

04,12

## Влияние содержания технического углерода на электрофизические характеристики полимерных композитов

© А.М. Зюзин, К.Е. Игонченкова

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,  
Саранск, Россия

E-mail: zyuzin.am@rambler.ru

Поступила в Редакцию 13 августа 2025 г.

В окончательной редакции 20 августа 2025 г.

Принята к публикации 21 октября 2025 г.

Установлено резкое возрастание эффективной диэлектрической проницаемости композитов с матрицей из этиленвинилацетата при концентрациях технического углерода, соответствующих области перколяции, а также наличие максимума диэлектрических потерь при значениях концентрации, при которых доминирующий вклад в проводимость обусловлен полевой эмиссией. Выявлена корреляция между зависимостями эффективной диэлектрической проницаемости и проводимости от содержания технического углерода. В композитах с концентрацией технического углерода, соответствующей точке перколяции и выше, обнаружено расхождение между экспериментальной и расчетной зависимостями емкости плоского конденсатора с композитом между обкладками от толщины композита. Показано, что величина расхождения возрастает с увеличением проводимости и уменьшением частоты. При значении проводимости, большем  $\sim 2 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , емкость конденсатора перестает зависеть от толщины образца. Предложен основанный на квазиэлектростатическом приближении подход, позволяющий объяснить полученные результаты, а также высокие значения эффективной диэлектрической проницаемости полупроводящих материалов.

**Ключевые слова:** эффективная диэлектрическая проницаемость, полимерные композиты, технический углерод, электрическая проводимость.

DOI: 10.61011/FTT.2025.10.61966.230-25

### 1. Введение

Полимерные композиционные материалы, наполненные наноразмерными электропроводящими частицами, привлекают внимание исследователей и представляют важный практический интерес в связи с возможностью регулирования в широких пределах их электрофизических характеристик, таких как проводимость, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла потерь. Возможность достижения необходимых значений данных параметров предопределяет применение таких материалов в качестве экранирующих слоев, эффективно поглощающих электромагнитное излучение, антистатических покрытий и т.д. [1–5]. Достаточно высокая диэлектрическая проницаемость при низком уровне диэлектрических потерь предполагает использование данных материалов в качестве не только проводящих, но и преломляющих электрическое поле. Электрофизические свойства композитов на основе полимеров и углеродных наполнителей изучались многими исследователями. Было показано, что действительная часть эффективной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  возрастает с увеличением содержания углеродного наполнителя [6,7]. Например, в работе [7] наблюдалось возрастание  $\epsilon'$  с ростом концентрации технического углерода в композите с матрицей из этиленпропилендиена. Возрастание объясняется влиянием межфазной поляризации, возникающей на границе раздела полимерной матрицы и частиц на-

полнителя. Как отмечается в работе [8], при расчете диэлектрической проницаемости среды с проводящими частицами подход Бруггемана является более строгим, чем подход Максвелла–Гарнетта. Расчет  $\epsilon'$  существенно усложняется в случае, когда частицы электропроводящего наполнителя имеют сложную, разнообразную форму и при этом в композите одновременно присутствуют как отдельные частицы, так и их агломераты. К таковым относятся полимерные композиты на основе матрицы из этиленвинилацетата, наполненные техническим углеродом (ТУ), которые имеют важное значение в плане практических применений и, в частности, используются для создания экранных оболочек высоковольтных силовых кабелей. Целью настоящей работы являлось исследование влияния содержания технического углерода и частоты электрического поля на значения действительной части эффективной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и тангенса угла потерь  $\text{tg } \delta$  композитов с матрицей из этиленвинилацетата. Для определения комплексной диэлектрической проницаемости в материалах с достаточно большим диапазоном значений электрической проводимости широко используется конденсаторный метод (метод параллельных пластин) [9–12]. Определение  $\epsilon'$  производится по отношению емкости  $C_x$  плоского конденсатора, между электродами (пластинами) которого помещен исследуемый материал, к значению емкости такого же конденсатора  $C_0$ , когда в пространстве между электродами — вакуум (воздух)

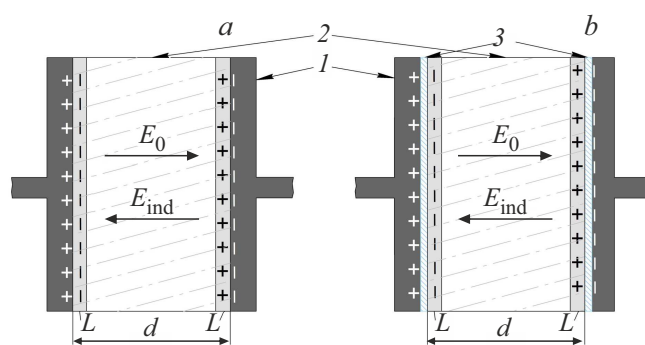
$\epsilon' = C_x/C_0 = C_x d/(\epsilon_0 S)$  [8], где,  $d$  — расстояние между электродами,  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  F/m — электрическая постоянная,  $S$  — площадь электродов. В импедансной спектроскопии также учитывается толщина образца, расположенного между электродами конденсатора [12,13]. В этой связи строгое выполнение соотношения  $C \sim 1/d$  следует рассматривать как один из критериев корректности применения конденсаторного метода для определения  $\epsilon'$ , в том числе и полупроводящих материалов. Поэтому одна из задач настоящей работы состояла в исследовании влияния толщины образца на величину емкости плоского конденсатора при различных значениях удельной электрической проводимости  $\sigma$  материала.

