

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНОЙ  
СМОЛЫ ХОЛОДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ**

© 2016 г. Г.А. ЛУЩЕЙКИН, Н. СПАСОВ, Н.В. КОСТРОМИНА\*

Московский технологический университет (МИРЭА, МГУПИ)

\*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

e-mail: mt6\_lga@mail.ru

Исследование диэлектрических свойств отвержденной эпоксидной смолы, полученной методом холодного отверждения.<sup>1</sup>

Изготовление образцов проводили путем заливки реакционной смеси (неотвержденная смола ЭД-20, отвердитель, ускоритель отверждения) с последующим отверждением в термостате по режиму «холодного отверждения».

Состав смесей и режимы отверждения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав смесей, режимы отверждения и диэлектрические проницаемости образцов  $\epsilon$

Номер образца	Состав реакционной смеси	Температура	Время отверждения, час	Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$
1	ЭД-20+DEN+ДДМ	Холодное отверждение	6	7,5-8,3
2	ЭД-20+ДДМ+К-9	Холодное отверждение	2	7,5-8
3	ЭД-20+ДДМ+К-9	Холодное отверждение	4	6,5-7,5
4	ЭД-20+ДДМ+К-9	Холодное отверждение	6	8-9

Измерения<sup>1</sup> температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  проводили на приборе В7-20 в термокамере ВТК-400 с регулятором - программатором температуры БТП-78 в диапазоне частот 100 – 10000 Гц.<sup>1,2</sup> (Поскольку значения  $\epsilon$  мало меняются с температурой, мы будем обсуждать только изменение значений  $\text{tg}\delta$ ).

Результаты измерений  $\text{tg}\delta$  приведены на рис.1-4.

Наблюдаются максимумы  $\text{tg}\delta$  в области 70-90 и в области 110-120 °С. Значения  $\text{tg}\delta$  повышаются с повышением температуры измерений  $f$ , что обусловлено снижением электросопротивления  $\rho$  с повышением температуры и компоненты  $\text{tg}\delta$ , связанной с электропроводностью  $\gamma=1/\rho$ :

$$\text{tg}\delta = 1 / (2\pi f \epsilon_0 \epsilon \rho)$$

Наиболее четко наблюдаются максимумы  $\text{tg}\delta$  в области высоких температур - при 110-130 °С. Причем, повышение частоты измерений практически не сказывается на температуре максимума  $\text{tg}\delta$ . Как известно, температура максимума  $\text{tg}\delta$  наблюдается при равенстве времени релаксации  $t$  обратной частоте измерений  $t = 1/(2\pi f)$ , а время релаксации  $t$  зависит от температуры по экспоненциальной зависимости

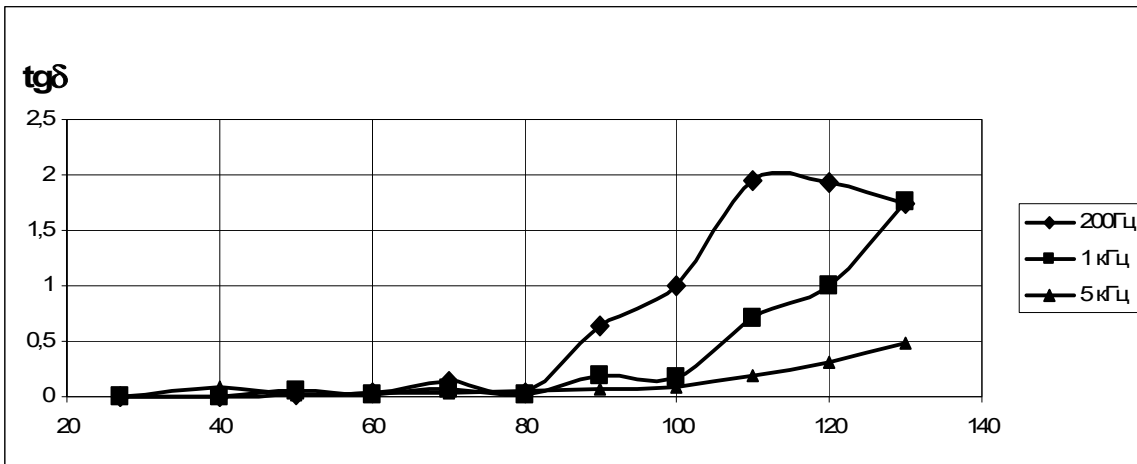


Рис. 1. Температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  образца 1 при разных частотах.

