

УДК 678: 621.319.2

ВЛИЯНИЕ ТИПА ОТВЕРДИТЕЛЯ НА ЭЛЕКТРЕТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ТВЕРДОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХЕМОЭЛЕКТРЕТОВ

Е.Н. Мочалова¹, М.Ф. Галиханов², Ю.С. Воронина³

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет;
420015, Россия, Казань; ул. к. Маркса, 68; e-mail: alsu.minzagirova@mail.ru

²Казанский национальный исследовательский технологический университет;
420015, Россия, Казань; ул. к. Маркса, 68; mgalikhanov@yandex.ru.

³Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова;
308012, Россия, Белгород, ул. Костюкова, 46; e-mail: yuliavoronina@mail.ru

Аннотация. Для проведения исследований получены неполяризованные образцы на основе олигомера DER-331 и модификатора ПЭФ-3А и хемоэлектреты аналогичного состава в аналогичных условиях. В качестве отвердителей для системы олигомер-модификатор использовали отвердители с функциональными аминными группами ДЭТА и Л-20. Для полученных образцов определяли электретные характеристики и твердость по Шору D. Цель исследования заключалась в выявлении влияния типа отвердителя на электретные характеристики и твердость по Шору D модифицированных образцов. Экспериментальным путем установлены оптимальные соотношения модификатора ПЭФ-3А в составе композиции эпоксидный олигомер-модификатор при использовании отвердителей ДЭТА и Л-20. По результатам исследований установлено, что характеристики сетчатых эпоксидных полимеров (электретные и прочностные) определяются структурной организацией трехмерной полимерной матрицы, зависящей как от химической структуры исходных компонентов (олигомеров, отвердителей), так и от условий получения полимерных материалов. Перевод сетчатых полимерных структур, в том числе и модифицированных, в поляризованное состояние сопровождается увеличением прочностных характеристик, по сравнению с неполяризованными образцами аналогичного состава.

Ключевые слова: поляризация, хемоэлектрет, электретные характеристики, модификация, эпоксидный олигомер DER-331, эпоксидный олигомер ПЭФ-3А

ВВЕДЕНИЕ

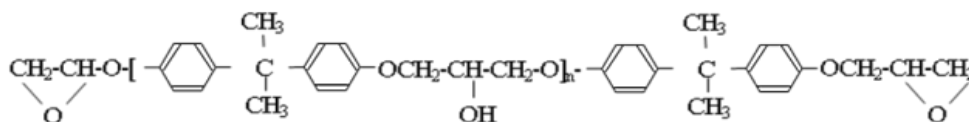
В настоящее время использование пространственно-сетчатых эпоксидных полимеров различными отраслями промышленности возможно, благодаря их структурным особенностям, за счет которых эти материалы могут легко подвергаться модификации [1-3]. Немодифицированная полимерная матрица, полученная в процессе отверждения из эпоксиаминных композиций, имеет достаточно жесткое строение за счет близкого расположения узлов сетки и отсутствия гибких элементов в межузловых цепях [3-5].

Эластифицирующими компонентами в эпоксидных полимерах могут выступать как отвердители (например, модифицированные алифатические амины, амидные производные), так и модификаторы активного типа действия, встраивающиеся в структуру полимерной матрицы за счет химического взаимодействия с отвердителем системы. Совмещение процессов отверждения и поляризации сетчатых полимеров позволяет получать хемоэлектреты при фиксировании ориентированных в электрическом поле диполей и смещенных ионов химическим путем. Проведение процесса отверждения в электрическом поле ведет к появлению некоторых структурных особенностей и комплекса свойств материала, связанных с формированием трехмерной сетки полимерной матрицы в условиях физической модификации [6-11].

Целью исследования было выяснить, какое влияние оказывает тип отвердителя на свойства трехмерной полимерной модифицированной матрицы заданного состава.

ОСНОВНОЙ РАЗДЕЛ

В качестве основного олигомера, образующего структуру полимерной матрицы, был выбран эпоксидный олигомер DER-331 (The Dow Chemical Company), общей химической формулы, представленной на рис.1, основные характеристики олигомера приведены в таблице 1. В качестве модификатора эпоксидной системы использован низкомолекулярный эпоксиуретановый олигомер ПЭФ-3А, общей химической формулы, представленной на рисунке 2, основные характеристики эпоксиуретанового олигомера приведены в таблице 2. Содержание модификатора ПЭФ-3А в составе композиции варьировали от 2,5 до 10,0 масс. %.



