

УДК 678.073

*А.Е. Сорокин¹, А.А. Беляев¹, И.Д. Краев¹, С.А. Ларионов¹***ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ДВУМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕМПЛЕЙТОВ,
ИЗГОТОВЛЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ 3D-ПЕЧАТИ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-45-57

Проведено исследование радиотехнических характеристик двуматричных композиций, изготовленных путем совмещения термопластичных, модифицированных углеродными нанотрубками (УНТ) темплейтов с сетчатой и фигурной структурами, и полимерных композиций на основе эпоксидной смолы, содержащих порошки железа и УНТ. Установлено, что реализуемый подход позволяет гибко регулировать радиотехнические свойства двуматричного композиционного материала путем варьирования структуры и размера ячеек термопластичного темплейта и типа наполнителя для полимерной композиции на основе эпоксидной смолы

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, темплейт, двуматричный композит, радиотехнические свойства, термопласт, наполнитель, радиотехнический материал.

*A.E. Sorokin¹, A.A. Belyaev¹, I.D. Kraev¹, S.A. Larionov¹***INVESTIGATION OF THE RADIO TECHNICAL CHARACTERISTICS
OF TWO-MATRIX COMPOSITES BASED
ON TEMPLATES PRODUCED BY 3D-PRINTING**

In this work, we studied the radio technical characteristics of two-matrix composites made by combining thermoplastic, modified carbon nanotubes (CNTs), templates with a network and figured structure, and polymer compositions based on epoxy resin containing iron powders and CNTs. It has been established that the implemented approach makes it possible to flexibly regulate the radio-technical properties of a two-matrix composite material by varying the structure and size of the cells of the thermoplastic template and the type of filler for the polymer composition based on epoxy resin.

Keywords: carbon nanotubes, template, two-matrix composite, radio-technical properties, thermoplastic, filler, radiotechnical material.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute»]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Радиопоглощающие материалы широко применяются для обеспечения электромагнитной совместимости радиотехнического оборудования, в том числе бортовых систем и антенных устройств [1–9]. Весьма актуальным является вопрос создания таких материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами (более низкими массогабаритными характеристиками, расширением или возможностью настройки рабочего радиочастотного диапазона) для обеспечения электромагнитной совместимости современного радиоэлектронного оборудования [10–21].

Исследования в области создания сред с заданными электромагнитными свойствами в различных диапазонах частот широко ведутся в мире уже на протяжении

долгого времени. При этом, как правило, используются материалы со сравнительно простым пространственным распределением электрофизических свойств: однородные, простые градиентные, составленные из нескольких отличающихся однородных слоев и т.п.

Традиционно в качестве активного наполнителя для придания радиопоглощающих свойств полимерам используются магнитные или электропроводящие порошковые материалы. Обзор использования различных форм углерода в качестве проводящего наполнителя для защиты от электромагнитного излучения представлен в работе [22]. Углеродные нанотрубки (УНТ) обеспечивают ряд преимуществ, в частности достижение порога перколяции при очень низкой концентрации наполнителя [23]. Радиопоглощающие свойства нанокompозитов с УНТ на основе эпоксидной матрицы исследованы в статье [24].

В последние годы в ряде работ исследована комбинация магнитных и проводящих наполнителей в виде простой смеси [25, 26]. Возможно также создание сложных гибридных наноструктур с использованием магнитного (обычно оксида железа (Fe_3O_4)) и углеродного наполнителей; вариантами такого подхода являются синтез наночастиц типа «ядро–оболочка» (core–shell) [27] или инкапсуляция наночастиц во внутреннее пространство УНТ [28].

Сложный оксид состава $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО) со структурой упорядоченного перовскита известен как материал с аномально высокой диэлектрической постоянной ($\epsilon = \sim 12000$ на частоте 1 кГц), мало зависящей от температуры [29]. Использование ССТО и твердых растворов на его основе для создания полимерных нанокompозитов с винилэфирной матрицей радиотехнического назначения представлено в работе [30]. Показано, что оптимальный состав смесового наполнителя соответствует 3 % (по массе) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ + 1 % (по массе) Fe_3O_4 + 2 % (по массе) оксида графена [31].

Радиофизические свойства материала в значительной степени зависят не только от химической природы, но и от пространственного распределения составляющих его компонентов [32]. Важным примером такого влияния являются экзотические свойства искусственных периодических структур – так называемых метаматериалов [33]. Для создания материалов с искусственной пространственной неоднородностью может применяться заполнение темплейтов. В контексте создания материалов радиотехнического назначения темплейтный синтез использовали для получения углерод-наполненного материала на основе цеолитов с различной топологией пор [34]. В Российской Федерации получение таких материалов и их применение для управления распространением электромагнитного излучения (ЭМИ) в терагерцевом диапазоне (используется термин «квазиметаматериалы») описано в работах ФГБУ «Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина» РАН, в качестве темплейта применяется нановолокнистый оксид алюминия [35].

