

Применение диоксида титана в качестве наполнителя для регулирования свойств эпоксидно-новолачных пенопластов

Application of titanium dioxide as a filler to regulate the properties of epoxy-novolak foams

Д.А. ПАНФИЛОВ¹, В.М. КУЗЬМИНЫХ², Р.С. ОРЕХОВ³,

Н.А. ПАВЛОВ³, И.М. ДВОРКО¹, М.Д. РУДАКОВА¹

D.A. PANFILOV¹, V.M. KUZMINYKH², R.S. OREKHOV³,

N.A. PAVLOV³, I.M. DVORKO¹, M.D. RUDAKOVA¹

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

³ АО «НИИ «Вектор», Санкт-Петербург, Россия

¹ Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia

² Saint- Petersburg Electrotechnical University «LETI», St. Petersburg, Russia

³ Vektor Research Institute, JSC, St. Petersburg, Russia

panfilov-da@yandex.ru

Проведено изучение влияния наполнителя диоксида титана на физико-механические и диэлектрические свойства эпоксидно-новолачных пенопластов марки ПЭН-И. Проанализированы зависимости кажущейся плотности, термомеханических характеристик, водопоглощения конструкционных пенопластов в зависимости от содержания наполнителя. Установлено, что путём введения дисперсных добавок возможно регулирование диэлектрической проницаемости в заданных пределах и с высокой точностью.

Ключевые слова: эпоксидно-новолачные пенопласты, диоксид титана, диэлектрическая проницаемость, пенопласты

The influence of titanium dioxide filler on the physical, mechanical and dielectric properties of epoxy-novolac foams of the PEN-I brand has been studied. The dependences of the apparent density, thermomechanical characteristics, and water absorption of structural foams depending on the filler content are analyzed. It is established that by introducing dispersed additives, it is possible to regulate the dielectric constant within specified limits and with high accuracy.

Keywords: epoxy-novolac foams, titanium dioxide, dielectric permittivity, foam

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-22-26

Введение

Полимерные пены, благодаря своим уникальным характеристикам – низкой плотности, соотношению прочности и веса, хорошим теплоизоляционным свойствам, способности поглощать энергию удара, а также вибрационные и звуковые колебания – нашли свое применение во многих областях современной техники.

Актуальной и развивающейся областью применения полимерных композиционных материалов является их использование в радиотехнике и электротехнической промышленности, что, главным образом, связано с их хорошими физико-механическими и диэлектрическими свойствами.

Радиопрозрачность таких материалов позволяет применять их в качестве обтекателей, защищающих антенны от механических и тепловых нагрузок, возникающих в процессе функционирования радиотехнических систем. Весьма перспективным представляется использование рассматриваемых материалов для изготовления радиочастотных линз антенных устройств. Среди линзовых антенн особое место занимают антенны на основе многослойных линз Люнеберга, позволяющие осуществлять сканирование в широком секторе углов без изменения характеристик антенны. Число слоёв в такой линзе может превышать 10, и для её изготовления необходим набор материалов, диэлектрическая проницаемость которых лежит в диапазоне 1–2 и от материала к материалу отличается менее, чем на 0,1 [1].

Традиционно слои линзы изготавливаются из вспененного полистирола, а увеличение диэлектрической проницаемости от слоя к слою достигается уменьшением коэффициента вспенивания. Изготовленная таким способом линза имеет относительно

высокую среднюю плотность, что делает линзы большого диаметра чрезвычайно тяжелыми и непригодными для коммерческого использования.

Снизить плотность материалов линзы можно путем использования композиционных вспененных материалов [2, 3], в которых изменение диэлектрической проницаемости достигается не только уменьшением коэффициента вспенивания, но и изменением соотношения массовых долей компонентов в смеси. Двухкомпонентная смесь при этом состоит из вспенивающейся основы и наполнителя.

Эпоксидно-новолачные пенопласты марки ПЭН-И, разработанные на кафедре химической технологии пластмасс Санкт-Петербургского государственного технологического института, являются уникальными по прочностным характеристикам материалами, отличаются хорошими диэлектрическими свойствами, которые мало изменяются при повышении температуры от -60°C до 100°C и в условиях повышенной влажности [4]. Совокупность характеристик данного материала делает перспективным его использование в качестве полимерной основы новых материалов.

