

EDN: WIQOUC

УДК 620

The Influence of Titanium Compounds on the Electrophysical and Physico-Mechanical Properties of Composite Materials Based on Epoxy-Dian Resin

Evgenij N. Eremin^a,
Kseniya G. Kukushina^{*a, b} and Natalia M. Tishchenko^b

^a*Omsk State Technical University
Omsk, Russian Federation*

^b*Central Design Bureau of Automatics
Omsk, Russian Federation*

Received 10.10.2022, received in revised form 10.11.2022, accepted 20.12.2022

Abstract. The paper considers the effect of the introduction of titanium dioxide (TiO₂) and barium titanate (BaTiO₃) on the electrophysical and physicomachanical properties of a composite material based on an epoxy press material. The technology of preparation of composite materials with improved radio-technical characteristics is described. Such characteristics of the material as dielectric constant, shrinkage, hardness and water absorption have been established. The possibility of increasing the dielectric constant of the material is shown. It is established that the filling of 30 wt. TiO₂ increases the dielectric constant by 1.4 times; the introduction of BaTiO₃ in the same ratio – 1.7 times. The technology and modes of manufacturing parts from this material are given.

Keywords: dielectric constant, titanium dioxide, barium titanate, epoxy press material.

Acknowledgements. The authors are grateful to the management and staff department of the main technologist and an antenna department and microwave devices – A. V. Smirnov, V. V. Jabin, T. N. Filatova, M. N. Ignatiev, G. Ja. Lilo, I. A. Borovik, D. D. Kokhnjuk, G. N. Kirnosova.

Citation: Eremin, E.N., Kukushina, K.G., Tishchenko, N.M. The influence of titanium compounds on the electrophysical and physico-mechanical properties of composite materials based on epoxy-dian resin. J. Sib. Fed. Univ. Eng. & Technol., 2023, 16(1), 48–55. EDN: WIQOUC



Влияние соединений титана на электрофизические и физико-механические свойства композиционных материалов на основе эпоксидно-диановой смолы

Е. Н. Еремин^а, К. Г. Кукушина^{а, б}, Н. М. Тищенко^б
^аОмский государственный технический университет
Российская Федерация, Омск
^бЦентральное конструкторское бюро автоматики
Российская Федерация, Омск

Аннотация. В работе рассмотрено влияние введения двуокиси титана (TiO_2) и титаната бария ($BaTiO_3$) на электрофизические и физико-механические свойства композиционного материала на основе эпоксидного пресс-материала. Описана технология приготовления композиционных материалов с улучшенными радиотехническими характеристиками. Установлены такие характеристики материала, как диэлектрическая проницаемость, усадка, твердость и водопоглощение. Показана возможность повышения диэлектрической проницаемости материала. Установлено, что наполнение 30 % масс. TiO_2 повышает диэлектрическую проницаемость в 1,4 раза; введение $BaTiO_3$ в том же соотношении – в 1,7 раза. Приведены технология и режимы изготовления деталей из этого материала.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, двуокись титана, титанат бария, эпоксидный пресс-материал.

Благодарности. Авторы благодарят за содействие в выполнении данной работы руководство и специалистов отдела главного технолога и отдела антенн и СВЧ – устройств АО «ЦКБА» – А. В. Смирнова, В. В. Жабина, Т. Н. Филатову, М. Н. Игнатьева, Г. Я. Лило, И. А. Боровика, Д. Д. Кохнюка, Г. Н. Кириосову.

Цитирование: Еремин Е. Н. Влияние соединений титана на электрофизические и физико-механические свойства композиционных материалов на основе эпоксидно-диановой смолы / Е. Н. Еремин, К. Г. Кукушина, Н. М. Тищенко // Журн. Сиб. федер. ун-та. Техника и технологии, 2023, 16(1). С. 48–55. EDN: W1QOUC

Введение

В настоящее время создание новых композиционных материалов с заданным набором функциональных характеристик является одним из актуальных направлений развития современного материаловедения. Это обусловлено, с одной стороны, фундаментальным характером результатов, полученных при разработке данных композитов, и, с другой стороны, растущим их практическим применением. Так, например, для развития СВЧ-электроники, в технологиях которой используются диэлектрики, требуется создание новых материалов, обладающих повышенной диэлектрической проницаемостью. Эти материалы также должны обладать механической прочностью, влагостойкостью, ударостойкостью, низкой усадкой, обеспечивать широкий интервал рабочих температур и значительный ресурс эксплуатации [1].

