

ЭЛЕКТРЕТНЫЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА И АМИННЫХ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ

© Е. Н. Мочалова, М. Ф. Галиханов*, Я. К. Микрюкова

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68

* E-mail: mgalikhanov@yandex.ru

Поступила в Редакцию 10 января 2019 г.

После доработки 5 июля 2019 г.

Принята к публикации 20 августа 2019 г.

Изучены электретные свойства полимерных материалов на основе эпоксидного олигомера DER-331 и аминных отвердителей, полученных в процессе синтеза полимера в постоянном электрическом поле. Показано, что наличие определенных полярных функциональных групп и фрагментов в структуре отвердителя может как увеличивать электретные характеристики полимеров (за счет увеличения количества полярных групп, способных к ориентации), так и снижать их (за счет стерических факторов). Для получения полимерных эпоксидных материалов, обладающих высокими электретными характеристиками, в качестве аминного отвердителя предпочтительно использование диэтилентриамин. Значения твердости эпоксидных полимеров определяются параметрами сетки химических связей и их структурной организацией. Использование N-аминоэтилпиперазина при получении полимерных материалов на основе эпоксидного олигомера позволяет получать трехмерные структуры, обеспечивающие более высокую твердость благодаря наличию гетероциклического фрагмента в структуре отвердителя. Перевод сетчатых полимерных структур в поляризованное состояние приводит к увеличению твердости, что связано с ориентацией полярных групп, приводящей к возникновению более плотной сетки физических связей.

Ключевые слова: электрет; олигомер DER-331; отвердители; диэтилентриамин; полиэтиленполиамин; N-аминоэтилпиперазин; поляризация; твердость

DOI: 10.1134/S0044461819110045

Использование эпоксидных олигомеров при получении полимерных материалов позволяет получать пространственные структуры, обладающие таким комплексом прочностных, теплофизических, диэлектрических, адгезионных и других характеристик, какого не имеет ни одна группа высокомолекулярных соединений, что объясняет их широкое применение в промышленности, транспорте и строительстве. Расширение областей использования эпоксидных материалов в промышленности возможно в основном за счет модификации крупнотоннажно выпускаемых олигомеров. Главная задача модификации, которую можно рассматривать как процесс целенаправленного изменения (улучшения) физико-механических свойств композиционных систем, может заключаться в структурных изменениях трехмерной матрицы основного полимера [1–3].

Одним из путей модификации традиционно используемых сетчатых материалов является обработка в постоянном электрическом поле в процессе отверждения. Формирование трехмерной сетки полимера при отверждении в электрическом поле ведет к появлению некоторых структурных особенностей и уникального комплекса свойств материала. В частности, так получают так называемые электреты (в данном случае — термоэлектреты, но их также можно назвать хемозлектретами) — диэлектрики, обладающие квазипостоянным электрическим полем [3–10].

Использование отвердителей различного строения и изменение их соотношения в составе композиции для эластификации эпоксидной матрицы без дополнительного введения других эластифицирующих компонентов (например, модификаторов) исследовано достаточно хорошо. Замена отвердителя в составе

эпоксидных композиций позволяет изменять наряду с жизнеспособностью и скоростью отверждения их прочностные и деформационные характеристики [11–13]. Однако как при этом изменяются электретные характеристики отвержденной эпоксидной смолы, выяснено не до конца.

Целью настоящей работы было получение термоэлектретов на основе эпоксидного олигомера DER-331 и аминных отвердителей и изучение влияния строения отвердителя на электретные и прочностные характеристики полученных материалов.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны эпоксидный олигомер DER-331 (The Dow Chemical Company), аминные отвердители на основе алифатических (этиленовых) аминов — диэтилентриамин (ДЭТА) и полиэтиленполиамин (ПЭПА) и аминоксилпроизводный пиперазина — N-аминоэтилпиперазин (АЭП) (ЗАО ХИМЭКС Лимитед, г. Санкт-Петербург) (табл. 1, 2).