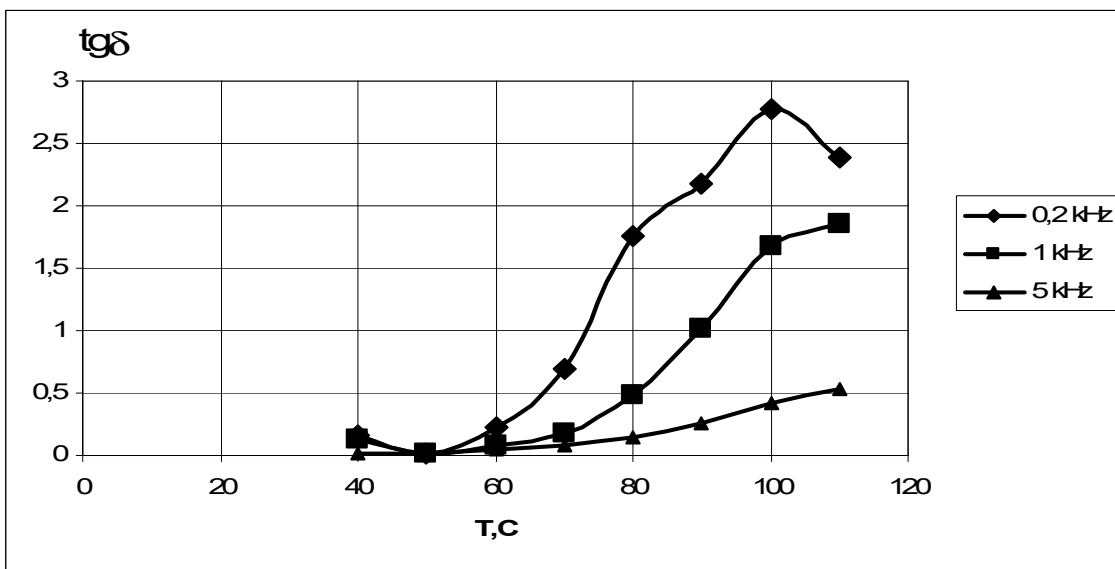


Рис. 2. Температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  образца 2 при разных частотах.

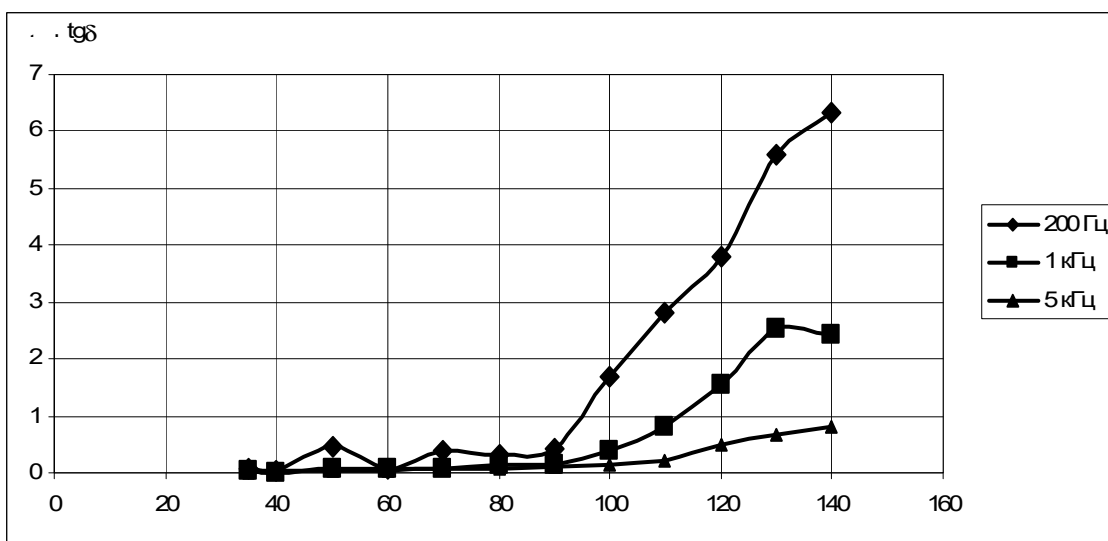


Рис. 3. Температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  образца 3 при разных частотах.