В производстве для изготовления корпуса спиральных антенн используется эпоксидный пресс-материал [2]. Антенный элемент из данного материала обладает хорошими механическими свойствами, низкими усадкой, водопоглощением, обеспечивает интервал рабочих

температур от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ + $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ [3, 4]. Однако для расширения частотного диапазона работы антенны при сохранении минимальных габаритов необходимо использование материала с повышенной диэлектрической проницаемостью. Повысить данную характеристику можно введением наполнителя с высокой диэлектрической проницаемостью в материал [5]. В качестве таких наполнителей можно рассматривать соединения титана, такие как TiO_2 и BaTiO_3 [6, 7]. Следовательно, введение соединений титана в пресс-материал позволит получить композиционные материалы с повышенными электрофизическими и механическими свойствами.

Определение диэлектрической проницаемости гетерогенных систем, какими являются композиционные материалы, проводится по формуле Лихтенеккера [8]. Данное соотношение связывает диэлектрические проницаемости матрицы и наполнителя и их доли в материале, а также позволяет прогнозировать диэлектрическую проницаемость композита.

$$\log \varepsilon = v_1 \log \varepsilon_1 + v_2 \log \varepsilon_2, \quad (1)$$

где ε_1 , ε_2 – диэлектрическая проницаемость 1-го и 2-го компонентов соответственно; v_1 , v_2 – объемные доли 1-го и 2-го компонентов соответственно.

Введение диоксида титана в полимерную основу представлено в работе [9]. Однако сравнительное исследование свойств таких композиционных материалов, наполненных соединениями титана, не проводилось.

В связи с этим целью данной работы является исследование электрофизических и механических свойств композиционных материалов на основе эпоксидно-диановой смолы, наполненных TiO_2 и BaTiO_3 , с улучшенными радиотехническими и механическими характеристиками, сравнительный анализ их свойств, а также проверка технологичности изготовления деталей конструкционного назначения из данных композитов.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись композиционные материалы на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-8. В качестве отвердителя использован диаминодифенилметан, а также ускоритель УП-0632. Наполнители – двуокись титана марки РК [6], а также титанат бария марки ТБК-1 [7].

Композиционный материал получали смешением компонентов в лабораторной мельнице в течение 5 мин с шарами из нержавеющей стали диаметром 15 мм.

Исследовались экспериментальные образцы композиционного материала с содержанием двуокиси титана и титаната бария в 7, 15, 30 % масс.

Изготовление образцов и деталей из композиционных материалов с различным содержанием соединений титана осуществлялось методом литьевого прессования. Были изготовлены плоские образцы размерами $10 \times 23 \times (5-7)$ мм для проверки свойств материала, а далее антенные элементы. Режимы изготовления деталей представлены в табл. 1.

Определение усадки образцов проводилось в соответствии с ГОСТ 34206–2017 [10]. Водопоглощение образцов определялось в соответствии с ГОСТ 4650–2014 (ISO 62:2008) [11].

Теоретический расчет диэлектрической проницаемости композитов производили по формуле Лихтенеккера (1). Экспериментальные измерения диэлектрической проницаемости образцов композиционных материалов проводили в X-диапазоне СВЧ. Для измерения использовался

Таблица 1. Режимы изготовления образцов из композиционных материалов

Table 1. Modes of manufacturing samples from composite materials

Параметры изготовления	Наполнитель композиционного материала	
	TiO ₂	BaTiO ₃
Температура прессования, °С	150–160	125–145
Удельное давление, МПа	15–25	20–35
Количество подпрессовок, шт	2–3	2–3
Выдержка под давлением, мин		
– плоский образец	20	25
– антенный элемент	16	20



Рис. 1. Композиционный диэлектрический материал и образцы для определения диэлектрической проницаемости

Fig 1. Composite dielectric material and a sample for determining the dielectric constant

измеритель модуля коэффициента передачи и отражения в режиме измерения КСВН, нагрузка согласованная. Плоские контрольные образцы размерами $10 \times 23 \times (5-7)$ устанавливаются в волновод длиной 23 мм. Общий вид образцов для исследования диэлектрической проницаемости показан на рис. 1.