В данной статье приведены результаты исследования влияния наполнителя на физико-механические и диэлектрические свойства эпоксидно-новолачных пенопластов марки ПЭН-И. В качестве наполнителя использовался диоксид титана. В ходе работы были исследованы и другие наполнители: титанат кальция, титанат бария, сегнетова соль. Выбор диоксида титана, диэлектрическая проницаемость которого в радиочастотном диапазоне около 90, был сделан в результате сравнения электрических свойств и механической прочности композитов.

Экспериментальная часть

На основе готовых полуфабрикатов ПЭН-И изготавливались порошковые композиции различных составов. Диоксид титана вводили путём механического перемешивания в количестве от 50 до 250 масс.ч. наполнителя на 100 масс.ч. порошкового полуфабриката ПЭН-И.

Исследовали такие показатели, как кажущаяся плотность, разрушающее напряжение при сжатии и при изгибе, относительная диэлектрическая проницаемость, водопоглощение. Был проведен термомеханический анализ образцов, изучена морфологическая структура пенопластов.

Зависимость кажущейся плотности эпоксидно-новолачных пенопластов от содержания диоксида титана (рис. 1, 2) имеет линейный характер и возрастает с увеличением содержания наполнителя.

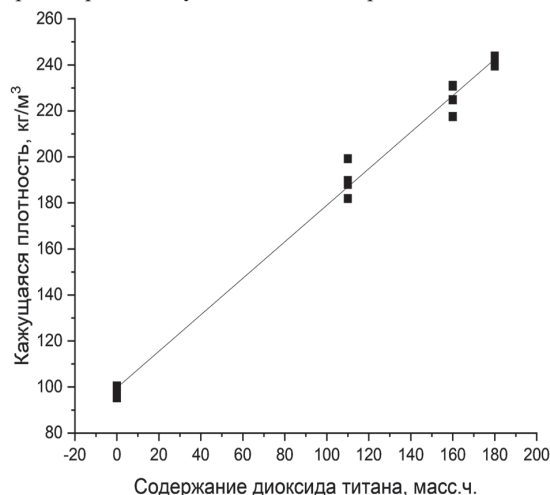


Рис. 1. Зависимость кажущейся плотности пенопласта на основе ПЭН-И-100 от содержания наполнителя.

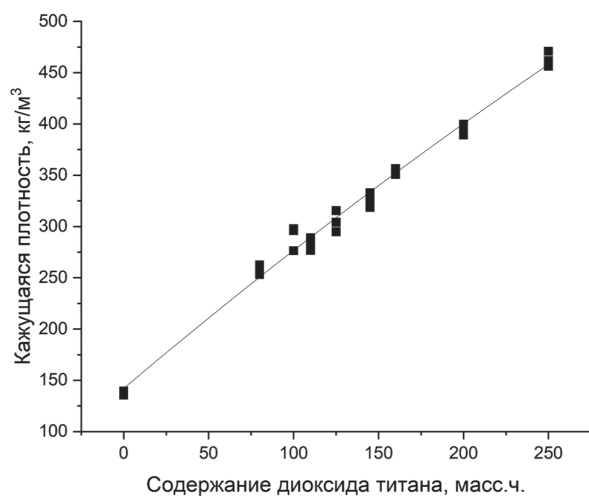


Рис. 2. Зависимость кажущейся плотности пенопласта на основе ПЭН-И-150 от содержания наполнителя.

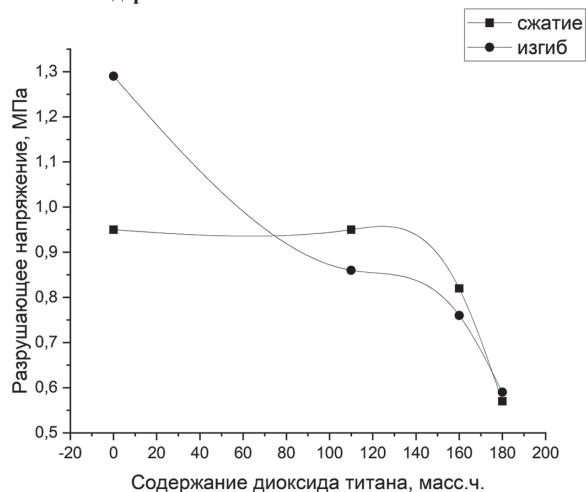


Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения пенопласта на основе ПЭН-И-100 при сжатии и изгибе от содержания наполнителя.