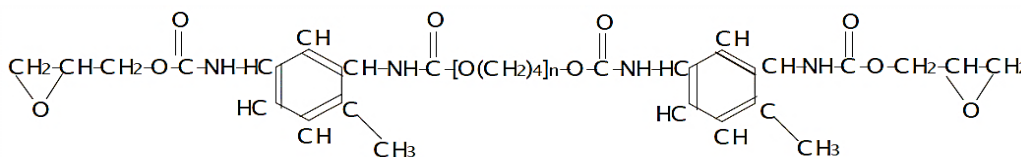
n≈0,15

Рис. 1. Общая химическая формула эпоксидного олигомера DER-331

Таблица 1.

Основные характеристики эпоксидного олигомера DER-331

Показатель	Значение
Эквивалентная масса эпоксигруппы	182–192
Гидролизуемый хлорид, %, не более	0,05
Температура вспышки, °С	≈ 252
Плотность, кг/м ³	1160
Вязкость при 20°С, Па·с	1100–1400



n=15

Рис. 2. Общая химическая формула эпоксиуретанового олигомера ПЭФ-3А

Таблица 2.

Основные характеристики эпоксиуретанового олигомера ПЭФ-3А

Показатель	Значение
Средняя молекулярная масса	1500
Содержание эпоксидных групп, %	6-7
Плотность, 20 °С, кг/м ³	1200
Вязкость при 30°С, Па·с	528,1

Для проведенных исследований в качестве отверждающего агента были выбраны отвердители с функциональными аминными группами: на основе алифатических (этиленовых) аминов (диэтилентриамин (ДЭТА)) и на основе полиаминоамидов (отвердитель Л-20). Химические формулы и основные характеристики отвердителей приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Основные свойства отвердителей

Отвердитель	Химическая формула	М	ρ^{20} , г/см ³	η^{20} , мПа·с
ДЭТА	H ₂ N(CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₂ NH ₂	103	0,952	7,7
Л-20	H ₂ N-R-NH-R ₁ -(CO)-R ₂ -(CO)-R-NH-R ₁ -NH ₂	-	1,030	(12)·10 ³

Проведенные ранее исследования при получении хемозлектретов на основе эпоксидного олигомера DER-331 с использованием различных отвердителей показали, что максимальные значения электретных характеристик соответствуют стехиометрическому содержанию отвердителя в составе композиции, при недостатке и избытке отвердителя значения потенциала поверхности и других электретных характеристик снижаются [6]. Все исследования были проведены с образцами, полученными при стехиометрическом соотношении олигомера и отвердителя.

Для проведения исследований были получены неполяризованные образцы путем синтеза полимера (смеси эпоксидного и эпоксиуретанового олигомеров) и хемозлектреты на их основе в аналогичных условиях – при совмещении синтеза с поляризацией в постоянном электрическом поле, с последующим охлаждением в поле в течение 30 минут. Температура при получении образцов с использованием ДЭТА в качестве отверждающего агента составляла 90 °С, при использовании Л-20 - 120 °С, напряжение, подаваемое на поляризующие электроды, составило 5, 10 и 15 кВ, продолжительность одновременных отверждения и поляризации варьировали от 1 до 4 часов.

Параметры электростатического поля хемозлектретов (потенциал поверхности V_з, эффективную поверхностную плотность заряда $\sigma_{эф}$ и напряженность электростатического поля E)

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

Твердость по Шору D H_D определяли для отвержденных образцов с использованием твердомера (дюрометра) HG1B по Шору D в соответствии с ГОСТ 24621-2015. За результат испытания принимали среднее значение пяти измерений в разных местах поверхности образца.

Ошибка измерения электретных и прочностных характеристик образцов не превышала 5%.

