

Modele de determinare a permitivitatii electrice a materialelor nanocompozite

1. Scopul lucrarii

Scopul general al acestei lucrari este de a determina permitivitatea echivalenta a materialelor nanocompozite cu umpluturi anorganice folosind doua tipuri de modele, unul analitic si unul numeric.

2. Chestiuni de studiat

- 3.1. Determinarea permitivitatii echivalente a unui material nanocompozit utilizand modelul analitic.
- 3.2. Determinarea permitivitatii electrice relative a unui material nanocompozit utilizand modelul numeric.
- 3.3. Compararea rezultatele obtinute cu cele experimentale si explicarea diferentele dintre ele.

3. Modele numerice si analitice

Determinarea permitivitatii echivalente a unui nanocompozit cu umpluturi anorganice, atat pe baza modelului numeric cat si a celui analitic, s-a realizat folosind anumite ipoteze de lucru.

S-au considerat trei regiuni distincte in nanocompozitul polimeric modelat, si anume: regiunea u formata din sfere identice cu diametrul $d = 2r$, reprezentand nanoparticulele utilizate (nanoumplutura), regiunea i formata din „coji” sferice de grosime Δr , reprezentand interfata nanoparticula – matrice polimerica (fig. 1).

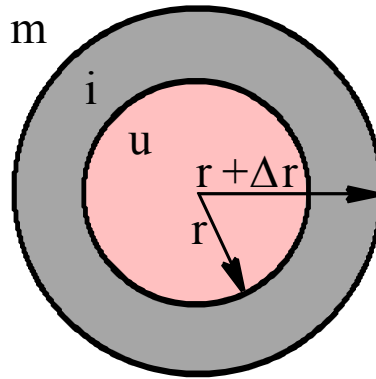


Fig. 1. Regiunile u , i și m dintr-un nanocompozit

3.1. Determinarea permitivității echivalente a unui material nanocompozit utilizând modelul analitic.

În această lucrare de laborator se va prezenta un model analitic de determinare a permitivității echivalente a unui nanocompozit polimeric utilizând programul MATLAB. Modelul utilizat reprezintă o adaptare a modelului propus de Todd, prezentat în articolul: “Complex Permittivity of Composite Systems: A Comprehensive Interphase Approach”, Michael G. Todd and Frank G. Shi, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 12, pp. 601-611, June 2005, însă pentru cazul în care nanocompozitele sunt realizate dintr-o matrice de polietilena de joasă densitate (PEJD) în care au fost introduse nanoparticule sferice din alumina (Al_2O_3).

Modelul considerat are la bază relația lui Todd pentru calculul permitivității echivalente, și anume:

$$\varepsilon_c^\beta = \phi_u \varepsilon_u^\beta + \phi_i \varepsilon_i + \phi_m \varepsilon_m^\beta \quad (1)$$

unde, ϕ_u , ϕ_i și ϕ_m sunt fracțiile volumice ale umpluturii, interfețelor și respectiv a matricii polimerice, ε_u , ε_i și ε_m sunt permitivitățile relative ale umpluturii, interfețelor și respectiv a matricii polimerice, iar β - un parametru ce depinde de forma și orientarea nanoparticulelor. O interpretare generală a parametrului β bazată atât pe forma umpluturilor, cât și pe orientarea acestora, este dată de relația:

$$\beta = 1 - 2 \left[\frac{1}{1 + 1,6(a/b) + 0,4(a/b)^2} \right] \quad (2)$$

unde (a/b) reprezinta raportul dimensiunilor elipsoidului de-a lungul axelor paralele si a celor perpendiculare pe campul aplicat. In cazul nanoumpluturilor sferice, cand $a = b$, aceasta relatie se reduce la valoarea $1/3$.

Relatia de calcul fractiei volumice a umpluturii, in conditiile in care valoarea concentratiei masice este cunoscuta, are expresia:

$$\phi_u = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{C_{mu}} - 1 \right) \cdot \frac{d_u}{d_m}} \quad (3)$$

unde, ϕ_u reprezinta fractia volumica a umpluturii, C_{mu} este concentratia masica a umpluturii, cu o valoare cunoscuta, d_u si d_m sunt densitatile umpluturii si a ale matricii polimerice, a caror valoare este de asemenea, cunoscuta.

