

УДК 678.073

А.А. Пыхтин¹, А.Е. Сорокин¹, И.Д. Краев¹, В.А. Воронов¹**ВЫБОР СОСТАВА ТЕРМОРЕАКТИВНОГО СВЯЗУЮЩЕГО, МОДИФИЦИРОВАННОГО АКТИВНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ КЕРАМИКИ LSNO, ДЛЯ ПРОПИТКИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ТЕМПЛЕЙТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ FDM-ПЕЧАТЬЮ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-9-15-26

В рамках данного исследования отработана технология синтеза и методом рентгенофазового анализа проведена характеристика сложной никеллатной керамики состава $La_{15/8}Sr_{1/8}NiO_4$ (LSNO). Проведены исследования по выявлению закономерностей влияния химической природы полимерной матрицы на комплекс технологических, физико-механических и электрофизических свойств нанокмозитов, модифицированных LSNO. Исследовано влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) разных марок на стабильность и реологические характеристики нанодисперсий на основе ранее выбранного олигомера, определены оптимальное содержание наночастиц керамики и ПАВ для каждой из систем, а также реологические и физико-механические свойства полученных дисперсий и полимерных нанокмозитов на их основе. Проведены исследования и определены концентрационные зависимости электрофизических свойств образцов отвержденных нанокмозитов.

Ключевые слова: никеллатная керамика, полимерная матрица, нанокмозиты, поверхностно-активное вещество, дисперсии, электрофизические свойства.

А.А. Pykhtin¹, А.Е. Sorokin¹, I.D. Kraev¹, V.A. Voronov¹**THE CHOICE THE OF THE THERMOSETTING BINDER COMPOSITION MODIFIED BY ACTIVE NANOPARTICLES OF LSNO CERAMICS, FOR IMPREGNATION OF THERMOPLASTIC TEMPLATES OBTAINED BY FDM-PRINTING**

Within the framework of this work, the synthesis technology was developed and the characterization of complex nickelate ceramics of the composition $La_{15/8}Sr_{1/8}NiO_4$ (LSNO) was carried out by the method of x-ray phase analysis. Research has been carried out to identify the regularities of the influence of the chemical nature of the polymer matrix on the complex of technological, physical-mechanical and electrophysical properties of nanocomposites modified with LSNO. The effect of surfactants (surfactants) of different brands on the stability and rheological characteristics of nanodispersions based on the previously selected oligomer was investigated and the optimal content of ceramic nanoparticles and surfactants for each of the systems was determined. The rheological and physical-mechanical properties of the obtained dispersions and polymer nanocomposites based on them have been determined. Research has been carried out and the concentration dependences of the electrophysical properties of samples of cured nanocomposites have been determined.

Keywords: nickelate ceramics, polymer matrix, nanocomposites, surfactants, dispersions, electrophysical properties.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В настоящее время проведено большое количество научно-исследовательских работ в области создания материалов с заданными электромагнитными свойствами в различных диапазонах частот. При этом нередко используются материалы с простым пространственным распределением электрофизических свойств: однородные, простые градиентные, составленные из нескольких отличающихся однородных слоев и т. д. В качестве матриц для подобных материалов традиционно применяют полимеры, обладающие уникальным сочетанием эксплуатационных и технологических характеристик: низкой плотностью, стойкостью к химическим и физическим воздействиям, хорошими диэлектрическими показателями, технологичностью и т. д. [1–4].

Чаще всего в качестве активного наполнителя полимеров для придания им радиопоглощающих свойств используются магнитные или электропроводящие порошковые материалы. В работе [5] представлен обзор различных видов углерода, применяемых в качестве проводников для защиты от электромагнитного излучения. Углеродные нанотрубки (УНТ) имеют целый ряд преимуществ, одним из которых является достижение порога перколяции при сверхмалой концентрации наночастиц [6].

Радиопоглощающие свойства нанокмозитов на основе эпоксидной матрицы и УНТ исследованы в работах [7, 8]. Проведены также исследования смесевых систем на основе магнитных и проводящих наполнителей [9, 10].

Одно из перспективных направлений по приданию функциональных характеристик полимерам – использование сложного оксида состава $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО) со структурой упорядоченного перовскита, который обладает аномально высокой диэлектрической постоянной (~12000) на частоте 1 ГГц, незначительно зависящей от температуры [11]. В работах [12, 13] описано использование ССТО для получения полимерных нанокмозитов радиотехнического назначения на основе винилэфирной матрицы. Однако в исследованиях [14, 15] показано, что не менее востребованным материалом является сложный никеллатный оксид лантана – $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ (LSNO), который более перспективен для выполнения требований современной электроники, чем ССТО. Система $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ вызвала большой интерес в связи с формированием порядка зарядов на больших участках ее фазовой диаграммы [16]. Показано, что у керамики LSNO гораздо более широкий температурный диапазон, в котором константа диэлектрической проницаемости остается на постоянном уровне. Кроме того, тангенс угла диэлектрических потерь на высоких частотах у никеллатно-лантанового оксида ниже, чем у сложного оксида ССТО. Исходя из этого, в качестве объекта исследования выбрана сложная никеллатная керамика состава $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$.