На рисунке 3 приведены зависимости потенциала поверхности (V_s) для хемозлектретов на основе олигомера DER-331, полученных при различном содержании модификатора ПЭФ-3А, при отверждении стехиометрическим количеством ДЭТА (а), и Л-20 (б) при одновременных отверждении и поляризации с напряжением 5 кВ в течение 2 часов. Как видно из рисунка, кривые временного спада потенциала поверхности (V_s) образцов на основе олигомера DER-331 при отверждении ДЭТА и Л-20 имеют различный характер. Зависимости потенциала поверхности для модифицированных хемозлектретов на основе олигомера DER-331 при отверждении ДЭТА (рисунок 3а) характеризуются плавными кривыми спада с течением времени. Максимальные значения электретных характеристик на начальном этапе хранения образцов (до 20 суток) соответствуют содержанию модификатора ПЭФ-3А 7,5 и 5,0 масс. %, увеличение содержания модификатора ПЭФ-3А до 10,0 масс. % в составе композиции приводит к снижению потенциала поверхности на начальном этапе хранения образцов. Кривые спада потенциала поверхности для модифицированных хемозлектретов на основе олигомера DER-331 при отверждении Л-20 (рисунок 3б) содержат участок (до 10 суток хранения образцов), характеризующийся резким снижением потенциала поверхности.

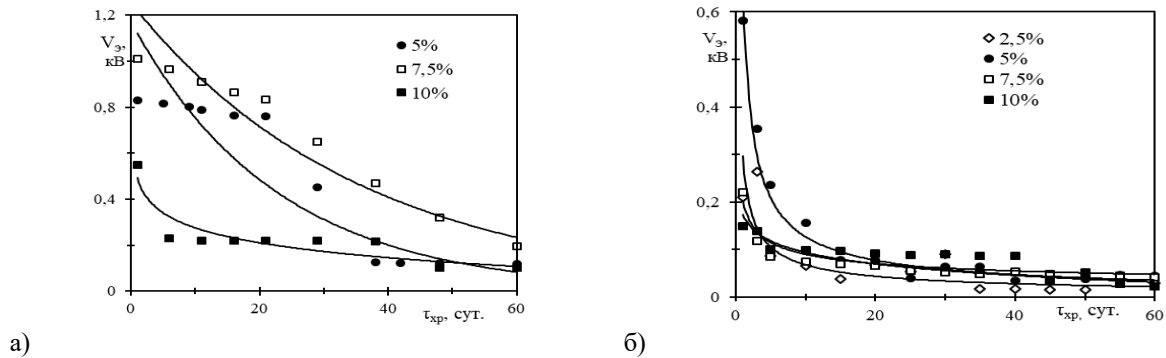


Рис.3. Зависимости потенциала поверхности (V_s) для модифицированных хемозлектретов на основе олигомера DER-331, полученных в условиях одновременного отверждения и поляризации с напряжением 5 кВ в течение 2 часов, стехиометрическим количеством отвердителей ДЭТА (а) и Л-20 (б) при различном содержании ПЭФ-3А

При последующем хранении образцов после 10-15 суток снижение потенциала поверхности характеризуется плавным снижением показателя. Различный характер кривых спада потенциала поверхности в данном случае объясняется используемым отвердителем. При использовании в качестве отвердителя эпоксидного олигомера ДЭТА образующаяся трехмерная полимерная матрица характеризуется густосетчатым строением за счет близкого расположения узлов пространственной сетки и отсутствия гибких элементов в межузловых цепях.

При использовании в качестве модификатора эпоксиуретанового олигомера ПЭФ-3А в структуру пространственной сетки на основе олигомера DER-331 дополнительно вводятся полярные уретановые группы, атомы водорода, которых являются носителями положительных зарядов, а атомы кислорода - наиболее вероятными носителями отрицательных зарядов (рисунок 4а). Это приводит к росту электретных характеристик, в частности и потенциала поверхности электрета (V_s).

При использовании в качестве отвердителя Л-20, являющегося полиаминоамидом, происходит дополнительная эластификация эпоксидной матрицы (снижение частоты пространственной сетки), при этом в структуру модифицированной эпоксидной матрицы также вводятся полярные группы, способные к поляризации (рисунок 4б).

Увеличение содержания модификатора ПЭФ-3А в составе композиции до 5,0 масс. % приводит как к увеличению количества полярных групп, способных к поляризации, так и к снижению частоты пространственной сетки. Дополнительное снижение частоты пространственной сетки модифицированной полимерной матрицы приводит к резкому снижению электретных

характеристик хемозлектроета на начальном участке хранения образцов (до 10 суток) при содержании модификатора ПЭФ-3А 5 масс. % (рисунок 3б).