## 2. Эксперимент

В эксперименте использовались полимерные композиты на основе матрицы из этиленвинилацетата (ЭВА), наполненные техническим углеродом марки С40, размеры частиц которого составляют 20–60 nm [14]. Композиты получали путем смешивания в расплаве полимерной матрицы с помощью лабораторного экструдера EX30. Последующим прессованием изготавливали пластины толщиной 1–1.5 mm. Изменение толщины  $d$  исследуемых образцов производили путем изменения количества наложенных друг на друга дисков диаметром 20 mm, которые вырезались из исходных пластин. Содержание технического углерода в композитах  $\nu$  варьировали от 5 до 35 wt.%. В зависимости от  $\nu$ , удельная проводимость изменялась от  $3 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  до  $2 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ . Измерения сопротивления высокоомных композитов производили с помощью прибора Megger MIT1025, сопротивление низкоомных, с содержанием технического углерода  $\nu > 20\%$ , прибором RIGOL DM3058. Измерения емкости и тангенса угла потерь в диапазоне частот  $f$  от 50 Hz до 1 MHz производили с помощью измерителя иммитанса E7-20 в комплекте с измерительной ячейкой с круглыми электродами диаметром  $D = 20$  mm и толщиной 1.5 mm. Для устранения влияния возможных неконтролируемых воздушных прослоек наносилась серебряная проводящая паста. При измерениях емкости на образцы со стороны электродов действовало давление 20 N/cm<sup>2</sup>. Влияние краевых эффектов на величину  $C$  учитывалось согласно выражению [15]:

$$C = \epsilon_0 \frac{\pi R^2}{d} + \epsilon_0 R \left( \ln \frac{16\pi R}{d} - 1 \right),$$

где  $R$  — радиус электродов, а величина  $\epsilon_0 R (\ln \frac{16\pi R}{d} - 1)$  — поправка, обусловленная краевым эффектом. Учитывалась также и паразитная емкость измерительной ячейки и подводящих проводников, которая составляла 1.8 pF. Определение диэлектрической проницаемости полупроводящих материалов является непростой задачей, особенно, когда в образце возникает сквозная проводимость. Нами были применены следующие схемы измерений емкости



**Рис. 1.** Схемы измерений емкости: *a* — вариант 1, *b* — вариант 2; 1 — электроды, 2 — образец, 3 — изолирующие пленки,  $L$  — толщина слоев индукционных зарядов,  $d$  — толщина образца.

(рис. 1): первый вариант — при непосредственном контакте электродов с образцом; во втором варианте для исключения влияния сквозного тока проводимости между образцом и каждым из электродов конденсатора помещались тонкие, толщиной 15  $\mu\text{m}$ , изолирующие пленки из полиэтилентерефталата; в третьем варианте две такие же пленки, сложенные вместе, помещались лишь с одной стороны образца [16]. Подобное расположение имеет место при функционировании электропроводящей композитной экранной оболочки высоковольтного кабеля, которая находится между токоведущим проводником и изоляционным слоем.

Ёмкость конденсатора с образцом и изолирующими пленками  $C_e$  можно рассматривать как емкость двух последовательно соединенных конденсаторов: 1) содержащего лишь плотно прилегающий к электродам исследуемый образец, емкостью  $C_x$ ; 2) содержащего только две пленки и трудно контролируемые воздушные прослойки, емкостью  $C_i$ . Такие прослойки могут вносить существенную погрешность в результаты измерений [10], особенно тонких образцов или образцов с большим значением диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ . Для такой системы можно записать соотношение

$$\frac{1}{C_e} = \frac{1}{C_x} + \frac{1}{C_i},$$

откуда

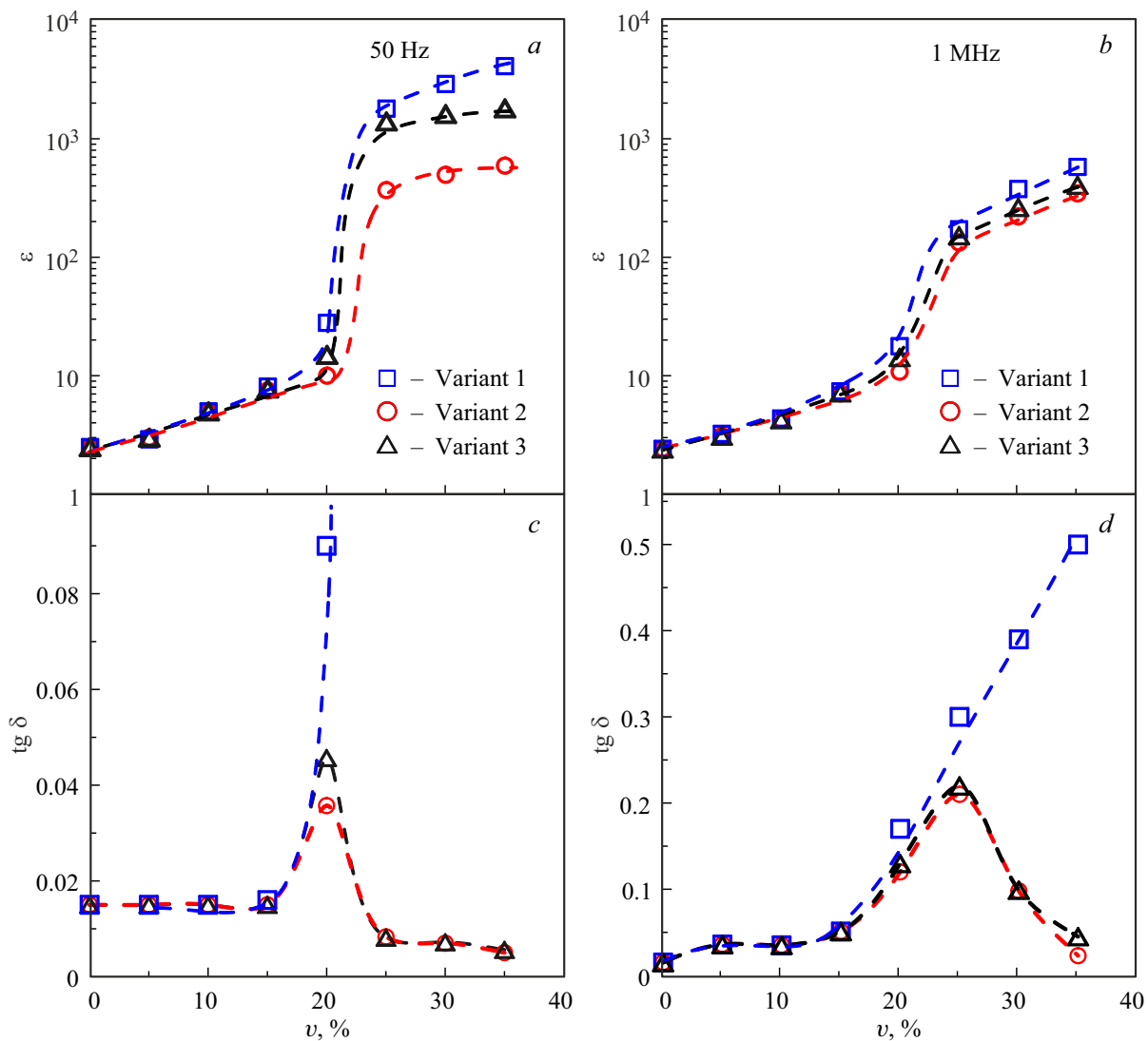
$$C_x = C_e \left( 1 + \frac{C_e}{C_i - C_e} \right).$$

