

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 обеспечиваются, 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, позволят 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 $\text{tg} \delta$ 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 эпоксиуретановый 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 $T=900\text{C}$ 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 $T=900\text{C}$ 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 $\text{tg} \delta$ 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-, короноэлектретов и незаряженного образца на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, отвержденной ПЭПА. а б Рис. 1 – Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) от частоты, для незаряженного образца (1), короно- (2) и термоэлектрета (3) на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, отвержденной ПЭПА в стехиометрическом соотношении Видно, что характер зависимостей ϵ и $\text{tg } \delta$ 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 короно- и термоэлектретам (рис.1 а), т.к. увеличивается количество свободных носителей зарядов, что повышает диэлектрическую проницаемость материала. Максимальные значения ϵ и $\text{tg } \delta$ (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 $\text{tg } \delta$, констатированы для короноэлектрета. 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. а б Рис. 2 – Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) от частоты, для термоэлектретов

на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, отвержденных ПЭПА (1), Л-20 (2) и содержащих 5% масс. ПЭФ-ЗА, 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 $\operatorname{tg} \delta$ 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-ЗА. 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-ЗА, 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-ЗА, 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-ЗА, по сравнению с термоэлектретом, полученным при отверждении Л-20, можно объяснить небольшим содержанием ПЭФ-ЗА в составе отвержденного композита (5% масс.). При дальнейшем увеличении содержания ПЭФ-ЗА, 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 $\operatorname{tg} \delta$ 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.