Незначительное снижение электретных характеристик для хемозлектроетов, модифицированных ПЭФ-3А, при увеличении содержания модификатора в составе композиции (как в случае использования в качестве отвердителя ДЭТА, так и Л-20), может быть объяснено с точки зрения двух конкурирующих факторов: снижения подвижности полярных групп за счет сильного межмолекулярного взаимодействия физического характера в структуре пространственной сетки трехмерного полимера и роста количества функциональных групп, способных участвовать в процессах поляризации, с участием дипольно-сегментальных фрагментов. С увеличением содержания модификатора ПЭФ-3А в составе композиции подвижность полярных групп снижается, но одновременно возрастает количество функциональных групп, способных к поляризации. Снижение частоты пространственной сетки также приводит к снижению электретных характеристик.

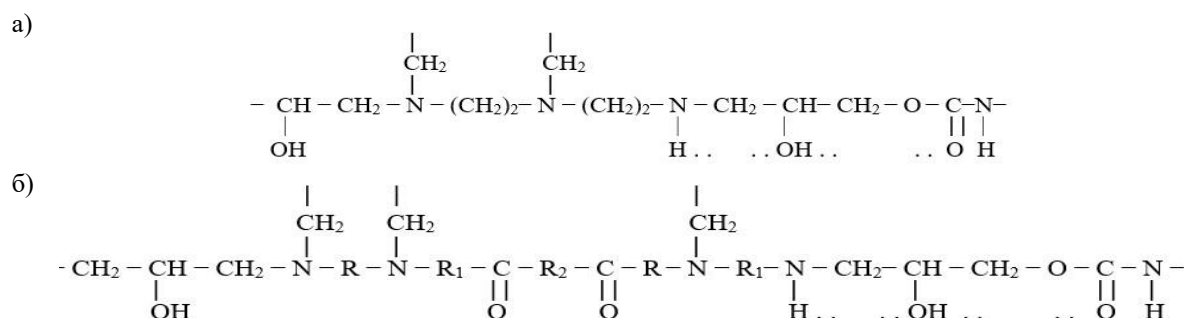
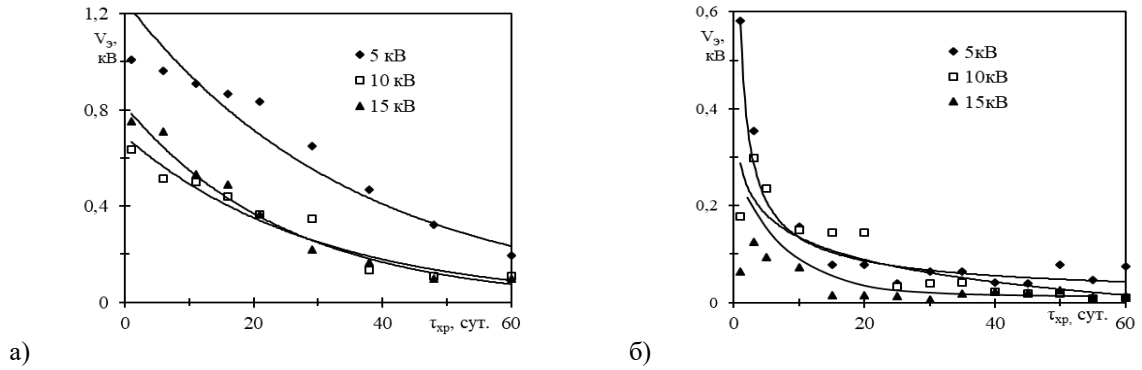


Рис. 4. Схематическое изображение узла для образцов на основе эпоксидного олигомера DER-331 при встраивании модификатора ПЭФ-3А в полимерную матрицу, отвердитель ДЭТА (а) и Л-20 (б)

Аналогичными кривыми спада характеризуются и другие электретные характеристики: эффективная поверхностная плотность заряда ($\sigma_{\text{эф}}$) и напряженность электростатического поля (Е). Максимальные остаточные значения электретных характеристик (на 60 сутки хранения) для образцов на основе олигомера DER-331 при отверждении ДЭТА соответствуют содержанию модификатора ПЭФ-3А 7,5 масс. % в составе композиции ($V_s=0,195$ кВ), при отверждении Л-20 – 5,0 масс. % ($V_s= 0,045$ кВ) соответственно. Полученные экспериментальные данные также объясняются конкурирующими факторами: снижением подвижности полярных групп за счет сильного межмолекулярного взаимодействия физического характера в структуре пространственной сетки трехмерной полимерной матрицы и ростом количества функциональных групп, способных участвовать в процессах поляризации, с участием дипольно-сегментальных фрагментов.