В настоящее время для изготовления изделий сложной формы из полимеров и полимерных композиционных материалов (ПКМ) стали использоваться аддитивные технологии (3D-печать). При сопоставлении с традиционной технологией производства (путем удаления части материала или заполнения материалом формообразующей оснастки) отмечено, что методы наращивания материала обладают неограниченными возможностями для получения деталей сложной конфигурации. Данные технологии позволяют быстро изготовить трехмерные опытные образцы конструкции, которые невозможно создать с применением традиционной технологии и проанализировать их свойства до начала массового производства. Использование различных методов 3D-печати для получения наполненных УНТ нанокompозитов с термопластичной матрицей описано в работах [36, 37]; обычно применяются разновидности

технологии, основанные на использовании растворов (solvent cast, LDM). Традиционная FDM-технология для получения нанокомпозитов с УНТ описана для матриц – поливинилденфторида [38] и полибутилентерефталата [39]. В научно-технической литературе отсутствуют упоминания об использовании 3D-печати для создания темплейтов; концептуально родственным подходом является применение обычной (2D) печати на пористом темплейте для создания наноструктурированных полимерных мембран [40, 41].

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 15.3. «Материалы и покрытия для защиты от ЭМИ, ударных, вибрационных, акустических и электрических воздействий» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Материалы и методы

В качестве термопластичной матрицы для проведения исследований выбран сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС-пластик) марки 2525-31 (ОАО «Пластик Узловая», Россия).

Свойства исследуемого АБС-пластика марки 2525-31:

Свойства	Значения свойств
Прочность при растяжении, МПа (при температуре 20 °С)	35,3
Относительное удлинение при разрыве, %	25,0
Температура размягчения по Вика, °С	96,0
Показатель текучести расплава, г/10 мин (при температуре 220 °С и нагрузке 100 Н в течение 10 мин)	20,0

В качестве функциональных наполнителей использовали многостенные УНТ марки Таунит-М (ТМ) (нативные) и функционализированные алкильными группами (Таунит-МД).

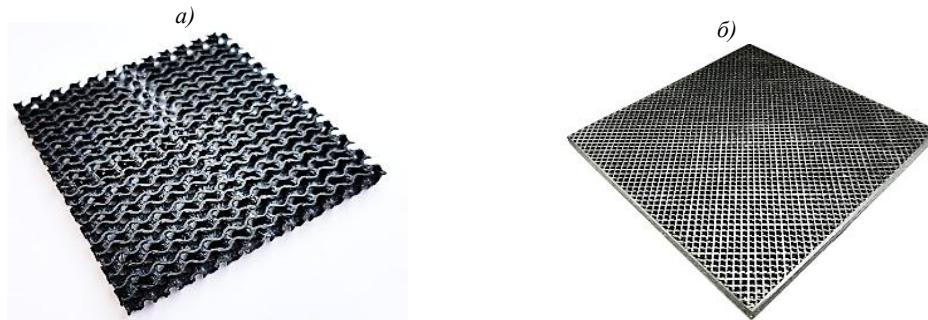
Свойства исследуемых функциональных наполнителей:

Свойства	Значения свойств наполнителей	
	Таунита-МД	Таунита-М
Внешний диаметр, нм	8–30	10–30
Внутренний диаметр, нм	5–15	5–15
Длина, мкм	≥20	≥20
Общее количество примесей, %:		
	начальное	≤5
после очистки	≤1	≤1
Удельная поверхность, м ² /г	≥270	≥270
Насыпная плотность, г/см ³	0,025–0,06	0,025–0,06

Электропроводящие полимерные филаменты для FDM-печати темплейта изготавливали путем смешения в расплаве АБС-пластика и УНТ. Смешение производили в лабораторном смесителе типа Brabender, образовавшиеся агломераты измельчали в молотковой дробилке Molot 200. Для получения нити диаметром 1,75 мм для 3D-печати использовали лабораторную линию Skamia (шнековый экструдер с диаметром шнека 20 мм).

Для изготовления двуматричных ПКМ печатали темплейты на модифицированной УНТ термопластичной матрице, представляющие различные пористые пластины с регулярной пространственной структурой.

Печать сплошной пластины, а также темплейтов сетчатой и фигурной структуры осуществляли на 3D-принтере Magnum Creative 2Pro по аддитивной технологии (FDM) путем укладки нити в одном направлении. В качестве адгезионного слоя использовали раствор АБС-пластика в ацетоне с соотношением компонентов 2:1. Для печати пластины размером 100×100×4 мм использовали сопло диаметром 0,8 мм. Разбивку 3D-модели на слои проводили с помощью слайсера Ultimaker Cura 4.8. Линии печати каждого слоя ориентированы параллельно относительно соседних линий печати. Высота слоя выбрана 0,2 мм. Печать пластины проводили на обогреваемом до 90 °С столе при температуре сопла до 250 °С. Изображение образцов с сетчатой и фигурной структурами приведено на рисунке.



Образцы пористых темплейтов, полученных по FDM-технологии, с фигурной (а) и сетчатой (б) структурами

В качестве композиции для пропитки темплейтов в работе использованы образцы эпоксидных полимерных композиций на основе порошков железа и УНТ. Эпоксидные системы формировались на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20 (в соответствии с ГОСТ 10587–84) и отвердителя ПЭПА (полиэтиленполиамин) (по ТУ 2413-357-00203447–99). Функциональным наполнителем служил порошок (с частицами микронных размеров) карбонильного железа марки Р-10 (ГОСТ 13610–79). Изготовление композиций проводили путем перемешивания компонентов, взятых в необходимых количествах, с использованием верхнеприводного смесителя фирмы HeidolphRZR 2021.

Образцы темплейтов с фигурной и сетчатой структурами подвергались заполнению термореактивным компонентом системы (эпоксидной полимерной композицией с наполнителем). Для темплейтов с размером входных ячеек <3 мм использовали инфузионное формование. Для темплейтов с размером входных ячеек >3 мм образцы изготавливали методом безвакуумного прессования.

