



Научная статья
2.6.17 – Материаловедение (технические науки)
УДК 621

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.04.030

 EDN: YVGYAA

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНО-ДИАНОВОЙ СМОЛЫ

Евгений Николаевич Еремин ¹, Ксения Геннадьевна Кукушина ²,

^{1, 2} Омский государственный технический университет, Омск, Россия

² Центральное конструкторское бюро автоматики, Омск, Россия

¹ Eremin.46@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7357-8194>

² KukushinaKG@ckba.net, <https://orcid.org/0000-0001-9959-5670>

Аннотация. В данной работе исследуется влияние размера частиц наполнителя на характеристики композиционного материала на основе эпоксидно-диановой смолы. Оценены свойства высоконаполненных композитов с различными размерами частиц. Методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) изучены морфологические особенности наполнителей различных размеров.

Также представлены результаты исследований физико-механических и технологических свойств композиционных материалов.

Приведено описание технологических этапов производства композиционных материалов на эпоксидной основе, наполненных титанатом бария.

Установлено, что при приготовлении одномодальных композиций для применения в СВЧ-индустрии предпочтительнее использование более крупных фракций наполнителя, чем применение мелкодисперсных частиц.

Ключевые слова: эпоксидно-диановая смола, титанат бария, диэлектрические свойства, композит, размер частиц.

Благодарности: Авторы благодарят за содействие в выполнении данной работы руководство и специалистов – отдела главного технолога и отдела антенн и СВЧ – устройств АО «ЦКБА».

Для цитирования: Еремин Е. Н., Кукушина К. Г. Исследование влияния размера частиц наполнителя на свойства композиционного материала на основе эпоксидно-диановой смолы // Ползуновский вестник. 2024. № 4. С. 202–207. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.04.030, EDN: <https://elibrary.ru/YVGYAA>.

Original article

STUDY OF INFLUENCE OF FILLER PARTICLE SIZE ON THE PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIAL BASED ON EPOXY-DIANE RESIN

Evgeniy N. Eremin ¹, Ksenia G. Kukushina ²

^{1, 2} Omsk State Technical University, Omsk, Russia

² Central Design Bureau of Automatics, Omsk, Russia

¹ Eremin.46@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7357-8194>

² KukushinaKG@ckba.net, <https://orcid.org/0000-0001-9959-5670>

Abstract. In this paper, the influence of filler particle size on the characteristics of the composite material is investigated. The properties of highly filled composites with different particle sizes are evaluated. The morphological features of fillers of various sizes have been studied by scanning electron microscopy (SEM).

© Еремин Е. Н., Кукушина К. Г., 2024

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНО-ДИАНОВОЙ СМОЛЫ

The results of studies of the physical, mechanical and technological properties of composite materials are also presented.

The description of the technological stages of production of epoxy-based composite materials filled with barium titanate is given.

It has been established that when preparing single-modal compositions for use in the microwave industry, it is preferable to use larger fractions of the filler than fine particles.

Keywords: epoxy-diane resin, barium titanate, dielectric properties, composite, particle size.

Acknowledgements: The authors are grateful to the management and staff department of the main technologist and an antenna department and microwave devices.

For citation: Eremin, E.N., Kukushina, K.G. (2024). Study of the influence of filler particle size on the properties of composite material based on epoxy-diane resin. *Polzunovskiy vestnik*. (4), 202-207. (In Russ). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.04.030, EDN: <https://elibrary.ru/YVGYAA>.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается значительный прогресс в СВЧ-индустрии, в технологиях которой востребованы диэлектрики. Данные материалы широко используются в различных видах высокочастотной электроники, включая спутниковую и мобильную связь, анализ окружающей среды, телевидение и интернет и т.д. [1–3].

Актуальные исследования в данных областях требуют новых подходов, направленных на улучшение технологических, физико-механических и специальных характеристик композитов, миниатюризацию СВЧ-устройств и повышение эксплуатационных показателей.