Влияние напряжения поляризации на электретные характеристики модифицированных хемозлектроетов при использовании отвердителей ДЭТА и Л-20 было исследовано для образцов, изготовленных при содержании модификатора ПЭФ-3А, которому соответствовали максимальные остаточные значения потенциала поверхности (7,5 масс. % ПЭФ-3А в составе композиции при отверждении ДЭТА и 5,0 масс. % при отверждении Л-20).

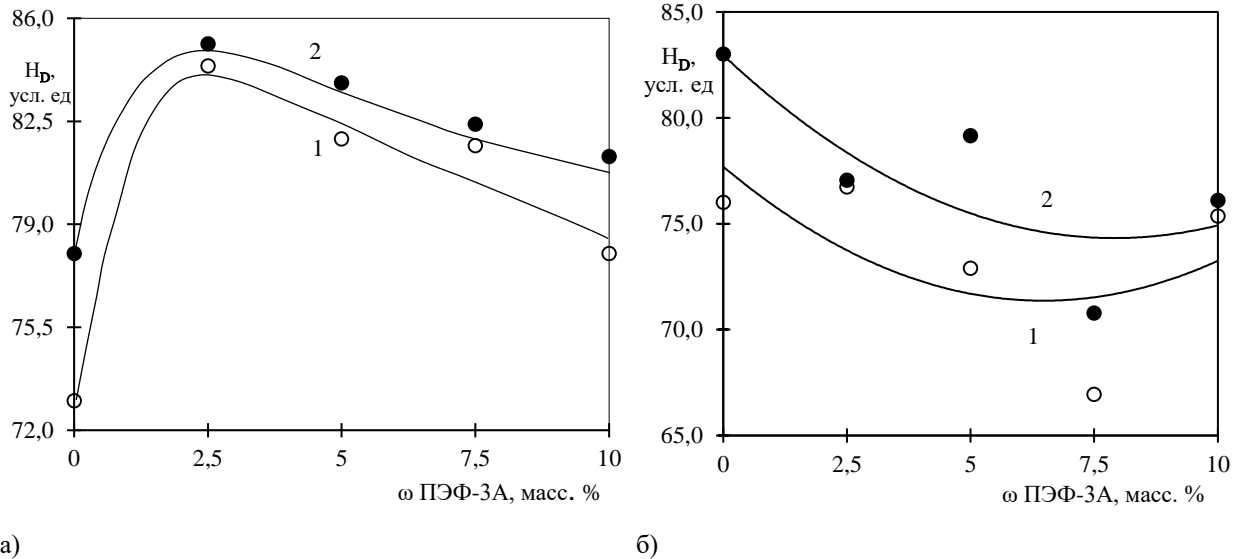
На рисунке 5 приведены зависимости потенциала поверхности (V_s) для модифицированных хемозлектроетов на основе олигомера DER-331, полученных в условиях одновременного отверждения и поляризации при различном напряжении в течение 2 часов с использованием отвердителей ДЭТА (рисунок 5а) и Л-20 (рисунок 5б).



а) Рисунок 5. Зависимости потенциала поверхности (V_s) для модифицированных хемозлектроетров на основе олигомера DER-331, полученных в условиях одновременного отверждения и поляризации при различном напряжении в течение 2 часов, стехиометрическим количеством отвердителей ДЭТА (а) и Л-20 (б)

Характер кривых спада потенциала поверхности (V_s) хемозлектроетров, полученных при различном напряжении, аналогичен кривым приведенным на рисунке 3 и определяется используемым отвердителем. Как видно из рисунка 5, максимальные значения потенциала поверхности (V_s) соответствуют напряжению поляризации 5 кВ, как при отверждении композиции олигомер-модификатор отвердителем ДЭТА, так и отвердителем Л-20. Максимальное остаточное значение потенциала поверхности V_s (на 60 сутки хранения образцов) для модифицированных хемозлектроетров на основе олигомера DER-331 при отверждении ДЭТА соответствует напряжению поляризации 5 кВ и составляет 0,195 кВ, при отверждении Л-20 - 0,075 кВ соответственно. При увеличении напряжения поляризации до 10-15 кВ увеличения значений потенциала поверхности (V_s) не происходит. Аналогичные данные получены для других электроетных характеристик (эффективной поверхностной плотности заряда $\sigma_{эф}$ и напряженности электростатического поля E).