Для проведения исследований были получены неполяризованные и поляризованные (термоэлектреты) образцы на основе эпоксидного олигомера DER-331. Термоэлектреты получали в процессе совмещения синтеза полимера с поляризацией в постоянном электрическом поле в течение 2 ч с последующим охлаждением в поле в течение 30 мин. Принципиальная схема установки для приготовления термоэлектретов состоит из металлической формы, включающей два плоских электрода, подключенных к генератору высокого напряжения, и помещенной в термошкаф (рис. 1). Напряжение, подаваемое на электрод, во всех опытах составляло 5 кВ, температура отверждения (и поляризации) — 90°C. Неполяризованные образцы получали в аналогичных условиях без подключения электродов к источнику напряжения.

Таблица 1

Основные характеристики эпоксидного олигомера DER-331

Показатель	Значение
Эквивалентный вес эпоксигруппы	182–192
Гидролизующий хлорид, макс. %	0.05
Температура вспышки, °C	~252
Плотность, 25°C, кг·м ⁻³	1160
Вязкость при 25°C, Па·с	1100–1400

Параметры электростатического поля термоэлектретов (потенциал поверхности V_s , эффективную поверхностную плотность заряда $\sigma_{эф}$ и напряженность электрического поля электрета E) измеряли методом периодического экранирования приемного электрода при помощи измерителя параметров электростатического поля марки ИПЭП-1. Время релаксации зарядов τ_p определяли как время уменьшения потенциала поверхности образцов в e (≈ 2.71) раз.

Твердость по Шору D HD определяли для отвержденных образцов в соответствии с ГОСТ 24621–91.

За результат испытания принимали среднее значение из пяти измерений в разных местах поверхности образца. Ошибка измерения электретных и прочностных характеристик образцов не превышала 5%.

Обсуждение результатов

Перспективы использования реактопластичных (в частности, эпоксидных) полимеров в качестве основы для создания электретов очевидны. При приготовлении термоэлектретов осуществляют нагрев термопластичного полимера выше температур текучести с последующим его охлаждением в постоянном

Таблица 2

Состав и основные свойства отвердителей

Отвердитель	Химическая формула	Массовая доля примесей, %, не более	M	ρ^{20} , кг·м ⁻³	η^{20} , Па·с
Диэтилентриамин	$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$	1.5	103	952	0.0077
Полиэтиленполиамин	$H(HNCH_2CH_2)_nNH_2^*$	0.2	230–250	1017	0.0210
N-Аминоэтилпиперазин	$H_2N(CH_2)_2(NC_4H_8NH)$	—	129	986	0.0150

* n для полиэтиленполиамин в формуле может изменяться от 1 до 8.

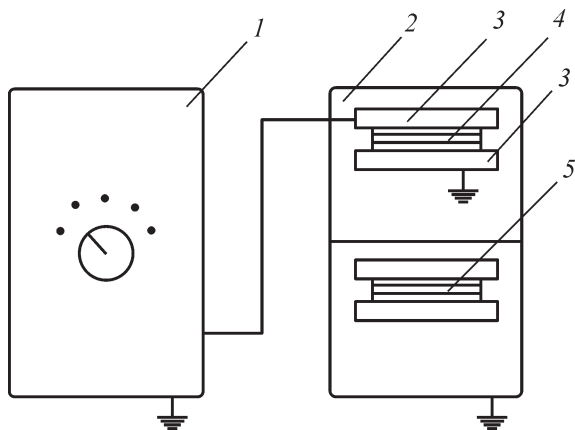


Рис. 1. Схема установки для приготовления термоэлектретов.

1 — генератор высокого напряжения, 2 — термошкаф, 3 — электроды, 4 — поляризуемые образцы, 5 — контрольные образцы.

электрическом поле ниже температуры стеклования, создавая постоянную поляризацию диполей и дипольных группировок макромолекул. Разумеется, ориентационные процессы в полимере влекут за собой возникновение напряженного состояния макромолекул. Стабильность электретного состояния термопласта определяется скоростью релаксации сегментов и макромолекул, т. е. стабильностью остаточной поляризации, которая в свою очередь зависит от молекулярной подвижности в застеклованном полимере [14]. В случае реактопластов при нагреве протекают реакции отверждения, т. е. формирование пространственной сетки полимера. Если этот процесс протекает в постоянном электрическом поле, то образующаяся пространственная сетка содержит ориентированные дипольные группировки, и создаваемая поляризация — это свободное состояние макромолекул [5, 8, 9]. Напряженное состояние макромолекул создается только за счет ориентации сегментов олигомеров, а релаксационные процессы крайне затруднены за счет возникновения сетки химических связей в образующемся полимере. Такие термоэлектреты (хемозлектреты) должны иметь очень продолжительные время релаксации и время жизни [5, 8, 9].

