

## Новые полимерные электреты на основе реактопластов

## New polymer electrets on the basis of thermosets

В.В. МАРЦЕНЮК, В.Н. СТУДЕНЦОВ

V.V. MARTSENYUK, V.N. STOUDENTSOV

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

vadim.martsenyuk8@gmail.com

Получены электреты, поляризация которых является следствием протекания процесса отверждения термореактивных смол на различных подложках, в том числе без применения специальных физических воздействий. Эти электреты обладают поверхностной плотностью электрических зарядов порядка  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  Кл/м<sup>2</sup> и отличаются повышенной стабильностью по сравнению с традиционными электретами на основе термопластов. Показана применимость полученных электретов в качестве мембран для микрофонов. Произведено математическое описание электрических потенциалов электретов.

Electrets polarized due to the process of curing of thermosetting resins on various substrates, including without the use of special physical exposure, have been obtained. These electrets have a surface density of electric charges about  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  C/m<sup>2</sup> and are more stable compared to traditional electrets based on thermoplastics. The mathematical description of the electrets' electric potentials is made.

**Ключевые слова:** термореактивные смолы, электреты, разность потенциалов, физическая модификация, ультрафиолетовое излучение (УФИ), микрофон.

**Keywords:** Thermosets, electrets, potential difference, physical modification, ultra-violet rays (UVR), microphone.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-47-49

Физическая модификация широко применяется в технологии полимерных композиционных материалов (ПКМ) для направленного регулирования свойств, поэтому усовершенствование и внедрение новых методов физической модификации полимеров является одной из важнейших частей современного производства. Электреты – диэлектрики, обладающие стабильным поверхностным электрическим зарядом, которые могут быть использованы в качестве источника электрического поля в различных устройствах и приборах. В настоящее время электреты используют в электретных фильтрах, в звуковой аппаратуре, в качестве датчиков радиоактивного излучения и в медицине. Традиционная технология полимерных электретов заключается в поляризации материала путём помещения пластин или пленок термопластов в размягчённом состоянии в статическое электрическое поле или путём их обработки коронным разрядом с последующим охлаждением изделий. В процессе эксплуатации таких электретов происходит их самопроизвольная деполяризация [1]. В данной работе получены более долговечные электреты на основе отвержденной термореактивной эпоксидной смолы.

*Объекты и методы исследования*

Главным отличием новых электретов является то, что их изготавливают не из термопластичных полимеров, а из олигомерных термореактивных смол в процессе их отверждения. В качестве физических воздействий выбраны обычный дневной свет и ультрафиолетовое излучение. Выбор указанных электромагнитных излучений обусловлен тем, что они являются типичными и широко распространёнными физическими воздействиями (особенно дневной свет), которым неизбежно подвергаются материалы в процессе их переработки. Электретная мембрана содержит сетчатый полимер. Наличие поверхностных зарядов связано с появлением разности электрических потенциалов на противоположных сторонах электрета. Электрические потенциалы сторон определяли при помощи потенциостата Elins P-20-J в режиме высокоомного вольтметра по трехточечной схеме измерения (рис. 1).

Заряд  $q$ , Кл, образца электрета зависит не только от разности потенциалов  $\Delta\phi$ , мВ, сторон образца, но и от ёмкости  $C$ , нФ, которую измеряли цифровым мультиметром. Указанные величины связаны соотношением:

$$C = q/\Delta\phi, \quad (1)$$

$$\text{откуда} \quad q = C \cdot \Delta\phi \quad (2)$$

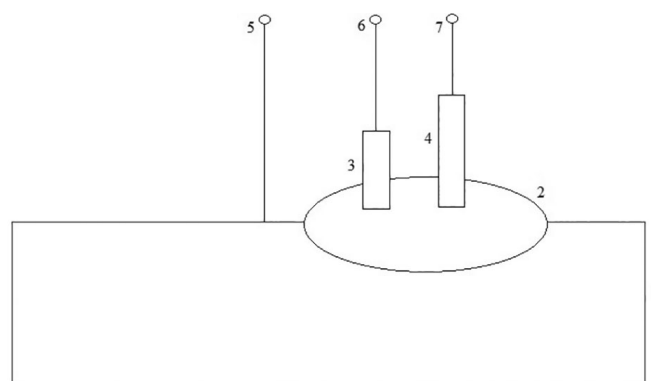


Рис. 1. Трёхточечная схема определения потенциала поверхности электрета: 1 – образец электрета; 2 – капля 2% водного раствора NaCl; 3 – вспомогательный графитовый электрод; 4 – стандартный электрод сравнения; 5, 6, 7 – кабель к потенциостату.

