

Е. Н. Мочалова, Н. А. Лимаренко, Р. Я. Дебердеев

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРЕТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СМОЛЫ DER-331 С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ОТВЕРДИТЕЛЯ

*Ключевые слова:* термоэлектреты, эпоксидные олигомеры, эффективный поверхностный потенциал заряда.

*Получены электретные материалы на основе эпоксидиановой смолы DER-331, отвержденной отвердителями аминного типа. Выявлены зависимости электретных характеристик эпоксидных композитов от содержания отвердителя.*

*Key words:* thermal electrets, epoxide oligomers, effective charge surface potential.

*Electret materials based on amine-cured DER-331 epoxide resin were produced. Dependence of epoxide composite electret characteristics on curing agent content.*

### Введение

На сегодняшний день пространственно-сетчатые полимеры занимают особое место среди полимерных материалов, благодаря своим свойствам и возможности получения на их основе изделий широкого спектра назначения [1-3]. Использование эпоксидных полимеров особенно перспективно для создания стабильных термо- и короноэлектретов. Поэтому важным и актуальным являются исследования олигомерных терморезактивных смол, как сырья для получения стабильных полимерных электретов. Электретный эффект достаточно хорошо изучен для большинства полимерных систем [4-7]. Электреты на основе пространственно-сетчатых полимеров исследованы менее всего [8-10]. Особое внимание при изучении данных систем необходимо оказывать молекулярной структуре полученных композитов.

Эпоксидные полимеры относятся к полярным материалам и дипольная поляризация играет важную роль в релаксационном диэлектрическом спектре. В таких полимерах формирование и релаксация электрического состояния управляется взаимодействием гомо- и гетерозарядов. После поляризации молекулярные диполи ориентируются в направлении поляризирующего поля, пространственная структура полимера фиксируется трехмерной сеткой химических связей, в результате носители зарядов оказываются надолго «замороженными» в структуре сетчатого продукта отверждения.

Цель настоящей работы заключалась в получении термоэлектретов на основе эпоксидных полимеров и определении следующих характеристик: эффективного поверхностного потенциала заряда ( $V_{\Sigma 1}$ ,  $V_{\Sigma 2}$ ), эффективной поверхностной плотности заряда ( $\sigma_{\Sigma \phi}$ ) и напряженности электростатического поля электрета ( $E$ ).

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны материалы на основе эпоксидиановой смолы DER-331. Для отверждения композиции использовали отвердители на основе алифатических (этиленовых) аминов (ДЭТА и ПЭПА).

Для проведения исследований были получены термоэлектреты на основе эпоксидной смолы DER-331 в процессе совмещения синтеза полимера путем отверждения исходной смолы при  $T=90^{\circ}\text{C}$  с процессом одновременной поляризации в постоянном электрическом поле напряжением 5 кВ в течение 2 часов, с последующим охлаждением в поле в течение 30 минут.

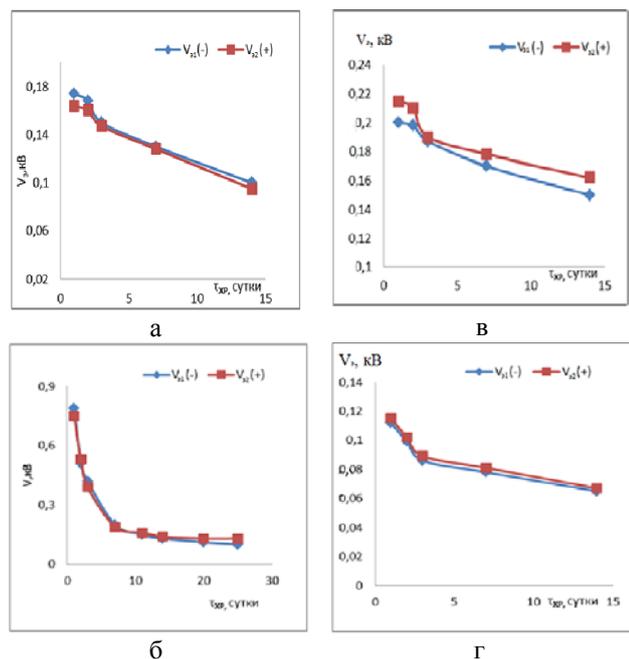
Параметры электростатического поля полимера измеряли методом периодического экранирования приемного электрода при помощи измерителя параметров электростатического поля марки ИПЭП – 1.