Использование композиции эпоксидный олигомер–отвердитель позволяет получить трехмерную полимерную матрицу, которая соединяет все компоненты системы в единый полимерный материал. Химическое строение эпоксидных полимеров определяется строением олигомеров и отвердителей, использованных для их получения. Использование одного олигомера с разными отвердителями позволяет изменять надмолекулярную структуру и свойства

получаемого полимерного материала. Используемые в данной работе аминные отвердители диэтилентриамин, полиэтиленполиамин и N-аминоэтилпиперазин близки по структуре, мольной функциональности и скорости отверждения, однако различаются количеством первичных ($-\text{NH}_2-$) и вторичных ($>\text{NH}$) аминогрупп и их расположением в структуре отвердителя, а также «структурными» фрагментами, которыми разделены первичные аминогруппы.

Отвердители диэтилентриамин и полиэтиленполиамин относятся к алифатическим полиаминам, первый из которых является индивидуальным веществом, а второй — смесью этиленовых аминов. N-Аминоэтилпиперазин, являющийся аминокл-производным гетероциклических соединений (пиперазина), можно отнести к так называемым структурно-функциональным аналогам алифатических полиаминов [2].

Наличие примесей как в основном олигомере, так и в отвердителях также оказывает влияние на электретные характеристики исследуемых материалов. С целью снижения этого влияния и был выбран DER-331, характеризующийся практически полным отсутствием примесей в своем составе. Стоит также отметить, что при поляризации были использованы параметры, которые, по данным более ранних исследований [5, 8, 15], являются оптимальными для эпоксидных полимеров. Кроме того, это позволяет сравнивать исследуемые материалы с материалами, описанными в ранних публикациях.

Все кривые спада электретных характеристик термоэлектретов во времени (рис. 2) имеют схожий характер: в первые 5–10 сут наблюдается резкое снижение значений потенциала поверхности (V_3), эффективной поверхностной плотности заряда ($\sigma_{\text{эф}}$) и напряженности электрического поля электрета (E), затем они стабилизируются. Полимерные электреты DER-331 + ДЭТА характеризуются наиболее высокими начальными значениями электретных характеристик, но резким их снижением на начальном этапе хранения образцов в отличие от эпоксидных полимеров, полученных с использованием ПЭПА или АЭП. Время релаксации термоэлектретов на основе олигомера DER-331 и ДЭТА составляет ~5 сут. От начального значения до значения в период стабилизации заряда потенциал поверхности образцов снижается на ~85% (с 750 до 120 В), эффективная поверхностная плотность — на ~55% (с $0,28 \cdot 10^{-6}$ до $0,13 \cdot 10^{-6}$ Кл·м⁻²) и напряженность электростатического поля — на ~65% (с 27 000 до 9000 В·м⁻¹).

Меньшие начальные значения электретных характеристик эпоксидных образцов на основе олигомера