Результаты и обсуждение

В соответствии с разработанными технологическими параметрами получения образцов полимерных композиций, темплейтов и двуматричных композитов изготовлены серии образцов различных структур и составов; осуществлена оценка показателей толщины и объемной плотности, а также радиофизических свойств.

Измерения радиофизических свойств (показатели коэффициента отражения (КО) ЭМИ) проводили при расположении образца маркировкой к измерительному рупору (в) и маркировкой от измерительного рупора (о) для двух поляризаций: параллельно вектору (||) и перпендикулярно вектору (\perp) относительно маркировки. Коэффициент отражения без металлической подложки и с использованием металлической подложки измеряли в дБ.

Результаты исследований КО ЭМИ образцов темплейтов из ненаполненного чистого АБС-пластика приведены в табл. 1. Представлены образцы четырех типов: пластинчатые 100 % (Чп), сетчатые (Чс), фигурные (Чф), фигурные с заполнением эпоксидной композицией (Чф-М1). В качестве эпоксидной композиции использовали состав, наполненный 0,1 % (по массе) УНТ марки Таунит-МД.

Таблица 1

Результаты исследований значений коэффициента отражения электромагнитного излучения (КО ЭМИ) образцов темплейтов из неплавленого АБС-пластика

Маркировка образца	Толщина образца, мм	Расположение образца относительно измерительного рупора	Значения КО ЭМИ, дБ					
			без металлической подложки			с металлической подложкой		
			при частоте, ГГц					
			8	10	12	8	10	12
Чп	2,11	–	-10,4	-10,4	-9,2	0	-0,1	-0,1
	3,91	–	-7,3	-7,3	-7,3	-0,5	-0,5	-0,6
	4,06	–	-7,2	-7,2	-7,2	-0,4	-0,3	-0,4
Чс	3,9	вл	-14,1	-13,2	-12,2	-0,4	0	-0,5
		вл	-14,1	-13,2	-12,2	-0,4	0	-0,5
		ол	-14,0	-13,2	-12,2	-0,4	0	-0,5
		ол	-14,0	-13,2	-12,2	-0,4	0	-0,5
Чф	4,3	вл	-16,2	-15,7	-15,0	0	-0,1	-0,7
		вл	-16,5	-16,1	-15,5	0	-0,1	-0,7
		ол	-16,0	-15,4	-15,0	0	-0,1	-0,7
		ол	-16,2	-15,6	-15,0	0	-0,1	-0,7
Чф-М1	4,28	вл	-4,8	-5,5	-6,3	-5,0	-5,3	-4,1
		вл	-4,9	-5,8	-6,5	-4,0	-4,5	-3,7
		ол	4,7	-5,8	-6,6	-3,5	-5,2	-4,5
		ол	-4,7	-5,6	-6,2	-3,5	-5,4	-4,5
Эпоксидная композиция с 0,1 % (по массе) УНТ марки Таунид-МД	3,23	–	-4,4	-4,6	-4,9	-6,0	-12,3	-13,0

Согласно результатам исследований, приведенным в табл. 1, при совмещении полимерной композиции с образцом темплейта достигнуты более высокие значения КО ЭМИ по сравнению с показателями радиотехнических свойств образцов полимерной композиции, что связано с сокращением объема среды в композите, содержащей УНТ, так как АБС-пластик темплейта не содержал в своем составе функционального наполнителя. Тем не менее заполняющая <50 % объема образца композита эпоксидная композиция с низкой концентрацией УНТ (0,1 % (по массе)) обеспечила уровень значений КО ЭМИ порядка –5 дБ с использованием металлической подложки, что являлось удовлетворительным результатом, в том числе характеризующим возможность настройки и регулирования радиофизических свойств материалов при малых концентрациях диэлектрического наполнителя.

Результаты исследований КО ЭМИ образцов темплейтов из АБС-пластика с 5 % (по массе) УНТ Таунит-М, приведены в табл. 2. Представлены образцы четырех типов: пластинчатые 100 % (2п), сетчатые (2с), фигурные (2ф), фигурные с заполнением эпоксидной композицией (2ф-М). В качестве эпоксидной композиции использовали состав, наполненный 5 % (объемн.) порошка железа марки Р-10.

Согласно результатам исследований, приведенным в табл. 2, отмечается влияние типа ячеистой структуры образцов темплейтов на радиотехнические свойства: для сетчатой (более регулярной) структуры характерно достижение более низких значений КО ЭМИ на металлической подложке при смещении к более низкой частоте (8 ГГц), в то время как для фигурной структуры более низкие значения достигнуты при частоте 12 ГГц. Введение эпоксидной композиции с порошком железа в объем образца темплейта с фигурной структурой обеспечивало смещение пика потерь в сторону низких частот.

