

Универсальная измерительная ячейка и установка для определения диэлектрических параметров в процессе перехода от жидкого олигомера к твердому полимеру

Universal measuring cell and installation for determining dielectric parameters during the transition from a liquid oligomer to a solid polymer

А.М. ХОРТ, Г.И. ЕЗДАКОВ, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ, Н.В. АПЕКСИМОВ

A.M. HORT, G.I. EZDAKOV, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV, N.V. APEKSIMOV

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова),
Москва, Россия

MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia
heknegative@mail.ru

В работе представлена конструкция новой установки и универсальной измерительной ячейки, позволяющей определять диэлектрические свойства материалов, находящихся в различных агрегатных состояниях.

Впервые получены данные исследований диэлектрической проницаемости для исходных компонентов олигомерного связующего, эпоксидного олигомера ЭД-20 и отвердителя аминного типа триэтиленetetрамина (ТЭТА), а также кинетики процесса его отверждения, установленные по изменению диэлектрической проницаемости. Также показано, что по данным диэлектрической проницаемости можно определить максимальную температуру реакции отверждения системы ЭД-20+ТЭТА.

Ключевые слова: измерительная ячейка, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, кинетика отверждения олигомеров, эпоксидные олигомеры, аминные отвердители

This paper presents the design of a new installation and a universal measuring cell that allows determining the dielectric properties of materials in various states of aggregation.

The data of dielectric permittivity studies for the initial components of the oligomeric binder, ED-20 epoxy oligomer and amine-type hardener triethylenetetramine (TETA), as well as the kinetics of its curing process, established by the change in dielectric permittivity, were obtained for the first time. It is also shown that the maximum temperature of the curing reaction of the ED-20+TETA system can be determined from dielectric permittivity data.

Keywords: measuring cell, dielectric constant, dielectric loss angle tangent, kinetics of oligomer curing, epoxy oligomers, amine hardeners

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-23-26

Исследование материалов посредством емкостных методов позволяет определять некоторые их параметры без разрушения. Не разрушающие методы наиболее перспективны не только в плане их использования в чисто научных целях, а также и как методы технологического контроля процессов, например, реакции отверждения олигомеров. Для твердых кристаллических материалов такие измерения связаны, главным образом, с электрофизическими параметрами, в то время как исследования некристаллических полимерных материалов и композитов, а также жидкостей, позволяют получать информацию о содержании и поведении различных групп и ионов, присутствующих в материалах, в ходе технологических процессов [1–3].

Наиболее широко используемыми и информативными параметрами исследуемых материалов являются: диэлектрическая проницаемость ϵ , угол диэлектрических потерь δ и его тангенс $\operatorname{tg} \delta$, полное, активное и реактивное сопротивление материала Z , $Z_{\text{акт}}$, $Z_{\text{реакт}}$, а также их изменение в процессе воздействия на образцы различных внешних факторов, например, термического, светового или высокочастотного излучения [3, 5, 6].

Для определения интересующих нас характеристик необходимо было создать установку, позволяющую надежно проводить одно-временное измерение и фиксацию вышеперечисленных параметров. Имеющиеся в настоящий момент на рынке приборы и оборудование либо очень дорогостоящие, либо их функциональные возможности ограничены.

В процессе решения данной задачи нами была создана установка на основе промышленного измерителя полных сопротивлений Impedancemeter BM 507 (Tesla, Чехия) (рис. 1).

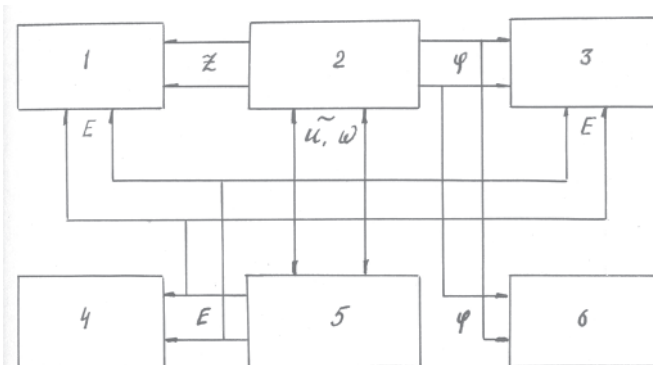


Рис. 1. Блок-схема установки измерения диэлектрических параметров материалов: 1–3 – регистрирующие устройства; 2 – измеритель импедансметра BM 507; 3, 4 – контрольно регистрирующие приборы ЦС 68002; 5 – измерительная ячейка с подвижным электродом и термо-регулирующими устройствами.