Fractia volumica a interfetei, ϕ_i este dependenta de fractia volumica a umpluturii, de suprafata particulelor de umplutura si de grosimea zonei de interfata din jurul fiecarei particule. Aceasta este determinata utilizand relatia urmatoare pentru o nanodispersie a particulelor sferice:

$$\phi_i = \frac{4\pi\phi_u \left[(r + \Delta r)^3 - r^3 \right] - f 6(3(r + \Delta r) - \Delta r)\Delta r^2}{3r^3} \quad (4)$$

unde r este raza particulei de umplutura, Δr este grosimea zonei de interfata si f este functia de probabilitate a suprapunerii zonelor de interfata.

Avand fractia volumica a umpluturii determinata cu relatia (3) si fractia volumica a interfetei determinata cu relatia (4), fractia volumica a matricii rezulta:

$$\phi_m = (1 - \phi_u - \phi_i) \quad (5)$$

Utilizand aceste relatii de calcul din modelul lui Todd, au fost presupuse cunoscute unele valori ale parametrilor implicati in calculul permitivitatii echivalente al nanocompozitului si s-au variat altele, precum: permitivitatea relativa a interfetei (cazul 1), grosimea interfetei (cazul 2) si diametrul nanoparticulei sferice (cazul 3). Cu ajutorul programului MATLAB, se vor calcula valorile permitivitatii relative ale nanocompozitului in functie de aceste variabile, la diferite valori ale concentratiei.

Exemplu de calcul:

Au fost considerate urmatoarele trei cazuri:

$$I. \varepsilon_r = f(\varepsilon_{ri})$$

$$\beta = 1/3$$

$$\varepsilon_{rm} = 2,2$$

$$d = 2r = 40 \text{ nm}$$

$$\varepsilon_{ri} = 10$$

$$\Delta r = 10 \text{ nm}$$

$$\varepsilon_{ri} = 2,2 - 10$$

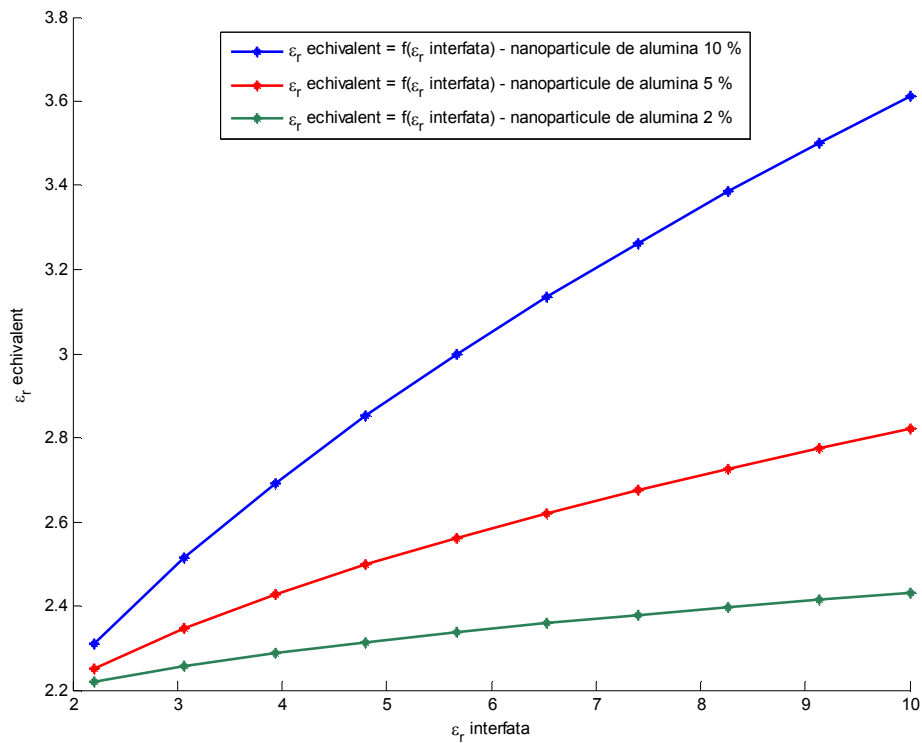


Fig. 2. Variatia ε_r in functie de permitivitatea zonei de interfata ε_{ri} a nanoparticulelor de Al_2O_3 la concentratii diferite de 2 %, 5 % si 10 % in matricea polimerica

Cresterea permitivitaii zonei de interfata in limitele considerate $\varepsilon_{ri} = 2,2 - 10$, determina o crestere considerabila a permitivitaii echivalente in functie si de concentratia de umplutura.