Таблица 2

Результаты исследований значений коэффициента отражения электромагнитного излучения (КО ЭМИ) образцов темплейтов из АБС-пластика с 5 % (по массе) УНТ марки Таунит-М

Маркировка образца	Толщина образца, мм	Расположение образца относительно измерительного рупора	Значения КО ЭМИ, дБ					
			без металлической подложки			с металлической подложкой		
			при частоте, ГГц					
			8	10	12	8	10	12
2п	2,33	–	–4,8	–4,6	–4,5	–0,2	–0,6	–1,2
2с	3,7	вл	–2,9	–4,1	–5,9	–7,1	–3,8	–2,4
		вл	–2,9	–4,1	–5,9	–7,0	–3,8	–2,4
		ол	–2,9	–4,1	–5,9	–7,4	–3,7	–2,3
		ол	–2,9	–4,1	–5,9	–7,5	–4,0	–2,3
2ф	4,2	вл	–5,4	–5,2	–5,3	–3,4	–8,8	–8,7
		вл	–5,7	–5,6	–5,3	–1,5	–4,6	–12,7
		ол	–5,4	–5,2	–5,1	–2,8	–8,3	–10,1
		ол	–5,3	–4,7	–4,4	–5,0	–10,8	–7,7
2ф-М	4,53	вл	–3,4	–5,1	–7,4	–5,5	–3,9	–4,2
		вл	–3,7	–5,8	–8,5	–5,8	–4,1	–4,4
		ол	–4,2	–6,6	–10,4	–6,4	–4,9	–4,9
		ол	–4,2	–5,7	–9,0	–6,5	–4,3	–4,4
Эпоксидная композиция с 5 % (объемн.) порошка железа марки Р-10	2,11	–	–7,3	–7,1	–6,7	–1,2	–1,9	–3,0

Результаты исследований КО ЭМИ образцов темплейтов из АБС-пластика с 5 % (по массе) УНТ Таунит-М + Tego Dispers показаны в табл. 3. Представлены образцы четырех типов: пластинчатые 100 % (3п), сетчатые (3с), фигурные (3ф), фигурные с заполнением эпоксидной композицией (3ф-М1).

Таблица 3

Результаты исследований значений коэффициента отражения электромагнитного излучения (КО ЭМИ) образцов темплейтов из АБС-пластика с 5 % (по массе) УНТ Таунит-М + Tego Dispers

Маркировка образца	Толщина образца, мм	Расположение образца относительно измерительного рупора	Значения КО ЭМИ, дБ					
			без металлической подложки			с металлической подложкой		
			при частоте, ГГц					
			8	10	12	8	10	12
3п	3,85	вл	–2,4	–4,8	–9,1	–2,1	–1,7	–1,6
		вл	–4,8	–4,9	–5,1	–2,2	–2,1	–2,0
		ол	–2,4	–5,0	–11,7	–3,6	–2,3	–1,8
		ол	–4,8	–5,0	–5,3	–0,7	–1,9	–2,2
3с	3,9	вл	–3,1	–4,2	–5,6	–8,2	–4,6	–2,7
		вл	–3,1	–4,2	–5,6	–8,2	–4,7	–2,8
		ол	–3,3	–4,6	–6,3	–6,0	–4,8	–3,1
		ол	–3,3	–4,6	–6,4	–6,1	–5,0	–3,1
3ф	4,1	вл	–6,9	–6,4	–6,0	–2,1	–4,6	–7,6
		вл	–7,4	–7,1	–6,6	–0,9	–1,9	–5,0
		ол	–7,0	–6,6	–6,3	–1,5	–3,2	–7,5
		ол	–7,1	–6,4	–5,7	–2,2	–5,1	–5,2
3ф-М	4,3	вл	4,3	–6,5	–9,7	–4,0	–3,6	–3,6
		вл	–4,9	–7,7	–11,8	–4,2	–3,8	–3,8
		ол	–3,5	–5,4	–7,5	–9,6	–5,8	–4,8
		вл	4,3	–6,5	–9,7	–4,0	–3,6	–3,6
Эпоксидная композиция с 10 % (объемн.) порошка железа марки Р-10	2,88	–	–5,2	–5,3	–5,6	–4,2	–6,2	–7,0

Эпоксидная композиция, заполняющая объем образца типа 3ф, представляла собой градиентный материал, состоящий из двух слоев приблизительно одинаковой толщины. Первый слой – это композиция, содержащая 10 % (объемн.) порошка железа марки Р-10, второй слой – ненаполненная эпоксидная композиция.

Согласно результатам исследований, представленным в табл. 3, отмечаются схожие закономерности изменения свойств образцов темплейтов в зависимости от используемой ячеистой структуры: для образцов с сетчатой структурой свойственно более низкочастотное поглощение ЭМИ по сравнению с образцом с фигурной структурой (более низкие показатели КО ЭМИ при смещении к более высоким частотам). При совмещении с эпоксидной композицией градиентной структуры наблюдали смещение пика потерь ЭМИ к низким частотам. Кроме того, уровень снижения значений КО зависел от расположения согласующего слоя (ненаполненной эпоксидной композиции) по отношению к рупору антенны. Более низкие значения достигнуты при уменьшении ЭМИ на поверхность образца композита со стороны согласующего слоя.

Результаты исследований КО ЭМИ образцов темплейтов из АБС-пластика с 5 % (по массе) УНТ Таунит-М + МС-51 показаны в табл. 4. Представлены образцы трех типов: пластинчатые 100 % (4п), сетчатые (4с), фигурные (4ф).