Целью данной работы является выбор состава полимерного терморезистивного связующего, наполненного активными керамическими наночастицами LSNO для пропитки термопластичных темплейтов, полученных FDM-печатью, и определение их технологических и функциональных характеристик.

При выполнении научно-исследовательской работы по данному проекту, предложен способ получения двухматричных материалов с контролируемым пространственным распределением двух активных наполнителей методом 3D-печати. Способ заключается в заполнении модифицированным реактопластом пористого темплейта, полученного с помощью FDM-технологии из наполненного термопластичного материала. Таким образом, удастся реализовать заданное пространственное распределение двух активных наполнителей (в термопластичном и терморезистивном компонентах) и, в частности, систематически исследовать влияние геометрических параметров темплейта на электрофизические свойства.

Данная работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 10.15. «Высокопроизводительные аддитивные технологии изготовления деталей и изделий из термопластичных материалов функционального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1, 3].

Материалы и методы

В качестве полимерных матриц выбраны: кремнийорганический каучук СКТН-А (ГОСТ 13835–73), полиуретан марки Лапрол 2002Д (ТУ 2226-411-05761784–95), эпоксидный олигомер марки ЭД-22 (ГОСТ 10587–84). Далее представлены основные характеристики олигомеров.

Характеристики кремнийорганического каучука СКТН-А:

Кинематическая вязкость, сСт	1000–80000
Потеря массы при сушке, %	2–6
Термостабильность, %, при температуре 250±20 °С (не более)	2
Температура вспышки, °С	150
Температура самовоспламенения, °С	480
Растворимость	Хорошо растворим в органических растворителях

Характеристики полиуретана марки Лапрол 2002Д:

Гидроксильное число, мг КОН/г (в пределах)	50–56
Кислотное число, мг КОН/г (не более)	0,08
pН, усл. ед. (в пределах)	6–8
Вязкость динамическая при температуре 25 °С, мПа·с	300–400
Массовая доля воды, % (не более)	0,1
Цветность в единицах Хазена (не более)	150
Массовая доля калия, мг/дм ³ (не более)	5

Характеристики эпоксидного олигомера марки ЭД-22 (высший сорт):

Внешний вид	Низковязкая, прозрачная жидкость
Цвет по железокобальтовой шкале (не более)	3
Массовая доля эпоксидных групп, %	22,1–23,6
Массовая доля иона хлора, % (не более)	0,001
Массовая доля омыляемого хлора, % (не более)	0,2
Массовая доля гидроксильных групп, % (не более)	1,0
Массовая доля летучих веществ, % (не более)	0,1
Динамическая вязкость, Па·с, при температуре, °С:	
25±0,1	8–12
50±0,1	–
Температура размягчения по методу «кольцо и шар», °С (не более)	–
Время желатизации, ч (не менее)	18

В качестве отвердителей для олигомеров использованы: триэтилентетрамин (ТЭТА) – для эпоксидной смолы ЭД-22 (компания DOW Chemical), полиизоцианат (ПИЦ) – для полиуретана марки Лапрол 2002Д (ЗАО «Блокформ»), катализатор К-68 – для каучука СКТН-А (ООО «Химтех-Р»).

Для синтеза порошка $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ (LSNO) керамическим методом использованы порошки La_2O_3 , SrCO_3 , NiCO_3 .

Рентгенофазовый анализ осуществляли с помощью дифрактометра Panalytical Empyrean, в монохроматическом $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении ($\lambda=0,15418$ нм), в диапазоне углов $2\theta=15\text{--}100$ градусов с шагом $\Delta 2\theta=0,016$ градусов и выдержкой 50 с. Расшифровка дифрактограмм проведена с использованием специализированной программы HighScore и базы данных PDF-2. Количественное содержание фаз и периоды решетки определены с применением полнопрофильного метода Ритвельда.

Исследование реологических характеристик проводили с помощью ротационного реометра Kinexus PRO производства компании Malvern Instruments. Для этого использовали вискозиметр типа «плоскость–плоскость» с диаметрами верхней плоскости 20 мм, нижней плоскости 55 мм, а для управления реометром и обработки полученных результатов – программное обеспечение *γ-Space*.

Для исследования физико-механических характеристик (предела прочности при растяжении и относительного удлинения) изготовлены экспериментальные образцы в форме лопаток (тип 2) по ГОСТ 21751–76.

Оценку физико-механических характеристик проводили на универсальной испытательной машине Z050 TH (фирма Zwick/Roell, Германия).

