

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРЕТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭПОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМОЛЫ DER-331 ОТ УСЛОВИЙ ОДНОВРЕМЕННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ОТВЕРЖДЕНИЯ

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

Получены электретные материалы на основе эпоксидиановой смолы DER-331, отвержденной стехиометрическим количеством отвердителя ДЭТА. Выявлены зависимости электретных характеристик эпоксидных композитов от условий одновременной поляризации и отверждения.

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

Electret materials prepared on based epoxy resin DER-331 with hardener diethylenetriamine which were in a stoichiometric ratio. We identified depending electret characteristics of epoxy materials from the conditions of simultaneous polarization and curing.

Введение

Для большинства полимерных систем электретный эффект на сегодняшний день достаточно хорошо изучен [1-4]. Исследования электретных характеристик пространственно-сетчатых полимеров, в частности эпоксидных, по сравнению с термопластичными полимерами, проведены достаточно ограничено [5-8]. Однако, использование эпоксидных полимеров особенно перспективно для создания стабильных термоэлектретов. Особое внимание при изучении данных систем необходимо оказывать структуре полученных композитов [9, 10].

Цель настоящей работы заключалась в получении стабильных термоэлектретов на основе эпоксидиановой смолы DER-331 и исследовании влияния условий получения композитов на их электретные характеристики: эффективный поверхностный потенциал заряда ($V_{\Sigma 1}$, $V_{\Sigma 2}$), эффективную поверхностную плотность заряда ($\sigma_{\Sigma \phi}$) и напряженность электростатического поля электрета (E).

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны материалы на основе эпоксидианового олигомера DER-331 и отвердителя - алифатического амина диэтилентриамина (ДЭТА).

Для проведения исследований были получены термоэлектреты на основе эпоксидной смолы DER-331 в процессе совмещения синтеза полимера с поляризацией в постоянном электрическом поле, с последующим охлаждением в поле в течение 30 минут. Напряжение поляризации варьировали от 5 до 15 кВ, температуру поляризации и отверждения - от 80 до 120 °С.

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

Обсуждение результатов

Проведенные ранее исследования термоэлектретов на основе эпоксидной смолы DER-331 с ис-

пользованием различных отвердителей показали, что максимальные значения электретных характеристик соответствуют стехиометрическому содержанию отвердителя в составе композиции, при недостатке и избытке отвердителя значения потенциала поверхности V_{Σ} и других электретных характеристик снижаются [8], поэтому все дальнейшие исследования были проведены при стехиометрическом содержании смолы и отвердителя. Спад поверхностного потенциала полимерного электрета и других электретных характеристик во времени хранения имеют монотонно убывающий характер. Значения V_{Σ} , $\sigma_{\Sigma \phi}$ и E для всех образцов стабилизируются примерно к 15 суткам хранения.

Влияние условий одновременной поляризации и отверждения на эффективный поверхностный потенциал V_{Σ} полимерного электрета на основе смолы DER-331, отвержденной стехиометрическим количеством ДЭТА, представлено на рисунках 1-3.

Как видно из рисунка 1, максимальное значение $V_{\Sigma}=0,75$ кВ соответствует напряжению поляризации 5 кВ, при повышении напряжения поляризации происходит снижение V_{Σ} примерно до 0,4 кВ, та же картина характерна и для эффективной поверхностной плотности заряда и напряженности электростатического поля электрета.

Наблюдаемый эффект может быть объяснен электрическим пробоем при больших значениях напряжения поляризации.

Зависимость максимального поверхностного потенциала (рис. 2), эффективной поверхностной плотности заряда и напряженности электростатического поля электрета для композита на основе смолы DER-331, отвержденной стехиометрическим количеством ДЭТА, от температуры поляризации и отверждения имеет экстремальный характер.

С ростом температуры поляризации от 80 до 100 °С при одновременном отверждении происходит рост максимального эффективного поверхностного потенциала от 0,2 кВ до 1,0 кВ (рис. 2), эффективной поверхностной плотности заряда от 0,062 мкК/м² до 0,431 мкК/м² и напряженности электростатического поля электрета от 7,1 кВ/м до 27,6

кВ/м, максимум соответствует примерно 100°C. Наблюдаемое может быть объяснено тем, что с ростом температуры скорость реакции отверждения возрастает, выше определенной температуры ориентация молекулярных диполей затрудняется за счет быстрой фиксации пространственной структуры полимера трехмерной сеткой, что соответствует снижению максимальных значений V_s , $\sigma_{эд}$, E .

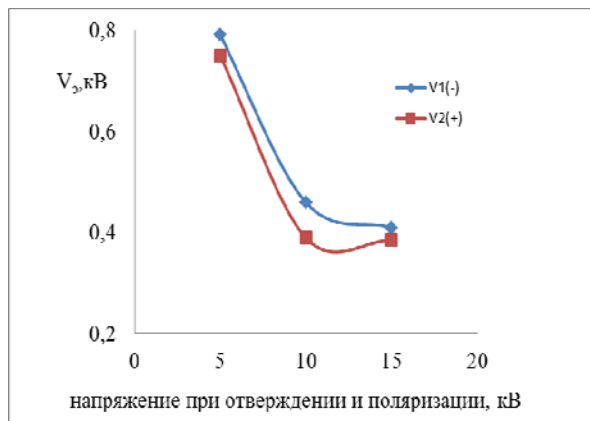


Рис. 1 - Зависимость максимального эффективного поверхностного потенциала V_s от напряжения поляризации при одновременном отверждении в течение двух часов при 90°C для композита на основе смолы DER-331, отвержденной стехиометрическим количеством ДЭТА