Таблица 4

Результаты исследований значений коэффициента отражения электромагнитного излучения (КО ЭМИ) образцов темплейтов из АБС-пластика с 5 % (по массе) УНТ Таунит-М + МС-51

Маркировка образца	Толщина образца, мм	Расположение образца относительно измерительного рупора	Значения КО ЭМИ, дБ					
			без металлической подложки			с металлической подложкой		
			при частоте, ГГц					
			8	10	12	8	10	12
4п	1,15	вл	-3,5	-3,3	-3,0	-0,1	-0,5	-1,2
		вл	-8,1	-8,0	-7,3	0,0	0,0	-0,1
		ол	-3,3	-3,0	-2,8	-0,1	-0,4	-1,0
		ол	-8,0	-7,9	-6,9	0,0	0,0	0,0
4с	4,0	вл	-3,2	-4,3	-6,5	-7,4	-3,9	-2,3
		вл	-3,2	-4,3	-6,4	-7,4	-4,0	-2,4
		ол	-3,2	-4,3	-6,1	-7,5	-4,3	-2,5
		ол	-3,2	-4,3	-6,1	-7,4	-4,3	-2,5
4ф	4,2	вл	-5,3	-5,1	-5,4	-5,0	-11,8	-9,1
		вл	-5,8	-5,6	-5,6	-1,9	-5,7	-15,3
		ол	-5,4	-5,2	-5,3	-3,5	-10,1	-11,8
		ол	-5,3	-4,8	-4,7	-6,8	-13,8	-8,5

Согласно результатам исследований, представленным в табл. 4, наблюдаются схожие закономерности изменения радиофизических свойств образцов темплейтов в зависимости от их структуры по сравнению с образцами темплейтов на основе АБС-пластика с УНТ и УНТ + Tego Dispers. Для образцов с ячеистой структурой фигурного типа с повышением частоты показатели КО ЭМИ снижались, для образцов темплейтов с сетчатой структурой происходило обратное – значения КО ЭМИ уменьшались с понижением частоты.

Для всех исследуемых образцов темплейтов характерна анизотропия радиофизических свойств в зависимости от положения образца по отношению к падающему ЭМИ и от поляризации. Отмечено также влияние модификаторов Tego Dispers и МС-51 на уровень радиофизических характеристик образцов темплейтов: наименьшие показатели КО ЭМИ достигнуты на образцах на основе АБС-пластика с УНТ + МС-51, при введении Tego Dispers наблюдался рост отражения по сравнению с образцами на основе АБС-пластика с УНТ без модификатора.

Для оценки компонент тензора диэлектрической проницаемости (ДП) формируемых при печати сред с постоянной ориентацией стренги проведен анализ результатов измерений КО в диапазоне сверхвысоких частот соответствующим образом распечатанных сплошных пластин. В силу симметрии процесса печати, главные оси тензоров диэлектрической и магнитной проницаемостей должны быть направлены вдоль и поперек направления укладки стренг. Коэффициенты отражения от сплошной пластины в воздухе (R_f) и на металле (R_m) в случае поляризации нормально падающей волны вдоль главных осей тензоров диэлектрической и магнитной проницаемостей могут быть найдены следующим образом:

$$R_f = \left| \frac{\frac{i}{2}(\xi - \xi^{-1})\sin(kh)}{\cos(kh) + \frac{i}{2}(\xi + \xi^{-1})\sin(kh)} \right|^2,$$

$$R_m = \left| \frac{-\cos(kh) + i\xi \sin(kh)}{\cos(kh) + i\xi \sin(kh)} \right|^2,$$

где $\xi \equiv \sqrt{\mu/\epsilon}$, $k \equiv \sqrt{\epsilon\mu\omega/c}$; h – толщина пластины; проницаемости ϵ и μ взяты для направлений поляризации электрического и магнитного поля падающей волны; ω – угловая частота; c – скорость света ($3 \cdot 10^8$ м/с).

Все исследованные распечатанные среды – «немагнитные» ($\mu = 1$). Для описания частотной дисперсии их диэлектрической поляризации использована модель релаксации Дебая (как имеющая минимальное число параметров модель, учитывающая диэлектрические потери в непроводящих средах) с добавлением члена, ответственного за потери на сплошной электропроводности:

$$\epsilon = \epsilon_i + \frac{\epsilon_s - \epsilon_i}{1 + i\omega\tau} - \frac{\sigma i}{\omega\epsilon_0},$$

где ϵ_i – ДП в пределе высоких частот; ϵ_s – ДП в пределе низких частот; τ – время диэлектрической релаксации; σ – удельная статическая электропроводность.

Вследствие того, что информация о возможной погрешности измерений отсутствует, а показания осуществляли с аналогового прибора, выводящего данные в логарифмическом масштабе, при подгонке параметров модели к экспериментальным данным минимизировали равновзвешенную сумму квадратов разностей всех измеренных коэффициентов отражения и соответствующих им расчетных коэффициентов отражения, представленных в логарифмической шкале. Нижнюю оценку погрешности определения параметров модели производили в предположении о нормальном распределении ошибок в логарифмическом масштабе, используя следующее выражение:

$$J^T J d\vec{p} = J^T d\vec{R},$$

где J – якобиан вектора коэффициентов отражения \vec{R} на всех исследованных частотах по параметрам \vec{p} ; J^T – транспонированный якобиан вектора коэффициентов отражения \vec{R} на всех исследованных частотах по параметрам \vec{p} ; $d\vec{p}$ – дифференциал параметров.

В предположении равенства дисперсий ошибок на всех частотах, данное выражение позволяет оценить матрицу ковариации значений параметров, описывающую соответствующий эллипсоид ошибок:

$$\text{cov}(\vec{p}, \vec{p}) = (J^T J)^{-1} \sigma_R^2,$$

где σ_R^2 – дисперсия ошибок значений КО в логарифмическом масштабе.