Использование данного прибора позволяет проводить параллельные измерения полного сопротивления Z в интервале от 1 Ом до 10 МОм в диапазоне частот от 5 Гц до 0,5 МГц и фазового угла $\phi = 90 - \delta$ в интервале от минус 90 до плюс 90 градусов (где δ – угол диэлектрических потерь). Преимущество прямо показывающего измерителя перед мостами (электронными схемами), которые дают более точные данные, заключается в том, что можно непосредственно и достаточно быстро наблюдать за изменением вышеперечисленных параметров от температуры, частоты волны и напряжённости приложенного электромагнитного поля, времени

процесса, а также изменения агрегатного состояния вещества от жидкого к твердому.

Однако для проведения данных измерений необходимо было создание оригинальной измерительной ячейки, позволяющей проводить измерения Z и ϕ в процессе изменения температуры и времени какого-либо процесса, например, процесса отверждения олигомера.

Трудность создания данной ячейки заключается не только в необходимости контроля параметров испытания, влияющих на внутренние процессы в полимерных материалах, но и в возможности изменения агрегатного состояния материала в процессах физического плавления, затвердевания, реакционного сшивания и отверждения реактопластов, сопровождаемых химической и термической усадкой, и, следовательно, изменением геометрических параметров образца, что требует использования подвижных элементов её конструкции.

Таким образом, целью данной работы являлось создание универсальной измерительной ячейки, позволяющей проводить измерения диэлектрических параметров различных материалов при разном агрегатном состоянии вещества (жидкость, твердое тело) и его изменении в процессе отверждения, на примере эпоксидного олигомера с аминным отвердителем.

Для изучения диэлектрических свойств жидких систем используют, главным образом, стандартные ячейки [1, 6, 7, 8], представляющие собой вертикальный цилиндрический конденсатор, одна из обкладок которого располагается на внутренней поверхности цилиндра, а второй обкладкой является металлический стержень, расположенный в центре. Такая ячейка хорошо работает при исследовании жидкостей с низкой вязкостью. При этом использование одной и той же ячейки для разных исследований позволяет свести статистическую ошибку измерений к минимуму, и, так как она становится постоянной, ее легко учесть в расчетах.

В случае исследований вязких материалов или изменяющих свое агрегатное состояние в ходе эксперимента такая ячейка не функциональна. Во-первых, для каждого измерения приходилось бы использовать новую ячейку, так как удаление из ячейки отвердевшего материала крайне затруднено. Использование новой ячейки, естественно, приводило бы к изменению ее электрофизических параметров и, следовательно, возрастанию влияния случайной ошибки измерений, так как любая новая измерительная ячейка обладает своими индивидуальными емкостными характеристиками. Это потребовало бы создания дополнительного электронного устройства, компенсирующего данный фактор, что усложняло бы конструкцию установки. Во-вторых, данная ячейка не позволяет контролировать изменения размера образца в процессе фазового перехода из жидкого в твердое состояние и связанного с этим изменения геометрических размеров образцов, что очень важно, например, при исследовании процессов отверждения. В-третьих, при отверждении материала, вероятнее всего, нарушилась бы соосность электродов, что недопустимо в емкостных методах.

В нашем случае было выбрано устройство измерительной ячейки с двумя горизонтальными плоскопараллельными электродами и образцом, помещаемым между ними [2, 6, 7] (рис. 2).

Особое внимание в этом случае уделяется параллельности электродов, так как это влияет на ёмкостные свойства самой ячейки. Данное положение легко добиться путем точной фиксации электродов. При этом расстояние между электродами можно регулировать в определенных пределах, а для компенсации изменения геометрических размеров (толщины) образцов в ходе измерений один из электродов снабжен пружиной (рис. 2).

Измерение характеристик для твердых образцов в данной ячейке не вызывает никаких проблем. Для предотвращения поверхностной проводимости образец помещался в тонкую фторопластовую пленку, влияние которой на емкостные свойства ячейки легко учесть. Для исследования жидких или вязких образцов использовали мягкие полиэтиленовые контейнеры, располагающиеся между электродами. Диэлектрические свойства материалов контейнеров определяли в ходе предварительных испытаний и учитывали при конечном расчёте.