Материалы, применяемые в устройствах, работающих в диапазоне сверхвысоких частот, должны обладать высоким показателем диэлектрической проницаемости (ϵ), твердостью, устойчивостью к водопоглощению, низкими значениями диэлектрических потерь и высоким ресурсом эксплуатации, а также возможностью обработки для обеспечения точности размеров при сравнительно низкой стоимости [4, 5].

В последние годы становятся востребованными полимерные материалы, что обусловлено их доступностью и технологичностью. Особое внимание уделяется полимерам с наполнителями, обладающими высокой диэлектрической проницаемостью [6–9]. Полимерные композиты позволяют сочетать технологические свойства полимерной основы с электрическими характеристиками, твердостью и устойчивостью к воздействию влаги наполнителя, что делает их перспективными для производства функциональных и корпусных элементов СВЧ-устройств.

При разработке новых функциональных материалов учитывается множество факторов: характеристики исходных компонентов, их соотношение, размер частиц наполнителя и другие параметры.

В последние годы в России и ряде дру-

гих стран активно исследуют влияние размеров частиц наполнителей на уникальные свойства композиционных материалов.

Например, в исследовании [10] авторы изучили композиты на основе ПТФЭ с наполнителями из Al_2O_3 (3 мкм) и MgO (2 мкм).

Для повышения диэлектрической проницаемости таких композитов они рекомендовали использовать наполнители с более мелкими частицами и высокими диэлектрическими свойствами.

Авторы работы [11] предложили практические советы для предотвращения пробоя диэлектрических материалов, что означает сохранение электроизоляционных свойств полимера. В частности, они рекомендуют использовать мелкие частицы наполнителей и стремиться в процессе синтеза композита к их равномерному распределению в материале. Это позволяет избежать возникновения дефектов в виде пор, микротрещин, а также снижает вероятность появления зон внутреннего напряжения в материале.

Исследователи в работе [12], изучая полимерные композиты, установили, что такая характеристика, как проницаемость, зависит от размера частиц наполнителя. Было показано, что с увеличением размера частиц диэлектрическая проницаемость также возрастает, что может быть связано с наличием поверхностного дефектного слоя, отличающегося по свойствам от основной части частиц наполнителя.

Изложенное указывает на то, что на специальные свойства композитов влияют не только состав материала, но и размер частиц наполнителя.

В связи с описанным выше, целью настоящей работы является исследование влияния размера частиц наполнителя на эксплуатационные свойства эпоксидно-диановых материалов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования были заливочные композиции на основе эпоксидно-диановой

смолы марки ЭД-20 с содержанием функциональных групп 21 %, выпускаемые в соответствии с ГОСТ 10587-84.

При приготовлении композитов отвердителем являлся полиэтиленполиамин марки А (ПЭПА), производимый в соответствии с ТУ 2413-357-00203447-99.

В качестве наполнителя использовался титанат бария BaTiO₃ марки ТБК-1, поставляемый в соответствии с ТУ 20.59.59-057-48591565-2018. Данный наполнитель применяется для создания композитов с повышенными диэлектрическими свойствами.

Исследуемые композиты представляли собой заливочные эпоксидные композиции. Приготовление композиции состояло из следующих технологических операций: подготовки наполнителей; подготовки жидкой смолы, смешивания, прогрева заливочной смеси, введения аминного отвердителя [1].

Полученные композиционные материалы, наполненные титанатом бария, обозначены ЭД-БТ.

Для исследования свойств разрабатываемых композиционных материалов изготавливали образцы размером 23×10×10 мм методом заливки в форму. Данная технология обеспечивает получение изделий без приложения внешнего давления из жидких композиций прямо в форме для заливки. Первым этапом подготавливали форму: проводили обезжиривание смеси спирта и нефраса, а затем наносили антиадгезионную смазку. После этого композицию заливали в оформляющую полость. Полученные составы были однородными, хорошо текучими и сохраняли свои свойства в течение необходимого времени. Полимеризацию диэлектрических композитов проводили при температуре (25±5) °С в течение 24 часов

Морфология наполнителей исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) JEOL JCM-5700 (Япония).