Важнейшей характеристикой электретов является поверхностная плотность заряда  $\sigma$ , Кл/м<sup>2</sup>, которую вычисляли по соотношению:

$$\sigma = q/S \quad (3)$$

где  $S$  – площадь плоского образца.

*Основные результаты и их обсуждение*

Исходная смола электропроводна, и в процессе отверждения термореактивная олигомерная смола превращается в сетчатый полимер, являющийся диэлектриком. Полимерообразование в данных материалах протекает по механизму полимеризации без образования побочных продуктов.

Измерения, проведенные по описанной выше методике, показали, что противоположные стороны электретного образца обладают различными электрическими потенциалами (табл. 1). Композиции, представленные в таблице 1, отличались материалом подложек – металлическая фольга, синтетический полимер, природный полимер, на которые наносили эпоксидную смолу. Величина главной характеристики электретов – поверхностной плотности зарядов  $\sigma$  – определяется, главным образом, разностью потенциалов сторон электрета и зависит от природы подложки.

Разброс численных значений величин  $\Delta\phi$  и  $\sigma$  обусловлен высокой чувствительностью образцов электретов к потенциалу той

поверхности, на которую помещаются образцы на время отверждения: рекомендуется приготовленные образцы оставлять систематически на одном и том же подносе из полимерного материала, особенно при использовании металлических подложек.

**Таблица 1. Характеристики различных электретов, полученных в нормальных условиях.**

Характеристики образцов электрета	композиция 1	композиция 2	композиция 3
$C \cdot 10^9, \Phi$	0,05–0,03	0,02–0,01	0,003–0,006
$\Delta\phi, \text{мВ}$	600–1200	130–500	50–220
$\sigma, \text{Кл/м}^2$	$4 \cdot 10^{-8}$ – $2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-9}$ – $3 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-9}$ – $2 \cdot 10^{-9}$

Минимальной поверхностной плотностью заряда среди образцов рассматриваемого типа обладают электреты на плёнке из природного полимера (величины  $\sigma$  порядка  $10^{-9}$  Кл/м<sup>2</sup>), максимальная поверхностная плотность – у электретов на металлической фольге (величины  $\sigma$  порядка  $10^{-8}$ – $10^{-7}$  Кл/м<sup>2</sup>). Электреты на подложке из синтетического полимера занимают промежуточное положение – у них величины  $\sigma$  порядка  $10^{-9}$ – $10^{-8}$  Кл/м<sup>2</sup> (табл. 1).

Увеличение толщины слоя полиэпоксида на подложке в 2–5 раз усиливает диффузионные затруднения при поляризации, что приводит к снижению величины поверхностной плотности заряда  $\sigma$  от значений  $(0,8–0,9) \cdot 10^{-8}$  до значений  $(0,2–0,4) \cdot 10^{-8}$  Кл/м<sup>2</sup>, то есть в несколько раз в пределах одного порядка величины.

По существу, электреты на металле обладают такой же плотностью поверхностного заряда, что и электреты, полученные ранее по более сложной технологии в соответствии с патентом на изобретение [2].

Ёмкости  $C$  плоских конденсаторов, получаемых помещением образцов электретов между металлическими обкладками, являются величинами порядка  $10^{-1}$ – $10^{-2}$  нФ. Основной фактор, влияющий на величину  $\sigma$ , это разность потенциалов  $\Delta\phi$  противоположных сторон плоского электрета.

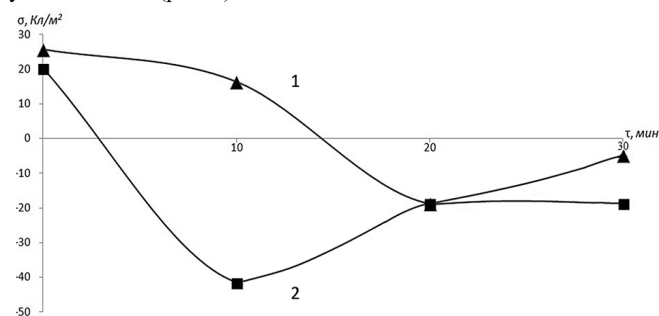
Обработка белым светом до некоторой степени сокращает величину поверхностной плотности заряда (табл. 2).