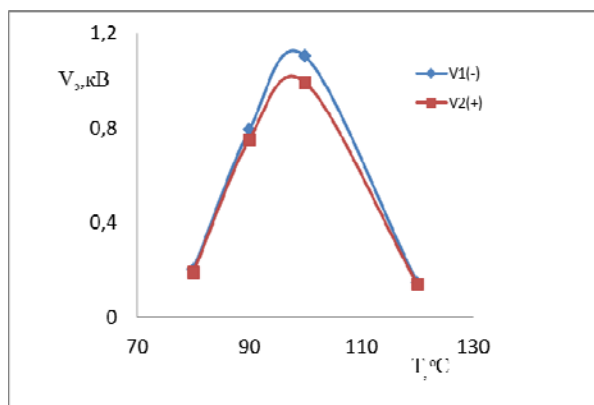


Рис. 2 - Зависимость максимального эффективного поверхностного потенциала V_s от температуры поляризации при одновременном отверждении и поляризации с напряжением 5 кВ в течение двух часов для композита на основе смолы DER-331, отвержденной стехиометрическим количеством ДЭТА

Представленные на рисунке 3 зависимости максимального эффективного поверхностного потенциала V_s от продолжительности отверждения при температуре 90°C показывают рост V_s от 0,2 кВ (1 час) до 1,9 кВ (3 часа), эффективной поверхностной плотности заряда от 0,13 мкК/м² до 0,506 мкК/м² и напряженности электростатического поля электрета от 14,4 кВ/м до 28,5 кВ/м соответственно. Таким образом, целесообразно увеличить продолжитель-

ность времени одновременной поляризации и отверждения до трех часов.

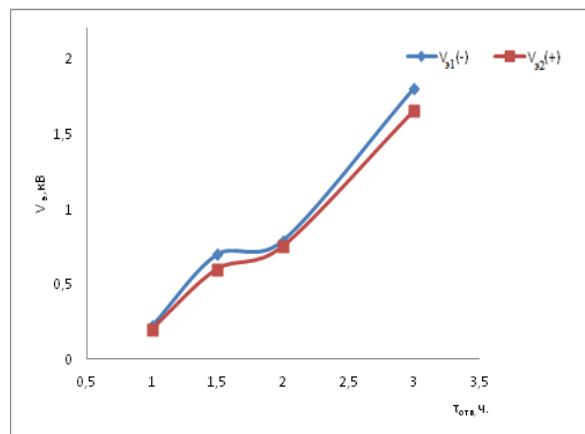


Рис. 3 - Зависимость максимального эффективного поверхностного потенциала V_s от времени отверждения при 90°C и одновременной поляризации с напряжением 5 кВ, для композита на основе смолы DER-331, отвержденной стехиометрическим количеством ДЭТА

Дипольная поляризация играет важную роль в процессах регистрации релаксационного диэлектрического спектра эпоксидных полимеров, т.к. эти материалы относятся к полярным. В таких полимерах формирование и релаксация электрического состояния определяется взаимодействием гомо- и гетерозарядов [11]. Есть вероятность управления этим взаимодействием: молекулярные диполи после поляризации ориентируются в направлении полярирующего поля, пространственная структура полимера фиксируется трехмерной сеткой химических связей, в результате носители зарядов оказываются надолго «замороженными» в структуре сетчатого продукта отверждения.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что на структуру трехмерной полимерной матрицы, образующейся в процессе отверждения, существенное влияние наряду с соотношением компонентов в составе композиции, оказывают условия одновременной поляризации и отверждения. Большинство свойств отвержденных эпоксидных полимеров (в том числе и электретные) определяются пространственной структурой, образующейся в процессе отверждения.

Литература

1. Гольдаде В.А., Пинчук Л.С. Электретные пластмассы: физика и материаловедение. Наука и техника, Москва, 1987. - 231 с.
2. Гороховатский Ю. А. Электретный эффект и его применение // Соросовский образовательный журнал. - 1997. - №8. - С.92 – 98.
3. 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.

4. Рычков А.А., Бойцов В.Г. Электретный эффект в структурах полимер-металл. Санкт-Петербург, Изд-во РГПУ им. Герцена, 2000. - 250 с.
5. 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.
6. Студенцов В.Н., Левин Р.В. Полимерные электреты на основе реактопластов // Доклады Междунар. конф. Композит-2004 (Саратов, июль 6-8, 2004). Саратов, 2004. С. 254–256.
7. 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.
8. Мочалова, Е.Н. Исследование электретных характеристик эпоксидных композитов на основе смолы DER-331 с различным содержанием отвердителя / Е.Н. Мочалова, Н.А. Лимаренко, Р.Я. Дебердеев // Вестник Казанского технологического университета. - 2013, Т. 16, № 21, С. 178-180.
9. 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.
10. 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.
11. Галиханов М.Ф. Электретные свойства сополимера винилхлорида с винилацетатом и его композиций с тальком. / Галиханов М.Ф., Гольдаде В.А., Дебердеев Р.Я. // Высокомолек. соед. – Сер. А. – 2005. – Т. 47. – № 2. – С. 264–269.

© **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, trpkml@kstu.ru; **А. В. Леонтьева** – магистрант той же кафедры; **Р. Я. Дебердеев** - д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, rudeberdeev@rambler.ru.