Специальные характеристики образцов ЭД-БТ измеряли в X-диапазоне СВЧ на частоте 10 ГГц. Для измерений использовали образцы размерами 23 мм × 10 мм и высотой от 3,7 до 4,8 мм.

Для сравнения результатов измерений диэлектрической проницаемости композитов использовались теоретически расчетные данные, полученные по формуле Лихтенеккера [3]. Наилучший состав композиционного материала выбирался с учетом максимального значения диэлектрической проницаемости.

Измерения полимеризационной усадки образцов проводились по национальному стандарту (ГОСТ 34206-2017).

Показатель водопоглощения определялся в соответствии с ГОСТ 4650-2014 (ISO 62:2008), а твердость образцов проверялась с помощью твердомера ТН 210 на испытательном стенде по ГОСТ 24621-2015.

Также был проведен анализ жизнеспособ-

ности композитов в соответствии с ОСТ 4Г 0.054.210-83.

Для статистической обработки экспериментальных данных использовалась программа «STATIC-2» [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В современном производстве для устройств, работающих в широкой полосе частот, применяются полимерные материалы с диэлектрической проницаемостью около 4,4. Однако для некоторых устройств требуется более высокая диэлектрическая проницаемость материалов.

Ранее в исследовательской работе было установлено, что 70 % масс. наполнителя является максимальным наполнением для получения композитов конструкционного назначения [14]. Поэтому в данном исследовании наполнение всех образцов составило 70 % масс.

В рамках исследования были выполнены эксперименты с композитами, имеющими различную дисперсность наполнителя.

Титанат бария подвергали механическому измельчению в лабораторной мельнице, получая фракции с размерами частиц 0,7–0,9 мкм и 0,1–0,3 мкм.

Крупнозернистая фракция (фракция а) состояла из частиц размером 1–5 мкм, среднезернистая (фракция b) – из частиц 0,7–0,9 мкм, а мелкозернистая (фракция с) – из частиц 0,1–0,3 мкм.

Изображения фракций наполнителя после помола в лабораторной мельнице, полученные на сканирующем электронном микроскопе (SEM), представлены на рисунках 1 и 2.

SEM-изображения фракций показали, что частицы фракции с примерно в 3–5 раз меньше частиц фракции b.

Далее были созданы три состава композитов на основе порошков фракций а, b и с с содержанием наполнителя 70 % массы.

Стоит отметить, что при исследовании свойств композиционных материалов были проведены и повторные опыты (для пяти образцов каждого состава), и повторные измерения каждого образца (три измерения). Таким образом, все представленные значения свойств исследуемых композитов были получены в соответствии с общепринятыми принципами планирования и статистической обработки эксперимента.

Композит с крупнозернистой фракцией а представлял собой однородную массу с хорошей текучестью и жизнеспособностью. Эпоксидно-диановая основа обеспечивала равно-

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНО-ДИАНОВОЙ СМОЛЫ

мерное распределение частиц, что обуславливало стабилизацию свойств материала.

Среднезернистый композит с фракцией

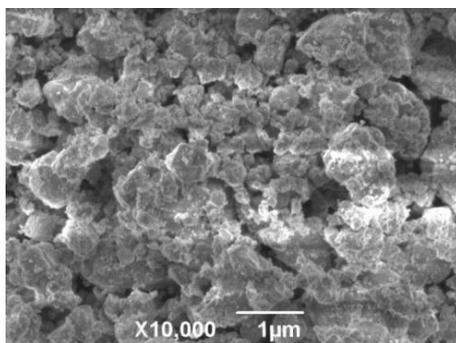


Рисунок 1 – SEM морфология наполнителя фракции b

Figure 1 – SEM morphology of filler fraction b

b также был однородным, достаточно текучим и жизнеспособным.