Значения  $\epsilon'$  рассчитывали как  $\epsilon' = C_x d/(\epsilon_0 S)$ .

## 3. Результаты и их обсуждение

### 3.1. Влияние содержания технического углерода на эффективную диэлектрическую проницаемость и тангенс угла потерь

На рис. 2 представлены зависимости эффективной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  от концентрации техни-



**Рис. 2.** Зависимость эффективной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (a, b) и тангенса угла потерь  $\operatorname{tg} \delta$  (c, d) на частотах 50 Hz (слева) и 1 MHz (справа) от концентрации технического углерода  $\nu$  для разных вариантов измерений.

ческого углерода на частотах 50 Hz и 1 MHz. Отметим, что поскольку, как будет показано ниже, для концентраций ТУ  $\nu > 15\%$  имеет место отклонение экспериментальной зависимости емкости конденсатора от толщины образца от расчетной, значение  $\epsilon'$  определяли для случая минимальной толщины образцов (1–1.2 mm). В первом варианте измерений при увеличении  $\nu$  от 0 до 35% значение емкости возрастало от 7.2 до 11400 pF на частоте 50 Hz и до 1570 pF на частоте 1 MHz.

Из представленных результатов следует, что в области малых концентраций на зависимости  $\epsilon'(\nu)$  имеется начальный участок с малым наклоном, при этом значения  $\epsilon'$  практически не зависят от варианта измерений. В области перколяции, то есть при концентрациях ТУ 15–25%, происходит резкое возрастание  $\epsilon'$ , затем при  $\nu > 25\%$  возрастание  $\epsilon'$  с увеличением  $\nu$  снова становится меньшим. Подобный характер зависимости  $\epsilon'(\nu)$  наблюдался во всем исследованном диапазоне частот

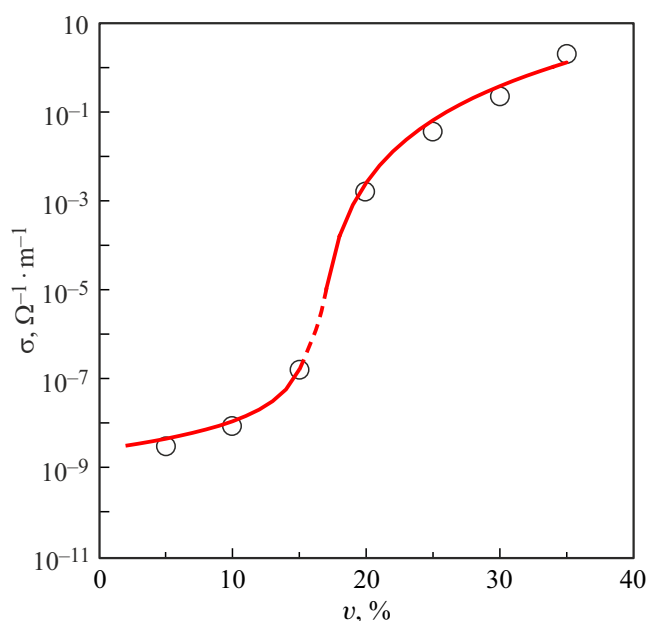
от 50 Hz до 1 MHz. Расчеты зависимости эффективной диэлектрической проницаемости от концентрации  $\epsilon'(\nu)$ , основанные как на подходе Максвелла–Гарнета, так и на подходе Бругемана, не позволяют получить удовлетворительного согласия с экспериментом.