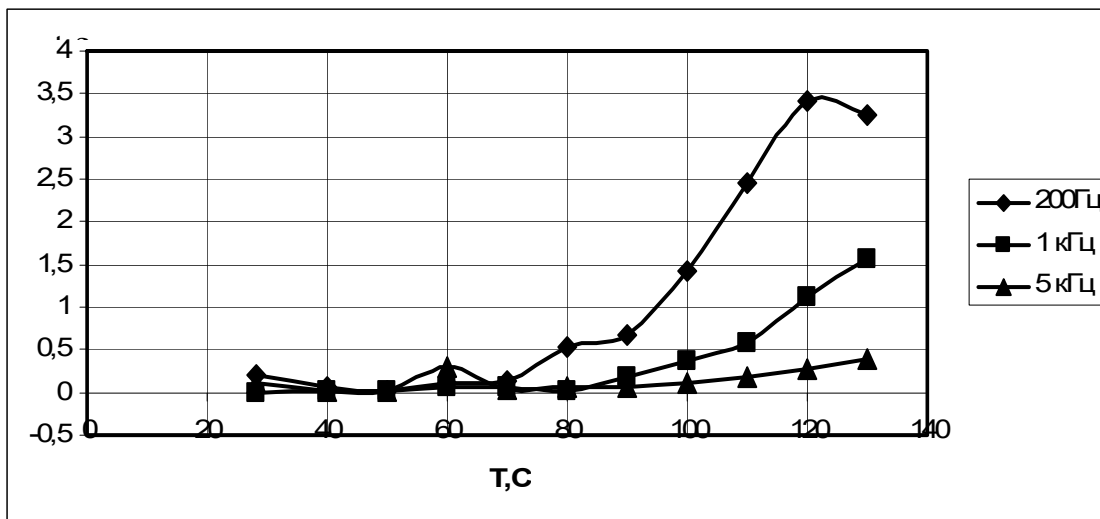


Рис. 4. Температурные зависимости tgδ образца 4 при разных частотах.

$$\tau = \tau_0 e^{E_a/RT} \quad (1)$$

$\tau_0$  - предэкспоненциальный множитель, равный  $\sim 10^{-12}$  с.  $E_a$  – энергия активации энергии релаксации. (Формула носит разные названия у разных научных школ: в России школа Бартенева называет ее формулой Больцмана, за рубежом – формула Аррениуса.) Установлено, что формулой (1) описываются температурные зависимости для релаксации малых групп (локальная, дипольно-групповая релаксация), а для релаксации больших отрезков макромолекул (сегментальная подвижность) температурная зависимость  $\tau(T)$  описывается формулой Вильямса - Ланделла-Ферри (ВЛФ)

$$\tau = \tau_0 \exp[-40(T_c - T)/(52 + T_c - T)], \quad (2)$$

где  $\tau_0 = 1/(2\pi f_0)$ , ( $f_0 = 1$  Гц) и  $T_c$  – температура стеклования.