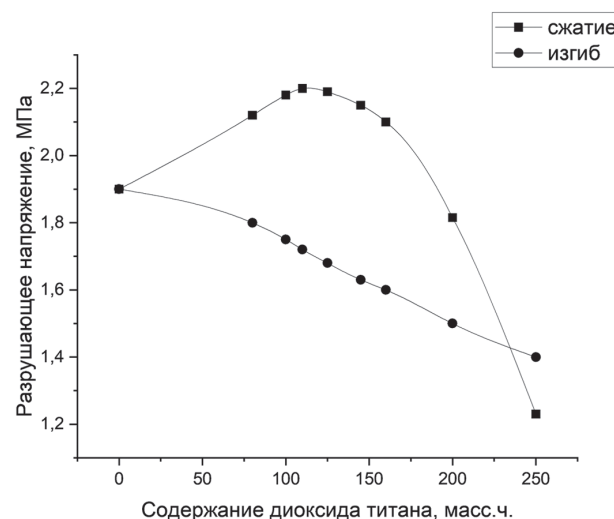


Рис. 4. Зависимость разрушающего напряжения пенопласта на основе ПЭН-И-150 при сжатии и изгибе от содержания наполнителя.

Исследования на прочность показали, что для пенопласта ПЭН-И-100 при увеличении содержания диоксида титана происходит снижение значения разрушающего напряжения при изгибе и при сжатии (рис. 3). Однако можно заметить, что значение разрушающего напряжения при сжатии практически не изменяется вплоть до наполнения 110 масс.ч.

Для пенопласта на основе ПЭН-И-150 зависимость разрушающего напряжения при сжатии носит экстремальный характер и достигает максимума в точке 125 масс.ч, разрушающее напряжение при изгибе с увеличением содержания наполнителя линейно убывает (рис. 4).

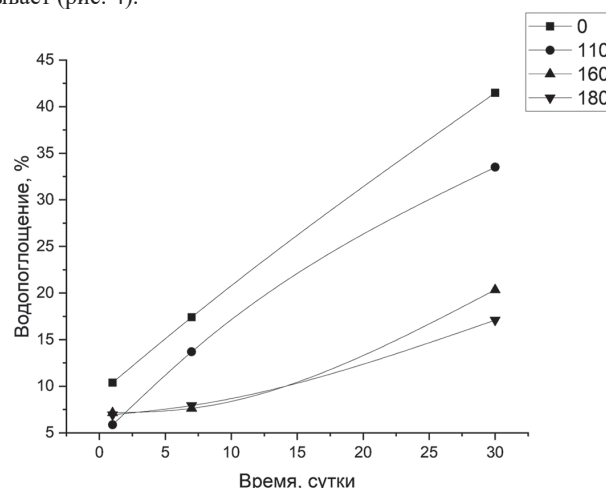


Рис. 5. Зависимость водопоглощения пенопласта на основе ПЭН-И-100 от содержания диоксида титана (0, 110, 160 и 180 масс.ч.).

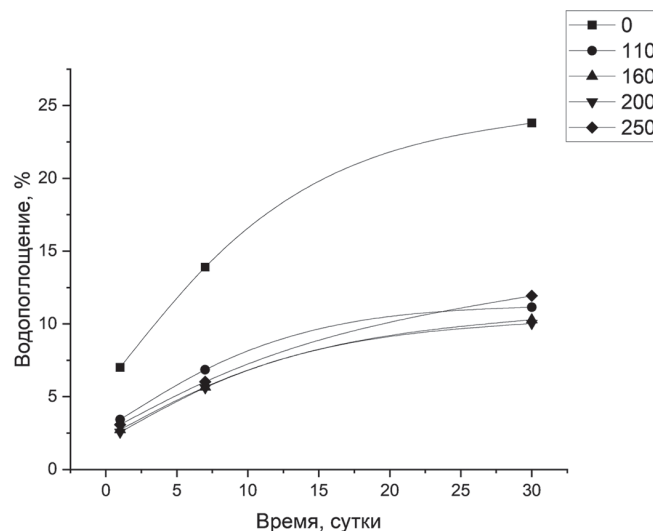


Рис. 6. Зависимость водопоглощения пенопласта на основе ПЭН-И-150 от содержания диоксида титана (0, 110, 160, 200 и 250 масс.ч.).