$$2. \varepsilon_r = f(\Delta r)$$

$$\beta = 1/3$$

$$\varepsilon_{rm} = 2,2$$

$$d = 2r = 40 \text{ nm}$$

$$\varepsilon_{ru} = 10$$

$$\Delta r = 5 - 20 \text{ nm}$$

$$\varepsilon_{ri} = 6$$

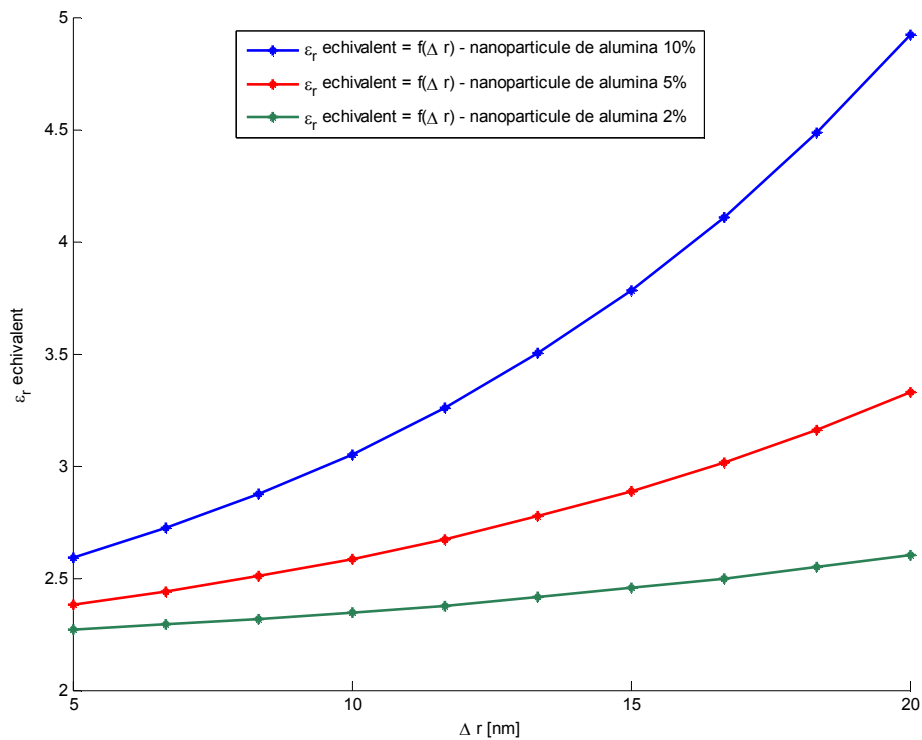


Fig. 3. Variatia ε_r in functie de grosimea zonei de interfata Δr a nanoparticulelor de Al_2O_3 la concentratii diferite de 2 %, 5 % si 10 % in matricea polimerica

Cresterea zonei de interfata in limitele $\Delta r = 5 - 20$ nm, determina o crestere a permitivitatii echivalente in functie de concentratia de nanoparticule considerata.