На рис. 3 приведена зависимость удельной проводимости от концентрации технического углерода. Из сопоставления зависимостей  $\epsilon'(\nu)$  и  $\sigma(\nu)$  приведенных на рис. 2 и 3, видно, что между ними имеет место качественная корреляция. Экспериментальная зависимость  $\sigma(\nu)$  достаточно хорошо согласуется с рассчитанной согласно выражениям [1]

$$\sigma_1 = (\nu - \nu_c)^t, \quad \text{при } \nu > \nu_c$$

$$\sigma_2 = (\nu_c - \nu)^{-s}, \quad \text{при } \nu < \nu_c,$$

следующим из классической теории перколяции, где  $\nu_c$  — критическая концентрация, которая составляла



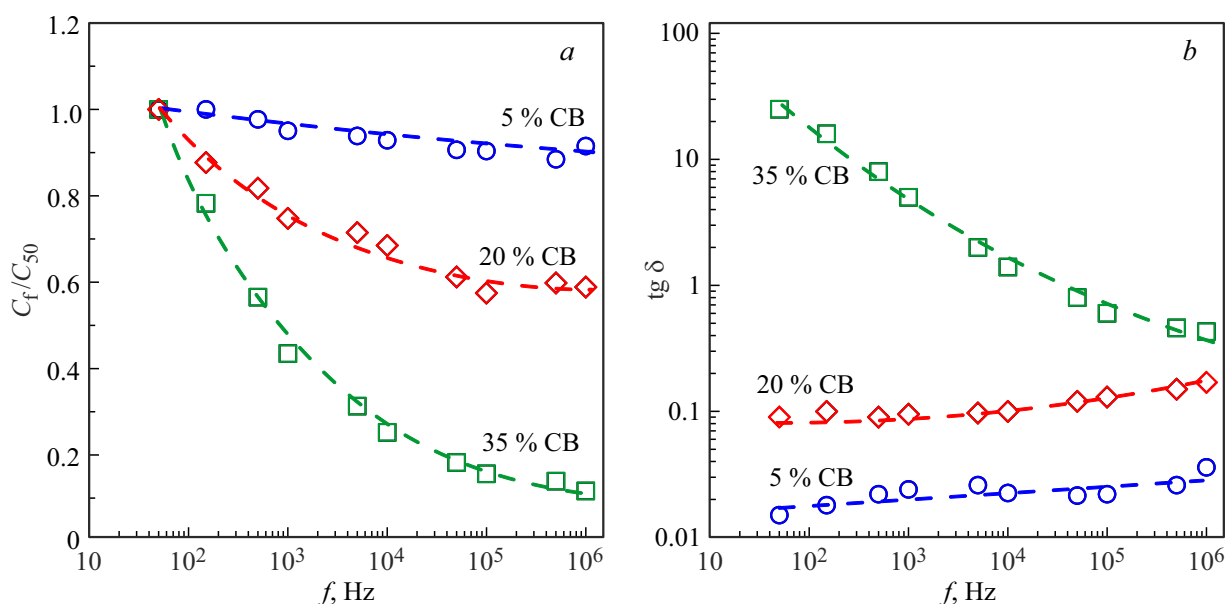
**Рис. 3.** Зависимость удельной проводимости композита от концентрации ТУ (С40), кружки — эксперимент, сплошные участки линии — расчет.

17%, а  $t$  и  $s$  — критические индексы, которые в данном случае равны 4 и 1.5 соответственно.

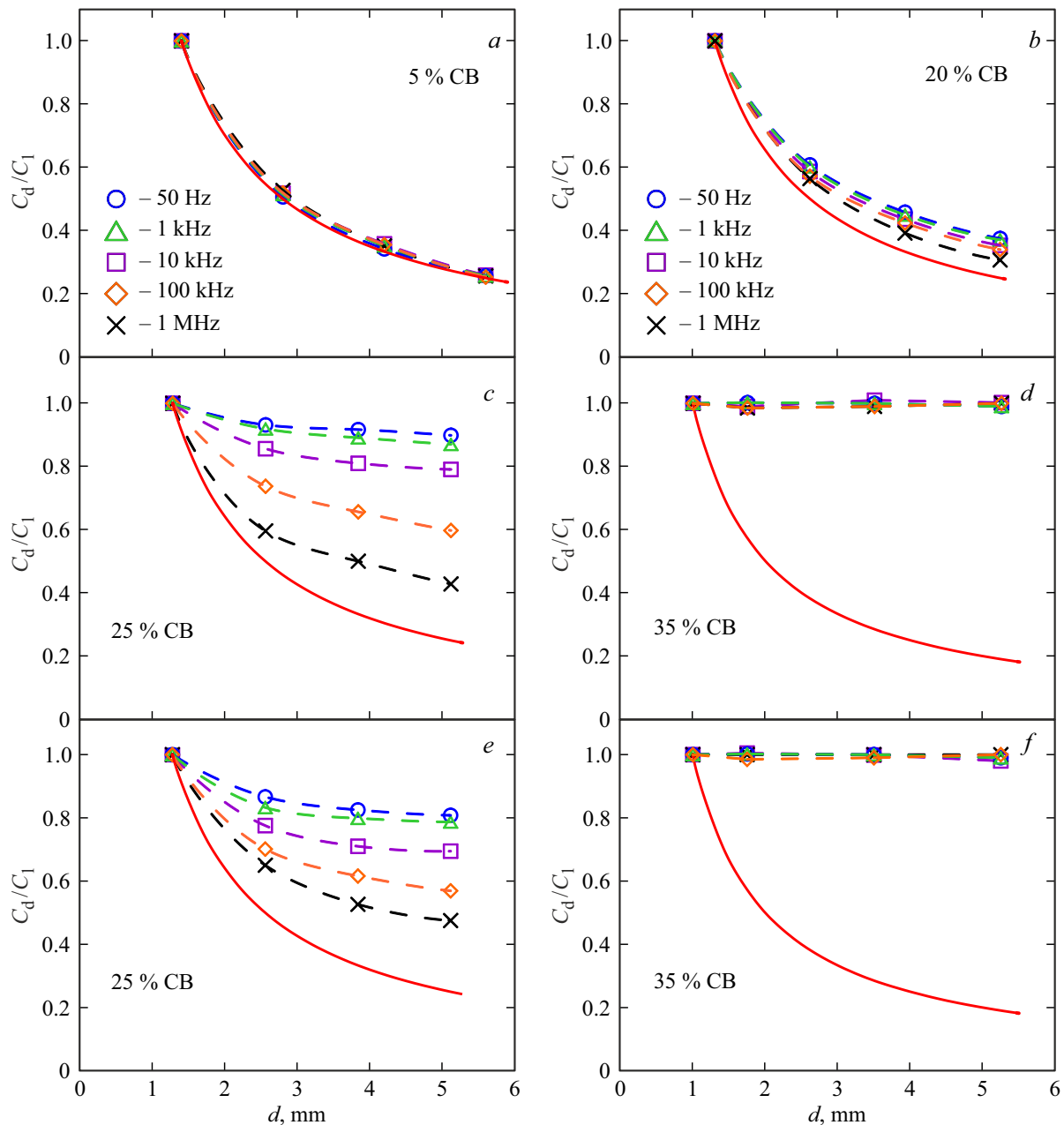
Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  от содержания технического углерода существенно отличаются от зависимости  $\epsilon'(\nu)$  и в вариантах измерений 2 и 3 имеют немонотонный характер (рис. 2 *c, d*). На частоте 50 Hz при концентрации  $\nu = 20\%$ , соответствующей области перколяции (15–25%), происходит возрастание  $\operatorname{tg} \delta$  и наблюдается максимум. Как следует