Испытания на водопоглощение проводили по изменению массы образцов через сутки, 7 суток и месяц (рис. 5, 6). Из графиков видно, что увеличение содержания наполнителя приводит к снижению водопоглощения, что является положительным эффектом.

Термомеханический анализ образцов пенопластов установил, что с увеличением содержания диоксида титана деформация начинается при более низких температурах, то есть с повышением содержания диоксида титана снижается теплостойкость эпоксидно-новолачных пеноматериалов (рис. 7, 8).

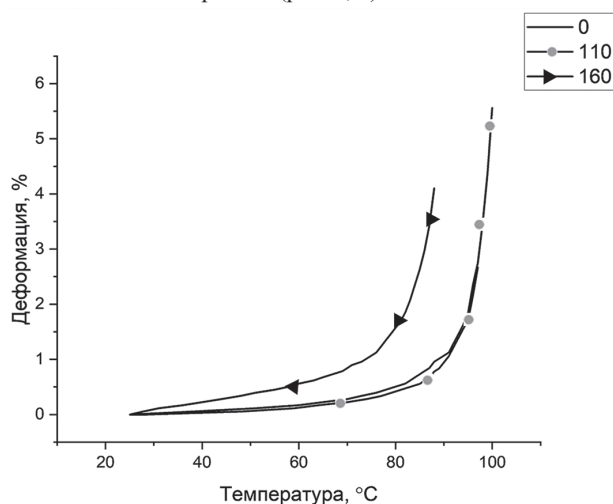


Рис. 7. Термомеханические кривые эпоксидно-новолачных пенопластов на основе ПЭН-И-100.

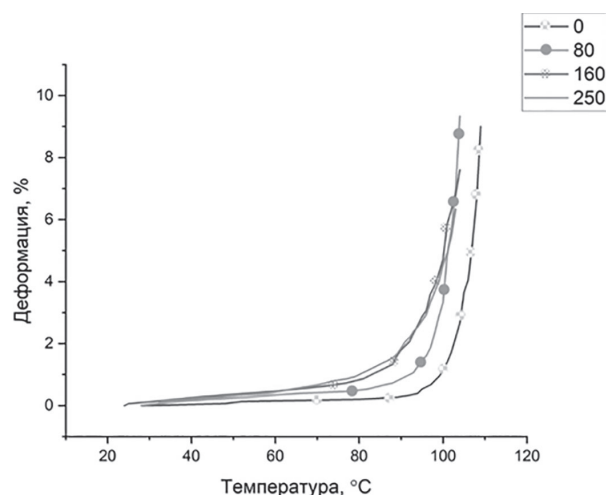


Рис. 8. Термомеханические кривые эпоксидно-новолачных пенопластов на основе ПЭН-И-150.

С помощью метода оптической микроскопии были исследованы образцы эпоксидно-новолачных пенопластов ПЭН-И-150 с содержанием наполнителя 80; 100; 145 масс.ч. соответственно (рис. 9–11).

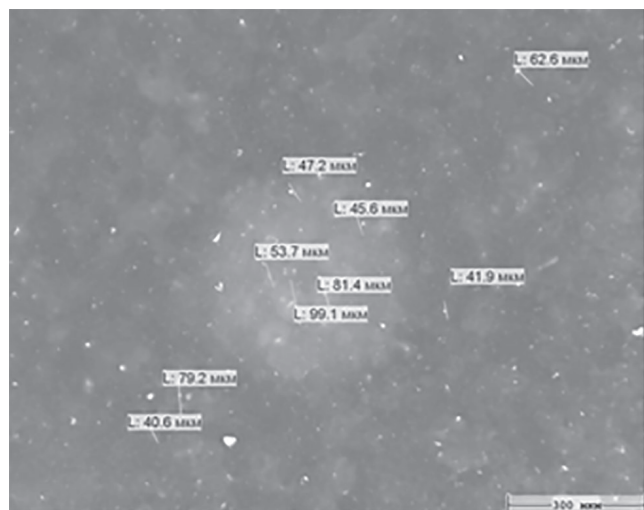


Рис. 9. Микрофотография пенопласта, наполненного 80 масс.ч. диоксида титана.