Наиболее информативными и доступными с точки зрения проведения экспериментов являются те, в которых фиксируется тем-

пературная зависимость диэлектрических параметров материалов. Учитывая зависимость изменений результатов исследований от различных электротехнических помех, необходимо было в первую очередь обеспечить высокую степень защиты измерительной ячейки от внешних электрических полей. При этом основным источником таких помех является система резистивного нагрева измерительной головки. Решение данной задачи было найдено в результате использования конвекционного нагрева ячейки от внешнего источника тепла. Это практически не осложняло измерения в области температур 273–600 К при нагреве измерительной ячейки за счет использования внешнего термостата. Для стабилизации и равномерности теплового поля был использован пенопластовый криостат с массивным медным включением, выполняющий одновременно и роль стабилизатора температуры по объему собственно измерительной ячейки, и позволяющий проводить установку и фиксацию температуры с использованием электронных устройств точного поддержания температуры, в нашем случае – ВРТ 3. При этом для еще большего снижения влияния электрических помех, возникающих в процессе работы такого рода устройств, измерения диэлектрических параметров материалов проводили при отключении электронагревательной системы. Массивность медной вставки и защитного колпака самой ячейки обеспечивает время, достаточное для точного (в пределах ~1%) определения изучаемых параметров.

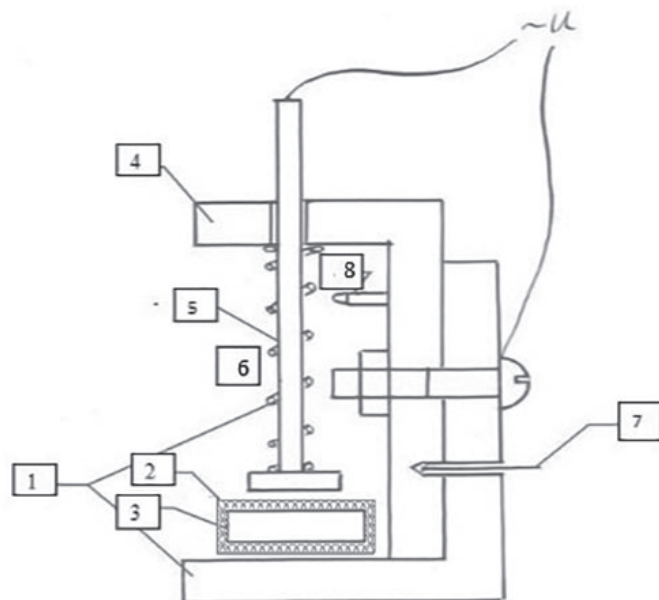


Рис. 2. Схема ячейки для измерения диэлектрических параметров различных материалов: 1 – электроды головки; 2 – изолирующая фторопластовая пленка для твердых образцов или полиэтиленовый контейнер для исследования жидких материалов; 3 – исследуемый образец (твердый или жидкий в контейнере); 4 – фторопластовый держатель верхнего электрода; 5 – подвижный электрод во фторопластовом чехле; 6 – пружина, фиксирующая подвижный электрод; 7 – термopара для подключения установки к системе терморегуляции; 8 – термодатчик для точного определения температуры.

Процесс несколько усложняется при проведении исследований в области низких (273–77 К) температур. Наиболее низкая температура, равная температуре жидкого азота, достигается путем непосредственного залива хладагента в объем, где располагается измерительная ячейка. Происходит одновременное охлаждение и самой ячейки, и медной вставки с защитным колпаком. В начальный момент заливки жидкого азота за счет охлаждения массивных металлических частей происходит его испарение. Это приводит к тому, что атмосфера в охлаждаемом объеме с воздушной среды замещается на азотную среду. Создаются благоприятные условия осушения атмосферы, что исключает появление кристаллов водного льда и капель воды при повышении температуры на измерительной ячейке.

Использование массивных медных вставок и защитного колпака позволяет стабилизировать процесс изменения и стабилизации температуры, однако оптимизировать процесс поддержания температуры за счет конвективного нагрева становится достаточно

сложно. Это приводит к тому, что интервалы включения и отключения резистивной системы сильно сокращаются, и тем самым снижаются интервалы измерений диэлектрических параметров.

Основная проблема, которую необходимо было решить при создании измерительной ячейки, связана с изменением геометрических размеров образцов в процессе перехода системы из жидкого в твердое состояние.

При исследовании диэлектрических параметров твердых тел в широком интервале температур изменение геометрических размеров образцов практически не оказывает существенного влияния. В то же время при отверждении жидких олигомеров и их переходе в твердое состояние происходит значительная усадка материалов, при этом существенно меняются их размеры и нарушается контакт между образцом и электродом.