из рис. 2, на частоте 1 MHz максимум  $\operatorname{tg} \delta$  также наблюдается, но его положение смещается в область больших концентраций ТУ ( $\nu = 25\%$ ). Такое поведение  $\operatorname{tg} \delta(\nu)$  воспроизводилось на трех партиях образцов. Кроме того, подобное поведение зависимости  $\operatorname{tg} \delta(\nu)$  и наличие максимума при  $\nu = 15\%$ , наблюдалось нами и в композитах на основе ЭВА, наполненных техническим углеродом П267Э, обладающим большей дисперсностью и обеспечивающим несколько более высокую проводимость и меньшее значение порога перколяции при одинаковых с С40 концентрациях.

Один из возможных механизмов, приводящих к наблюдаемому возрастанию потерь и возникновению максимума  $\operatorname{tg} \delta$ , может быть связан с тем, что при концентрации  $\nu \geq 15\%$  проводимость заметно возрастает и доминирующим становится механизм, обусловленный полевой эмиссией электронов с поверхности частиц технического углерода с последующим туннелированием. Это, в свою очередь, может сопровождаться особой спецификой процессов рассеяния энергии, приводящей к возрастанию потерь. Для полевой эмиссии характерна нелинейная вольт-амперная характеристика, описываемая соотношением Фаулера–Нордгейма [17], с которой согласуются данные эксперимента для образца с  $\nu = 20\%$ . Отметим, что наличие максимума на концентрационной зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  для композитов на основе олигомерного диизоцианата, наполненного частицами титаната бария ( $\text{BaTiO}_3$ ) наблюдалось и в работе [18]. Для больших  $\nu$  значения  $\operatorname{tg} \delta$  в варианте измерения 1, были на 1–2 порядка большими по сравнению с вариантами 2 и 3, что можно объяснить влиянием сквозного тока проводимости, фаза колебаний которого, в отличие от емкостной составляющей тока, совпадает с фазой напряжения.



**Рис. 4.** Частотные зависимости емкости (*a*) и тангенса угла потерь (*b*) в композитах с различным содержанием технического углерода.



**Рис. 5.** Экспериментальные (символы) и расчетные (сплошные линии) зависимости нормированных значений емкости  $C_d/C_1$  от толщины образцов композитов с разным содержанием технического углерода  $\nu$ :  $a-d$  — вариант 1,  $e, f$  — вариант 2.

На рис. 4 представлены зависимости эффективной диэлектрической проницаемости и  $\tan \delta$  от частоты для трех композитов с разными значениями  $\nu$ . Видно, что с увеличением частоты происходит монотонное уменьшение значений как  $\epsilon'$ , так и  $\tan \delta$ , особенно ярко проявляющееся в композитах с большим содержанием ТУ.

Один из интересных результатов заключается в обнаруженной зависимости значений  $\epsilon'$  от варианта измерений. Если при малых концентрациях сколько-либо заметное различие в значениях  $C_e$ , а следовательно, и  $\epsilon'$ , практически отсутствует, то начиная с концентрации технического углерода  $\nu = 15\%$  и выше это различие стано-

вится весьма заметным, особенно на малых частотах измерений. Несколько большие значения  $\epsilon'$  в вариантах 1 и 3 можно объяснить возрастанием влияния на  $C_x$  заряда в приповерхностном слое образца, возникающего за счет инжекции электронов с электрода (электродов), контактирующего с образцом без изолирующей прослойки.

### 3.2. Влияние проводимости на зависимость электроемкости от толщины образца

Результаты экспериментов по исследованию влияния толщины образцов композитов с разным содержанием

электропроводящего наполнителя и, соответственно, с разными значениями удельной проводимости  $\sigma$  на емкость представлены на рис. 5, *a–d* (вариант 1) и *e, f* (вариант 2). Как для исходной матрицы из этиленвинилацетата ( $\nu = 0$ ), так и для композитов с содержанием ТУ  $\nu = 5–15\%$ , для которых проводимость  $\sigma$  изменялась от  $10^{-9}$  до  $10^{-7} \Omega^{-1}\text{м}^{-1}$ , экспериментальные зависимости емкости от толщины образцов на всех исследованных частотах, подчиняются закону  $C_d/C_1 \sim 1/d$ , где  $C_1$  — емкость при минимальном значении толщины образца.