Расчет сдвига максимума потерь при изменении частоты от 200 Гц до 5 кГц по формуле (1) дает значение  $\Delta T = 25$ , а по формуле (2)  $\Delta T = 5$ . Таким образом, только формула ВЛФ подходит для описания релаксационного процесса и на основании этого можно заключить, что релаксационный процесс, вызывающий максимум потерь в области 110-120 °С является кооперативным релаксационным процессом, обусловленный стеклованием. При нагревании в области температуры стеклования 110-120 °С – происходит переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

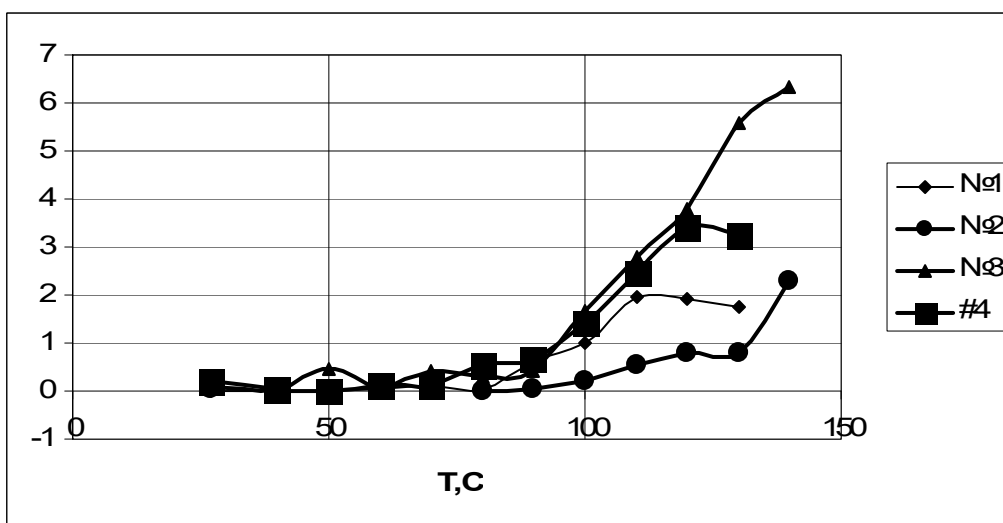


Рис. 5. Температурные зависимости tgδ разных образцов при частоте 200 Гц.

Температурой стеклования  $T_c$  называется температура, при которой наблюдается максимум диэлектрических потерь при частоте 1 Гц. Соответствующая экстраполяция зависимости  $\lg f$  от  $1/T$  приводит к значению температуры стеклования, равной  $T_c = 107^\circ\text{C}$ .

Наиболее четко изменение диэлектрических потерь наблюдается при измерениях при 200 Гц.

Видно, что при разном содержании разных сшивающих агентов температура максимума  $\text{tg}\delta$  в области  $110\text{-}120^\circ\text{C}$  практически не меняет своего положения. В то же время, хотя величины максимумов  $\text{tg}\delta$  разные, наименьшее значение максимума у образца № 2, далее его величина повышается в ряду № 1, № 4, № 3 диэлектрические потери резко возрастают из-за процесса термического старения. По-видимому, оптимальный режим отверждения (для получения образцов с низким  $\text{tg}\delta$ ) близок к режиму образца № 2.

В этом случае процесс образования дополнительных полярных групп при нагреве до температуры стеклования, что характерно для окислительных процессов, выражен наиболее слабо и после отверждения материал наилучшим образом сохраняется.

Введение небольшого количества порошка меди мало отразилось на диэлектрических потерях.

Рассчитаем снижение электрической прочности  $E_{пр}$  при повышении температуры. Согласно<sup>3</sup>

$$E_{пр}(50 \text{ Гц}) = 13,08 - 5,7546 * \lg(\epsilon \text{tg}\delta)$$

Расчеты показывают, что электрическая прочность снижается в два раза по сравнению с прочностью при  $20^\circ\text{C}$  при повышении  $\text{tg}\delta$  до 0,2.

Такое значение  $\text{tg}\delta$  достигается для образцов № 1,2,3,4 при повышении температуры соответственно до  $85, 60, 70$  и  $75^\circ\text{C}$ .

Таким образом, образец 1 является материалом в наибольшей мере сохраняющим электроизоляционные свойства при нагревании.

По модели Максвелла  $\text{tg}\delta = 1/(2\pi f \epsilon_r \epsilon_p)$  Таким образом, при  $\text{tg}\delta = 0.2$  удельное объемное сопротивление  $\rho_v = 3,6 \cdot 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ .

Расчитанные температурные зависимости  $\rho_v$  показаны на рис. 6.