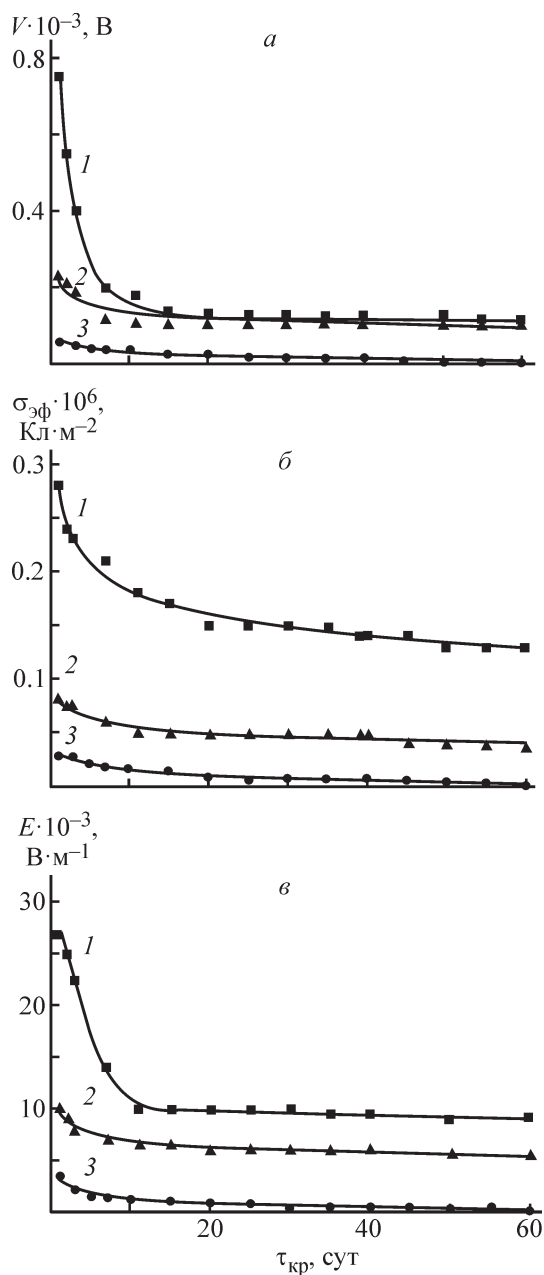


Рис. 2. Спад потенциала поверхности (а), эффективной поверхностной плотности заряда (б) и напряженности электростатического поля (в) полимерных термоэлектретов на основе олигомера DER-331, полученных в процессе совмещения синтеза полимера [отвердители диэтилтриэтиламин (1), полиэтиленполиамин (2) и N-аминоэтилпиперазин (3) в стехиометрическом соотношении с олигомером] с одновременной поляризацией в постоянном электрическом поле.

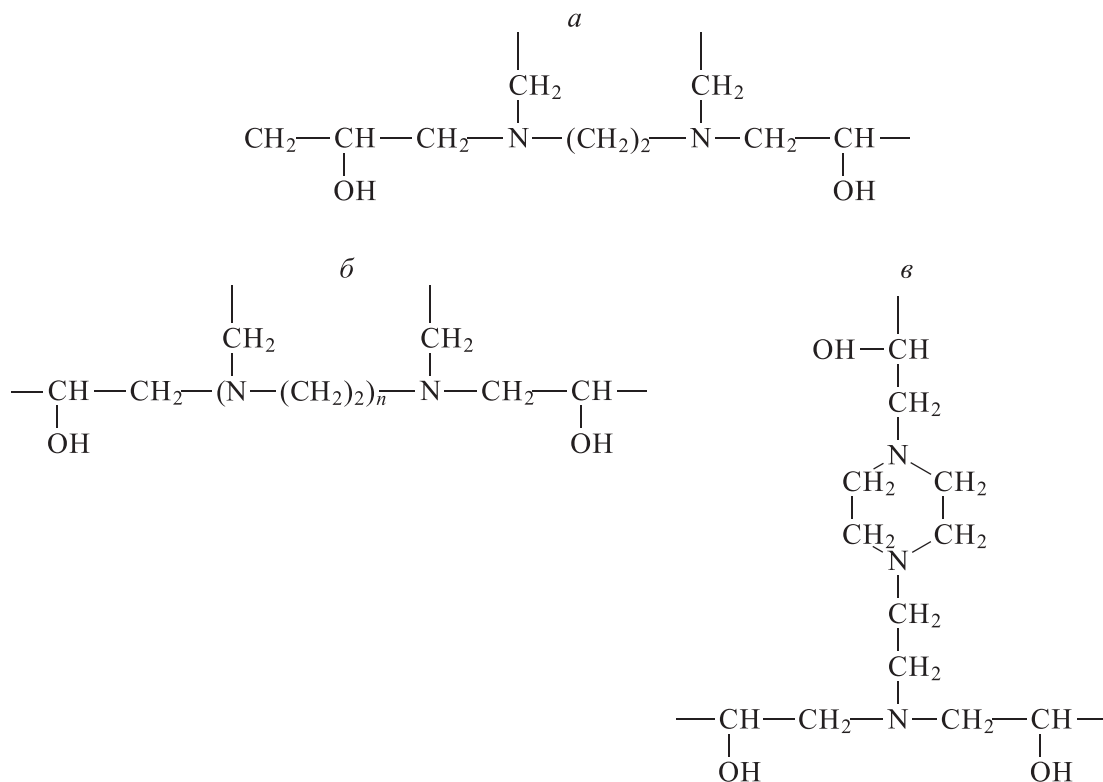
DER-331 и ПЭПА могут быть объяснены тем, что формирование образующейся сетчатой структуры затруднено вследствие большей молекулярной массы отвердителя. Это затрудняет ориентацию полярных функциональных групп под действием постоянного

