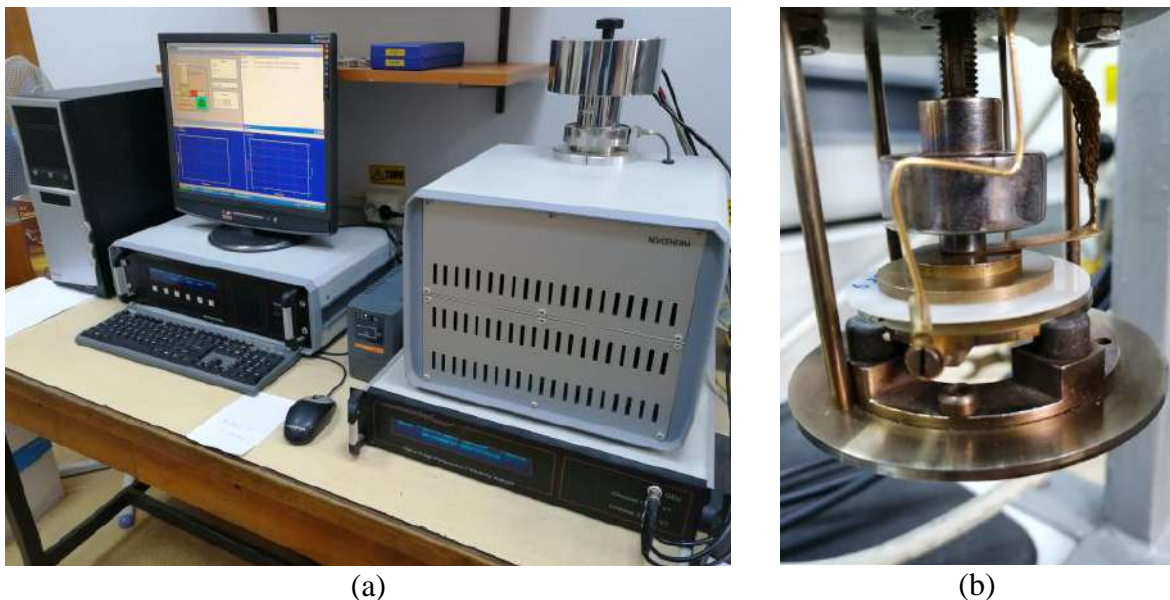


Fig. 1. (a) Spectrometrul dielectric NOVOCONTROL; (b) Eșantion în celula activa ZGS a spectrometrului

Testele prin spectroscopie dielectrică s-au realizat în plaja de frecvență 10^{-2} Hz – 10^6 Hz la trei temperaturi (310 K, 320 K și 340 K), crescând temperatura de la 310 K către 340 K. Înainte de fiecare măsurătoare, eșantioanele au fost menținute la fiecare temperatură de test timp de 30 de minute sub jet de aer. Proprietățile electrice analizate experimental au fost partea

imaginară a permitivității electrice complexe (ε_r'') și partea reală a conductivității electrice complexe (σ').

2.2 Prelucrarea rezultatelor experimentale

Spectrul dielectric al permitivității complexe a fost aproximat folosind aplicația software WinFIT de la Novocontrol, prin utilizarea funcției Havriliak–Negami (HN) pentru a modela relaxările dielectrice, la care se adaugă un termen pentru conductivitatea DC. Astfel, ecuația considerată pentru permitivitatea complexă $\underline{\varepsilon}_r(\omega)$ a fost [12]:

$$\underline{\varepsilon}_r(\omega) = \varepsilon_r'(\omega) - j\varepsilon_r''(\omega) = -j \left(\frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon_0 \omega} \right)^N + \sum_k \left[\frac{\Delta\varepsilon_k}{(1 + (j\omega\tau_{HN})^\alpha)^\beta} + \varepsilon_\infty \right] \quad (1)$$

unde $\varepsilon_r'(\omega)$ și $\varepsilon_r''(\omega)$ sunt părțile reală și imaginare ale permitivității complexe, $\omega = 2\pi f$ este pulsația, ε_0 este permitivitatea vidului, $\Delta\varepsilon_k$ este intensitatea relaxării, τ_{HN} este durata de relaxare Havriliak–Negami, iar α și β sunt parametri care descriu lățimea și asimetria unui vârf al factorului de pierdere $\varepsilon_r''(\omega)$ corespunzător unei relaxări. Parametrul α este invers proporțional cu înălțimea maximului, iar β controlează lățimea maximului. Dacă $\alpha = \beta = 1$, maximul este simetric și relaxarea este una de tip Debye. Numărul termenilor din ecuația (1) este egal cu numărul relaxărilor observate în curba de variație a factorului de pierdere $\varepsilon_r''(\omega)$.