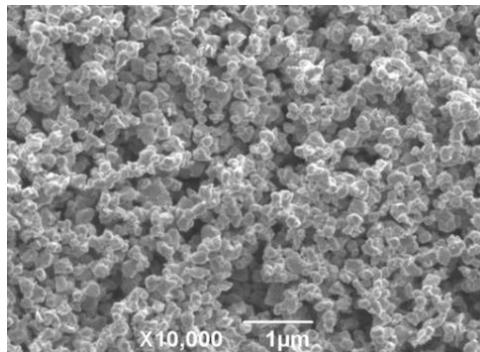


Рисунок 2 – SEM морфология наполнителя фракции c

Figure 2 – SEM morphology of filler fraction c

Однако композит с мелкозернистой фракцией с обладал низкими текучестью и жизнеспособностью, что свидетельствовало о его низкой технологичности. Это, возможно, связано с образованием агломератов из мелких частиц, препятствующих их равномерному распределению. Соответственно, на стадии приго-

товления композиции сделан вывод о невозможности использования данного состава в технологических процессах на производстве.

Расчетные и измеренные диэлектрические свойства композиционных материалов представлены в таблице 1[1].

Таблица 1 – Диэлектрические проницаемости композиционных материалов ЭД-БТ разных фракций [1]

Table 1 – Dielectric constants of composite materials ED-BT of different factions [1]

№ п/п	Состав композиционного материала, % масс.	Диэлектрическая проницаемость расчетная, ϵ	Диэлектрическая проницаемость измеренная, $\epsilon \pm 0,05$
1	ЭД-70БТ фракция а	14,60	11,30
2	ЭД-70БТ фракция b	14,60	10,50
3	ЭД-70БТ фракция c	14,60	9,80

Как показано в таблице 1, при уменьшении размеров частиц наполнителя от фракции а до фракции b диэлектрическая проницаемость композитов снижается на 7 %.

При использовании частиц наполнителя фракции с диэлектрическая проницаемость снижается на 13 %, что подтверждает недостаточную технологичность этого материала.

В результате исследования установлено, что для получения композитов с повышенными диэлектрическими свойствами предпочтительно использование более крупных частиц наполнителя, чем использование частиц мелкой фракции.

Далее были исследованы физико-механические и технологические свойства композитов, такие как твердость, плотность, водопоглощение, усадка и жизнеспособность.

Измеренные свойства материалов, наполненных фракциями разной дисперсности, представлены в таблице 2. Доверительная вероятность представленных значений свойств не ниже 0,95.

Анализ данных показывает, что при переходе от фракции, а к фракции с (уменьшение размера частиц) при одинаковом составе композита такие параметры, как твердость, плотность и водопоглощение, практически не изменяются. Данные характеристики остаются на прежнем уровне, что и до изменения размера частиц наполнителя.

Важно отметить, что показатель водопоглощения (адсорбция воды) для композиционных материалов, наполненных частицами разных размеров наполнителя, составляет 0,03 %. Соответственно, это позволяет считать данные составы композитов пригодными для эксплуатации в сложных условиях, так как они гидрофобны.

Для материалов конструкционного назначения также важна усадка, которая варьируется в широком диапазоне в зависимости от наполненности материала. Полимеризационная усадка образцов определена по стандарту, метод определения заключается в

измерении разности между размерами детали после формования и размерами полости формы.

Как видно из данных таблицы 2, полимеризационная усадка материалов мала и составляет 0,20 %, что позволяет обеспечить получение деталей стабильных размеров.

Жизнеспособность композиционных материалов (время, в течение которого заливочная композиция не теряет своих технологических свойств, оставаясь в вязко-текучем состоянии) с фракциями а и б составляет 30 минут, что делает их пригодными для метода заливки.

Однако для фракции с жизнеспособность составляет всего 10 минут, что делает такой материал нетехнологичным.