Результаты и их обсуждение

Итогами проведенной исследовательской работы по проверке влияния введения соединений титана в эпоксидный материал стали следующие результаты.

Полученные диэлектрические свойства исследованных образцов композиционных материалов представлены в табл. 2. Физико-механические свойства исследованных образцов представлены в табл. 3.

При определении диэлектрической проницаемости композиционных материалов большое значение имеют ϵ матрицы и наполнителя. По данным табл. 2 видно, что введение даже небольшого количества соединений титана существенно повышает диэлектрическую проницаемость

Таблица 2. Диэлектрические свойства композиционных материалов

Table 2. Dielectric properties of composite materials

Показатели	Содержание наполнителя, масс.%			
	0	7	15	30
<i>Наполнитель – TiO₂</i>				
Диэлектрическая проницаемость расчетная	4,4	4,9	5,5	6,5
Диэлектрическая проницаемость, при частоте 10 ¹⁰ Гц	4,4	4,9	5,4	6,4
<i>Наполнитель – BaTiO₃</i>				
Диэлектрическая проницаемость расчетная	4,4	5,5	6,8	8,0
Диэлектрическая проницаемость, при частоте 10 ¹⁰ Гц	4,4	5,1	6,5	7,6

Таблица 3. Физико-механические свойства композиционных материалов

Table 3. Physical and mechanical properties of composite materials

Показатели	Содержание наполнителя, масс.%			
	0	7	15	30
<i>Наполнитель – TiO₂</i>				
Внешний вид и цвет	Крупнодисперсный порошок зеленого цвета	Среднедисперсный порошок светло-зеленого цвета	Мелкодисперсный порошок белого цвета со светло-зеленым оттенком	
Усадка, %	0,5	0,4	0,3	0,2
Твердость по Шору, HD	80	81	83	85
Водопоглощение, %	0,09	0,09	0,08	0,08
<i>Наполнитель – BaTiO₃</i>				
Внешний вид и цвет	Крупнодисперсный порошок зеленого цвета	Среднедисперсный порошок светло-зеленого цвета	Мелкодисперсный порошок кремового цвета со светло-зеленым оттенком	
Усадка, %	0,5	0,2	0,1	0,1
Твердость по Шору, HD	80	82	84	87
Водопоглощение, %	0,09	0,09	0,08	0,07

композита. Диэлектрическая проницаемость композиционных материалов при начальном значении 4,4 возрастает при наполнении TiO₂ до 6,5, а BaTiO₃ – до 8,0.

Зависимости диэлектрической проницаемости образцов композитов от содержания наполнителей согласуются с расчетными по формуле Лихтенеккера и представлены на рис. 2.

Исходя из данных рис 2, видно, что при использовании титаната бария в том же соотношении, что и двуокиси титана – проницаемость дополнительно повышается от 10 до 30 % по мере увеличения концентрации наполнителя.