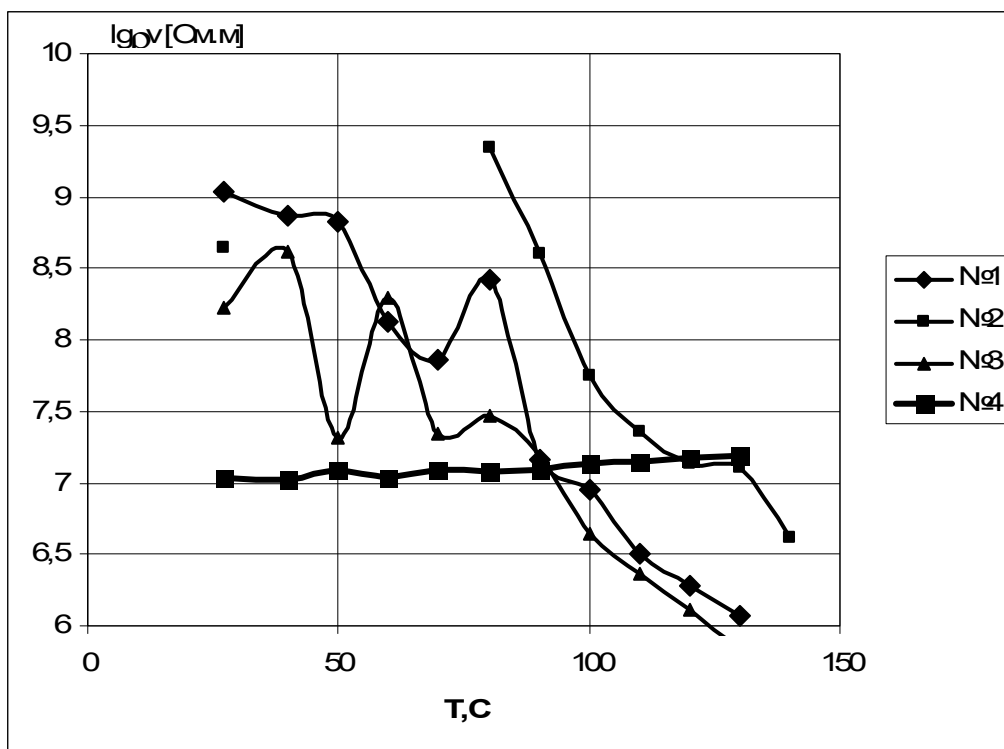


Рис. 6. Температурные зависимости удельного объемного сопротивления разных образцов.

На рис. 6 видно, что электросопротивление образца 4, содержащего порошок меди, мало меняется с температурой, но медленно возрастает, что характерно для электронно-дырочной проводимости, в отличие от результатов для других образцов, которые обнаруживают падение электросопротивления (рост проводимости) с температурой, характерное для ионной проводимости.

### **Выводы**

1. Изученные образцы эпоксидных смол холодного отверждения обладают высокими электроизоляционными свойствами ( $\rho_v=10^8-10^9$  Ом м).

2. Наилучшими электроизоляционными свойствами в комнатных условиях (20-50С) обладают образцы №1 и №2, наихудшими - материал с рецептурой 3.

3. Введение медного порошка приводит, по-видимому, к возникновению электронно-дырочной проводимости, которая, как известно, несколько понижается ( $\rho_v$  повышается) с ростом температуры.

4. При повышении температуры электроизоляционные свойства снижаются. Снижение электрической прочности в два раза (при сравнении с данными при комнатной температуре) достигается у образца рецептурой 1 при 85С, у остальных образцов при 70-75С.

5. Температура стеклования, определенная по максимуму диэлектрических потерь при частоте 1 Гц, у всех образцов составляет около 107°С.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Луцкейкин Г.А.* Методы исследования электрических свойств полимеров. Изд.Химия. 1988.
2. Энциклопедия полимеров. Том 3, с. 994. Изд. СЭ.
3. *Луцкейкин Г.А.* Моделирование и оптимизация полимерных материалов. - М.: КолосС . 2009.