Primul termen din suma din ecuația (1) reprezintă contribuția purtătorilor de sarcină, proprii ai polimerului sau datorată impurităților, asupra dinamicii moleculare și constituie conductivitatea σ_{DC} . Conform modelului propus în [12], exponentul N este un indicator al naturii procesului de conducție electrică din material. Astfel, când N este aproximativ egal cu 1 conducția este pur electronică, în timp ce atunci când valoarea lui N se apropie de zero conducția ionică este predominantă [12-15].

Dependența de temperatură pentru $\log \sigma_{DC}$ poate fi aproximată printr-o funcție liniară a cărei pantă reprezintă energia de activare termică în acord cu ecuația (2), de tip Arrhenius [16]. În aceasta ecuație, k este constanta lui Boltzmann, iar T este temperatura.

$$\sigma_{DC}(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-w_a}{kT}\right) \quad (2)$$

3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Spectroscopia dielectrică permite studierea fenomenelor de polarizare electrică și de conducție electrică din materiale, fiind o metodă larg utilizată pentru diagnosticarea stării dielectricilor din sistemele de izolație, dar și pentru analiza răspunsului dielectric al noilor materiale în scopul determinării celor mai potrivite aplicații pentru acestea [9-11, 13-17]. La nivel microscopic sau molecular există diferite mecanisme de polarizare caracterizate de o frecvență proprie de rezonanță și de o relaxare dielectrică care apar în general în plaja de frecvență $10^{-3} - 10^{15}$ Hz (Fig. 2) [18]. În gama de frecvențe studiată ($10^{-2} - 10^6$ Hz), fenomenul de conducție DC devine semnificativ la frecvențe scăzute ($10^{-2} - 10^2$ Hz), acesta fiind semnalat printr-o creștere bruscă a părții imaginare a permitivității la scăderea frecvenței.

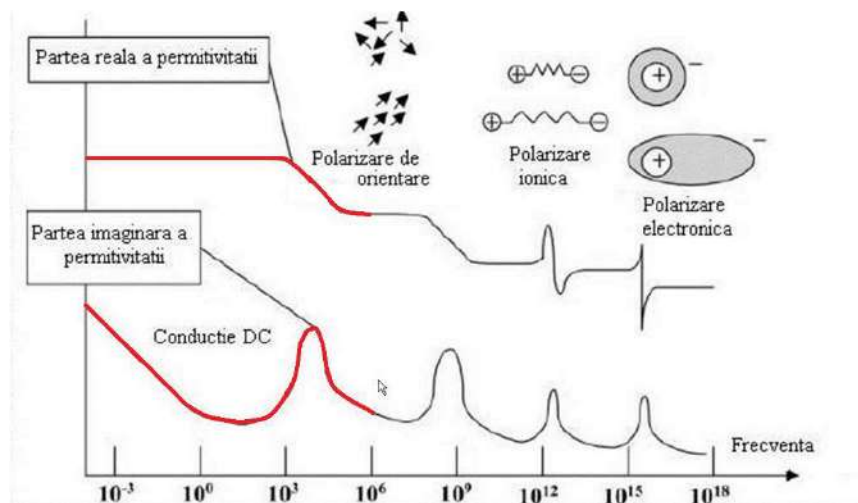


Fig. 2. Variația componentelor reală și imaginară a permitivității complexe cu frecvența câmpului electric [18] cu evidențierea plajei de frecvență analizată.

La frecvențe mai mari, în gama $10^3 - 10^6$ Hz, predominant devine efectul polarizării de orientare datorat diferitelor grupări polare din PVC. În cazul nanocompozitelor polimerice este de așteptat să apară un maxim al factorului de pierderi în regiunea frecvențelor industriale (10^2 Hz), care să evidențieze polarizația interfacială de tip Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) [19].