### Обсуждение результатов

Как известно из литературы [1-3, 11], пространственно-сетчатые полимеры отличаются широким диапазоном физико-механических и физико-химических свойств, которые обеспечиваются, главным образом, природой и количеством отверждающих агентов. Природа и количество отвердителя, используемого в композициях, оказывает влияние на структуру полимерной матрицы, формирующейся в процессе отверждения, которая фиксируется пространственной сеткой и в дальнейшем не может быть значительно изменена за счет конформационных превращений межузловых цепей без разрыва химических связей. Ранее в работе [10] при исследовании электретов, полученных на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, была показана возможность изменять определенные электретные характеристики, варьируя структурные параметры отвержденного композита. Данные исследования продолжены при изучении электретных характеристик композитов, полученных на основе эпоксидиановой смолы DER-331.

Используя различные соотношения отвердителя в составе композиции, можно предположить, что с увеличением содержания отвердителя возрастает количество функциональных групп, способных участвовать в процессах поляризации с участием дипольно-сегментальных фрагментов под действием поляризирующего поля. Для проведения этих исследований, содержание отвердителя ДЭТА в составе композиции

варьировали от 7 до 15% массовых, что соответствует недостатку отвердителя, стехиометрическому соотношению и избытку отвердителя по отношению к эпоксидной смоле.



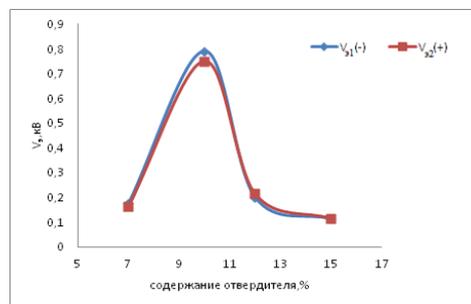
**Рис. 1 – Спад потенциала полимерного электрета  $V_s$  на основе смолы DER-331, полученного при отверждении при температуре 90°C и одновременной поляризации с напряжением 5 кВ в течение 2 ч, при различном содержании отвердителя ДЭТА: а) 7 % масс.; б) 10 % масс.; в) 12 % масс.; г) 15 % масс.**

На рисунке 1 приведены кривые спада потенциала поверхности  $V_s$  от времени хранения электрета при различном содержании отвердителя ДЭТА для полимерных электретов на основе смолы DER-331. Снижение потенциала полимерного электрета  $V_s$  от времени хранения для всех образцов имеет монотонно убывающий характер и стабилизируется примерно к 15 суткам хранения.

Зависимость максимального поверхностного потенциала  $V_s$  от содержания отвердителя (рис. 2) была получена объединением результатов рисунка 1 (а, б, в, г).

Как видно из рисунка 2, максимальное значение потенциала поверхности  $V_s$  (около 0,8 кВ) соответствует стехиометрическому содержанию отвердителя, при недостатке и избытке отвердителя потенциал поверхности снижается. Недостаток и избыток отвердителя ДЭТА, при получении композита на основе смолы DER-331, соответствует снижению эффективной плотности сшивки пространственной сетки по сравнению со стехиометрическим соотношением отвердителя. Измерение значений эффективной поверхностной плотности заряда ( $\sigma_{\text{эф}}$ ) и напряженности электростатического поля электрета ( $E$ ) для этих же образцов в зависимости от времени хранения показали, что эти характеристики имеют характер, аналогичный спаду потенциала поверхности  $V_s$ ,

приведенного на рисунке 1. При стехиометрическом соотношении отвердителя ДЭТА эффективная поверхностная плотность заряда ( $\sigma_{\text{эф}}$ ) снижается с 0,28 мкКл/м<sup>2</sup> (1 сутки хранения) до 0,14 мкКл/м<sup>2</sup> (для 25 суток хранения образцов), а напряженность электростатического поля электрета ( $E$ ) для этих же образцов - с 28 кВ/м до 10 кВ/м соответственно.