электрического поля за счет стерических факторов. Кроме того, при отверждении олигомера протекает множество побочных реакций вследствие полидисперсности исходных олигомеров, а использование олигомерного отвердителя (ПЭПА) еще больше осложняет структуру образующейся сетки [11–13]. Однако образующееся электретное состояние данных полимеров стабильно — время релаксации намного превышает 60 сут. Это обусловлено более сложной структурой образующейся сетки (см. схему). По химическому составу ПЭПА представляет собой сложную смесь ди- и полиаминов: диэтилтриэтиламина, триэтилтетрамина и более высокомолекулярных полиаминов со средней молекулярной массой 220–270. Кроме аминов линейного строения в состав ПЭПА входят и циклические производные. Таким образом, оказывается, что первичные NH_2 -группы разделены конформационно жесткими цепочками, а формирующийся линейный полимер имеет довольно мало разветвлений и меньшую частоту пространственной сетки по сравнению с ДЭТА. Электретные характеристики для образцов на основе эпоксидного олигомера и ПЭПА снижаются к периоду их стабилизации следующим образом: V_3 — с 230 до 110 В (на ~55%), $\sigma_{эф}$ — с $0.08 \cdot 10^{-6}$ до $0.04 \cdot 10^{-6}$ Кл·м⁻² (на ~50%), E — с 10 000 до 5500 В·м⁻¹ (на ~45%).

Наименьшие начальные значения электретных характеристик для образцов на основе эпоксидного олигомера и N-аминоэтилпиперазина ($V_3 = 60$ В, $\sigma_{эф} = 0.03 \cdot 10^{-6}$ Кл·м⁻², $E = 3400$ В·м⁻¹) связаны с дополнительными стерическими трудностями, возникающими при отверждении и ориентации полярных групп, — в составе отвердителя имеется гетероциклический фрагмент (см. схему, в). Стабильность потенциала поверхности, эффективной поверхностной плотности заряда и напряженности электрического поля термоэлектретов крайне низка: время релаксации составляет ~4 сут, время жизни (спад значений электретных характеристик до нуля) не более 50 сут.

Описанные различия в действии отвердителей различного химического строения на свойства эпоксидных термоэлектретов напрямую связаны с образующейся структурой узлов пространственной сетки, с наличием различных функциональных групп, способных участвовать в процессах дипольной поляризации (см. схему). При использовании в качестве отвердителей эпоксидного олигомера ДЭТА и ПЭПА в структуре узла пространственной сетки полимерного электрета носителями положительных зарядов, вероятнее всего, являются атомы водорода, соседствующие с аминогруппами, а носителями отрицательных зарядов выступают $-OH$ -группы (см. схему, а, б).

Схематическое изображение узла полимерной матрицы для образцов на основе эпоксидного олигомера DER-331, отвержденного диэтилентриамином (*а*), полиэтиленполиамином (*б*) и N-аминоэтилпиперазином (*в*)



Наименьшие значения электретных характеристик для образцов на основе олигомера DER-331 и АЭП определяются дополнительными стерическими трудностями, связанными с «громоздким» гетероциклическим фрагментом в структуре отвердителя, что препятствует ориентации полярных функциональных групп, способных к поляризации под действием постоянного электрического поля (по сравнению с ДЭТА).