Приведенные далее оценочные значения стандартных ошибок (табл. 5, после символа «±») вычислены как квадратный корень из соответствующих диагональных элементов этой матрицы. Существенное превышение величины стандартной ошибки над величиной соответствующего значения в некоторых случаях является следствием сделанных ранее предположений.

Таблица 5

Результаты подгонки параметров математической модели к экспериментальным значениям коэффициента отражения сплошных пластин ($\sigma = 0$)

Маркировка образца	ϵ_s	ϵ_i	τ , пс
Чп	2,80±0,24	2,64±0,15	18,6±41,7
2п (поперек)	5,29±0,77	4,47±0,91	12,6±24,9
3п (вдоль)	9,72±3,32	4,00±41,74	4,1±32,3
3п (поперек)	4,59±0,45	3,85±0,16	29,6±23,0
4п (вдоль)	14,60±2,02	7,34±3,50	10,5±8,1
4п (поперек)	8,58±6,19	3,98±1,62	24,6±39,5

Изначально проведенная подгонка с использованием полной математической модели дала ожидаемые значения удельной электропроводности ~1 мСм/м, что согласуется с экспериментально отмеченным отсутствием электропроводности у всех исследованных образцов. В связи с этим при проведении окончательной подгонки электропроводность приравнена к нулю.

Как следует из данных, приведенных в табл. 5, формируемый материал при наличии наполнителей с высоким аспектным отношением демонстрирует высокую анизотропию ДП, причем ее значение ожидаемо больше в направлении укладки стренги. Использование дисперганта MC-51 способствует формированию более протяженных кластеров сплошной проводимости, чем при использовании Tego Dispers. Значение ДП ненаполненного АБС-пластика превышает данные, представленные в работе [42]: ~2,5 на 10 ГГц. Высокие значения ошибки при оценке параметров в случае поляризации вдоль направления укладки могут быть обусловлены как неприменимостью использованной модели для описания дисперсии этого компонента ДП, так и ограничениями использованной измерительной методики. Кроме того, в ряде случаев экспериментальные данные обнаруживают асимметрию относительно стороны образца, направленной в сторону рупора, что свидетельствует о нарушении предположения об однородности материала таких образцов.

При печати образцов с геометрической формой в виде сетки направление укладки чередовалось таким образом, чтобы в соседних слоях оно было повернуто на 90 градусов для достижения изотропии свойств образцов в плоскости. Ожидаемая эффективная ДП материала стенок в этом случае – это среднее арифметическое ДП вдоль и поперек укладки стренги в сплошных образцах. Однако моделирование распространения нормально падающей волны через сетчатые образцы с помощью метода конечных элементов (МКЭ) дало результаты, сильно отличающиеся от экспериментальных. В связи с этим посредством проведения серии прямых расчетов МКЭ произведен поиск параметров модели, наилучшим образом удовлетворяющих экспериментальным значениям КО.

Оценка значения диэлектрической проницаемости (ДП) материала стенок сетчатых образцов на частоте 10 ГГц на основании численного моделирования:

Маркировка образца	Значения ДП
2с	12,3–2,4i
3с	10,5–2,3i
4с	10,5–2,2i

Следует обратить внимание на сильное различие результатов подгонки к экспериментальным значениям образца 4с, что в сочетании с указанными ранее проблемами свидетельствует о низкой точности используемого подхода для оценки частотной дисперсии ДП.

Таким образом, данный комплекс методик обладает существенно ограниченной предсказательной способностью, причиной которой может быть следующее:

- неадекватный выбор модели частотной дисперсии ДП материала (который, в свою очередь, обусловлен потребностью в минимизации параметров модели с целью избежания перепогодки в условиях малого числа измерений);
- грубый подход к проведению измерений (в частности, не предоставлены данные по погрешностям измерений);
- неидеальность образцов (в первую очередь проявляющая себя в неоднородности составляющего их материала, что обнаруживается по асимметрии КО относительно переворота образца).

Напечатанные образцы обладают существенной анизотропией ДП (что расширяет возможности по созданию печатных метаматериалов с заданными свойствами по сравнению с использованием «массивных» наполненных пластиков, например отвержденной наполненной эпоксидной матрицы), а модификаторы (МС-51 и Tego Dispers) оказывают различное влияние на упаковку нанонаполнителя (МС-51 позволяет добиться наиболее сильной анизотропии, по-видимому, благодаря формированию более протяженных островков проводимости). Следует отметить, что в рамках проекта удалось выработать общие подходы к оценке радиотехнических характеристик темплейтов, изготовленных с помощью 3D-печати. Для получения высококачественных прикладных результатов (включая хорошую предсказательную способность) необходимо провести отдельную прикладную научно-исследовательскую работу, в рамках которой важно предусмотреть выполнение большого количества трудоемких экспериментов (для получения множества образцов с высокой однородностью свойств) и обеспечить доступ к измерительному оборудованию более высокого класса.