**Таблица 2. Влияние модификации белым светом на поверхностную плотность заряда  $\sigma \cdot 10^9$ , Кл/м<sup>2</sup>, различных электретов (в темноте/на свету).**

Композиция 1	$26 \pm 6 / 20 \pm 5$
Композиция 2	$1 \pm 1 / -1 \pm 8$
Композиция 3	$-19 \pm 10 / -8 \pm 6$

Дневной свет является сравнительно слабым энергетическим воздействием.

С увеличением продолжительности облучения УФ-излучением поверхностная плотность заряда образцов сначала понижается, а затем увеличивается (рис. 2).



**Рис. 2. Зависимости поверхностной плотности заряда  $\sigma$  от продолжительности  $\tau$  обработки УФ-излучением (композиция 1): 1 – последующее отверждение в темноте; 2 – последующее отверждение на свету.**

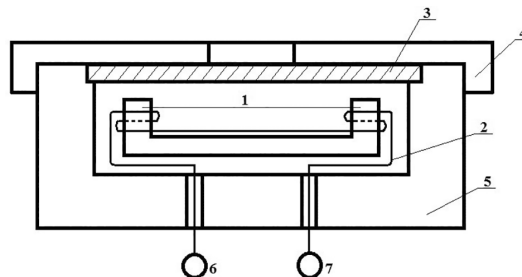
Обработка материалов белым светом или ультрафиолетовым излучением – приемы физической модификации, относящиеся к волновым воздействиям, которые оказывают энергетически подпитывающее влияние. В качестве источника белого света использовали стандартную экономную лампу дневного света мощностью 60 Вт.

Аналогичное влияние УФ-излучения на свойства материала наблюдалось в технологии полимерной арматуры на основе реактопласта, армированного химическими волокнами [3].

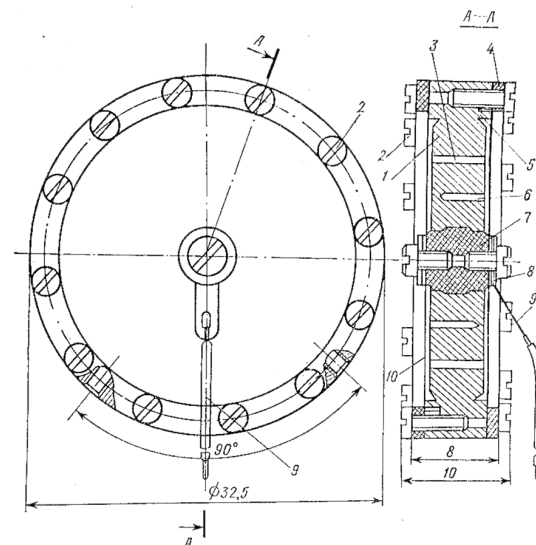
Полученные изделия испытаны для применения в телефонных капсюлях вместо стальных мембран. Устройство работает следующим образом (рис. 3): под действием акустических колебаний

заряды электретной мембраны совершают механические колебания со звуковой частотой, что вызывает появление в цепи обмотки электромагнита электродвижущей силы, соответствующей частоте звуковых колебаний. Этот сигнал звуковой частоты поступает на усиление и запись.

Преимущества новых мембран: модуль упругости полимерной мембраны на один–два порядка величины меньше модуля упругости стальной мембраны. Следовательно, собственные частоты электретной мембраны значительно меньше собственных частот стальной мембраны, поэтому через электретную мембрану не записываются высокочастотные металлические обертоны, что приводит к повышению качества звука, записанного через данное устройство, по сравнению со звуком, записанным через обычный динамический или угольный микрофон. Достоинством использования капсюля в качестве электретного микрофона является пониженная материалоемкость и простота конструкции по сравнению с известным электретным микрофоном.



**Рис. 3. Схема использования телефонного капсюля в качестве электретного микрофона: 1 – полюса электромагнита; 2 – обмотка электромагнита; 3 – электретная мембрана; 4 – крышка капсюля; 5 – корпус капсюля; 6, 7 – контакты кабеля для подачи сигнала на усиление и запись.**



**Рис. 4. Капсюль электретного конденсаторного микрофона МКЭ-1 в собранном виде: 1 – неподвижный электрод; 2 – крепежные винты; 3 – сквозные отверстия; 4 – флексигласовое кольцо; 5 – буртик; 6 – глухие отверстия; 7 – изоляционная втулка; 8 – электретная мембрана; 9 – контакт с электретной мембраной; 10 – холостая мембрана.**

Тепловая обработка препаратов в начале отверждения при температурах 30–70°C и продолжительности до 90 мин с последующим доотверждением при комнатной температуре также приводит к уменьшению  $\sigma$  от значений  $(1,4–1,6) \cdot 10^{-8}$  до значений  $(0,1–0,2) \cdot 10^{-8}$  Кл/м<sup>2</sup>, следовательно, принудительное ускорение отверждения отрицательно сказывается на величине  $\sigma$ .