Доказательством влияния структурных особенностей отвердителей, используемых для получения полимерных материалов на основе эпоксидного оли-

гомера DER-331, на частоту пространственной сетки образующейся полимерной матрицы могут быть различия их физико-механических свойств, в частности твердости [11]. Наличие гетероциклического фрагмента в структуре АЭП (см. схему, *в*) приводит к увеличению жесткости образующейся трехмерной структуры полимера по сравнению с полимерной матрицей, полученной при отверждении ДЭТА (табл. 3). Известно, что использование отвердителей с относительно короткими и жесткими участками (ароматическими, алициклическими или гетероциклическими фрагментами) между функциональными

Таблица 3

Твердость по Шору D для неполяризованных образцов и термоэлектретов на основе эпоксидного олигомера DER-331, отвержденных стехиометрическим количеством различных отвердителей

Эпоксидный полимер	Твердость по Шору D, усл. ед.	
	неполяризованные образцы	термоэлектреты
DER-331 + диэтилентриамин	73	78
DER-331 + полиэтиленполиамин	72	76
DER-331 + N-аминоэтилпиперазин	81	83

группами должно увеличивать жесткость эпоксидного полимера, получаемого при их использовании, а следовательно, и твердость. Поэтому твердость по Шору D для неполяризованных образцов на основе эпоксидного олигомера DER-331 и АЭП выше, чем для образцов на основе DER-331 и ДЭТА, полученных в аналогичных условиях (табл. 3).

Более высокие значения твердости по Шору D для поляризованных образцов (табл. 3) могут быть объяснены дополнительной ориентацией полярных групп, происходящей при поляризации образцов, что приводит к возникновению более плотной сетки физических связей и, следовательно, к изменению физико-механических показателей образцов, в частности твердости. Интересно выглядит зависимость — чем выше поляризуемость (выше значения электретных характеристик) полимера, тем больше разница в твердости неполяризованных и поляризованных образцов. Конечно, разница в свойствах поляризованных и неполяризованных образцов порой не превышает ошибки эксперимента, однако повторяющаяся тенденция возрастания твердости эпоксидных материалов при поляризации позволяет говорить о наблюдаемой стабильной закономерности. Повышение прочности при переводе в электретное состояние наблюдали и ранее как для полимерных (в том числе — эпоксидных) [8, 9, 16], так и для целлюлозно-бумажных материалов [17].

Выводы

Подбирая аминные отвердители с различными функциональными группами, можно на основе эпоксидного олигомера получать различные пространственные, а следовательно, и «электретные» структуры. Присутствие определенных полярных функциональных групп и фрагментов в структуре отвердителя может как увеличивать электретные характеристики полимеров (за счет увеличения количества полярных групп, способных к ориентации), так и снижать их (за счет стерических факторов). Для получения полимерных эпоксидных материалов, обладающих высокими электретными характеристиками, в качестве аминного отвердителя предпочтительно использование диэтилентриамин.

Значения твердости эпоксидных полимеров определяются параметрами сетки химических связей и их структурной организацией, которые в свою очередь зависят от химической структуры исходных компонентов (в частности, отвердителя). Использование N-аминоэтилпиперазина при получении полимерных материалов на основе эпоксидного олигомера (как

неполяризованных, так и поляризованных) позволяет получать трехмерные структуры, обеспечивающие более высокую твердость благодаря наличию гетероциклического фрагмента в структуре отвердителя. Перевод сетчатых полимерных структур в поляризованное состояние приводит к незначительному увеличению твердости, что связано с ориентацией полярных групп, приводящей к возникновению более плотной сетки физических связей.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Мочалова Екатерина Николаевна, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0697-7571>

Галиханов Мансур Флоридович, д.т.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5647-1854>

Микрюкова Яна Константиновна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7973-874X>

Список литературы

- [1] *Edward M. Petrie*. Epoxy Adhesive Formulations. McGRAW-HILL, 2006. P. 392–394.
- [2] *Мошинский Л.* Эпоксидные смолы и отвердители (структура, свойства, химия и топология отверждения). Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. С. 239–307.
- [3] *Ваганов Г. В., Галиханов М. Ф., Гороховатский Ю. А., Мочалова Е. Н., Темнов Д. Э.* Физические свойства сетчатых полимеров на основе эпоксидных смол. Санкт-Петербург: Фор-принт, 2015. С.75–81.
- [4] *Balakina M. Y., Fominykh O.D., Rua F., Branchadell V.* Modeling of epoxy oligomers with nonlinear optical chromophores in the main chain: molecular dynamics and quantum chemical study // *Int. J. Quantum Chem.* 2007. N 107. P. 2398–2406. <https://doi.org/10.1002/qua.21356>
- [5] *Лимаренко Н. А., Мочалова Е. Н., Леонтьева А. В., Дебердеев Р. Я.* Исследование зависимости электретных характеристик эпоксидных материалов на основе смолы DER-331 от условий одновременной поляризации и отверждения // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2014. Т. 17. № 6. С. 151–153.
- [6] *Studentsov V. N., Skudaev E. A., Levin R. V.* The curing and application of materials based on blends of three different thermosetting resins // *Int. Polym. Sci. Technol.* 2014. V. 41. N 11. P. 11–14. <https://doi.org/10.1177/0307174X1404101103>

