

Н. А. Лимаренко, Е. Н. Мочалова, М. Ф. Галиханов,
Р. Я. Дебердеев

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРЕТОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ключевые слова: короноэлектреты, термоэлектреты, эпоксидные олигомеры, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери.

Получены электретные материалы на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, отвержденной отвердителями аминного типа. Получены графические зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от частоты.

Key words: coronelectrets, thermoelectrets, epoxy oligomers, permittivity, dielectric loss.

Electret materials were produced based on epoxy resin grade ЭД-20 cured by amine curing agent. And obtained plots dependence of the dielectric permittivity and dielectric loss tangent of the frequency.

Введение

На сегодняшний день эпоксидные полимеры занимают особое место среди полимерных материалов, благодаря своим свойствам и возможности получения на их основе изделий широкого спектра назначения. Данные материалы отличаются широким диапазоном физико-механических и физико-химических свойств, которые обеспечивают, главным образом, природой и количеством отверждающих агентов. В то же время полимеры становятся наиболее востребованы для создания электретных материалов. Для большинства полимерных систем электретный эффект изучен достаточно хорошо [1-4]. Менее всего исследованы электреты на основе пространственно – сетчатых полимеров [5, 6]. Однако, именно эти материалы, благодаря своим структурным особенностям, могут обладать достаточно высокой поверхностной плотностью заряда и способностью сохранять его в течение длительного времени. Для создания стабильных термо- и короноэлектретов перспективно использование эпоксидных полимеров. Особое внимание при изучении данных систем необходимо оказывать молекулярной структуре полученных композитов и ее динамике в ходе теплового движения. Среди многих методов изучения структуры термо- и короноэлектретов важное место принадлежит диэлектрической спектроскопии, получившей значительное теоретическое и экспериментальное развитие в последнее время [7]. Исследования диэлектрических свойств электретных материалов, на основе эпоксидных олигомеров, позволяют получить обширную информацию о молекулярной структуре, межмолекулярных взаимодействиях, кинетике и механизмах молекулярных процессов в них. Интерес к исследованиям диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь полимеров обусловлен не только важностью этих характеристик для практического применения, но и для получения сведений о строении полимерных материалов. Целью настоящей работы явилось изучение ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ эпоксидных полимеров и электретов на их основе.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны материалы на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, с использованием олигомерного реакционноспособного эпоксипуретановый модификатора ПЭФ-3А. Для отверждения композиции использовали отвердители аминного типа ПЭПА и Л-20 в стехиометрическом соотношении.

Для проведения исследований были получены термоэлектреты и короноэлектреты на основе эпоксидной смолы. Термоэлектреты получали в процессе отверждения электретных материалов при $T=90^{\circ}\text{C}$ с одновременной поляризацией в постоянном поле напряжением 5 кВ в течение 2 часов, охлаждение проводили в электрическом поле в течение 30 минут. Короноэлектреты получали поляризацией, предварительно отвержденных при $T=90^{\circ}\text{C}$ в течение 2 – х часов образцов в коронном разряде в течение 30 с при напряжении 5 кВ.

Измерение диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ эпоксидных материалов проводили методом диэлектрической спектроскопии на оборудовании Broadband Dielectric Spectroscopy (Novocontrol).

Обсуждение результатов

Исследования, полученных ранее короно- и термоэлектретов на основе эпоксидиановой смолы при различном содержании отвердителя ПЭПА показали, что при увеличении содержания отвердителя в составе композиции с 5 до 15% происходит увеличение потенциала поверхности короноэлектретов с 200 до 415 В, а термоэлектретов с 270 до 800 В [8], причем максимальное значение потенциала поверхности соответствует стехиометрическому соотношению отвердителя. Наблюдаемое можно объяснить увеличением частоты пространственной сетки, образующейся в результате отверждения эпоксиаминной матрицы [9]. Описанные дальнейшие эксперименты были проведены при стехиометрических соотношениях отвердителей в составе композиции.

Из литературы [10] известно, что для

отвержденных композитов на основе эпоксидных олигомеров характерны два механизма диэлектрической релаксации: дипольно-сегментальный (α -процесс) и дипольно-групповой (β -процесс). На рисунке 1 (а,б) приведены частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь в области β -процесса для термо-, коронозлектретов и незаряженного образца на основе эпоксициановой смолы ЭД-20, отвержденной ПЭПА.