Influența temperaturii asupra spectrului dielectric pentru PVC pur și nanocompozitul PVC-TiO₂ (5%) poate fi observată în figurile 3 și 4, unde sunt prezentate variațiile părții imaginare a permitivității relative complexe (ϵ_r'') și, respectiv, a părții reale a conductivității electrice complexe (σ') cu frecvența câmpului electric.

În figura 3 se poate observa o scădere a valorilor ϵ_r'' cu frecvența pentru toate temperaturile analizate. Această scădere a permitivității cu creșterea frecvenței prezintă două regiuni distincte, o scădere mai rapidă până la aproximativ 10 Hz și o scădere mult mai lentă pentru frecvențe mai mari de 10 Hz. Variația rapidă de la frecvențe joase ar putea fi explicată prin deplasarea unor sarcini electrice cvasimobile din PVC, din care o parte pot fi datorată plastifiantului utilizat. Transportul acestor sarcini se realizează mai ușor și pe distanțe mai mari la frecvențe reduse și din ce în ce mai greu odată cu creșterea frecvenței câmpului electric, indicând prezența unor niveluri de energie capcană în materialul polimeric.

În figura 3 sunt reprezentate grafic și funcțiile care aproximează variațiile lui ϵ_r'' de la frecvențe joase, conform primului termen din ecuația (1), iar în tabelul 1 sunt prezentate valorile conductivităților σ_{DC} obținute în urma acestor aproximări pentru PVC pur și nanocompozitul PVC-TiO₂ (5%), la cele trei temperaturi analizate. Din analiza valorilor din tabelul 1 se observă că prezența nanoparticulelor de TiO₂ în PVC conduce la creșterea performanțelor electroizolante ale polimerului, scăderea conductivității la nanocompozit față de polimerul pur fiind de peste un ordin de mărime la temperaturi mai mari ca 320 K. Valorile exponentului N al primului termen din ecuația 1 are valori cuprinse între 0,79 și 0,91, ceea ce, conform modelului propus în [12-15], indică o conducție predominant electronică atât în PVC pur cât și în nanocompozit. Acest rezultat este în acord cu datele din literatură referitoare la conducția electrică în PVC, care menționează că electronii sunt principalii purtători de sarcină și că principalul mecanism al conducției este prin hopping între niveluri de energie capcană din polimer [20-22]. Așadar, în studiul de față, putem considera că atât în PVC pur cât și în nanocompozit este prezentă îndeosebi o conducție electronică prin hopping. Mai mult, având în vedere valorile reduse ale câmpului electric aplicat eșantioanelor în timpul testelor prin spectroscopie dielectrică, considerăm că mecanismul de conducție predominant din

materialele analizate poate fi un hopping activat termic și nu un hopping activat de către câmpul electric, așa cum are loc sub acțiunea unor câmpuri electrice intense [23, 24].

Reprezentarea grafică a dependenței valorilor $\log \sigma_{DC}$ de inversul temperaturii ($1/T$) (Figura 5) indică o activare termică de tip Arrhenius a conducției electronice prin hopping, atât în PVC cât și în nanocompozitul PVC-TiO₂ (5%). Energiile de activare rezultate prin aproximarea acestor variații cu funcția (2) sunt de 0,92 eV pentru PVC și de 1,03 eV pentru nanocompozit. Aceste valori indică o îngreunare a conducției prin hopping la nanocompozit față de polimerul nedopat, ceea ce se poate explica printr-o reducere a concentrației de niveluri capcană în nanocompozit, obținută ca urmare a introducerii de nanoparticule de TiO₂.

Din variația lui σ' cu frecvența, prezentată în figura 4, se remarcă, atât la PVC cât și la nanocompozit, o extindere a gamei de frecvențe în care conductivitatea este practic independentă de frecvență odată cu creșterea temperaturii, ceea ce confirmă activarea termică a deplasării purtătorilor de sarcină, observată în urma procesării valorilor lui ϵ_r'' din figura 3.