Заключения

Измерены радиотехнические характеристики полученных двуматричных композитов, изготовленных путем совмещения термопластичных, модифицированных УНТ темплейтов сетчатой и фигурной структуры с полимерными композициями на основе эпоксидной смолы, содержащими порошок железа и УНТ, а также проведено сравнение с расчетными данными. В ходе исследования установлено, что при совмещении полимерной композиции с образцом темплейта достигнуты более высокие значения КО ЭМИ по сравнению с показателями радиотехнических свойств образцов полимерной композиции; для сетчатой структуры характерно достижение более низких значений КО ЭМИ на металлической подложке при смещении к более низким частотам (8 ГГц), а для фигурной структуры более низкие значения достигнуты при частоте 12 ГГц. Введение эпоксидной композиции с порошком железа в объем образца темплейта с фигурной структурой обеспечивает смещение пика потерь к низким частотам.

Из результатов подгонки с использованием полной математической модели следует, что формируемый материал при наличии наполнителей с высоким аспектным отношением демонстрирует высокую анизотропию ДП, причем ее значение ожидаемо больше в направлении укладки стренги. Высокие значения ошибки в оценке параметров в случае поляризации вдоль направления укладки могут быть обусловлены как неприменимостью использованной модели для описания дисперсии этого компонента ДП, так и ограничениями использованной измерительной методики. Кроме того, в ряде случаев экспериментальные данные обнаруживают асимметрию относительно стороны образца, повернутой в направление рупора, что свидетельствует о нарушении предположения об однородности материала таких образцов.

Моделирование распространения нормально падающей волны через сетчатые образцы с помощью МКЭ дало результаты, отличающиеся от экспериментальных, в связи с чем произведен поиск параметров модели, наилучшим образом удовлетворяющих экспериментальным значениям КО.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-03-00371.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. № 6. С. 520–530.
2. 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.
3. Каблов Е.Н. Становление отечественного космического материаловедения // Вестник РФФИ. 2017. № 3. С. 97–105.
4. Воршевский А.А., Гришаков Е.С. Обеспечение электромагнитной совместимости морской техники при возникновении электростатических разрядов // Вестник Астраханского государственного технического университета. Сер.: Морская техника и технология. 2020. № 1. С. 106–114.
5. Сафина Р.М., Шкиндеров М.С. Повышение помехоустойчивости системы контроля и управления доступом при воздействии электростатического разряда // Журнал радиоэлектроники. 2020. № 8. С. 15.
6. Бодылев А.С., Рябишина Л.А. Электромагнитная совместимость управляемых статических преобразователей с питающей сетью // Сб. материалов III Поволжской науч.-практ. конф. «Приборостроение и автоматизированный электропривод в топливно-энергетическом комплексе и жилищно-коммунальном хозяйстве». Казань: Изд-во Казанск. гос. энерг. ун-та, 2017. Т. 2. С. 98–102.
7. Кондрашов С.В., Гуняева А.Г., Шашкеев К.А., Баринов Д.Я., Солдатов М.А., Шевченко В.Г., Музафаров А.М. Электропроводящие гибридные полимерные композиционные материалы на основе нековалентно функционализированных углеродных нанотрубок // Труды ВИАМ. 2016. № 2 (38). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.08.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-10-10.
8. Банный В.А., Игнатенко В.А. Применение полимерных радиопоглощающих материалов в решении проблемы электромагнитной безопасности // Проблемы здоровья и экологии. 2016. № 3 (49). С. 9–13.
9. Девин К.Н., Агафонова А.С., Соколов И.И. Перспективы применения радиопоглощающих материалов для обеспечения электромагнитной совместимости бортового радиоэлектронного оборудования // Труды ВИАМ. 2020. № 8 (90). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-94-100.

10. Савицкий А.И., Куликович Д.Б., Петрова Е.С., Банный В.А., Краморева Л.И. Изучение возможностей оптической локации радиопоглощающих материалов с волокнисто-пористой структурой // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. 2017. Т. 17. № 1. С. 208–211.
11. Краев И.Д., Попков О.В., Шульдешов Е.М., Сорокин А.Е., Юрков Г.Ю. Перспективы использования кремнийорганических полимеров при создании современных материалов и покрытий различных назначений // *Труды ВИАМ*. 2017. № 12 (60). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-5-5.
12. Щербинин С.В., Волчков С.О., Свалов А.В., Васьковский В.О., Курляндская Г.В. Измерение параметров ферромагнитных микропроволок в частотном диапазоне от 0,1 до 20 ГГц // *Материаловедение*. 2019. № 7. С. 12–18.
13. Поглотитель электромагнитных волн гигагерцевого диапазона: пат. 2657018 Рос. Федерация. № 2017126740; заявл. 26.07.17; опубл. 08.06.18.
14. Беспалова Е.Е., Кондрашов Э.К. Особенности корректировки рецептуры пожаробезопасного материала для безэховых камер при изменении параметров радиопоглощающего наполнителя // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. № 2. С. 48–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-48-52.
15. Антипова Е.А., Ботаногова Е.Д., Агафонова А.С., Беляев А.А. Конструкционный радиопоглощающий материал трехслойной структуры с согласующим слоем // *Композитный мир*. 2014. № 3 (54). С. 32–35.
16. Иванова Л.Н., Боровик И.А., Кохнюк Д.Д., Политико А.А., Чистяев В.А., Семененко В.Н. Радиопоглощающее покрытие с высокой механической прочностью для антенной платформы // *Электроника и микроэлектроника СВЧ*. 2017. № 1 (1). С. 55–62.
17. Ролдугин В.И., Рудой В.М. Поглощение электромагнитного излучения наночастицей в нанокompозите: выход за приближение Максвелла–Гарнетта // *Коллоидный журнал*. 2017. Т. 79. № 6. С. 778–784.
18. Прохорова М.А. Применение углеродных наномодификаторов в композитах // *Политехнический молодежный журнал*. 2017. № 7 (12). С. 15.
19. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Петрова Г.Н., Мекалина И.В. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 405–419. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419.
20. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Попков О.В., Соловьянич Л.В. Перспективные технологии получения функциональных материалов конструкционного назначения на основе нанокompозитов с УНТ (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2016. № 3 (39). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-7-7.
21. Ивахненко Ю.А., Варрик Н.М., Максимов В.Г. Высокотемпературные радиопрозрачные керамические композиционные материалы для обтекателей антенн и других изделий авиационной техники (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2016. № 5 (39). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-5-5.
22. Горшенев В.Н., Колесов В.В., Фионов А.С., Эрихман Н.С. Многослойные покрытия с изменяемыми электродинамическими характеристиками на основе наполненных полимерных матриц // *Журнал радиоэлектроники*. 2016. № 11. С. 1–16.
23. Thomassin J.-M., Jerome C., Pardoën T. et al. Polymer/carbon based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials // *Material Science and Engineering*. R. 2013. Vol. 74. P. 211–232.
24. 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. No. 19. P. 5893–5899.
25. 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. No. 6. P. 1299–1308.
26. 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. Vol. 4. P. 2–19.