3. $\epsilon_r = f(d)$

$$\beta = 1/3$$

$$\epsilon_{rm} = 2,2$$

$$d = 2r = 10 - 40 \text{ nm}$$

$$\epsilon_{ru} = 10$$

$$\Delta r = 10 \text{ nm}$$

$$\epsilon_{ri} = 6$$

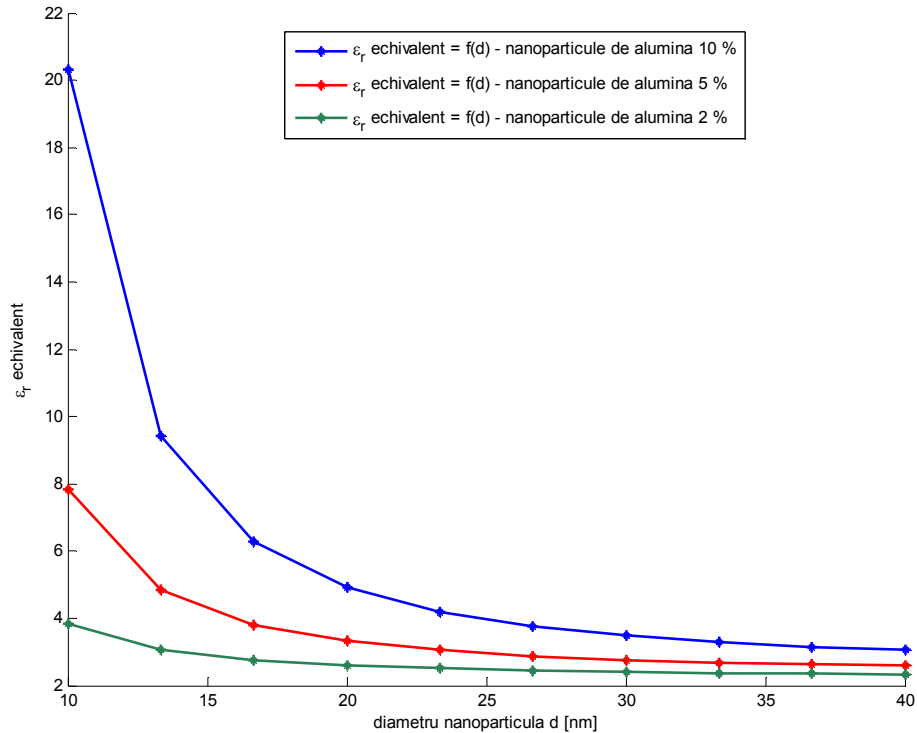


Fig. 4. Variatia ϵ_r in functie de diametrul d al nanoparticulelor de Al_2O_3 la concentratii diferite de 2 %, 5 % si 10 % in matricea polimerica

Cresterea diametrului nanoparticulelor in limitele considerate $d = 2r = 10 - 40$ nm, determina o scadere considerabila a permitivitatii echivalente, asa cum se poate observa in figura 4.

Variatiile permitivitatii echivalente a nanocompozitelor pe baza de polietilena de joasa densitate (PEJD) si nanoparticule de alumina (Al_2O_3) prezentate in figurile 2, 3 si 4 arata ca aceasta este influentata considerabil atat de caracteristicile interfetei (grosime sau permitivitate) cat si de dimensiunile nanoparticulelor.

3.2. Determinarea permitivitatii electrice relative a unui material nanocompozit utilizand modelul numeric.

Utilizand date obtinute experimental a fost dezvoltat un model de calcul al permitivitatii electrice echivalente a unui nanocompozit pe baza analizei elementului finit 3D, utilizand pachetul de programe FLUX 3D.

Unul dintre principalele obiective ale studiului comportamentului materialelor dielectrice nanocompozite in camp electrostatic consta in determinarea permitivitatii electrice relative echivalente a materialului analizat pe baza solutiei de camp [2].

Energia electrica W stocata in materialul nanocompozit este calculata prin post-procesarea solutiei problemei de camp electrostatic obtinuta utilizand metoda elementelor finite, respectiv folosind urmatoarea relatie de calcul:

$$W = \int_{\Omega} \frac{D \cdot E}{2} dV, \quad (6)$$

unde D si E reprezinta modulul inductiei electrice, respectiv modulul intensitatii campului electric, iar Ω reprezinta domeniul de calcul.

Calculul capacitatii electrice C corespunzatoare condensatorului elementar, fig. 5, prin doua metode, utilizand relatiile (7) si (8), permite evaluarea permitivitatii electrice echivalente ϵ_{req} a materialului dielectric nanocompozit studiat:

$$W = CU^2 / 2 \Rightarrow C = 2W / U^2 \quad (7)$$

$$C = (\epsilon_0 \epsilon_{req} A) / d \Rightarrow \epsilon_{req} = (C d) / (A \epsilon_0) \quad (8)$$

In relatiile (7) si (8), U reprezinta tensiunea aplicata condensatorului elementar, ϵ_0 reprezinta permitivitatea electrica a vidului, iar A si d reprezinta aria condensatorului elementar, respectiv distanta dintre cei doi electrozi.

Un esantion din material dielectric nanocompozit caracterizat de o grosime de 1 mm a fost modelata numeric. Structura materialului nanocompozit este alcatuita dintr-o matrice polimerica continand nanoparticule identice uniform distribuite (figura 5). Fiecare particula de raza r este inconjurata de o interfata multistrat i de grosime Δr , plasat intre particula p si matricea polimerica m . Au fost analizate diferite tipuri de concentratii ale nanoparticulelor (1 - 10 %) pentru diferite diametre ale sferelor (15 - 100 nm).

