

УДК 546

ПОЛУЧЕНИЕ СУБМИКРОННЫХ ДИСПЕРСИЙ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ И НАПОЛНЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2019 г. М. В. Лобанов^{1, *}, В. А. Воронов¹, С. А. Кондратьев², В. А. Говоров², И. А. Бобриков³, А. М. Балагуров³, А. А. Беляев¹, П. Н. Медведев¹, Ю. Е. Лебедева¹, А. Е. Сорокин¹

¹Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Россия, 105005 Москва, ул. Радио, 17

²Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Россия, 111250 Москва, Красноказарменная ул., 14

³Лаборатория нейтронной физики, Объединенный институт ядерных исследований, Россия, 141980 Московская обл., Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6

*e-mail: mvlobanov@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.09.2018 г.

После доработки 03.03.2019 г.

Принята к публикации 05.03.2019 г.

Отработана методика получения диэлектрического керамического наполнителя $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и его субмикронных дисперсий в эпоксидной смоле. Кристаллическая структура $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ уточнена по данным дифракции нейтронов высокого разрешения в анизотропном приближении для параметров атомного смещения. Исследованы гранулометрический состав и реологические свойства дисперсий $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$; на основании реологических данных подобраны ПАВ-диспергаторы, обеспечивающие ньютоновскую реологию дисперсий, удобную для заполнения пористых темплейтов. Обнаружено существенное влияние ПАВ на диэлектрические характеристики наполненных эпоксидных композиций.

Ключевые слова: диэлектрик, оксид, дифракция нейтронов, кристаллическая структура, эпоксид, полимерные композиционные материалы, реологические свойства

DOI: 10.1134/S0002337X19080074

ВВЕДЕНИЕ

Наполнение полимеров неорганическими наполнителями является одним из эффективных способов создания функциональных материалов. Классическим примером является создание электропроводящих полимерных покрытий с помощью металлических или углеродных (в т.ч. наноразмерных [1, 2]) частиц, а также теплопроводных полимерных композиций на основе оксидов или нитридов (например, AlN) (см., например, [3]). Наполнение MoS_2 эффективно для создания материалов трибологического назначения [4]. Различные оксидные частицы (в частности, ферромагнитные) используются для решения задачи электромагнитной совместимости [5, 6].

Сложный оксид состава $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО) известен как материал с аномально высокой диэлектрической постоянной ($\epsilon \sim 12000$ на частоте 1 кГц), слабо зависящей от температуры [7]. Такое поведение отличает ССТО от “классических” сегнетоэлектриков, для которых аномально высокие значения ϵ наблюдаются в узком температурном диапазоне. ССТО-наполненные полимерные композиции предлагаются для из-

готовления встраиваемых конденсаторов (“embedded capacitors”) [8, 9], для которых требуются материалы с высоким значением действительной части диэлектрической проницаемости при низком тангенсе диэлектрических потерь, а также стабильность свойств в широком диапазоне температур и частот. В работе [10] изготовлены прототипы антенн на основе ССТО, в том числе с использованием органического связующего. Также рассматривается использование ССТО при создании материалов для СВЧ-области как одного из компонентов гибридного наполнителя [11–13].

Известны ССТО-наполненные композиции на основе поливинилиденфторида [14, 15]; при снижении размера частиц ССТО-наполнителя до нанометрового удается существенно повысить величину их диэлектрической проницаемости [16]. В работе [17] исследованы ССТО-композиты с эпоксидной матрицей и влияние концентрации наполнителя на механические и электрофизические свойства. В работе [8] отмечается каталитический эффект ССТО-наполнителя для цианатэфирной матрицы (что связывается с наличием ионов Cu^{2+}). Другим применением ССТО являет-

ся катализ: в работе [18] показана эффективность твердых растворов на основе ССТО в реакциях окисления СО и парового риформинга метанола. В ряде работ продемонстрировано использование незамещенного ССТО в фотокаталитических процессах [19, 20].