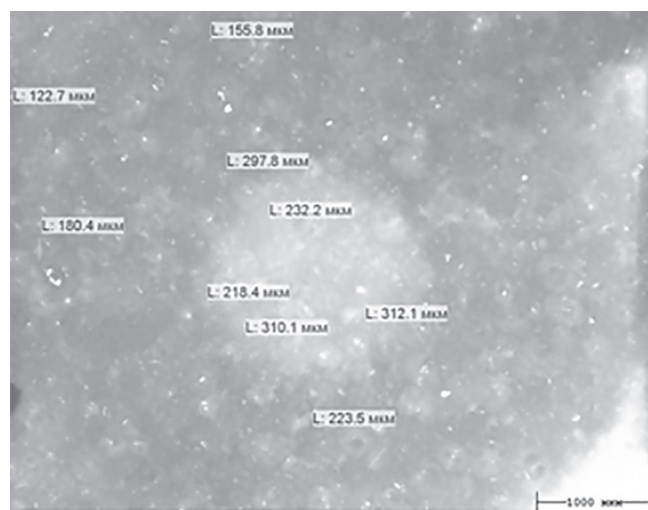


Рис. 10. Микрофотография пенопласта, наполненного 100 масс.ч. диоксида титана

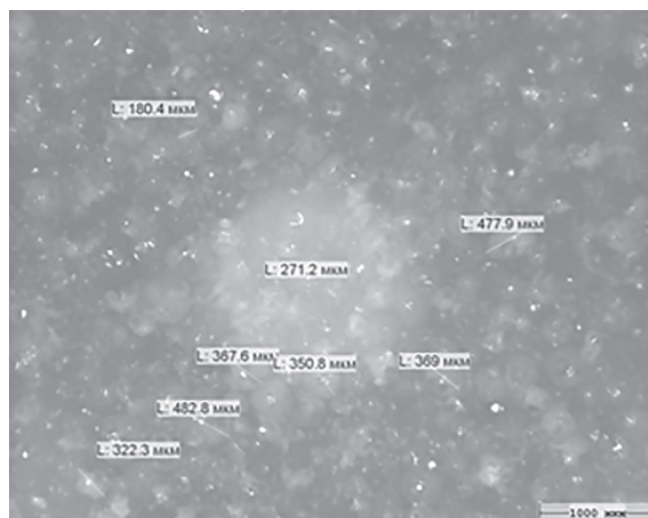


Рис. 11. Микрофотография пенопласта, наполненного 145 масс.ч. диоксида титана.

На основании полученных фотографий была построена зависимость диаметра пор пеноматериалов от содержания диоксида титана (рис. 12). Как видно из графика, с увеличением содержания наполнителя размер пор возрастает, но также увеличивается разброс значений диаметра пор.

Важным параметром материалов, предназначенных для изготовления линзы, является степень соответствия их электрических параметров заданным значениям. В таблице 1 приведены расчётные значения параметров композитных материалов, заданное значение ϵ которых увеличивается от 1,5 до 1,8 с шагом 0,1. Материал основы – ПЭН-И-150 ($\epsilon = 1,19$, $\rho = 150$ кг/м³), примесь – диоксид титана ($\epsilon = 90$, $\rho = 4230$ кг/м³), диэлектрическая проницаемость смеси вычислялась по формуле Ландау-Лифшица [5].

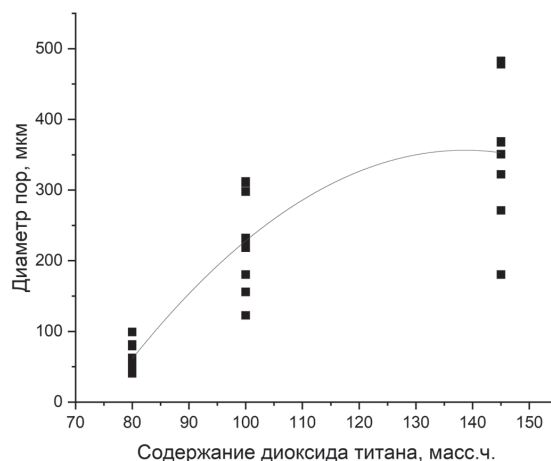


Рис. 12. Зависимость диаметра пор образцов пенопластов от содержания наполнителя.

По расчётным данным были изготовлены образцы материалов, проведено измерение их параметров. Измеренные значения приведены в таблице 2.

Таблица 1. Расчётные значения параметров материалов.