Modelul de calcul al campului electrostatic exprimat in potential electric scalar V , se bazeaza pe ecuatiile lui Poisson:

$$\operatorname{div}(\varepsilon \operatorname{grad} V) = \rho_v, \quad (9)$$

unde ε este permitivitatea electrica, iar ρ_v densitatea de volum a sarcinii.

Domeniul de calcul 3D al campului electrostatic se reduce la un cub elementar ce reproduce intreaga structura a materialului studiat (figura 6), tinand seama de simetriile fizice considerate, impuse prin intermediul unor conditii pe frontiere adecvate [2]. Simularea a fost realizata utilizand pachetul de programe FLUX 3D [3].

Modelul descris mai sus permite sa studiem influenta catorva parametrii, precum diametrul nanoparticulelor ($d = 2r$), grosimea fiecarui strat al interfetei (Δr_k , unde $\sum \Delta r_k = \Delta r$), concentratia de nanoparticule, permitivitatea nanoparticulelor si permitivitatea fiecarui strat al zonei de interfata, densitatea de sarcina de pe suprafata nanoparticulelor si densitatea de volum a sarcinii electrice al fiecarui strat al interfetei. Implementarea acestor parametrii presupune includerea lor intr-un fisier spion, ceea ce permite o generarea, rezolvare si post-procesare automata a fiecarui model numeric ce corespunde unui set de parametrii impusi.

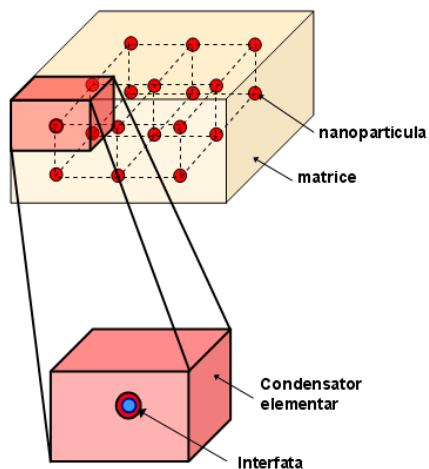


Fig. 5. Nanodielectric cu o distributie ideala a nanoparticulelor [2]

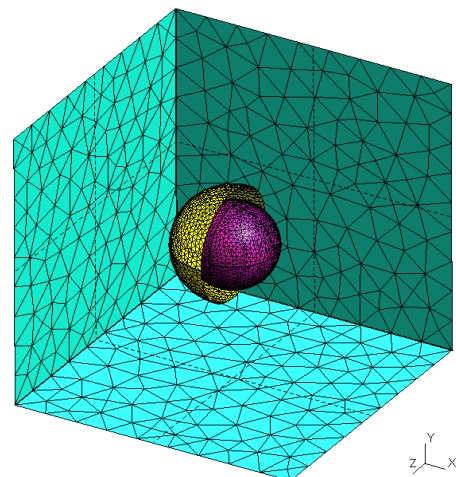


Fig. 6. Reteaua de discretizare in elemente finite a domeniului de calcul [2]

Pemitivitatea electrica echivalenta corespunzatoare nanocompozitului pe baza de polietilena de joasa densitate (PEJD) si nanoparticule de alumina (Al_2O_3), obtinuta experimental este $\epsilon_{req} = 2,483$, in timp ce permitivitatea calculata cu ajutorul acestui model este $\epsilon_{req} = 2,492$. Diferenta relativa intre cele doua valori, atat experimental cat si teoretic, este de 0,36 %.

Distributia potentialului electric in nanocompozite cu un continut de 5 % nanoparticule avand diametrul de 40 nm este aratata in figura 7.

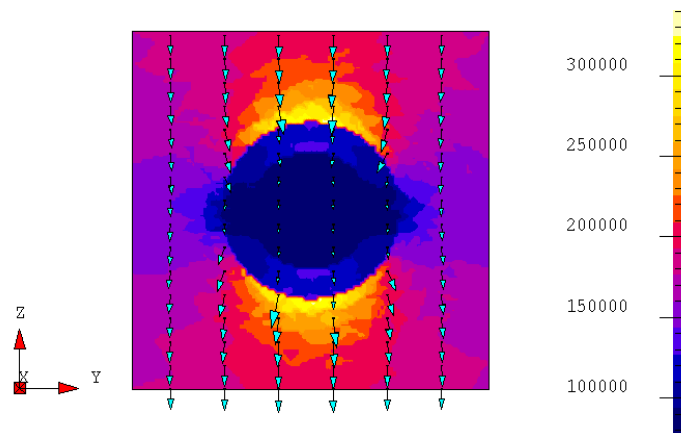


Fig. 7. Campului electric in prezenta nanoparticulei pe un plan de sectiune ce trece prin axa nanoparticulei [2]

Valorile permitivitatii sunt $\epsilon_{rm} = 2,2$ (corespunzatoare polietilenei) pentru matricea polimerica, $\epsilon_{ri} = 6$ pentru zona de interfata si $\epsilon_{ri} = 10$ (corespunzatoare Al_2O_3) pentru nanoparticule.