Для исследования микроструктуры полученных образцов использовали растровый электронный микроскоп Zeiss EVO MA 10.

Контроль размера наночастиц керамики LSNO проводили методом динамического рассеяния света (DLS).

Оценку радиотехнических характеристик осуществляли путем исследования коэффициентов отражения электромагнитных импульсов в диапазоне частот от 8 до 12 ГГц с использованием измерителя КСВН с панорамной рупорной антенной P2-61 с размером апертуры 100×100 мм.

Экспериментальные данные и обсуждение результатов работы

Для синтеза сложного никелата состава $\text{La}_{1,875\pm 0,035}\text{Sr}_{0,125\pm 0,035}\text{NiO}_4$ применяли модифицированный твердофазный метод. Для высокоэнергетического смешивания и измельчения исходных порошков оксида лантана (La_2O_3 ХЧ) с диаметром частиц 19 мкм, карбоната стронция (SrCO_3 ХЧ) с диаметром частиц 16 мкм и карбоната никеля основного ($\text{NiCO}_3\cdot m\text{Ni}(\text{OH})_2$ ХЧ) с диаметром частиц 34 мкм в необходимом соотношении использовали планетарную мельницу Retsch PM400 (гарнитура из оксида циркония) в условиях полумокрого (в среде изопропилового спирта) помола с применением дополнительных хелатирующих агентов (карбоксиметилцеллюлозы или поливинилового спирта) в реакционной смеси [16]. Выбран оптимальный режим термообработки прекурсоров при температуре 900 °С в течение 5 ч с последующим измельчением и термообработкой запрессованного порошка в таблетку с диаметром 50 мм при температуре 1000 °С в течение 23 ч.

Рентгенографическая характеристика продукта

Проведен рентгенофазовый анализ двух порошковых образцов оксидной керамики ($\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$) после термообработки. В данных образцах определены фазы: $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\Delta}$ (тетрагональная сингония, структурный тип CuLa_2O_4) и $\text{La}(\text{OH})_3$ (гексагональная сингония, структурный тип UCl_3). Дифрактограмма и штрих-диаграммы обнаруженных фаз образца керамики LSNO представлены на рис. 1, а результаты расчетов периодов кристаллических решеток – в табл. 1.

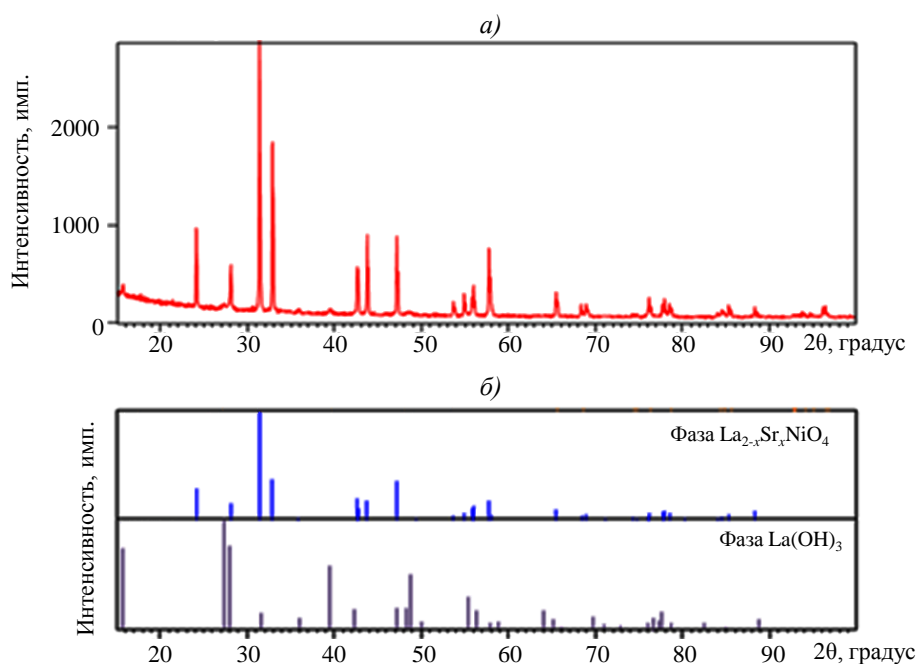


Рис. 1. Дифрактограмма (а) и штрих-диаграммы (б) обнаруженных фаз образца керамики LSNO

Таблица 1

Периоды кристаллических решеток и количественное содержание фаз в образце

Периоды решеток	Количественное содержание фаз	
	La _{2-x} Sr _x NiO _{4+Δ}	La(OH) ₃
a, нм	0,544	0,653
b, нм	0,544	0,653
c, нм	1,269	0,386
ω, %	92	8

Выбор полимерной матрицы (эпоксидная, полиуретановая, силиконовая)

В качестве полимерных матриц связующего для пропитки темплейтов выбраны: полиуретан марки Лапрол 2002Д, кремнийорганический каучук СКТН-А, эпоксидный олигомер марки ЭД-22. Исследована динамическая вязкость как исходных систем и их слабых растворов, так и смесей полимерных связующих с порошковым наполнителем (порошок LSNO).