Mai mult, toate curbele $\sigma'(f)$ din figura 4 evidențiază clar o variație corespunzătoare superpoziției dintre conductivitatea σ_{DC} , practic independentă de frecvență, și conductivitatea σ_{AC} , dependentă de frecvență după așa numita lege universală propusă de Jonscher [25], conform ecuației (3):

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC}(\omega) + \sigma_{AC}(\omega) = \sigma_{DC}(\omega) + a \omega^n \quad (3)$$

unde exponentul n are valori între 0 și 1, iar a este un coeficient număr real. Din aproximarea variațiilor σ' cu frecvența folosind funcția din ecuația (3) rezultă valori pentru σ_{DC} foarte apropiate de cele obținute anterior din analiza variațiilor lui ϵ_r'' cu frecvența pentru materialele studiate. În ce privește valorile lui σ_{AC} , acestea sunt foarte puțin influențate de temperatură, atât la PVC cât și la nanocompozit. Aceste rezultate indică faptul că analiza variației cu frecvența a părții imaginare a permitivității complexe oferă o imagine calitativă, dar și cantitativă foarte bună asupra fenomenului de conducție din (nano)dielectricii polimerici, pe lângă informațiile precise asupra relaxărilor dielectrice caracteristice diferitelor tipuri de polarizare din aceste materiale.

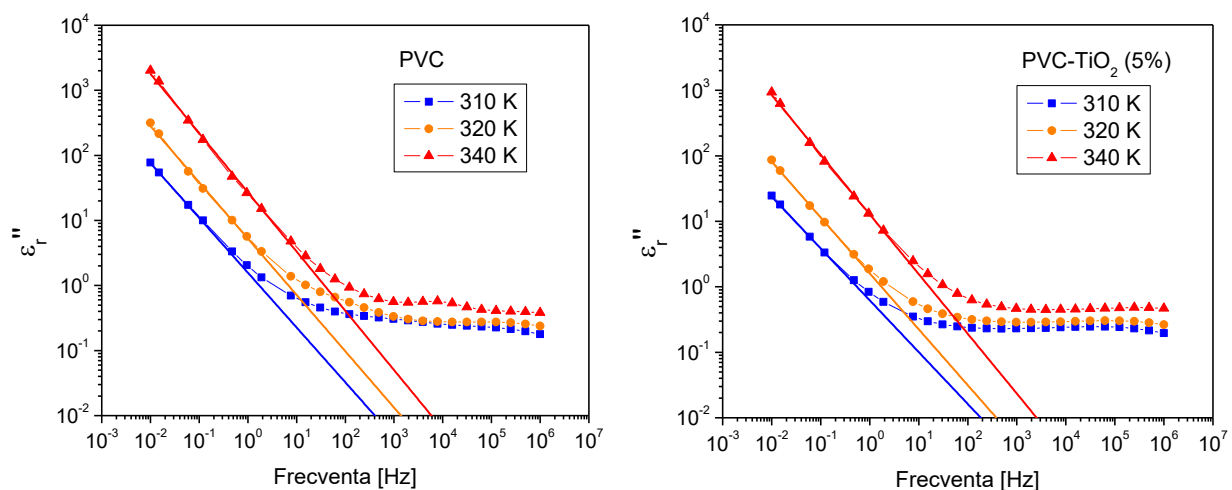


Fig. 3. Variația cu frecvența a lui ϵ_r'' pentru PVC pur și nanocompozitul PVC-TiO₂ (5%).