Характер приведенных на рисунке 6 зависимостей твердости по Шору D для модифицированных образцов, полученных при отверждении стехиометрическим количеством ДЭТА (рисунок 6а) и Л-20 (рисунок 6б), также определяется используемым отвердителем.



а) Рис. 6. Зависимости твердости по Шору D (H_D) для модифицированных образцов, полученных при отверждении стехиометрическим соотношением ДЭТА (а) и Л-20 (б) для неполяризованных образцов (1) и хемозлектроетров (2) на основе олигомера DER-331 от содержания модификатора ПЭФ-3А

Кривые зависимости (рисунок 6а) твердости по Шору D от содержания модификатора ПЭФ-3А для неполяризованных образцов (1) и хемозлектроетров (2) на основе олигомера DER-331, отвержденных стехиометрическим количеством ДЭТА, полученных при одновременных отверждении и поляризации при температуре 90 °С с напряжением, подаваемом на электроды 5 кВ имеют экстремальный характер. Максимальные значения твердости по Шору D соответствуют содержанию модификатора ПЭФ-3А 2,5 масс. % в составе композиции как для неполяризованных образцов ($H_D=85,13$ усл.ед.), так и для хемозлектроетров ($H_D=84,38$ усл.ед.). Увеличение содержания

модификатора ПЭФ-3А в составе композиции выше 2,5 масс. % приводит к снижению твердости по Шору D, связанному со снижением частоты пространственной сетки образующейся трехмерной матрицы, являющимся доминирующим над увеличением количества связей физического характера (за счет увеличения содержания ПЭФ-3А в составе композиции).

Приведенные на рисунке 6б зависимости твердости по Шору D от содержания модификатора ПЭФ-3А для неполяризованных образцов (1) и хемозлектретов (2) на основе олигомера DER-331, отвержденных стехиометрическим количеством Л-20, полученных при одновременных отверждении и поляризации при температуре 120 °С с напряжением, подаваемом на электроды 5 кВ свидетельствуют о снижении физико-механических характеристик (твердости по Шору D) при снижении частоты пространственной сетки образующейся трехмерной структуры. Значения твердости по Шору D для неполяризованных образцов (рисунок 6б, кривая 1) не увеличиваются при увеличении содержания модификатора в составе композиции (H_D для немодифицированного образца составила 76 усл. ед., а при содержании модификатора 10 масс. % – 75,35 усл.ед. соответственно). Поэтому даже большое количество физических узлов сетки в системе, как за счет увеличения количества полярных групп при увеличении содержания модификатора ПЭФ-3А в составе материала (для неполяризованных образцов), так и за счет дополнительной ориентации полярных групп, происходящей при поляризации образцов, не приводит к увеличению твердости по Шору D, при увеличении содержания модификатора в составе материала (H_D для немодифицированного хемозлектрета составила 83 усл. ед., а при содержании модификатора 10 масс. % – 76,1 усл.ед. соответственно, (рисунок 6б, кривая 2)).

Перевод сетчатых полимерных структур при использовании любого отвердителя (как ДЭТА, так и Л-20) в поляризованное состояние приводит к увеличению прочностных свойств, по сравнению с неполяризованными системами аналогичного состава, что связано с ориентацией полярных групп, приводящей к возникновению более плотной сетки физических связей.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что характеристики сетчатых эпоксидных полимеров (электретные и прочностные) определяются их структурной организацией, зависящей как от химической структуры исходных компонентов (олигомеров, отвердителей), так и от условий получения полимерных материалов.

Перевод сетчатых полимерных структур, в том числе и модифицированных, в поляризованное состояние сопровождается увеличением прочностных характеристик, по сравнению с неполяризованными образцами аналогичного состава.