Отношение масс компонентов	Плотность композита (кг/м ³)	ε композита
0,83	266	1,5
1,04	295	1,6
1,28	324	1,7
1,46	349	1,8

Таблица 2. Измеренные значения параметров материалов.

Отношение масс (заданное значение)	Плотность, кг/м ³	ε композита
0	150	1,19
0,8	280	1,52
1	290	1,57
1,25	320	1,67
1,45	350	1,81

Из сравнения таблиц 1 и 2 видно: измеренные значения плотностей хорошо согласуются с заданными, измеренные значения диэлектрической проницаемости отличаются от заданных значений не более, чем на 3%, что подтверждает возможность изготовления радиочастотной линзы из производимых материалов. Измерения диэлектрической проницаемости проводились на частоте 10 ГГц методом полного заполнения короткозамкнутого волновода прямоугольного поперечного сечения.

Зависимость относительной диэлектрической проницаемости пенопласта на основе ПЭН-И-150 от содержания диоксида титана приведена на рис. 13.

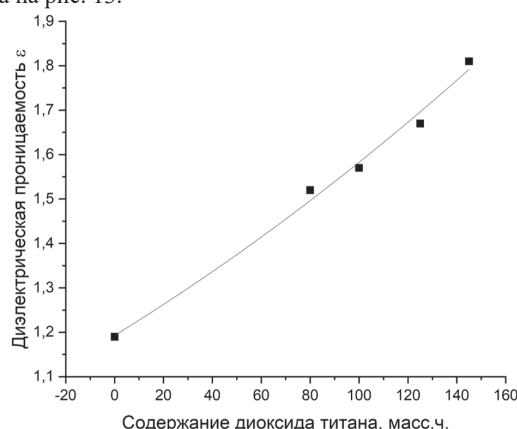


Рис. 13. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости пенопласта на основе ПЭН-И-150 от содержания диоксида титана.

Результаты измерений относительной диэлектрической проницаемости образцов пенопластов на основе ПЭН-И-100, наполненных диоксидом титана представлены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты измерений ε пенопластов на основе ПЭН-И-100, наполненных диоксидом титана

Образец	Плотность ρ, кг/м ³	ε композита
0Ti-100	100	1,13
110Ti-100	201	1,38
160Ti-100	228	1,41
180Ti-100	257	1,44

Для уменьшения массы изделий следует выбирать пенопласты с наименьшей кажущейся плотностью, однако необходимо учитывать и прочностные характеристики. Например, использование материалов на основе ПЭН-И-100 с долей примесей более 160 масс.ч. затруднительно, так как ввиду нарушения процесса вспенивания композит крошится, а его разрушающее напряжение существенно уменьшается.

Помимо ПЭН-И-100 и ПЭН-И-150, были исследованы параметры композитов на основе пенопластов марок ПЭН-И-200 и ПЭН-И-300.

Зависимость кажущейся плотности пенопластов от содержания диоксида титана (рис. 15) имеет линейный характер и возрастает с увеличением содержания наполнителя.

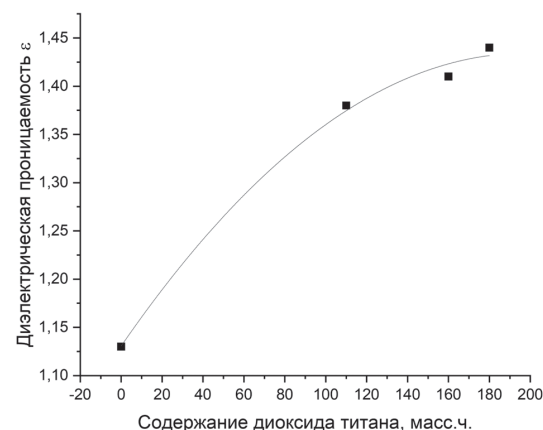


Рис. 14. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости пенопласта на основе ПЭН-И-100 от содержания диоксида титана.

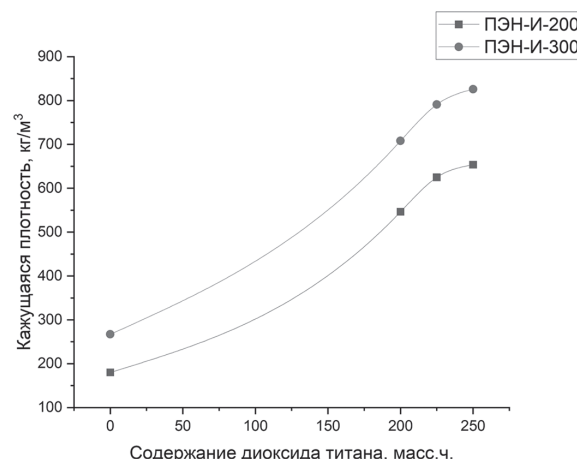


Рис. 15. Зависимость кажущейся плотности от содержания наполнителя.