Изложенные результаты могут быть положены в основу сравнительно простого способа получения электретов.

На основании полученных результатов замечена закономерность: при  $\Delta\phi$  порядка десятков мВ  $\sigma$  является величиной порядка  $10^{-9}$  Кл/м<sup>2</sup> и менее, при значениях  $\Delta\phi$  порядка сотен мВ –  $\sigma$  порядка  $10^{-8}$  Кл/м<sup>2</sup>, а при значениях  $\Delta\phi$  порядка  $10^3$  мВ –  $\sigma$  порядка  $10^{-7}$  Кл/м<sup>2</sup> и более.

Для образцов электретов рассматриваемого типа потенциал  $\phi_1$  наружной стороны слоя отвержденной смолы, как правило,

больше потенциала  $\varphi_2$  наружной стороны подложки, и связь между величинами  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  выражается параметрическим соотношением

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \Delta\varphi = k(\varphi_1 + \varphi_2)/\varphi_1 = k n \quad (4),$$

где  $k$  – параметр соответствия,  $n = (\varphi_1 + \varphi_2)/\varphi_1$  – показатель неоднородности.

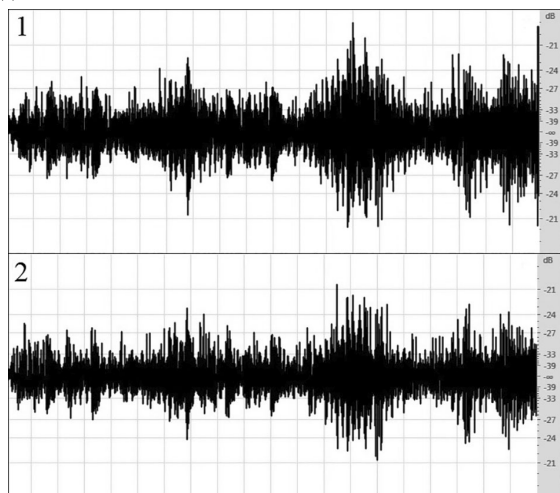


Рис. 5. Сравнение громкости мембран: 1 – парамагнитная, 2 – полимерная.

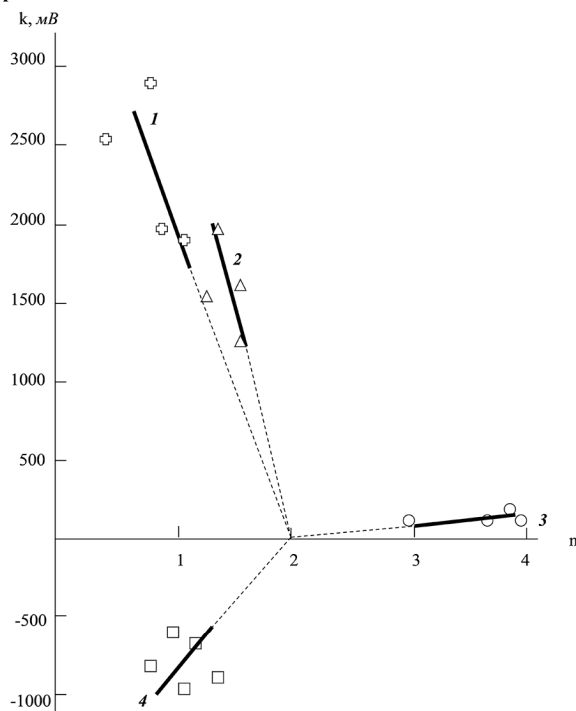


Рис. 6. Зависимости параметра соответствия  $k$ , мВ, от показателя неоднородности  $n$  при отверждении смеси ЭД-20+ПЭПА для образцов электретов: 3 – на плёнке из природного полимера; 1, 2 – на плёнке синтетического полимера, 4 – на металлической фольге

Из соотношения (4) видно, что при сближении величин  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  их разность  $\Delta\varphi \rightarrow 0$ ,  $\varphi_1 \rightarrow \varphi_2$  и  $n \rightarrow 2$ . При  $n = 2$  имеет место  $k = 0$ .