Материал подготовлен при поддержке центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

ЛИТЕРАТУРА

1. Unnikrishnan, K.P. Toughening of epoxy resins / K.P. Unnikrishnan, E.T. Thachil // *Designed Monomers & Polymers*. – 2006. – V.9. – №.2. – P.129-152.
2. Cantwell, W.J. The impact resistance of composite materials – a review / W.J. Cantwell, J. Morton // *Composites*. 1991. V. 22. №5. P.347-362.
3. Wang H.-H., Chen J.-C. Polyurethane-Modified Epoxy Resin and Their Polymer Particle Filled Epoxies // *J. Polymer Research*. – 1996. – V.3. – №.2. – P.133-138.
4. Teng, K.-C. Single phase and multiple-phase thermoplastic-thermoset polyblends: 2. Morphologies and mechanical properties of phenoxy-epoxy blends / K.-C. Teng, F.-C. Chang // *Polymer*. – 1996. – V.37. – №12. – P. 2385-2394.
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. Mochalova, E.N. Effect of the Amount of Curing Agent, Curing Temperature, and Polarization on Physicomechanical Characteristics of Epoxyamine Adhesive Compositions Based on DER-331 Oligomer / E.N. Mochalova, N.A. Limarenko, M.F. Galikhanov, R.Ya. Deberdeev // *Polymer Science Series D*. – 2016. – V. 9. – № 4. – P. 396-401.

7. Burganov, R.R. Electret materials based on an epoxy oligomer and multi-walled carbon nanotubes (MWNT-1020) / R.R. Burganov, E.N. Mochalova, M.F. Galikhanov, A.G. Bannov, A.A. Shibaev // *Mendeleev Commun.* – 2017. – V. 27. – P. 38-40.

8. Galikhanov, M. Study of Electret State in Epoxyamine Polymers by Dielectric Spectroscopy / M. Galikhanov, E. Mochalova, I. Gabdrakhmanov, E. Galikhanov, I. Lounev, Yu. Gusev // *J. of Electr. Materials.* – 2019. – V. 48. – No 7. – P. 4473-4477.

9. Mochalova, E.N. Electret and Strength Properties of Polymeric Materials Based on Epoxy Oligomer and Amine Curing Agents / E.N. Mochalova, M.F. Galikhanov, Ya.K. Mikryukova // *Russian Journal of Applied Chemistry.* – 2019. – V. 92. – No. 11. – P. 1487-1491.

10. Tonshev, R.A. The effect of temperature of simultaneous curing and polarization on the hardness of epoxyamine materials / R.A. Tonshev, Y.K. Mikryukova, E.N. Mochalova, M.F. Galikhanov // *AIP Conference Proceedings.* – 2019. – V. 2174. – 020225.

11. Mikryukova, Y.K. Influence of the conditions of simultaneous curing and polarization on the characteristics of modified chemoelectrets on the based on oligomer DER-331 / Y.K. Mikryukova, E.N. Mochalova, M.F. Galikhanov, S.S. Akhtyamova // *AIP Conference Proceedings.* – 2020. – V. 2313. – 050049.

THE EFFECT OF CURING AGENT TYPE ON ELECTRET CHARACTERISTICS AND HARDNESS OF THE MODIFIED CHEMICAL ELECTRETS

E.N. Mochalova¹, M.F. Galikhanov², Y.S. Voronina³

^{1,2}Kazan National Research Technological University;

³Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Annotation. To perform the research non-polarized samples were made of epoxy oligomer grade DER-331 and epoxyurethane rubber grade PEF-3A as a modifier, as well as chemical electrets of the same compositions and at the same conditions. Curing agents for oligomer-modifier systems were diethylene triamine (DETA) and L-20 with functional amine groups. Electret properties and Shore D hardness of the samples were measured. The purpose of the study was to reveal the effect of curing agent type on electret properties and Shore D hardness of the modified samples. Optimal ratio of PEF-3A modifier in the epoxy resin-modifier compositions was empirically specified for the case of DETA and L-20 curing agents. The research results showed that net epoxy polymer properties (electret and structural) are determined by structural organization of three-dimensional polymer matrix that depends on both chemical structure of original reactants (oligomers, curing agents) and manufacturing conditions. Polarization of network polymer structures (including modified ones) is accompanied by the increase of structural properties compared to non-polarized samples of the same composition.

Keywords: polarization, chemical electret, electret properties, modification, epoxy oligomer