Для получения растворов каучука СКТН-А использовали этилацетат, для получения растворов Лапрола 2002Д – ацетон с добавлением полиизоцианата (ПИЦ). Массовые концентрации полимеров в растворах изменялись со 100 до 90%. Порошок LSNO вводили в нерастворенные (исходные) полимеры и их 90%-ные растворы порционно, начиная с 2,5% (по массе) сухой смеси «полимер–наполнитель» с постоянным измерением показателей вязкости. Максимальное значение концентрации порошка составило 16% (по массе). Значения динамической вязкости исследуемых полимерных систем, их растворов и смесей с порошком LSNO с учетом изменения концентраций приведены в табл. 2.

Проведены исследования влияния температуры на динамическую вязкость эпоксидной смолы ЭД-22 и каучука СКТН-А, а также смесей ЭД-22 с порошком LSNO. Полученные зависимости вязкости от температуры приведены в табл. 3.

Таблица 2

Динамическая вязкость полимерных систем, их растворов и смесей с порошком LSNO

Полимерная система	Содержание полимера в растворе, % (по массе)	Содержание растворителя, % (по массе)	Содержание порошка LSNO в сухой смеси «полимер–порошок», % (по массе)	Динамическая вязкость при комнатной температуре, Па·с
<i>Система: каучук СКТН-А + LSNO</i>				
Каучук СКТН-А	100	0	0	1,80
			2,5	1,89
			5	2,00
			10	2,25
			16	3,24
Раствор каучука СКТН-А в этилацетате	100	0	0	1,80
	98	2	0	1,49
	95	5	0	1,07
	92	8	0	0,86
	90	10	0	0,68
Раствор каучука СКТН-А в этилацетате	90	10	2,5	0,71
			5	0,75
			10	0,87
			16	1,23
Каучук СКТН-А + К-68	100	0	0	1,44
Раствор каучука СКТН-А в этилацетате + К-68	90	10	16	1,02
<i>Система: Лапрол 2002Д + LSNO</i>				
Лапрол 2002Д	100	0	0	0,44
			5	0,44
			10	0,47
			16	0,55
Раствор Лапрола 2002Д в ацетоне	100	0	0	0,44
	95	5	0	0,21
	90	10	0	0,12
Раствор Лапрола 2002Д в ацетоне	90	10	5	0,12
			10	0,13
			16	0,15
Раствор Лапрола 2002Д в ацетоне + ПИЦ	90	10	16	0,41
Лапрол 2002Д + ПИЦ	100	0	0	0,77
<i>Система: эпоксидная смола ЭД-22 + LSNO</i>				
Эпоксидная смола ЭД-22	100	0	0	15,2

Результаты исследования физико-механических характеристик образцов полимерных композиций представлены в табл. 4.

Результаты исследований структуры образцов полимерных композиций с порошком LSNO показаны на рис. 2.

Как видно из представленных снимков микроструктуры, наночастицы керамики LSNO лучше всего распределяются в эпоксидной матрице (рис. 2, ж–и). В силоксановой (рис. 2, а–в) и полиуретановой (рис. 2, з–е) матрицах происходит формирование крупных агрегатов (>5 мкм), и, как следствие, распределение наночастиц является гетерогенным.

Таблица 3

Зависимость динамической вязкости от температуры

Полимерная система	Температура, °С	Содержание порошка LSNO в сухой смеси «полимер–порошок», % (по массе)	Динамическая вязкость при комнатной температуре, Па·с
<i>Система: каучук СКТН-А + LSNO</i>			
Каучук СКТН-А	23	0	1,80
	40	0	1,50
	50	0	1,10
	60	0	0,92
	70	0	0,85
<i>Система: эпоксидная смола ЭД-22 + LSNO</i>			
Эпоксидная смола ЭД-22	23	0	15,20
	40	0	1,45
	50	0	0,47
	60	0	0,30
	70	0	0,16
	40	0	1,45
	40	2,5	1,58
	40	5	1,80
	40	10	2,07
	40	16	2,41
	60	0	0,30
	60	2,5	0,33
	60	5	0,37
	60	10	0,43
	60	16	0,50

Таблица 4

Физико-механические характеристики образцов полимерных композиций (исходных и содержащих порошок LSNO)