С целью решения данной проблемы в конструкцию измерительной ячейки был введен подвижный электрод с подпружиниванием (рис. 2).

В этом случае измеряемую емкость, а, следовательно, и полное сопротивление ячейки можно определить как [4, 6]:

$$1/C = 1/C_{\text{воз}} + 1/C_{\text{обр}} \quad (1)$$

где C – полная емкость ячейки, $C_{\text{воз}}$ – емкость воздушной прослойки ячейки, возникшей в результате отверждения образца, $C_{\text{обр}}$ – емкость части ячейки с образцом.

Так как изменение толщины образцов происходит во времени достаточно равномерно и плавно, наличие подвижного подпружиненного электрода позволяет компенсировать изменение расстояния между электродами, и, следовательно, контролировать напряженность электрического поля и собственно емкость измерительной ячейки.

Так как в комплексном виде значение тока, протекающего через ячейку, можно выразить как:

$$I^* = I' + iI'', \quad (2)$$

то комплексный импеданс определяется соотношением [4, 6]:

$$Z^*(\omega) = R + 1/i\omega C = Z' + iZ'' = U/I^*(\omega) \quad (3)$$

Учитывая диаграмму соотношений мнимой и реальной части Z , представленную в [4, 6, 7–11], очевидно, что начало измерений лучше всего проводить при угле $\phi = 90^\circ$. В этом случае полное сопротивление практически эквивалентно его реактивной части. Добиться этого можно, выбирая на приборе значение подаваемых на ячейку разностей потенциалов в интервале от 3 до 3000 мВ.

Значение полного сопротивления можно выразить как:

$$Z = 1/\omega C, \quad (4)$$

где C – емкость ячейки с образцом, ω – измеряемая частота.

Таким образом, начало измерений можно охарактеризовать как исследование свойств материала, определяемое действием присутствующих в материале только тех или иных диполей.

С другой стороны, значение емкости измеряемой ячейки можно выразить как величину емкости конденсатора:

$$C = \epsilon \times \epsilon_0 \times S/d, \quad (5)$$

где $\epsilon_0 = 8,854$ Пф/м, S – площадь обкладки конденсатора, d – расстояние между обкладками.

Вместе с тем, значение ϵ с учетом выражения C через Z будет равно:

$$\epsilon = d/(\omega \times Z \times \epsilon_0 \times S). \quad (6)$$

Используя данное выражение, можно получить значения ϵ либо в ходе изменения температуры при выбранном значении ω , либо при фиксированной температуре T в зависимости от частоты ω . Однако следует учитывать, что в состав материала, заполняющего конденсатор, входит не только исследуемое вещество, а также и полимерный контейнер, в который он помещается. С учетом этого емкость ячейки можно выразить как:

$$1/C = 1/C_{\text{воз}} + 1/C_{\text{обр}} + 1/C_{\text{кон}}, \quad (7)$$

где $C_{\text{кон}}$ – значение емкости ячейки, обеспечиваемое наличием либо полиэтиленового контейнера, либо изолирующей пленки. Как показал опыт, эта величина остается постоянной:

$$1/C - 1/C_{\text{кон}} = 1/C_{\text{обр}} \quad (8)$$

Учитывая конструкцию ячейки (наличие подпружиненного электрода) величиной $1/C_{\text{воз}}$ можно пренебречь, хотя для особо

точных измерений не составляет труда ввести этот параметр в расчетную формулу. Одновременно с этим можно экспериментально определить значение $C_{\text{обр}}$ в исследуемом интервале изменяемых параметров (T или ω) и с их учетом в выражении (6) можно получить значение ϵ для исследуемого образца.

С использованием новой конструкции ячейки впервые были изучены исходные диэлектрические характеристики жидкого эпоксидного олигомера марки ЭД-20 (ГОСТ 10587–84, «Завод им. Я.М. Свердлова», Россия) с вязкостью 10 Па·с, аминного отвердителя – триэтилентетрамина марки ТЭТА (Dow Chemicals, США) с вязкостью 30 мПа·с, и кинетика процесса отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА при разных температурах, а также твердых полимерных материалов различной природы [12].

В качестве примера на рисунке 3 представлены зависимости $\epsilon = f(\tau)$, позволяющие судить о кинетике реакции полимеризации ЭД-20 + ТЭТА при переходе жидкого продукта к твердому отвержденному эпоксидному полимеру. Точками А (ЭД-20) и Б (ТЭТА) указаны значения ϵ для исходных жидких компонентов реакции отверждения, составляющих 3,2 и 5,5 соответственно (рис. 3).