Таблица 3. Сравнение характеристик различных мембран.

Характеристики	Сталь	Электреты на основе термопластов	Известный аналог на основе реактопласта [2]	Композиция 1	Композиция 2	Композиция 3
Плотность $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	7500–8000	960–1330	1050–1500	1280–1320	1200–1240	1230–1270
Модуль упругости $E$ , МПа	110000–200000	3000–16000	6000–8000	10000–12000	6000–8000	5000–7000
$\sigma$ , Кл/м <sup>2</sup>	–	$10^{-4}$ – $10^{-8}$	$10^{-6}$ – $10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$ – $4 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$ – $5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$ – $7 \cdot 10^{-9}$
Период релаксации $\tau_c$	–	7–30 суток [1]	Наблюдается стабильность в течение 8 лет	–	Наблюдается стабильность в течение 2 лет	–
Себестоимость $C$ , руб/кг	>200	–	170–190	–	150–170	–

Зависимости  $k(n)$  имеют вид отрезков лучей, исходящих из особой точки  $n = 2$  (рис. 6). Длина этих отрезков (жирные линии) соответствует интервалу значений  $\Delta\varphi$ , а угол поворота лучей зависит от состава электрета. При  $\varphi_1 < \varphi_2$  величина  $\Delta\varphi$  отрицательна и параметр соответствия  $k < 0$  (рис. 6).

После простых преобразований соотношение (4) принимает вид обычного квадратного уравнения

$$\varphi_1^2 - (k + \varphi_2)\varphi_1 - k\varphi_2 = 0, \quad (5)$$

$$\text{аналогичного виду } \varphi_1^2 + b\varphi_1 + c = 0 \quad (6)$$

при  $b = -(k + \varphi_2)$ ,  $c = -k\varphi_2$ .

Экспериментально значения  $\varphi_2$  более стабильны и имеют меньший разброс, чем значения  $\varphi_1$ , поэтому соотношение (6) можно использовать для нахождения  $\varphi_1$  при надёжно известном значении  $\varphi_2$  и заданном значении  $k$ .

Квадратные уравнения типа (6) имеют два решения, поэтому перед исследователем возникает трудная задача выбора нужного решения. Часто экспериментальные значения  $\varphi_1$  являются средним значением двух точных решений: например, значение  $\varphi_1 = -214$  мВ близко к среднему двух решений  $\varphi_{11} = -377$  мВ и  $\varphi_{12} = -20$  мВ.

Достоинством нового микрофона является пониженная материалоемкость и простота конструкции по сравнению с известным электретным микрофоном (рис. 4) [4]. Громкость записанного звука лежит в пределах  $\pm 21$  дБ (рис. 5). По своей себестоимости новые полимерные электреты вполне конкурентоспособны по сравнению со стальными мембранами и другими электретами (табл. 3). По величине поверхностной плотности заряда новые электреты уступают изделиям из известных электретов на основе термопластов, но выгодно отличаются от них повышенной стабильностью электрических зарядов. Стабильность зарядов во времени достигается благодаря строению полимера, где носители заряда (диполи) «заморожены» в сшитой трехмерной структуре. При этом наблюдается явная зависимость между структурой полимера и величиной поверхностного заряда электрета (композиции 1–3).

Исследование было проведено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проекта № 10.1434.2017/4.6

## Литература

- Вороневцев Ю.И., Гольдаде В.А., Пинчук Л.С., Снежков В.В. Электрические и магнитные поля в технологии полимерных композитов / под редакцией А.И. Свириденко. Минск: Наука и техника, 1990. 263 с.
- Пат. 2298245 РФ, МПК H01G 7/02. Способ получения полимерного электрета / Левин Р.В., Студенцов В.Н., Скудаев Е.А., Дорошенко Л.М., заявитель – Саратовский технический университет, патентообладатель – Саратовский государственный технический университет, заявлено – 20.15.2005, опубликовано – 27.04.2007.
- Мурадов А.Б., Черёмухона И.В., Студенцов В.Н., Кузнецов В.А. Применение ультрафиолетового излучения в технологии армированных реактопластов // Вестник СГТУ. 2007. №1. С. 102–107.
- Справочник по электротехническим материалам / Под редакцией Ю.В. Корицкого, В.В. Пасынкова, Б.М. Тареева, Т.З. Ленинград: Энергия. 1976. 986 с.