Состав полимерных композиций	Предел прочности при растяжении, МПа	Среднее значение предела прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Среднее значение относительного удлинения, %
На основе каучука СКТН-А	2,26	2,49	44,7	51,3
	2,5		51,0	
	2,71		58,2	
На основе каучука СКТН-А с порошком LSNO (16% (по массе))	2,89	2,87	48,0	47,2
	2,93		46,2	
	2,8		47,3	
На основе Лапрола 2002Д	21,4	20,8	73,2	75,5
	21,2		75,0	
	19,8		78,2	
На основе Лапрола 2002Д с порошком LSNO (16% (по массе))	20,4	21,1	73,0	71,7
	21,0		71,0	
	21,9		71,2	
На основе эпоксидной смолы ЭД-22	61,0	62,3	11,2	10,5
	62,5		10,5	
	63,0		9,8	
На основе эпоксидной смолы ЭД-22 с порошком LSNO (16% (по массе))	59,0	59,2	9,7	8,5
	60,1		10,0	
	58,5		8,8	

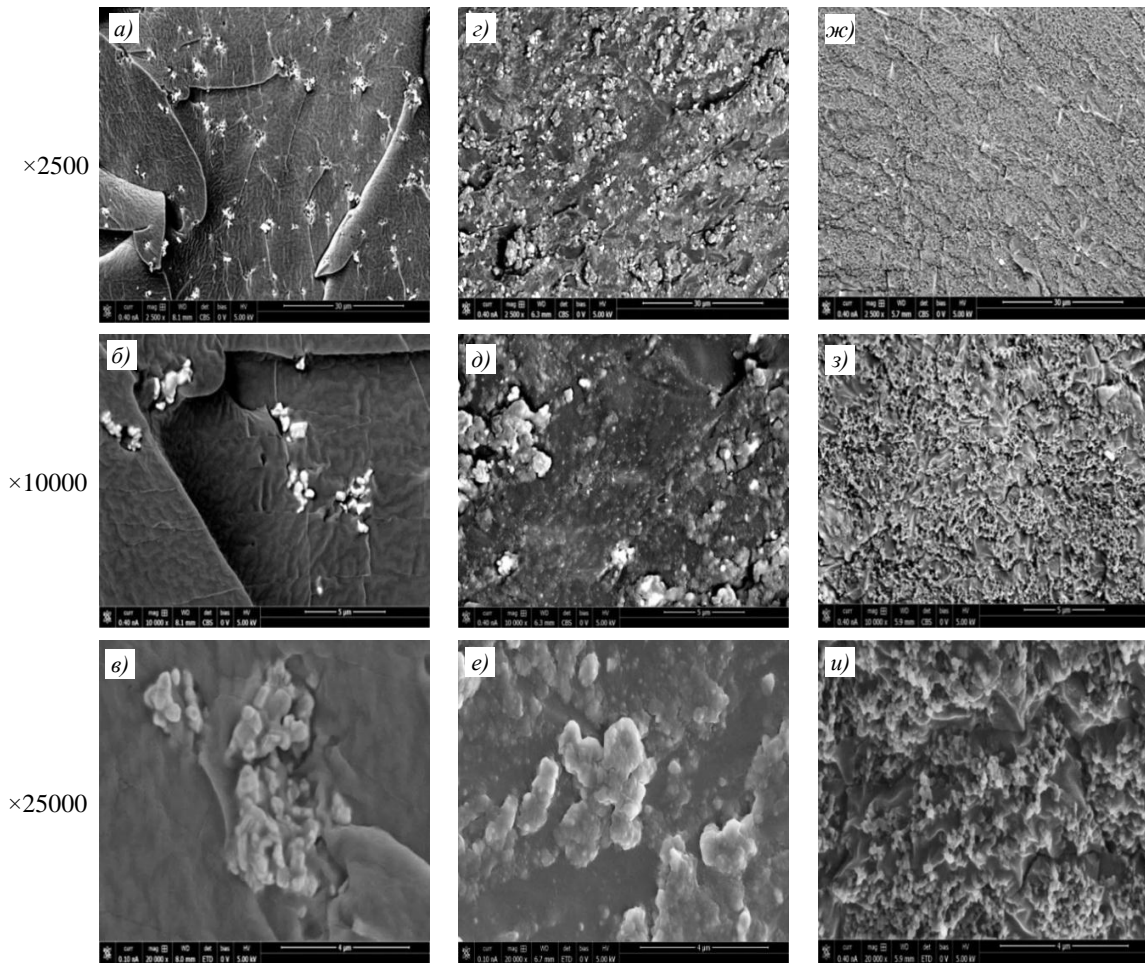


Рис. 2. Микроструктура образцов полимерных композиций с порошком LSNO на основе силиконовой (а–в), полиуретановой (г–е) и эпоксидной матриц (ж–и)

Согласно результатам проведенных исследований, наиболее подходящим связующим для формирования матрицы – заполнителя 3D-каркаса – выступает эпоксидная смола ЭД-22. Причинами этого являются:

- низкие показатели вязкости смолы ЭД-22 при повышенных температурах (в интервале от 40 до 70 °С);
- возможность регулирования показателя вязкости путем изменения температуры без использования растворителей (как следствие – возможный рост пористости при использовании растворителей);
- обеспечение повышенных значений прочности (наиболее высокие показатели прочности при растяжении, по сравнению с полимерными композициями на основе Лапрола 2002Д и каучука СКТН-А);
- возможность максимально равномерного распределения наночастиц керамики LSNO только в эпоксидной матрице ЭД-22.