- [7] Nazmieva G. N., Vakhonina T. A., Ivanova N. V., Mukhtarov A. S., Balakina M. Y., Sinyashin O. G., Smirnov N. N., Yakimansky A. V. Testing of the ways for synthesis of new nonlinear optical epoxy-based polymers with azochromophores in the side chain // *Eur. Polym. J.* 2015. V. 63. P. 207–216. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.12.003>
- [8] Мочалова Е. Н., Лимаренко Н. А., Галиханов М. Ф., Дебердеев Р. Я. Влияние количества отвердителя, температуры отверждения и поляризации на физико-механические характеристики эпоксиаминных клеевых композиций на основе олигомера DER-331 // *Клеи. Герметики. Технологии.* 2016. № 6. С. 20–25 [Mochalova E. N., Limarenko N. A., Galikhanov M. F., Deberdeev R. Ya. Effect of the amount of curing agent, curing temperature, and polarization on physicochemical characteristics of epoxyamine adhesive compositions based on DER-331 Oligomer // *Polym. Sci. Ser. D.* 2016. V. 9. N. 4. P. 396–401. DOI: 10.1134/S1995421216040122].
- [9] Galikhanov M., Mochalova E., Gabdrakhmanov I., Galikhanov E., Lounev I., Gusev Yu. Study of electret state in epoxyamine polymers by dielectric spectroscopy // *J. Electron. Mater.* 2019. V. 48. N 7. P. 4473–4477. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07230-6>
- [10] Burganov R. R., Mochalova E. N., Galikhanov M. F., Bannov A. G., Shibaev A. A. Electret materials based on an epoxy oligomer and multi-walled carbon nanotubes (MWNT-1020) // *Mendeleev Commun.* 2017. V. 27. P. 38–40. DOI: 10.1016/j.mencom.2017.01.011
- [11] Мочалова Е. Н., Гарипов Р. М. Исследование влияния частоты пространственной сетки на физико-механические и адгезионные свойства модифицированных эпоксиаминных композитов // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2011. № 14. С. 205–210.
- [12] Кочергин Ю. С., Кулик Т. А., Лазарева Л. А., Прядко А. Ф., Липская В. А. Зависимость физико-механических и адгезионных свойств эпоксидных полимеров, отвержденных низкомолекулярным полиамидом, от соотношения реагентов // *Реакционноспособные олигомеры и композиционные материалы на их основе.* 1985. С. 37–45.
- [13] Кандырин Л. Б., Щеулова Л. К., Хоанг Ань Шон, Земская А. П., Кулезнев В. Н. Зависимость структуры и свойств ненаполненных и наполненных композиций на основе бинарных смесей отверждающихся термореактивных смол от их состава // *Инж.-физ. журн.* 2005. Т. 78. № 5. С. 93–100.
- [14] Kestelman V. N., Pinchuk L. S., Goldade V. A. *Electrets in engineering: fundamentals and applications.* Boston; Dordrecht; London: Kluwer Acad. Publ., 2000. P. 4–55.
- [15] Мочалова Е. Н., Лимаренко Н. А., Галиханов М. Ф., Дебердеев Р. Я. Влияние содержания отвердителя и поляризации на твердость композитов на основе эпоксиолигомера DER-331 // *Изв. Волгоград. гос. техн. у-та.* 2015. № 7 (164). С. 95–99.
- [16] Вертячих И. М., Воронежцев Ю. И., Гольдаде В. А., Пинчук Л. С. Свойства полимерных электретных материалов, сформированных в контакте с различными металлами // *Пласт. массы.* 1986. № 3. С. 30–32.
- [17] Перепелкина А. А., Галиханов М. Ф., Мусина Л. Р. Влияние термической обработки и электрофизического воздействия на сопротивление продавливанию целлюлозно-бумажного материала // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2013. Т. 16. № 7. С. 113–114.