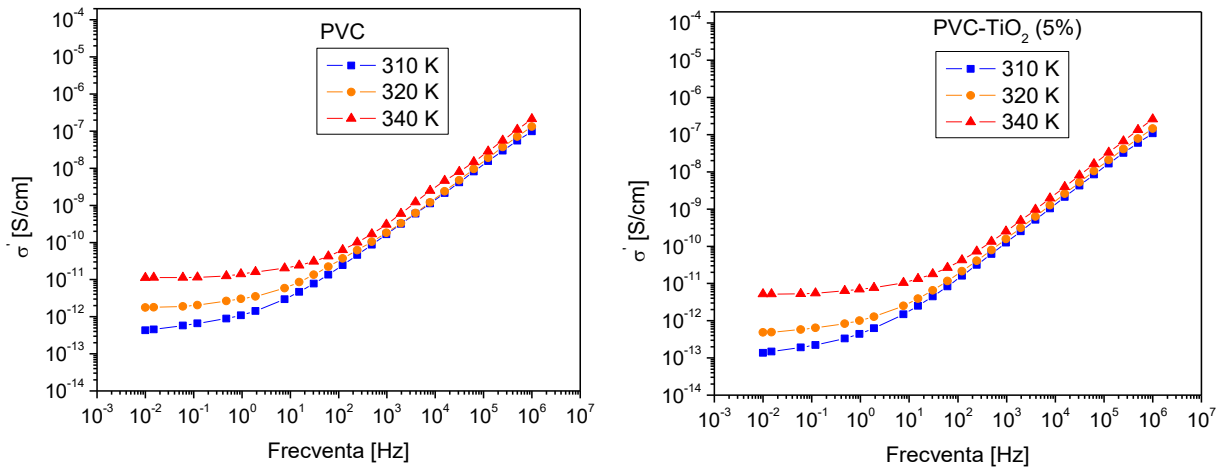


Fig. 4. Variația cu frecvența a lui σ' pentru PVC pur și nanocompozitul PVC-TiO₂ (5%).

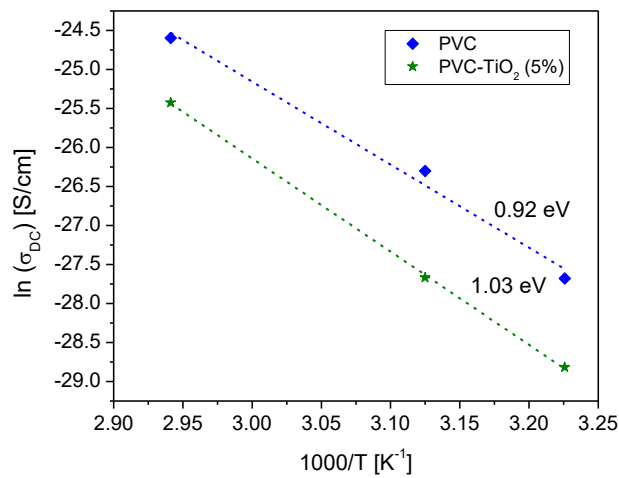


Fig. 5. Energia de activare a conductivității σ_{DC} pentru PVC pur și nanocompozitul PVC-TiO₂ (5%).

Tabelul 2. Valorile conductivității σ_{DC} conform aproximării variației $\epsilon_r''(\omega)$ cu ecuația (1) pentru cele trei temperaturi analizate

	σ_{DC} [S/m]		
	310 K	320 K	340 K
PVC	$9,52 \cdot 10^{-11}$	$3,78 \cdot 10^{-10}$	$2,08 \cdot 10^{-9}$
PVC-TiO ₂ (5%)	$3,05 \cdot 10^{-11}$	$9,65 \cdot 10^{-11}$	$9,06 \cdot 10^{-10}$