Оптимизация технологических параметров получения дисперсий оксидного наполнителя в матрице реактопласта

Для получения термореактивного связующего на основе эпоксидной смолы ЭД-22, модифицированного наночастицами активной лантановой керамики с высокой степенью гомогенности, необходимо выбрать концентрацию LSNO, тип и концентрацию поверхностно-активного вещества (ПАВ), а также режим высокоэнергетического помола и распределения наночастиц в олигомере.

Измельчение и диспергирование лантановой керамики состава $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ в эпоксидной смоле проводили в бисерной мельнице Netzsch Labstar.

Размер частиц, определенный методом динамического рассеяния света, для всех исследованных систем составил 600–800 нм.

Для определения оптимального содержания стабилизаторов проведены исследования седиментационной устойчивости дисперсии от концентрации ПАВ. Для каждого из диспергаторов выбраны концентрации от 0,1 до 5% (по массе). Установлено, что при концентрациях <0,5% (по массе) частицы LSNO оседают менее чем за 1 сут. При концентрациях >1% (по массе) происходит расслоение системы. Исходя из этого, оптимальным содержанием ПАВ принято считать 0,5% (по массе).

Второй этап экспериментов заключался в том, чтобы ввести ПАВ и заместить ортоксилол эпоксидной смолой. Выбраны следующие марки ПАВ: DisperBYK 2070, DisperBYK 142, BYK W9010, DisperBYK D420. Соотношение исходных смесей эпоксидной смолы и дисперсии и массы смеси, полученной после испарения ортоксилора, приведены в табл. 5.

Таблица 5

Соотношение компонентов смесей

Исходное содержание, г, эпоксидной смолы ЭД-22 + дисперсии LSNO	Поверхностно-активное вещество	Масса образца, изъятая после испарения ортоксилора, г
130 + 90	DisperBYK 2070	169
133 + 89	DisperBYK 142	192
134 + 85	BYK W9010	164
141 + 50	DisperBYK D420	155

Для полученных дисперсий исследовали их реологические свойства. Методика проведения исследований унифицирована для всех рассматриваемых образцов.

Первый тест посвящен определению зависимости вязкого течения жидкости при различных сдвиговых напряжениях. В каждой точке достигается состояние равновесного течения. Измерение каждой точки на графике идет в течение 2–5 мин, сдвиг и сдвиговые напряжения определяются каждые 0,2 с. Затем сравниваются результаты: если отклонение каждого нового значения от среднего значения сдвига на этой точке не превышает 0,1% от абсолютного значения и эта величина отклонения удерживается в течение 10 с, то считается, что образец вышел на стационарное состояние течения для скорости сдвига в данной точке. Измерение проводили при температуре 25 °С. Кривую равновесного течения определяли в интервале скоростей от 10^{-2} до 500 с^{-1} .

Следующий тест заключается в определении тиксотропии образцов. Измерение проводили в три этапа:

- определение вязкости при скорости $0,1 \text{ с}^{-1}$, что позволяет подготовить образец;
- разрушение структуры образца при скорости сдвига 100 с^{-1} ;
- восстановление структуры образца, измерение вязкости при скорости сдвига $0,1 \text{ с}^{-1}$.

Тест по определению линейного участка вязкоэластичности проводили на ротационном реометре Kinexus PRO (компания Malvern Instruments) при частоте 1 Гц. Измерения осуществляли при осцилляции верхней измерительной плоскости при фиксированной частоте. При измерении меняется амплитуда деформации образца в интервале значений от 0,01 до 10% от высоты образца.

Следующий эксперимент проводили в развертке по частоте деформации с целью определения изменения модуля вязкости и модуля упругости при различных скоростях деформации. Образцы – гомогенные и текучие, по характеру течения близки к ньютоновским жидкостям. Образец с ПАВ марки BYK W9010 имеет ньютоновскую зависимость вязкости от скорости сдвига, у остальных образцов есть небольшое загущение

при малых скоростях сдвига. Исследованные системы являются жидкостями с низкой вязкостью, поэтому для всех образцов характерно то, что модуль упругости определяется с количественными погрешностями, что не сказывается на качественном определении характеристик исследуемых систем.