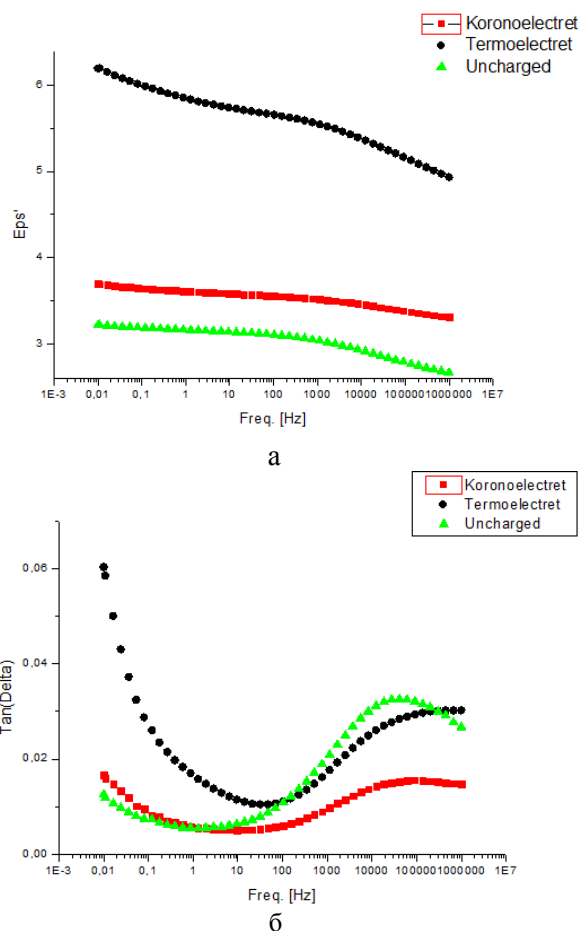


Рис. 1 – Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) от частоты, для незаряженного образца (1), коронозлектрета (2) и термоэлектрета (3) на основе эпоксициановой смолы ЭД-20, отвержденной ПЭПА в стехиометрическом соотношении

Видно, что характер зависимостей ϵ и $\tan \delta$ от частоты аналогичен для заряженных и незаряженных образцов. Экспериментальные зависимости констатировали рост диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь (при низких частотах) при переводе эпоксидного композита в электретное состояние. Вклад поляризационных процессов увеличивается от незаряженных образцов к коронозлектретам и термоэлектретам (рис.1 а), т.к. увеличивается количество свободных носителей зарядов, что повышает диэлектрическую проницаемость материала. Максимальные значения ϵ

и $\tan \delta$ (для низких и средних частот) характерны для термоэлектрета, т.к. при его получении в результате поляризации диэлектрика, происходит ориентация диполей, и при последующем охлаждении носители зарядов оказываются надолго «замороженными» в структуре сетчатого продукта отверждения, перешедшего в стеклообразное состояние. Меньшие значения ϵ и $\tan \delta$, констатированы для коронозлектрета. Однако эти значения выше, чем в незаряженном образце (при низких и средних частотах), т.к. при коронном разряде, ориентация хотя и возникает в приповерхностном слое, но может быть связана, как с окислением поверхности полимера с образованием дипольных групп, так и с наведенной ориентацией при инъекции зарядов, с последующим захватом на ловушках.

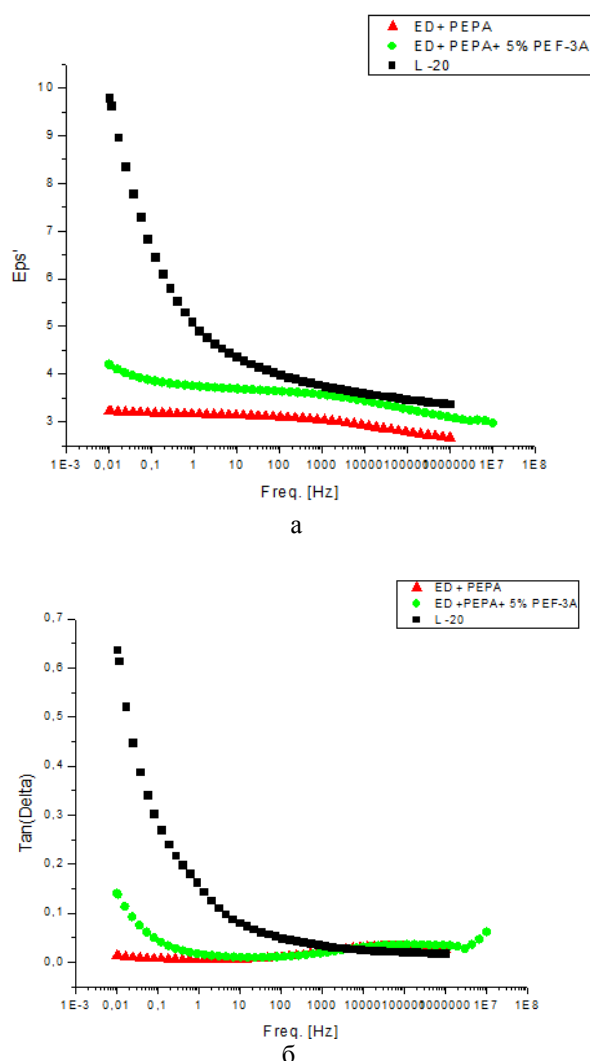


Рис. 2 – Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) от частоты, для термоэлектретов на основе эпоксициановой смолы ЭД-20, отвержденных ПЭПА (1), Л-20 (2) и содержащих 5% масс. ПЭФ-3А, при отверждении ПЭПА (3)

В диапазоне исследуемых частот происходит монотонное снижение проницаемости для всех

образцов, которое может быть объяснено тем, что диполи полярных групп при высоких значениях частот не успевают ориентироваться и ориентационная поляризация отсутствует.

Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (рис.1 б) характеризуются наличием точек перегиба в области средних частот и последующим ростом значений $\tan \delta$ для всех образцов, причем для незаряженного образца этот рост более значителен по сравнению с термо- и короноэлектретом. Рост тангенса угла диэлектрических потерь в области средних и высоких частот, вероятно, может быть объяснен возрастанием вклада заторможенности ориентационной поляризации, наиболее проявляющийся для незаряженного образца.

На рисунке 2 (а, б) приведены зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от частоты, для термоэлектретов, полученных на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, отвержденной ПЭПА и Л-20, с использованием модификатора ПЭФ-3А. Данные кривые констатируют зависимость между диэлектрическими свойствами и структурой эпоксидного полимера. При получении термоэлектрета на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, отверждением Л-20 (2), а также для термоэлектрета, полученного с использованием ПЭФ-3А, при отверждении ПЭПА (3), характерно увеличение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, по сравнению с термоэлектретом на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, отвержденной ПЭПА (1).

При получении композиции на основе эпоксидной смолы с модификатором ПЭФ-3А, а также при использовании в качестве отвердителя Л-20, являющегося модифицированным алифатическим амином, происходит снижение частоты пространственной сетки, по сравнению с полимером, полученным при отверждении ПЭПА. В стеклообразном состоянии снижение частоты пространственной сетки (уменьшения количества точек разветвления и сшивок), приводит к увеличению плотности упаковки и увеличению межмолекулярного взаимодействия, тем самым снижая долю макромолекул, способных релаксировать. Меньшие значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, при получении термоэлектрета с модификатором ПЭФ-3А, по

сравнению с термоэлектретом, полученным при отверждении Л-20, можно объяснить небольшим содержанием ПЭФ-3А в составе отвержденного композита (5% масс.). При дальнейшем увеличении содержания ПЭФ-3А, в составе полимерной матрицы, частота пространственной сетки будет и дальше снижаться, за счет этого плотность упаковки и межмолекулярное взаимодействие будет увеличиваться, и вероятнее всего, ϵ и $\tan \delta$ будут увеличиваться.

Таким образом, на диэлектрические характеристики электретов на основе пространственно-сетчатых полимеров, оказывает влияние не только характер поляризационных явлений при получении, но и образующаяся в процессе отверждения структура трехмерной полимерной матрицы.

Авторы выражают признательность профессору Реймунду Герхарду (Reimund Gerhard) и его группе (Факультет математики и физики, Университет Потсдама, Германия – Universität Potsdam, Faculty of Mathematics and Science, Germany) за помощь в проведении и обсуждении эксперимента.

Литература

1. Ю. А. Гороховатский, *Соросовский образовательный журнал*, **8**, 92-98 (1997).
2. М.Ф. Галиханов, Р.Я. Дебердеев, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **13**, 4, 45-57 (2010).
3. А.А. Рычков, В.Г. Бойцов, *Электретный эффект в структурах полимер-металл*. Изд-во РГПУ им. Герцена, Санкт-Петербург, 2000. 250 с.
4. В.А. Гольдаде, Л. С. Пинчук. *Электретные пластмассы: физика и материаловедение*. Наука и техника, Москва, 1987. 231 с.
5. В.Н. Студенцов, Р.В. Левин, *Композит – 2004* (Саратов, июль 6-8, 2004). Саратов, 2004. С. 254 – 256.
6. M.Yu.Balakina, O.D. Fominykh, F. Rua, V Branchadell. *Int. J. of Quantum Chemistry*, 107, 2398 – 2406 (2007).
7. S.D. Dodd, N.M. Chalashkanov, J.C. Fothergill, L.A. Dissado. *Int. C. on Solid Dielectrics* (Potsdam, Germany, July 4-9, 2010).
8. Н.А. Лимаренко, Е. Н. Мочалова, М.Ф. Галиханов, Р.Я. Дебердеев, *Вестник Казан. технол. ун -та*, **15**, 10, 126-127 (2012)
9. Е.Н. Мочалова, Р.М.Гарипов, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **14**, 14, 205-210 (2011).
10. И.З. Чернин, Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердев, *Эпоксидные полимеры и композиции*. Химия, Москва, 1982. 232с.

© Н. А. Лимаренко - асп. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, natalimarenko@gmail.com; Е. Н. Мочалова - канд. техн. наук, доц. той же кафедры, tppkm1@kstu.ru; М. Ф. Галиханов - д-р техн. наук, проф. той же кафедры, mgalikhanov@yandex.ru; Р. Я. Дебердеев - д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, deberdeev@kstu.ru, tppkm1@kstu.ru.