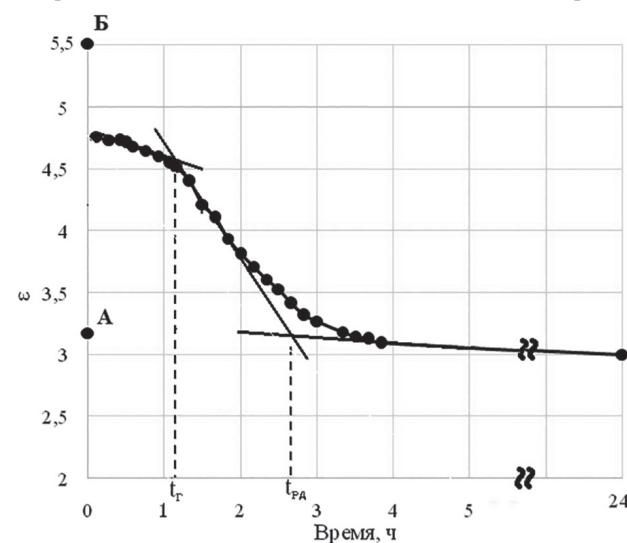


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости (ϵ) от времени (τ) при отверждении эпоксидного олигомера ЭД-20 + ТЭТА при 25°C.

Как следует из представленных данных, значение ϵ для жидкой системы ЭД-20+ТЭТА снижается во времени нелинейно, реакция отверждения практически заканчивается через 4–8 часов при 25°C, и ϵ достигает своего минимального значения 2,98, характерного для отвержденных эпоксидных полимеров.

Анализируя данную зависимость, можно определить время гелеобразования (t_g) при отверждении ЭД-20 аминным отвердителем ТЭТА, которое при 25°C составило приблизительно 70 мин, что хорошо коррелирует с данными реокинетики [13]; и время второго релаксационного перехода системы из высокоэластического в стеклообразное состояние ($t_{рд}$), составляющее примерно 155 минут, характеризующееся резкой потерей подвижности сегментов макромолекулярной системы и затруднением протекания остаточных реакций и релаксации [14].

Таким образом, разработанная универсальная измерительная ячейка позволяет с достаточной точностью исследовать процесс полимеризации (отверждения) эпоксидных олигомеров в присутствии аминных отвердителей, начиная от жидкого до твердого состояния, а также рассчитывать некоторые константы реакции.

В данной ячейке могут быть получены кинетические зависимости отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА по диэлектрической проницаемости при более высоких температурах. Их вид будет аналогичен представленному на рисунке 3, за исключением уменьшения t_g и $t_{рд}$ из-за интенсификации режимов отверждения.

Известно, что для достижения оптимальных значений теплоустойчивости необходимо проводить реакцию отверждения в ступенчатом режиме, достигая температур процесса, максимальных для выбранных олигомерных композиций, что позволяет создавать систему с наибольшей плотностью химических связей в объеме. Поэтому особый интерес вызывает технологическая задача нахождения максимальной температуры отверждения системы.

Применение созданной ячейки позволяет выполнить данную операцию оптимизации с использованием данных о кинетике процесса отверждения и его влияния на ϵ , что было выполнено и показано на примере системы ЭД-20+ТЭТА.

На рисунке 4 представлена зависимость диэлектрической проницаемости ϵ от температуры прогрева образцов на второй ступени режима отверждения. Начальная точка на зависимости соответствует значению ϵ для образца ЭД-20+ТЭТА, отвержденного при 20°C в течение 16 часов в изотермических условиях, соответствующего первой ступени режима. Последующие точки получали путем дополнительного прогрева полученных на первой ступени образцов при 50°C в течение 6 часов, при 80°C – 4 часов, при 100°C – 2 часов и при 120°C и 130°C в течение 1 часа.

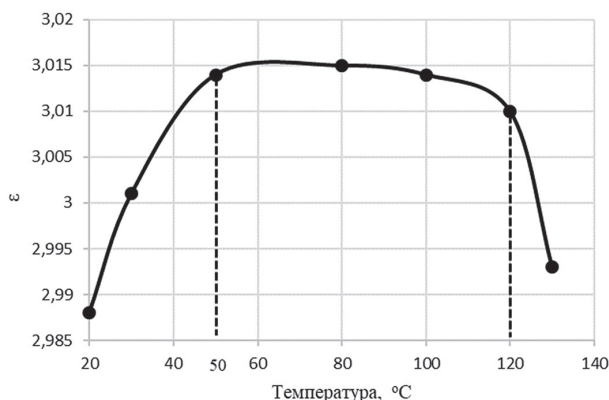


Рис. 4. Зависимость ϵ от конечной температуры прогрева для системы ЭД-20 + ТЭТА при двухступенчатом отверждении.