4. CONCLUZII

În această lucrare spectroscopia dielectrică este utilizată pentru analiza conductivității electrice (DC și AC) pentru PVC și nanocompozite pe bază de PVC cu 5% nanoparticule de TiO₂. Analiza variației cu frecvența a părții imaginare a permitivității complexe ϵ_r'' permite determinarea cu precizie a conductivității σ_{DC} , a tipului de conducție electrică și a energiei de activare termică a procesului de conducție pentru materialele studiate. Rezultatele obținute arată o creștere semnificativă a conductivității σ_{DC} cu temperatura, atât pentru PVC cât și pentru nanocompozitul PVC-TiO₂ (5%), dar și o îmbunătățire a performanțelor electroizolante ale polimerului prin introducerea de nanoparticule de TiO₂, prin scăderea conductivității la nanocompozit față de polimerul pur cu peste un ordin de mărime la temperaturi mai mari ca 320 K.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Cigré Study Committee SC 11, EG 11.02, Hydrogenerator failures – results of the survey, 2003.
- [2] P. J. Tavner, L. Ran, J. Penman, H. G. Sedding, Condition Monitoring of Rotating Electrical Machines, The Institution of Engineering and Technology, London, 2008.
- [3] M.M. Yaacob, L.Y. Sin, A. Aman, "A New Polyvinyl Chloride Cable Insulation Using Micro and Nano Filler Materials", Power Engineering and Optimization Conference (PEOCO), pp. 221-225, 2010.
- [4] Nanodielectrics, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., vol. 15, pp. 1–242, 2008.
- [5] T. Tanaka, "Dielectric Nanocomposites with Insulating Properties," IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 12, No. 5, pp. 914–928, 2005.
- [6] T. Tanaka, G.C. Montanari, R. Mulhaupt, "Polymer nanocomposite as dielectrics and electrical insulation-perspectives for processing technologies, material characterization and future applications", IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., vol. 11, pp. 763–784, 2004.
- [7] T.J. Lewis, "Interfaces and nanodielectrics are synonymous", Proc.IEEE Int. Conf. on Solid Dielectrics, Toulouse, France, pp. 792-795, 2004
- [8] M. Roy, J.K. Nelson, C.W. Reed, R.K. MacCrone, R.J. Keefe, W. Zenger, L.S. Schadler, "Polymer nanocomposite dielectrics – the role of the interface", IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., vol. 12, pp. 629–642, 2005.
- [9] F. Ciuprina, I. Plesa, "DC and AC conductivity of LDPE nanocomposites," 2011 7th Intern. Sym. on Adv. Top. în Electr. Eng. (ATEE), pp. 1-6, Bucharest, 2011.
- [10] F. Ciuprina, Ilona Plesa, P.V. Notingher, T. Tudorache, "Dielectric Properties of Nanodielectrics with Inorganic Fillers", IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 682 - 685, Quebec, Canada, 2008.
- [11] F. Ciuprina, L. Andrei, "Effects of Temperature and Nanoparticles on Dielectric Properties of PVC," U.P.B. Sci. Bull., Ser. C, vol. 77, no. 4, 2015.
- [12] WinFIT32, Owner's Manual, Novocontrol Technologies, Issue 10, 2005.
- [13] H. Chen, M. K. Hassan, S. K. Peddini, Kenneth A. Mauritz, "Macromolecular dynamics of sulfonated poly(styrene-b-ethylene-ran-butylene-b-styrene) block copolymers by broadband dielectric spectroscopy" Eur. Polym. J., vol. 47, no. 10, pp. 1936–1948, 2011.
- [14] M. Eesaee, E. David, N. R. Demarquette, "Dielectric Relaxation Dynamics of Clay-Containing Low-Density polyethylene Blends and Nanocomposites," Polymer Engineering and Science, pp. 1-11, 2020.
- [15] J. C. Dyre, T. B. Schrøder, "Universality of ac conduction în disordered solids" Phys. Rev. Lett., vol. 84, no. 2, pp. 310–313, 2000.
- [16] L. Dhivya, N. Janani, B. Palanivel, R. Murugan., "Li + transport properties of W substituted Li₇La₃Zr₂O₁₂ cubic lithium garnets," AIP Advances, **3**, vol. 082115, pp. 0–21, 2013.
- [17] S. C. Tjong, Y. C. Li, R. K. Y. Li, "Frequency and temperature dependences of dielectric dispersion and electrical properties of polyvinylidene fluoride/expanded graphite composites," J. Nanomater., vol. 2010, pp. 1–26, 2010.
- [18] T. Liu, J. Fothergill, S. Dodd, U. Nilsson, "Dielectric spectroscopy measurements on very low loss cross-linked polyethylene power cables", Journal of Physics, Conference Series 183, 2009.
- [19] F. Kremer, A. Schönhals, "Broadband dielectric spectroscopy", Springer, Berlin, 2003.
- [20] J.H. Ranicar, R.J. Fleming, C.A. Legge, "Electrical conductivity in Poly(vinyl Chloride)", Aust. J. Phys., vol. 24, pp. 325-332, 1971.
- [21] R. J. Fleming, J. H. Ranicar, "Electrical Conductivity in Poly(vinyl Chloride)", Macromol. Sci.-Chem., vol. A4, no.5, pp. 1223-1237, 1970.
- [22] A. Lupu, M. Giurgea, I. Baltog, P. Gluck, "Mechanism of dc Electrical Conductivity in Poly(vinyl Chloride)", Journal Of Polymer Science: Polymer Physics Edition vol. 12, pp. 2399-2407, 1974.
- [23] J. Brunson, "Hopping Conductivity and Charge Transport in Low Density Polyethylene", Ph.D. dissertation, Utah State University, Utah, 2010.
- [24] J. Webster, "Hopping Conduction", Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering, John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [25] A. K. Jonscher, "Dielectric Relaxation în Solids", Chelsea Dielectric Press, London, 1983.