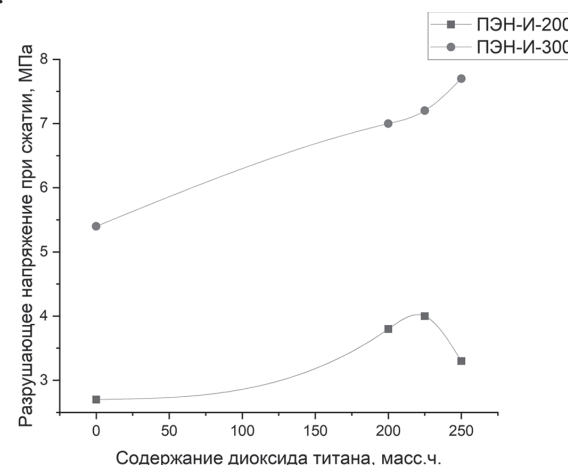


Рис. 16. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии от содержания наполнителя.

Для пенопласта ПЭН-И-200 зависимость разрушающего напряжения при сжатии носит экстремальный характер и достигает максимума в точке 225 масс.ч. (рис. 16).

Для пенопласта ПЭН-И-300 разрушающее напряжение при сжатии возрастает с увеличением содержания наполнителя (рис. 16).

Результаты измерений относительной диэлектрической проницаемости образцов пенопластов ПЭН-И-200, наполненных диоксидом титана, представлены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты измерений относительной диэлектрической проницаемости образцов пенопластов ПЭН-И-200, наполненных диоксидом титана.

Образец	Плотность ρ, кг/м ³	ε композита
200Ti-200	546	2,56
225Ti-200	637	2,78
250Ti-200	654	2,91

Заключение

В процессе работы было изучено влияние дисперсных наполнителей на физико-механические свойства наполненных эпоксидно-новолачных пенопластов, разработаны рецептуры и технологии их получения.

Установлено, что путём введения в пенопласты марки ПЭН-И дисперсных добавок диоксида титана возможно регулирование диэлектрической проницаемости композитов в заданных пределах и с высокой точностью, что делает их привлекательными для использования в качестве материала радиочастотных линз.

Благодаря хорошим прочностным характеристикам и невысокой плотности полученные пены могут быть использованы как конструкционные пеноматериалы в создании многослойных композиционных материалов.

Литература

1. Matytsine, L. Large size, lightweight, Luneburg Lenses for multi-beam antenna applications / L. Matytsine, P. Lagoiski, M. Matytsine, S. Matitsine // 6th European Conference on Antennas and Propagation (EUCAP). – 2012. doi:10.1109/eucap.2012.6206510.

2. Патент № 2263124С2 Российская Федерация, МПК C08J9/04 C08L101/12 C08K13/04 H01B3/00 H01Q15/02. Диэлектрическая полимерная пена и линза для радиоволн с ее использованием: № 2003105465/04: заявл. 10.08.2004: опубл. 27.10.2005 / Аки М., Монде Х., Табути А., Тати Й., Каваками С., Курода М., Кисимото Т., Кимура К. – 20 с.
3. Патент № 2307432С2 Российская Федерация, МПК H01Q 15/08 (2006.01)H01B 3/40 (2006.01). Композиционный диэлектрический материал и антенная линза из этого материала: № 2005128574/09: заяв. 13.09.2005: опубл. 27.09.2007 / Перлина Т. А., Кудрин О. И., Зайцева Н.В. – 6 с.
4. Дворко, И.М. Пенопласты на основе порошковых эпоксидно-новолачных композиций / И.М. Дворко, И.В. Коцелайнен // Пластические массы. – 1998. – №2. – С. 40–42.
5. Томилин, В.И. Физическое материаловедение: в 2-х ч. Ч.1. Пассивные диэлектрики: учеб. пособие/Томилин В.И. – Красноярск: СФУ, 2012. – 280 с.