**Рис. 2 – Кривые зависимости максимального эффективного поверхностного потенциала  $V_s$  полимерного электрета на основе смолы DER-331, полученного при отверждении при температуре 90°C и одновременной поляризации с напряжением 5 кВ в течение двух часов, от содержания отвердителя ДЭТА**

Увеличение содержания отвердителя в составе композиции выше стехиометрического не приводит к росту количества функциональных групп, способных участвовать в процессах поляризации с участием дипольно-сегментальных фрагментов под действием поляризирующего поля, т.к. эти группы не фиксируются трехмерной сеткой, а также могут создавать дополнительные стерические трудности при образовании пространственного узла.

Максимальный эффективный потенциал поверхности  $V_s$  соответствует максимальной частоте пространственной сетки, образующейся в результате отверждения эпоксиаминной матрицы стехиометрическим соотношением отвердителя [11].

Аналогичные зависимости были получены для электретов на основе смолы DER-331 при отверждении ПЭПА (12-17 % масс.).

Полученные экспериментальные данные констатируют зависимость между электретными характеристиками и структурой эпоксидного полимера и полностью согласуются с исследованиями проведенными ранее [10] для короно- и термоэлектретов на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20.

## Литература

1. В.И. Иржак, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопан, Сетчатые полимеры - синтез, структура и свойства. Изд-во Наука, М, 1979.- 250 с.
2. И.З. Чернин, Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердев, Эпоксидные полимеры и композиции. Химия, Москва, 1982. - 232с.
3. Иржак, В. И. Структурные аспекты формирования сетчатых полимеров при отверждении олигомерных систем / В. И. Иржак, С. М. Межиковский //Успехи химии. - 2009, Т 78, № 2, С.176–206.

4. Гороховатский, Ю. А. Электретный эффект и его применение / Ю. А. Гороховатский // Соросовский образовательный журнал. – 1997. - №8. – С.92 – 98.
5. Галиханов, М.Ф. Полимерные короноэлектреты традиционные и новые технологии и области применения / М.Ф. Галиханов, Р.Я. Дебердеев // Вестник Казанского технологического университета.- 2010, Т 13, № 4, С.45-57.
6. А.А. Рычков, В.Г. Бойцов, Электретный эффект в структурах полимер-металл. Изд-во РГПУ им. Герцена, Санкт-Петербург, 2000. - 250 с.
7. В.А. Гольдаде, Л. С. Пинчук. Электретные пластмассы: физика и материаловедение. Наука и техника, Москва, 1987. - 231 с.
8. В.Н. Студенцов, Р.В. Левин Полимерные электреты на основе реактопластов // Доклады Междунар. конф. Композит – 2004 (Саратов, июль 6-8 , 2004). Саратов, 2004. С. 254 – 256.
9. Balakina, M.Yu. Modeling of epoxy oligomers with nonlinear optical chromophores in the main chain: molecular dynamics and quantum chemical study / M.Yu.Balakina, O.D. Fominykh, F. Rua, V Branchadell // Int. J. of Quantum Chemistry. 2007 - №107, P. 2398 – 2406.
10. Лимаренко, Н.А. Электретный и пьезоэффекты в эпоксидных полимерах / Н.А. Лимаренко, Е. Н. Мочалова, М.Ф. Галиханов, Р.Я. Дебердеев // Вестник Казанского технологического университета.- 2012, Т 15, №10, С.126-127.
11. Мочалова, Е.Н. Исследование влияния частоты пространственной сетки на физико-механические и адгезионные свойства модифицированных эпоксидных композитов / Е.Н. Мочалова, Р.М. Гарипов // Вестник Казанского технологического университета.- 2011, Т 14, №14, С.205-210.

---

© **Е. Н. Мочалова** - канд. техн. наук, доц. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, trpkml1@kstu.ru; **Н. А. Лимаренко** – асп. той же кафедры, natalimarenko@gmail.com; **Р. Я. Дебердеев** – д-р техн. наук, проф., зав. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, rudeberdeev@rambler.ru.