Таблица 2 – Физико-механические и технологические свойства композиционных материалов ЭД-БТ разных фракций [1]

Table 2 – Physico-mechanical and technological properties of composite materials ED-BT of different factions [1]

№ п/п	Состав композиционного материала, % масс	H±0,1 по Шору, HD	w±0,01, %	ρ ±0,01, г/ см ³	T±1, мин	u±0,05, %
1	ЭД-70БТ фракция а	91,3	0,03	2,13	30	0,20
2	ЭД-70БТ фракция б	91,1	0,03	2,12	30	0,20
3	ЭД-70БТ фракция с	91,1	0,03	2,12	10	0,20

H – твердость; w – водопоглощение; u – усадка; T – жизнеспособность; ρ – плотность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кукушина К.Г. Структура и свойства композиционных диэлектрических материалов на основе эпоксидно-диановых смол, наполненных соединениями титана: дис. ... канд. тех. наук: 2.6.17. Омск, 2024. 162 с.

2. Sebastian M.T. Dielectric Materials for Wireless Communication. Elsevier, 2008. 688 p.

3. Sebastian M.T., Ubic R., Jantunen H. Microwave Materials and Applications. Wiley, 2017. Vol. 1–2. 982 p.

4. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. Научные основы и технологии / Ю.А. Михайлин. Санкт-Петербург : Научные основы и технологии, 2010. 820 с.

5. Рез И.С., Поплавко Ю.М. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике. Москва : Радиоисвязь, 1989. 288 с. ISBN 5-256-00235-X.

6. Synthesis and microwave characterisation of (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ – epoxy composite and its application in wideband stacked rectangular dielectric resonator antenna / R.K. Chaudhary [et. al.] // IET Microwaves, Antennas Propagation. 2012. Vol. 6, № 7. P. 740–746. DOI: 10.1049/iet-map.2011.0467.

7. Structure and optical properties of titania-PDMS hybrid nanocomposites prepared by in situ non-aqueous synthesis / A.R.M. Dalod [et al.] // Nanomaterials. 2017. Vol. 7, № 12. P. 460–465.

Полученные результаты были использованы в АО «Центральное конструкторское бюро автоматики» при разработке сверхширокополосной спиральной антенны [1].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы композиты на основе низкоплавкой эпоксидно-диановой смолы, наполненные титанатом бария.

Экспериментально установлено, что для однофазных композитов на основе эпоксидно-диановой смолы оптимальным является использование наполнителей более крупной фракции. Это позволяет повысить диэлектрические и технологические свойства материала, что важно для применения в СВЧ-индустрии.

8. Polymer ceramic composites for microwave substrate and antenna applications / S. George [et al.] // Indian Antenna Week: A Workshop on Advanced Antenna Technology. 2010. P. 1–4.

9. Spherical and flake-like BN filled epoxy composites: morphological effect on the thermal conductivity, thermo-mechanical and dielectric properties / L. Huang [et al.] // Journal of Materials Science: Materials Electronics. 2015. Vol. 26, № 6. P. 3564–3572.

10. Comparison of alumina and magnesia filled PTFE composites for microwave substrate applications / K.P. Murali [et al.] // Materials Chemistry and Physics. 2009. Vol. 113, № 1. P. 290–295.

11. Производство изделий из полимерных материалов : учеб. пособие / В.К. Крыжановский [и др.]. Санкт-Петербург : Профессия, 2008. 464 с. ISBN 978-5-93913-064-6.

12. Tchmyreva V.V., Ponomarenko A.T., Shevchenko V.G. Electrophysical Properties of Polymer Based Composites with Barium Titanate (BaTiO₃) // Ferroelectrics. 2004. Vol. 307, № 1. P. 233–242. DOI: 10.1080/00150190490493276.

13. Вершинин В.И., Перцев Н.В. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента. Омск: Изд-во ОмГУ, 2005. 216 с.

14. Свойства композиционных материалов, состоящих из эпоксидно-диановой смолы и титаната бария / Е.Н. Еремин [и др.] // Ползуновский вестник. 2023. № 1. С. 223–229.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНО-ДИАНОВОЙ СМОЛЫ

Информация об авторах

Е. Н. Еремин – доктор технических наук, декан Машиностроительного института, профессор Омского государственного технического университета, г. Омск, Российская Федерация.

К. Г. Кукушина – инженер-технолог I кат. сектора новых материалов и технологий Центрального конструкторского бюро автоматики, г. Омск, Российская Федерация.