По результатам полученных данных можно сделать вывод, что образец с ПАВ марки DisperBYK 2070 наименее стабилен и склонен к расслаиванию, в то время как остальные дисперсии (с использованием ПАВ марок DisperBYK 142, BYK W9010, DisperBYK D420) стабильны и хорошо смачивают поверхности наночастиц керамики LSNO.

Кроме того, анализ результатов исследования динамической вязкости показал, что все рассматриваемые образцы представляют собой жидкости с ньютоновским характером течения, у образцов с ПАВ марок DisperBYK D420 и BYK W9010 значения вязкости близки к вязкости чистой эпоксидной смолы. Определены также зависимости модулей вязкости и упругости от деформации для образцов керамики LSNO в эпоксидной смоле ЭД-22. Видно, что образец с ПАВ марки DisperBYK 2070 имеет склонность к расслаиванию, остальные дисперсии стабильны и обладают высокой степенью смачиваемости поверхности наночастиц керамики LSNO. При определении зависимостей модулей вязкости и упругости от частоты осцилляции установлено, что образцы с ПАВ марок DisperBYK 2070 и DisperBYK D420 склонны к загущению, что, вероятно, будет препятствовать пропитке темплейтов. Образец с ПАВ марки DisperBYK 142 демонстрирует низкую стабильность и при длительном отстаивании стремится к расслоению. Скорее всего, это связано с тем, что из данной системы дольше удаляется ортоксилол. Образец с ПАВ марки BYK W9010 имеет хорошее качество, стоек к расслоению, а также значение динамической вязкости, близкое к значению вязкости чистой эпоксидной смолы ЭД-22.

Исходя из вышесперечисленного, можно сделать вывод, что оптимальным вариантом, обеспечивающим высокую стабильность дисперсии частиц активной керамики с сохранением вязкости, значение которой близко к значениям, характерным для чистой эпоксидной смолы ЭД-22, является ПАВ марки BYK W9010 (0,5% (по массе)).

Измерение электрофизических и магнитных характеристик наполненных реактопластов

Радиотехнические свойства полученных образцов определяли путем исследования коэффициентов отражения электромагнитных импульсов. Образцы располагались на металлической отражающей подложке (рис. 3).

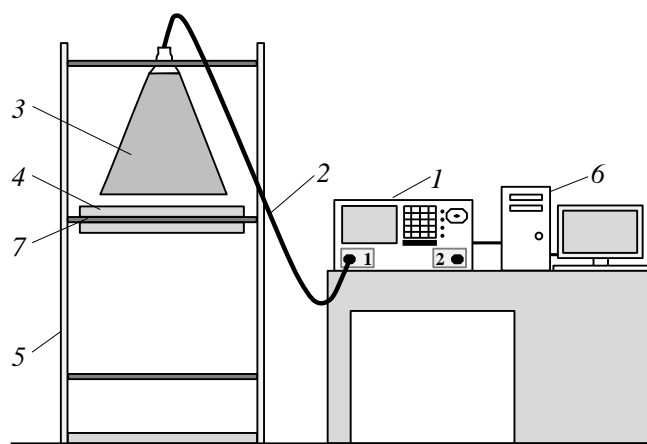


Рис. 3. Функциональная схема стенда для измерения коэффициента отражения экспериментальных образцов в заданном частотном диапазоне: 1 – анализатор цепей векторный; 2 – кабель СВЧ; 3 – приемопередающая антенна; 4 – экспериментальный образец; 5 – стойка для установки антенн и перемещения образца; 6 – персональный компьютер; 7 – эквивалент отражателя с удельным электрическим сопротивлением 1 Ом·м

Для исследования данных характеристик изготавливали пластины с линейным размером 100×100 мм и толщиной от 1 до 5 мм. В объем полимеров вводили порошки LSNO с концентрациями от 2,5 до 90% (по массе) сухой смеси.

Рассматривали композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-22, полиуретана Лапрола 2002Д и каучука СКТН-А, наполненные частицами активной керамики LSNO. Толщина изготавливаемых пластин составляла от 1 до 5 мм, концентрация – от 5 до 90% (по массе). В качестве примера на рис. 4 приведена зависимость значений коэффициентов отражения электромагнитных импульсов от частоты для образца полимерной композиции на основе каучука СКТН-А и порошка LSNO с концентрацией 90% (по массе) и толщиной 1 мм.

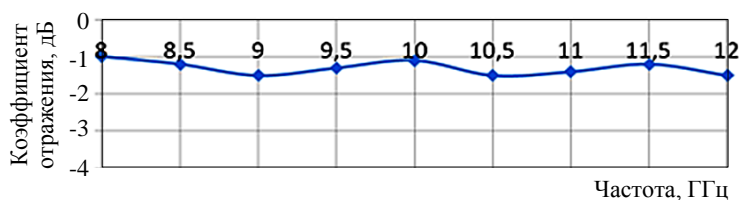


Рис. 4. Зависимость значений коэффициентов отражения электромагнитных импульсов от частоты для образцов полимерной композиции на основе каучука СКТН-А толщиной 1 мм с 90% (по массе) LSNO

Согласно проведенным исследованиям, все рассмотренные образцы полимерных композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-22, полиуретана Лапрола 2002Д, каучука СКТН-А и керамики LSNO не проявляют ярко выраженных радиопоглощающих характеристик. Исходя из этого, в дальнейшем планируется использовать в качестве активного наполнителя для связующего наночастицы карбонильного железа.