Se poate remarca perturbarea puternica a campului electric in prezenta nanoparticulei. Pe de o parte, campul electric din interiorul particulei este vizibil scazut fata de cel din matricea polimerica, iar pe de alta parte, campul electric este amplificat la exterior in apropierea nanoparticulei. Aceasta distributie a campului electric poate influenta semnificativ comportamentul dielectric si deci permitivitatea efectiva a nanocompozitului, alaturi de cele discutate anterior cu privire la imobilizarea lanturilor polimerice si polarizarea de neomogenitate.

4. Mod de experimentare

Pentru determinarea permitivitatii echivalente a nanocompozitelor polimerice cu umpluturi anorganice se vor varia anumiti parametrii (grosimea interfetei Δr , permitivitatea electrica a interfetei ϵ_{ri} si diametrul nanoparticulei d) la diferite concentratii ale nanoparticulelor in matricea polimerica.

Cazul 1: variatia permitivitatii echivalente a nanocompozitului in functie de grosimea interfetei Δr [$\epsilon_{re} = f(\Delta r)$] la diferite valori ale concentratiei masice de umplutura:

- Date:
 - ✓ $\beta = 1/3$
 - ✓ $c_{mu} = 1\% - 10\%$
 - ✓ $d = 2r = 40\text{ nm}$
 - ✓ $\Delta r = 4 - 20\text{ nm}$
 - ✓ $\epsilon_{rm} = 2,2$
 - ✓ $\epsilon_{ru} = 10$
 - ✓ $\epsilon_{ri} = 4$

Cazul 2: variatia permitivitatii echivalente a nanocompozitului in functie de permitivitatea electrica a interfetei ϵ_{ri} [$\epsilon_{re} = f(\epsilon_{ri})$] la diferite valori ale concentratiei masice de umplutura:

- Date:
 - ✓ $\beta = 1/3$
 - ✓ $c_{mu} = 1\% - 10\%$
 - ✓ $d = 2r = 40\text{ nm}$
 - ✓ $\Delta r = 10\text{ nm}$
 - ✓ $\epsilon_{rm} = 2,2$
 - ✓ $\epsilon_{ru} = 10$
 - ✓ $\epsilon_{ri} = 2 - 10$

Cazul 3: variatia permitivitatii echivalente a nanocompozitului in functie de diametrul nanoparticulei d [$\epsilon_{re}=\mathbf{f}(d)$] la diferite valori ale concentratiei masice de umplutura:

- Date:
 - ✓ $\beta=1/3$
 - ✓ $c_{mu} = 1\% - 10\%$
 - ✓ $d = 2r = 10 - 50\text{ nm}$
 - ✓ $\Delta r = 5 - 20\text{ nm}$
 - ✓ $\epsilon_{rm} = 2,2$
 - ✓ $\epsilon_{ru} = 10$
 - ✓ $\epsilon_{ri} = 4$

5. Întrebari

- Care este diferenta relativa intre cele trei valori ale permitivitatii echivalente, atat experimental cat si teoretic (model Todd si model FLUX 3D)?
- Încercati sa determinati valoarea parametrilor ce intra in calculul permitivitatii echivalente a nanocompozitului (model Todd si model FLUX 3D), pentru care valorile teoretice cat si cele experimentale ale ϵ_{re} sunt aproximativ egale.

Bibliografie:

- [1]. Michael G. Todd and Frank G. Shi – “Complex Permittivity of Composite Systems: A Comprehensive Interphase Approach”, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 12, pp. 601-611, June 2005.
- [2]. F. Ciuprina, T. Tudorache, “Electrostatic numerical model for interface analysis in nanodielectrics”, *Proc. of Int. Symp. on Electromag. Fields in Mechatronics, Electr. and Electronic Eng. (ISEF), Prague, Czech Rep.*, pp.128.1-128.4, 2007.
- [3]. ***, *FLUX 9.30 2D/3D Applications - User's Guide*, 2006