Затем, как следует из рис. 5, *b*, при содержании ТУ  $\nu = 20\%$  ( $\sigma \approx 10^{-3} \Omega^{-1}\text{м}^{-1}$ ), экспериментальная зависимость  $C_d/C_1$  начинает заметно отклоняться от расчетной. В композитах с  $\nu = 25\%$ , для которых  $\sigma \approx 4 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}\text{м}^{-1}$ , отклонение становится еще более выраженным. Видно, что величина отклонения зависит от частоты  $f$ , уменьшаясь с ее увеличением. При  $\nu = 30\%$  ТУ ( $\sigma \approx 2 \cdot 10^{-1} \Omega^{-1}\text{м}^{-1}$ ) отклонение экспериментальных зависимостей  $C_d/C_1$  на разных частотах от расчетной становилось еще большим. И наконец, в композитах с  $\nu = 35\%$  ТУ, для которых проводимость составляет примерно  $2 \Omega^{-1}\text{м}^{-1}$ , емкость в исследованном диапазоне значений  $d$  ( $1 \text{ мм} < d < 6 \text{ мм}$ ) перестает зависеть от толщины образца. Подобное поведение зависимости  $C_d/C_1$  наблюдалось нами и в композитах на основе ЭВА, наполненных техническим углеродом П267Э, обладающим, как было отмечено выше, большей дисперсностью и обеспечивающим несколько более высокую проводимость и меньшее значение порога перколяции при одинаковых с С40 концентрациях. Для таких композитов заметное отклонение зависимости  $C_d/C_1$  от расчетной начинало происходить уже при  $\nu = 15\%$ , и при  $30\%$  ТУ емкость переставала зависеть от  $d$ . Как следует из результатов эксперимента, наличие двух изолирующих пленок в вариантах измерений 2 (рис. 5, *e, f*) и 3 не влияло качественно на характер поведения зависимостей  $C_d/C_1$  от толщины образцов.

Наблюдаемые отклонения зависимостей  $C_d/C_1$  от расчетных можно объяснить следующим образом. Емкость плоского конденсатора с образцом, заполняющим все пространство между электродами, определяется как  $C = \epsilon' \epsilon_0 S/d$ , то есть, кроме геометрических параметров  $S$  и  $d$  зависит и от значения эффективной диэлектрической проницаемости. Увеличение емкости конденсатора при наличии диэлектрика соответствует большей способности удерживать свободный электрический заряд на обкладках и обусловлено влиянием электрического поля поляризационных (связанных) зарядов противоположного знака, возникающих в тонких приповерхностных слоях диэлектрика. При содержании ТУ в композите  $\nu = 5–10\%$  и еще малой проводимости заметное влияние на значения  $\epsilon$  начинает оказывать межфазная поляризация Максвелла–Вагнера [19], связанная с дипольными моментами изолированных проводящих частиц ТУ, возникающими под действием поля. При дальнейшем увеличении  $\nu$  и, как следствие, достаточно резко возрастании проводимости в области

перколяции [3], доминирующее влияние на величину результирующего поля в образце, а следовательно, и на значения  $C$  и  $\epsilon'$  начинают оказывать индукционные заряды, образующиеся в приповерхностных слоях образца из-за электростатической индукции и процесса установления электростатического равновесия. При наличии омического контакта, дополнительное влияние могут оказывать заряды с некоторой объемной плотностью  $\rho$ , инжектированные с электродов в приповерхностную область (области) образца под действием поля. Поведение таких зарядов описывается временем максвелловской релаксации  $\tau_m$ , которое можно найти, основываясь на законе сохранения заряда  $\text{div} \mathbf{j} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}$ , законе Ома  $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$  и теореме Гаусса  $\text{div}(\epsilon' \epsilon_0 \mathbf{E}) = \rho$  в дифференциальной форме [20,21]. В результате получаем уравнение, описывающее динамику изменения плотности заряда  $\rho(t) = \rho_0 e^{-\frac{t}{\tau_m}}$ , где  $\tau_m = \epsilon' \epsilon_0 / \sigma$  — время максвелловской релаксации. Как отмечается в [20,21], из-за влияния взаимодействия электронов с ионами решетки и инерции время релаксации зарядов, например, в металлах примерно на 3–4 порядка превышает значения, рассчитанные согласно вышеприведенному выражению для  $\tau_m$ .

Установление электростатического равновесия в образце, находящемся между электродами конденсатора, в том числе и при наличии изолирующих пленок, происходит посредством смещения массива свободных зарядов (тока) в изначально электрически нейтральной (равновесной) среде образца за счет дрейфового движения зарядов в результирующем электрическом поле  $E_1 = E_0 - E_{ind}$ , где  $E_0$  — поле, создаваемое зарядами на электродах конденсатора, а  $E_{ind}$  — индукционное поле, создаваемое двумя приповерхностными слоями разноименных индукционных зарядов в образце (рис. 1). Отметим, что при воздействии переменного напряжения фаза колебаний вышеуказанного тока совпадает с фазой тока зарядки электродов и опережает фазу колебаний напряжения и, соответственно, фазу сквозного тока проводимости на  $\pi/2$ . Поле индукционных зарядов будет стремиться к значению внешнего поля  $E_0$ , а результирующее поле  $E_1$  — к нулю. При определенном значении проводимости степень приближения  $E_1$  к нулевому значению (достижение электростатического равновесия) не будет зависеть от толщины образца, находящегося между электродами конденсатора. Это принципиально отличается от непроводящего диэлектрика, в котором поле поляризационных зарядов  $E_p = E_0(\epsilon' - 1)/\epsilon'$ , а результирующее поле  $E_1 = E_0/\epsilon' = U/(\epsilon' d)$ , где  $U$  — приложенное напряжение.