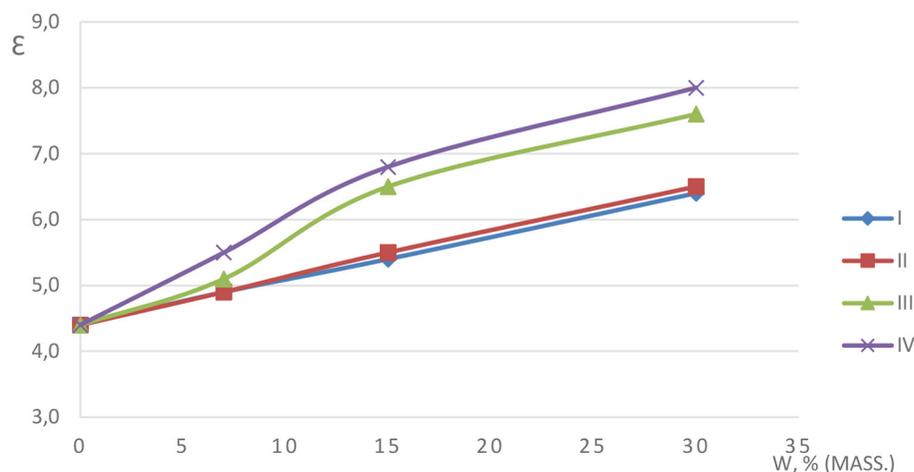


Рис. 2. Диэлектрическая проницаемость образцов композиционных материалов: I – экспериментальные данные (наполнитель TiO_2); II – уравнение (1) (наполнитель TiO_2); III – экспериментальные данные (наполнитель BaTiO_3); IV – уравнение (1) (наполнитель BaTiO_3)

Fig 2. Dielectric permittivity of composite materials samples: I – measured data (filler TiO_2); II – calculated by (1) formula (filler TiO_2); III – measured data (filler BaTiO_3); IV – calculated by (1) formula (filler BaTiO_3)

Из результатов табл. 3 следует, что введение соединений титана незначительно повышает твердость образцов. Твердостью в 85 HD обладает образец с содержанием TiO_2 30 % масс; а твердость образца, наполненного BaTiO_3 в том же соотношении, – 87 HD.

Установлено, что при увеличении содержания наполнителей уменьшается показатель водопоглощения (адсорбции воды) от 0,09 до 0,07 %. Следовательно, диффузия влаги в наполненные композиты уменьшается, соответственно, данные материалы являются более стойкими к внешней жидкой среде, что позволяет их использовать при более жестких условиях эксплуатации.

Далее из исследованных композиционных материалов были изготовлены антенные элементы (рис. 3). Технологические режимы прессования деталей представлены в табл. 1. Установлено, что смола равномерно пропитывает наполнители, тем самым композиционный материал имеет отличную текучесть и равномерно заполняет конструктивно сложную пресс-форму.

Изготовленные антенные элементы из композиционных материалов не имели дефектов – трещин, недопрессовок, расслоений.

Усадка при формовании определялась как разность между размерами отформованного изделия и полости формы, в которой производилось формование. Усадка материала без наполнителя составляет 0,5 % масс. С увеличением концентрации наполнителей до 30 % масс. она уменьшается до 0,2 % для TiO_2 , и до 0,1 % для BaTiO_3 . Следовательно, применение композитов, наполненных соединениями титана, обладающими низкими значениями усадки, способствует обеспечению стабильности габаритных размеров при изготовлении даже конструктивно сложных деталей.

Таким образом, результаты данной исследовательской работы показывают, что введение соединений титана, таких как TiO_2 и BaTiO_3 , позволяет создать новые технологичные компо-

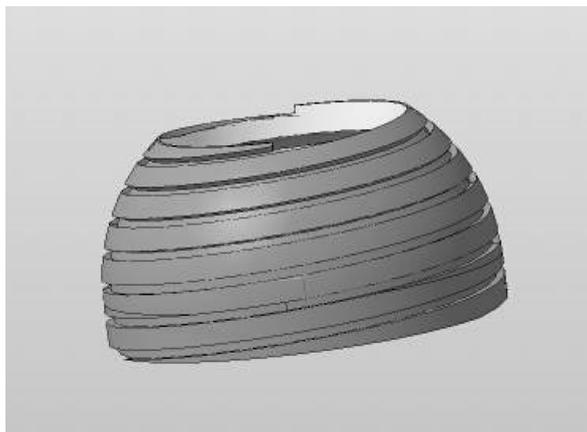


Рис. 3. 3D-модель антенного элемента

Fig 3. 3D-model of the antenna elements

зиционные материалы с повышенными физико-механическими и электрофизическими свойствами.

Заключение

В результате проведенной исследовательской работы показана перспективность создания новых технологичных композитов на основе эпоксидной смолы, пригодных для изготовления деталей конструкционного назначения.