Как видно на зависимости $\epsilon = f(T)$, с повышением температуры отверждения в ступенчатом режиме (до полного отверждения) до 50°C значение ϵ повышается, далее до 100°C практически не изменяется, а потом начинает снижаться. Это, вероятно, связано с началом процессов термической и термоокислительной деструкции отвержденного эпоксидного полимера, приводящих к появлению низкомолекулярных соединений и гидроперекисей, имеющих более низкий показатель ϵ .

Исходя из этого можно сделать вывод, что для получения наиболее стабильного по ϵ материала на основе системы ЭД-20+ТЭТА режим отверждения системы должен быть ступенчатым с начальным отверждением при 20°C в течение 16 часов и последующим прогревом при 50°C в течение шести часов или при 100°C – двух часов.

Таким образом, создана новая установка и измерительная ячейка, которая позволяет проводить фундаментальные наукоёмкие исследования диэлектрических характеристик жидких и твердых материалов и, как показано на примере реакции отверждения эпоксидных олигомеров аминами, изучать кинетику реакции полимеризации и поликонденсации в сканирующих и изотермических условиях, что позволяет оптимизировать режимы отверждения и прогнозировать степень конверсии олигомерного связующего в процессе его переработки в изделие.

Литература

1. Кононов А.А. Диэлектрическая релаксация и молекулярная подвижность в фуллереносодержащих полимерных наноккомпозитах на основе полифениленоксида: диссертация. ... канд. ф.м.-н.: 01.04.07. СПб.: 2019. 125 с.
2. Кастро Р.А. Способ определения температуры стеклования полимерных композиционных материалов на основе тетразола /Р.А. Кастро, Е.Н. Лушин. – Пат. 2540933 РФ: МПК G01N25/02, G01N33/44. 2013153685/28; заявл. 03.12.2013, опублик. 10.02.2015. Бюл. №4.
3. Аскадский А.А. Химическое строение и физические свойства полимеров. / А.А. Аскадский, Ю.И. Матвеев. М.: Химия. 1983. 254 с.
4. Орешкин П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков. / П.Т. Орешкин. М.: Высшая школа, 1977. 448 с.
5. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах. / Н. Мотт, Э. Дэвис. М.: Мир, 1982. Т.1. 368 с.
6. Камалов А.М. Изучение релаксационных процессов в термостойких полимерных диэлектриках: диссертация. ... кандидата технических наук. СПб.: 2019. 118 с.
7. Дао Тхи Хонг Диэлектрические свойства термопластических ароматических полиамидов и нано композитов на их основе с углеродным наполнителем: диссертация кандидата физико-математических наук. СПб.: 2020. 124 с.
8. Загора А.Г. и др. Методы химической модификации эпоксидных олигомеров (обзор). // Труды ВИАМ. 2021. №7 (101). С. 73–85. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-73-85.
9. Иржак В.И. Эпоксидные полимеры и композиты с эпоксидной матрицей: монография. М.: РАН. 2022. С. 288.
10. Костромина Н.В. и др. Модификация эпоксидной смолы ЭД-20 поливинилформальэтилатом. // Пластические массы. 2020. №9–10. С. 56–58. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-56-58.
11. Трофимов Д.А., Бресская А.Д., Шалгунов С.И., Симонов-Емельянов И.Д. Кинетика нарастания и уровень остаточных напряжений при отверждении эпоксидных олигомеров с активными разбавителями. // Пластические массы. №3–4, 2022. С. 34–37. DOI: 10.35164/0554-2901-3-4-34-37.
12. Межиковский С.М. Химическая физика отверждения олигомеров. / С. М. Межиковский. М.: Наука. 2008. 269 с.
13. Симонов-Емельянов И.Д., Апексимов Н.В., Трофимов А.Н., Суриков П.В., Хомяков А.К. /Влияние молекулярной массы диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок на кинетику усадки при отверждении. // Вестник МИТХТ. Т 6, №4. 2011. С. 89–92.
14. Куличихин С.Г., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Самардуков Е.В. / Реокинетика отверждения эпоксиаминной системы в области стеклования. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1995. Т. 37, №3–4. С. 533–536.