Рассмотрим установление электростатического равновесия в полупроводящем образце, находящемся между электродами конденсатора, основываясь на квазиэлектростатическом приближении [20–22]. Итак, результирующее поле  $E_1$  в образце

$$E_1 = E_0 - E_{ind}, \quad (1)$$



где

$$E_{ind} = \frac{enL}{\varepsilon'\varepsilon_0}, \quad (2)$$

$enL$  — индукционный заряд, приходящийся на единицу площади поверхности образца,  $n$  — концентрация свободных зарядов (электронов проводимости),  $L$  — зависящая от времени толщина положительно и отрицательно заряженных слоев (рис. 1), возникающих в результате дрейфового движения электронов в поле  $E_1$ . Величина  $L \ll d$ , будет определяться выражением:

$$L = \int_0^t v dt, \quad (3)$$

где  $v$  — средняя дрейфовая скорость электронов. В постоянном поле  $E_0$  эта скорость постоянна:  $v = (eE_0\tau_*)/(2m_*)$  [22], где  $e$  и  $m_*$  заряд и эффективная масса электрона, соответственно,  $\tau_*$  — среднее время между двумя последовательными столкновениями электронов с ионами решетки ( $\tau_* \ll t$ ). Но поскольку движение электронов происходит не в постоянном, а в изменяющемся результирующем поле  $E_1$ , их ускорение, а следовательно, и средняя скорость, которую они приобретают за время  $\tau_*$ , также будет зависеть от времени:

$$v = \frac{eE_1}{2m_*}\tau_*. \quad (4)$$

Подставив (4) в (3), получим:

$$L = \frac{e\tau_*}{2m_*} \int_0^t E_1 dt. \quad (5)$$

Далее, из выражений (2) и (1) следует

$$E_1 = E_0 - \frac{ne^2\tau_*}{2m_*\varepsilon'\varepsilon_0} \int_0^t E_1 dt = E_0 - \frac{\sigma}{\varepsilon'\varepsilon_0} \int_0^t E_1 dt, \quad (6)$$

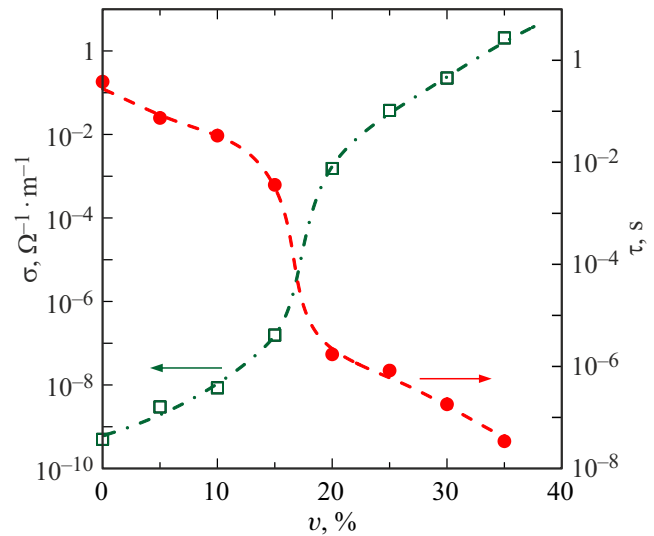
где  $\sigma = (ne^2\tau_*)/(2m_*)$  — удельная проводимость. Продифференцируем выражение (6) по времени:

$$\frac{dE_1}{dt} = -\frac{\sigma}{\varepsilon'\varepsilon_0} \frac{d}{dt} \int_0^t E_1 dt. \quad (7)$$

Согласно теореме И. Барроу, производная от определенного интеграла с переменным верхним пределом равна значению подынтегральной функции на этом пределе. Поэтому уравнение (7) можно записать как:

$$\frac{dE_1}{dt} = -\frac{\sigma}{\varepsilon'\varepsilon_0} E_1. \quad (8)$$

После интегрирования этого уравнения, приняв в качестве начального значения  $E_1 = E_0$ , а конечного —  $E'$ , получим для времени  $\tau$ , которое будет являться



**Рис. 6.** Зависимости времени установления электростатического равновесия  $\tau$  и удельной проводимости  $\sigma$  от содержания ТУ в композитах.

временем достижения данного значения  $E'$  или при  $E' \ll E_0$  — временем достижения электростатического равновесия:

$$\tau = \left( \ln \frac{E_0}{E'} \right) \frac{\varepsilon'\varepsilon_0}{\sigma}. \quad (9)$$

На рис. 6 представлены зависимости от содержания технического углерода  $v$  проводимости  $\sigma$  и времени  $\tau$ , рассчитанного согласно выражению (9) по соответствующим значениям проводимости  $\sigma$  при  $E' = 10^{-3}E_0$ . Видно, что для материалов с малой проводимостью  $\sigma < 10^{-8} \Omega^{-1}m^{-1}$  время установления равновесного состояния составляет  $> 0.05$  s. Поэтому даже на малых частотах электрического поля ( $f = 50$  Hz) электростатическое равновесие достигаться не будет, и данный фактор не будет оказывать существенного влияния на  $C$  и  $\varepsilon'$ , а следовательно, и на отклонение зависимости емкости конденсатора от толщины образца от расчетной.