27. Wang Z., Wu L., Zhou J. et al. Magnetite Nanocrystals on Multiwalled Carbon Nanotubes as a Synergistic Microwave Absorber // *Journal of Physical Chemistry*. 2013. Vol. 117. P. 5446–5452.
28. Jia X., Wang J., Zhu X. et al. Synthesis of lightweight and flexible composite aerogel of mesoporous iron oxide threaded by carbon nanotubes for microwave absorption // *Journal Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 697. P. 138–146.
29. Du Y., Liu W., Qiang R. et al. Shell Thickness-Dependent Microwave Absorption of Core–Shell Fe₃O₄/C Composites // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2014. Vol. 6. P. 12997–13006.
30. Andreev A.S., Kazakova M.A., Ishchenko A.V. et al. Magnetic and dielectric properties of carbon nanotubes with embedded cobalt nanoparticles // *Carbon*. 2017. Vol. 114. P. 39–49.
31. Subramanian M.A., Li D., Duan N. et al. High Dielectric Constant in ACu₃Ti₄O₁₂ and ACu₃Ti₃FeO₁₂ Phases // *Journal of Solid State Chemistry*. 2000. Vol. 151. P. 323–325.
32. Kadkhodayan H., Seyed Dorraji M.S., Rasoulifard M.H., Amani-Ghadim A.R. Enhanced microwave absorption property of Fe₃O₄/CaCu_{3-x}Mg_xTi_{4-y}Sn_yO₁₂ (0 ≤ x, y ≤ 1)/graphene oxide nanocomposites in epoxy vinyl ester resin // *Journal of Material Science*. 2017. Vol. 28. P. 12535–12544.
33. Park S.H., Theilmann P., Yang K. et al. The influence of coiled nanostructure on the enhancement of dielectric constants and electromagnetic shielding efficiency in polymer composites // *Applied Physical Letters*. 2010. Vol. 96. P. 043115.
34. Chen H.-T., Padilla W.J., Zide J.M.O. et al. Active terahertz metamaterial devices // *Nature*. 2006. Vol. 444. P. 597–600.
35. Wang J., Zhou H., Zhuang J., Liu Q. Influence of spatial configurations on electromagnetic interference shielding of ordered mesoporous carbon/ordered mesoporous silica/silica composites // *Scientific Reports*. 2013. Vol. 3. P. 32–52.
36. Красильникова О.К., Погосян А.С., Серебрякова Н.В. и др. Получение углеродных наноматериалов с использованием пористого оксида алюминия как темплата // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2008. № 44. С. 389–394.
37. Chizari K., Arjmand M., Liu Z. et al. Three-Dimensional Printing of Highly Conductive Polymer Nanocomposites for EMI Shielding Applications // *Material Today Communication*. 2017. Vol. 11. P. 112–118.
38. Postiglione G., Natale G., Griffini G. et al. Conductive 3D microstructures by direct 3D printing of polymer/carbon nanotube nanocomposites via liquid deposition modeling // *Composites. Part A*. 2015. Vol. 76. P. 110–114.
39. Kennedy Z.C., Christ J.F., Evans K.A. 3D-Printed Poly(vinylidene fluoride) / Carbon Nanotube Composites as a Tuneable, Low-Cost Chemical Vapour Sensing Platform // *Nanoscale*. 2017. Vol. 9. P. 5458–5467.
40. Gnanasekaran K., Heijmans T., Van Bennekom S. et al. 3D printing of CNT- and graphene-based conductive polymer nanocomposites by fused deposition modeling // *Applied Materials Today*. 2017. Vol. 9. P. 21–28.
41. Gao P., Hunter A., Benavides S. et al. Template Synthesis of Nanostructured Polymeric Membranes by Inkjet Printing // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2016. Vol. 8. P. 3386–3395.
42. Sun J., Dawood A., Otter W.J. et al. Microwave characterization of low-loss FDM 3-D printed ABS whis dielectric-filled metal-pipe rectangular waveguide spectroscopy // *IEEE ACCESS*. 2019. Vol. 7. P. 95455–95486.