REFERENCES

1. Kukushina, K.G. (2024). *Structure and properties of composite dielectric materials based on epoxy-diane resins filled with titanium compounds*: dis. candidate of Technical Sciences: 2.6.17. Omsk. (In Russ.).
2. Sebastian, M.T. (2008). *Dielectric Materials for Wireless Communication*. Elsevier.
3. Sebastian, M.T., Ubic, R. & Jantunen, H. (2017). *Microwave Materials and Applications*. Wiley.
4. Mikhailin, Yu.A. (2010). *Structural polymer composite materials. Scientific foundations and technologies*. St. Petersburg: Scientific principles and technologies. (In Russ.).
5. Rez, I.S. & Poplavko, Yu.M. (1989). *Dielectrics. Basic properties and applications in electronics*. Moscow: Radio and Communications. ISBN 5-256-00235-X. (In Russ.).
6. Chaudhary, K., Baskey, H.B., Srivastava, K.V. & Biswas, A. (2012). Synthesis and microwave characterisation of $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ - epoxy composite and its application in wideband stacked rectangular dielectric resonator antenna. *IET Microwaves, Antennas Propagation*, (6, no. 7). 740-746. DOI: 10.1049/iet-map.2011.0467.
7. Dalod, A.R.M., Grendal, O.G. & Blichfeld, A.B. (2017). Structure and optical properties of titania-PDMS hybrid nanocomposites prepared by in situ non-aqueous synthesis. *Nanomaterials*, (7, no. 12). 460-465.
8. George, S., Raman, S., Mohanan, P. & Sebastian, M.T. (2010). Polymer ceramic composites

for microwave substrate and antenna applications. *Indian Antenna Week: A Workshop on Advanced Antenna Technology*. 1-4.

9. Huang, L., Zhu, P. & Li, G. [et al.]. (2015). Spherical and flake-like BN filled epoxy composites: morphological effect on the thermal conductivity, thermo-mechanical and dielectric properties. *Journal of Materials Science: Materials Electronics*, (Vol. 26, no. 6). 3564-3572.

10. Murali, K.P., Rajesha, S. & Prakash, O [et al.]. (2009). Comparison of alumina and magnesia filled PTFE composites for microwave substrate applications. *Materials Chemistry and Physics*, (Vol. 113, no. 1). 290-295.

11. Kryzhanovsky, V.K., Kerber, M.L., Burlov, V.V. & Panimatchenko, A.D. (2008). *Production of products from polymeric materials: textbook. manual*. St. Petersburg: Profession. (In Russ.). ISBN 978-5-93913-064-6.

12. Tchmyreva, V.V., Ponomarenko, A.T. & Shevchenko, V.G. (2004). Electrophysical Properties of Polymer Based Composites with Barium Titanate ($BaTiO_3$). *Ferroelectrics*, Vol. 307, no. 1. P. 233-242. DOI: 10.1080/00150190490493276.

13. Vershinin, V.I. & Percev, N.V. (2005). *Planning and mathematical processing of the results of a chemical experiment*. Omsk: Publishing house OmsU. (In Russ.).

14. Eremin, E.N., Kukushina, K.G., Rogachev, E.A. & Tishchenko, N.M. (2023). Properties of composite materials consisting of epoxy-dian resin and barium titanate. *Polzunovsky Bulletin*, (1), 223-229. (In Russ.).

Information about the authors

E.N. Eremin - Doctor of Technical Sciences, Dean of the Mechanical Engineering Institute, Professor of the Omsk State Technical University, Omsk, Russian Federation.

K.G. Kukushina - engineer-technologist I cat. sector of new materials and technologies of the Central Design Bureau of Automatics, Omsk, Russian Federation.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 14 апреля 2024; одобрена после рецензирования 20 ноября 2024; принята к публикации 04 декабря 2024.

The article was received by the editorial board on 14 Apr 2024; approved after editing on 20 Nov 2024; accepted for publication on 04 Dec 2024.