То есть, когда время установления электростатического равновесия  $\tau$  велико по сравнению с  $1/\omega = 1/(2\pi f)$ , или  $\omega\tau \gg 1$ , соотношение  $C_d \sim 1/d$  выполняется. Когда же  $\tau$  становится сравнимым с  $1/\omega$  ( $\omega\tau \approx 1$ ), то, хотя и сохраняется некоторая зависимость  $C$  от  $d$ , но начинает происходить ее отклонение от расчетных значений. Этим объясняется и зависимость степени отклонения от частоты — чем выше частота, тем меньше величина отклонения зависимости  $C(d)/C_1$  от расчетных значений. И наконец, когда время  $\tau$  становится много меньшим  $1/\omega$  ( $\omega\tau \ll 1$ ), емкость конденсатора с образцом перестает зависеть от толщины  $d$ . Влиянием индукционных электрических зарядов, возникающих в приповерхностных слоях образца, можно объяснить и высокие значения эффективной диэлектрической проницаемости полупроводящих материалов, наблюдаемые при возрастании проводимости. Эти заряды своим влия-

нием обуславливают большое значение поверхностной плотности зарядов на электродах конденсатора, что приводит к большим значениям  $C$  и, соответственно,  $\epsilon'$ .

#### 4. Заключение

На основе результатов, полученных в настоящей работе, можно сделать следующие выводы.

1. Установлено резкое возрастание эффективной диэлектрической проницаемости композита на основе матрицы из этиленвинилацетата при концентрациях технического углерода, соответствующих области перколяции. При увеличении электрической проводимости доминирующим фактором, определяющим емкость и, соответственно, эффективную диэлектрическую проницаемость, становятся индукционные заряды, возникающие в приповерхностных слоях образца из-за электростатической индукции и установления электростатического равновесия. Имеет место качественная корреляция между концентрационными зависимостями диэлектрической проницаемости и проводимости композитов.

2. Наблюдаемый вблизи точки перколяции максимум диэлектрических потерь можно объяснить тем, при такой концентрации доминирующим становится вклад в проводимость, обусловленный полевой эмиссией электронов с поверхности частиц технического углерода с последующим туннелированием. Это, в свою очередь, сопровождается спецификой рассеяния энергии, приводящей к возрастанию потерь.

3. Обнаружено отклонение экспериментальной зависимости емкости конденсатора от толщины образцов полупроводящих материалов от расчетных значений. Величина отклонения возрастает с увеличением проводимости и уменьшением частоты электрического поля. Более высокие значения  $C(d)/C_1$  при меньшей частоте обусловлены большей степенью компенсации электрического поля, создаваемого зарядами электродов, полем индукционных зарядов.

4. Установлено, что при достижении проводимости  $\sigma \approx 2 \Omega^{-1} \text{ м}^{-1}$  емкость конденсатора с образцом перестает зависеть от его толщины. Влияние обнаруженных особенностей экспериментальной зависимости  $C(d)$  полупроводящих материалов, может приводить к значительным неточностям при определении  $\epsilon'$  и некорректной интерпретации результатов.

5. Предложен подход, основанный на квазиэлектростатической модели, позволяющий рассчитать время установления электростатического равновесия и объясняющий наблюдаемые отклонения экспериментальных зависимостей  $C(d)$  от расчетных, а также большие значения эффективной диэлектрической проницаемости полупроводящих материалов.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Э.Р. Блайт, Д. Блур. Электрические свойства полимеров. Физматлит, М. (2008). 378 с.
- [2] В.А. Марков, В.А. Гушин, А.В. Марков. Пластические массы **1–2**, 44 (2019).
- [3] А.М. Зюзин, А.А. Карпеев, Н.В. Янцен. ЖТФ **92**, 6, 829 (2022).
- [4] А.С. Степашкина, Е.С. Цобкалло, О.А. Москалюк, А.Н. Алешин. Письма в ЖТФ **41**, 2, 7 (2015).
- [5] W. Li, U.W. Gedde, H. Hilborg. IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. **23**, 2, 1156 (2016).
- [6] И.А. Маркевич, Г.Е. Селютин, Н.А. Дрокин, А.Г. Селютин. ЖТФ **90**, 7, 1151 (2020).
- [7] M. Rahaman. RSC Adv. **13**, 36, 25443 (2023).
- [8] Б.А. Беляев, В.В. Тюрнев. ЖЭТФ **154**, 4, 716 (2018).
- [9] A. Ameli, M. Nofar, C.B. Park, P. Potschke, G. Rizvi. Carbon **71**, 206 (2014).
- [10] В.А. Акзигитов, А.А. Беляев, А.О. Курносков, С.М. Паярель, Труды ВИАМ **132**, 2, 12 (2024).
- [11] Y. Hazama, N. Ainoya, J. Nakamura, A. Natori. Phys. Review B **82**, 4, 045204 (2010).
- [12] В.Г. Плещев. ФТТ **65**, 5, 767 (2023).
- [13] А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, А.А. Кононов, М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин. ФТТ **65**, 8, 1325 (2023).
- [14] Г.В. Моисеевская, Г.И. Раздьяконова, М.Ю. Караваев, А.А. Петин, Е.А. Стрижак. Каучук и резина **4**, 24 (2015).
- [15] Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. Электродинамика сплошных сред. Физматлит, М. (2005). 656 с.
- [16] А.М. Зюзин, К.Е. Игонченкова, А.А. Карпеев. ПЖТФ **51**, 10, 40 (2025).
- [17] А.М. Зюзин, А.А. Карпеев, К.Е. Игонченкова. ПЖТФ **49**, 13, 21 (2023).
- [18] С.В. Мякин, Н.А. Бубис, Л.М. Кузнецов, М.В. Жуков, А.Ю. Шмыков. ФТТ **64**, 6, 746 (2022).
- [19] В.А. Соцков. ЖТФ **83**, 10, 85 (2013).
- [20] В.И. Яковлев. Классическая электродинамика. Новосиб. ун-т, Новосибирск (2003). 267 с.
- [21] A. Zangwill. Modern Electrodynamics. Cambridge Press, Cambridge (2012). 998 с.
- [22] В.А. Алешкевич. Электромагнетизм. Физматлит, М. (2014). 404 с.

Редактор Е.Ю. Флегонтова