Показано, что для изготовления корпусов антенн наилучшими свойствами обладает композиционный материал на основе эпоксидной смолы, наполненный титанатом бария с концентрацией в 30 % масс. У такого материала диэлектрическая проницаемость достигает 7,6, что в 1,7 выше, чем эпоксидного пресс-материала. Твердость у такого материала достигает 87 НД, водопоглощение до 0,07, а усадка до 0,1 %.

Список литературы / References

[1] Корякова З.В. Керамические материалы в СВЧ-технике, *Компоненты и технологии*, 2011, 5, 184–186 [Koryakova, Z.V. Ceramic materials in microwave technology, *Components and technologies*, 2011, 5, 184–186 (in Rus.)]

[2] Крыжановский В.К., Кебер М.Л., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д. *Производство изделий из полимерных материалов*. СПб., Профессия, 2008. 460. [Kryzhanovsky V.K., Keber M.L., Burlov V.V., Panimatchenko A.D. *Manufacture of products from polymer materials*, St. Petersburg, Publishing House Profession, 2008, 460. (in Rus.)]

[3] Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. *Технические свойства полимерных материалов*. СПб., Профессия, 2003. 240. [Kryzhanovsky V.K., Burlov V.V., Panimatchenko A.D., Kryzhanovskaya, Yu.V. *Technical properties of polymeric materials*, St. Petersburg, Publishing House Profession, 2003, 240. (in Rus.)]

[4] Пат. 2293406 Российская Федерация, МПК H01Q 1/36. Антенный элемент и способ его изготовления. Короткова Л.А., Коробейников Г.В., Зайцева Н.В. № 2005111490/09; заявл.

18.04.2005; опубли. 10.02.2007, Бюл. № 4. [Patent 2293406: *Antenna element and its manufacturing process*, Korotkova L. A., Korobeynikov G. V., Zayceva N. V., Russian Federation, Published 10.02.2007 (in Rus.)]

[5] Nayak S., Chaki T., Khastgir D. Dielectric relaxation and viscoelastic behavior of polyurethane-titania composites: dielectric mixing models to explain experimental results, *Polymer Bulletin*, 2017, 74, 369–392

[6] ТУ 301–10–020–90 *Двуокись титана марки РК*. Технические условия [TC 301–10–020–90 *Titanium dioxide brand RK*. Technical conditions (in Rus.)]

[7] ТУ 20.59.59–057–48591565–2018 *Барий титанат для конденсаторов*. Технические условия [TC 20.59.59–057–48591565–2018 *Barium titanate for capacitors*. Technical conditions (in Rus.)]

[8] Гуртовник И. Г., Соколов В. И., Трофимов Н. Н., Шалгунов С. И. *Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков*, М. Мир, 2002, 368 [Gurtovnik I. G., Sokolov V. I., Trofimov N. N., Shalgunov S. I. *Radiotransparent Products from Fiberglass*, Moscow, Mir, 2002, 368 (in Rus.)]

[9] Кукушина К. Г., Еремин Е. Н. Влияние двуокиси титана на диэлектрическую проницаемость эпоксидного пресс-материала, *Материалы II-й Международной науч.-техн. конф. «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства»*. Омск, Изд-во ОмГТУ, 2021, 144–145. [Kukushina, K.G., Eremin, E.N., Influence of titanium dioxide on the dielectric constant of epoxy press material, *Materials of the 11th International Scientific and Technical Conference «Equipment and Technology of Petrochemical and oil and gas production»*, Omsk, 2021, 144–145 (in Rus.)]

[10] ГОСТ 34206–2017 (ISO 2577:2007) *Пластмассы. Метод определения усадки термореактивных материалов* [GOST 34206–2017 (ISO 2577:2007) *Plastics Method for determination of shrinkage of thermosetting materials* (in Rus.)]

[11] ГОСТ 4650–2014 (ISO 62:2008) *Пластмассы. Методы определения водопоглощения* [GOST 4650–2014 (ISO 62:2008) *Plastics Methods for the determination of water absorption* (in Rus.)]