Заключения

1. Отработан синтез сложного никелата состава $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ керамическим методом, оптимизирован режим отжига.
2. Разработана и выбрана оптимальная рецептура наномодифицированного терморезистивного связующего, в качестве полимерной матрицы выбран эпоксидный олигомер марки ЭД-22.
3. Проведены эксперименты по высокоэнергетическому помолу для получения стабилизированной дисперсии наночастиц LSNO.
4. Реологическим методом определены наиболее подходящее ПАВ (ВУК W9010) для получения стабильной дисперсии керамики в полимерной матрице и его оптимальная концентрация (0,5% (по массе)).
5. Проведены измерения электрофизических и магнитных характеристик наполненных реактопластов. Установлено, что при введении частиц керамики LSNO в различные полимерные матрицы (ЭД-22, Лапрол 2002Д, СКТН-А) в концентрационном интервале от 5 до 90% (по массе) получаемые материалы не проявляют ярко выраженных радиопоглощающих характеристик, в связи с чем в дальнейших исследованиях будут использованы наночастицы карбонильного железа.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ №18-03-00371.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

2. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Петрова Г.Н. и др. Полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице // Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. №10. С. 61–71.
3. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагоднасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №2 (47). С. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
4. Краев И.Д., Попков О.В., Шульдешов Е.М. и др. Перспективы использования кремнийорганических полимеров при создании современных материалов и покрытий различных назначений // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №12 (60). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-5-5.
5. Thomassin J.-M., Jerome C., Pardoen T. et al. Polymer/carbon based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials // Materials Science and Engineering: Reports. 2013. Vol. 74. P. 211–232.
6. Sandler J.K.W., Kirk J.E., Kinloch I.A. et al. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube epoxy composites // Polymer. 2003. Vol. 44 (19). P. 5893–5899.
7. Silva V.A., Folgueras L., Candido G.M. et al. Nanostructured Composites Based on Carbon Nanotubes and Epoxy Resin for Use as Radar Absorbing Materials // Materials Research. 2013. Vol. 16 (6). P. 1299–1308.
8. Кондрашов С.В., Соловьянич Л.В., Мельников А.А. и др. Гибридные композиционные стеклопластики для экранирования электромагнитного излучения сверхвысоких частот // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. №7 (67). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-7-78-87.
9. Teber A., Cil K., Yilmaz T. et al. Manganese and Zinc Spinel Ferrites Blended with Multi-Walled Carbon Nanotubes as Microwave Absorbing Materials // Aerospace. 2017. No. 4. P. 2–19.
10. Wang Z., Wu L., Zhou J. et al. Magnetite Nanocrystals on Multiwalled Carbon Nanotubes as a Synergistic Microwave Absorber // Journal Physical Chemistry. 2013. No. 117. P. 5446–5452.
11. Subramanian M.A., Li D., Duan N., Reisner B.A. et al. High Dielectric Constant in $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ti_3FeO_{12}$ Phases // Journal Solid State Chemistry. 2000. No. 151. P. 323–325.
12. Kadkhodayan H., Seyed Dorraji M.S., Rasoulifard M.H. et al. Enhanced microwave absorption property of $Fe_3O_4 / CaCu_{3-x}Mg_xTi_{4-y}Sn_yO_{12} (0 \leq x, y \leq 1)$ /graphene oxide nanocomposites in epoxy vinyl ester resin // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2017. Vol. 28 (17). P. 1–10. DOI: 10.1007/s10854-017-7076-2.
13. Меркулова Ю.И., Мухаметов Р.Р. Низковязкое эпоксидное связующее для переработки методом вакуумной инфузии // Авиационные материалы и технологии. 2014. №1 (30). С. 39–41. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-39-41.
14. Krohns S., Lunkenheimer P., Loidl A. Colossal dielectric constants in $La_{15}/8Sr_1/8NiO_4$ // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2010. No. 8. P. 1–4.
15. Krohns S., Lunkenheimer P., Kant Ch. et al. Colossal dielectric constant up to gigahertz at room temperature // Applied Physics Letters. 2009. No. 94. P. 94–96.
16. Воронов В.А., Швецов А.О., Губин С.П. Влияние метода получения катодного материала состава $LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O_2$ на электрохимические характеристики литий-ионного аккумулятора // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61. №9. С. 1211–1217.