Кристаллическая структура ССТО представляет собой структуру перовскита с 1:3-упорядочением в А-подрешетке, система искажения по Glazer $a^+a^+a^+$, пр. гр. $Im\bar{3}$, параметр элементарной ячейки $a \sim 7.4 \text{ \AA}$ (удвоенный параметр решетки идеального перовскита). Данный тип упорядочения/искажения структуры стабилизируется эффектом Яна-Теллера для катиона Cu^{2+} , т.е. различным характерным координационным окружением двух А-катионов (Са/Сu). В широком диапазоне температур не обнаруживается структурных фазовых переходов. Интересно, что изоструктурный аналог " $\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ " существует только как нестехиометрический состав $\text{Sr}_{0.946}(\text{Cu}_{2.946}\text{Ti}_{0.054})\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [21].

Для получения субмикронных (в т.ч. нано-) дисперсий неорганических частиц могут использоваться как методы синтеза *in situ*, так и помол материала, полученного "обычными" методами (например, твердофазным синтезом). Стабилизация дисперсий (предотвращение агломерации и/или седиментации частиц) может быть осуществлена посредством ковалентной или нековалентной функционализации наполнителя (см., например, [22]). Эффективные ПАВ-диспергаторы/стабилизаторы для нековалентной функционализации пигментов и наполнителей для различных систем в настоящее время доступны как коммерческие продукты от ведущих мировых производителей (ВУК-Chemie, Evonik, BASF и др.) [23].

В настоящей работе использован высокоэффективный помол в бисерной мельнице проточного типа для получения дисперсий ССТО субмикронных размеров. Сходная методика применялась ранее для получения тонкодисперсных порошков феррита никеля NiFe_2O_4 [24]. Показано, что эффективные ПАВ-диспергаторы позволяют варьировать реологические свойства дисперсий в широких пределах, а также оказывают влияние на электрофизические характеристики отвержденных композиций. Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 15 "Наноструктурированные, аморфные материалы и покрытия" ("Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года") [25].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза ССТО-керамики использовался модифицированный твердофазный метод. Высокоэнергетическое смешивание и измельчение исходных порошков оксида меди(II) ("х. ч.", $D_{50} =$

$= 59 \text{ мкм}$), оксида титана ("х. ч.", $D_{50} = 35 \text{ мкм}$) и карбоната кальция ("х. ч.", $D_{50} = 63 \text{ мкм}$) в необходимом соотношении проводили планетарной мельнице Retsch PM400 в условиях мокрого и "полумокрого" (в среде изопропилового спирта) помола с использованием дополнительных хелатирующих агентов (карбоксиметилцеллюлозы или поливинилового спирта) в реакционной смеси [26, 27]. Полученные прекурсоры сушили при 80°C до постоянной массы, последующая термобработка проводилась в течение 72 ч при 900°C , включая промежуточное измельчение порошка. Гранулометрический состав определяли с помощью метода лазерной дифракции (Fritsch Analysette 22).

Рентгенограммы образцов были получены на дифрактометре Panalytical Empyrean (излучение $\text{CuK}\alpha$). Для подавления $K\beta$ -излучения Сu и коллимации падающего пучка использовалось многослойное рентгеновское зеркало Bragg-Brentano HD. Регистрация дифрагированных лучей проводилась двухкоординатным детектором Pixel3D в линейном режиме 1D, с максимальным раскрытием $2\theta = 3.34^\circ$. При проведении микроструктурного анализа вклад инструментального уширения учитывался по стандарту LaB_6 (NIST SRM 660a).

Нейтронный дифракционный спектр измерялся на фурье-дифрактометре высокого разрешения (ФДВР) [28, 29] на импульсном реакторе ИБР-2 в Объединенном институте ядерных исследований (ОИЯИ, г. Дубна). ФДВР является корреляционным спектрометром по времени пролета с использованием быстрого фурье-преобразователя, модулирующего интенсивность нейтронного пучка на образце. Разрешающая способность ФДВР по межплоскостному расстоянию, $\Delta d/d$, определяется максимальной скоростью вращения ротора прерывателя. В стандартном режиме работы ($v_{\text{max}} = 4000 \text{ об./мин}$) дифракционные спектры "высокого" разрешения регистрируются детекторами обратного рассеяния при $2\theta = 152^\circ$ в диапазоне $d_{hkl} = 0.6\text{--}3.6 \text{ \AA}$ с $\Delta d/d \approx 0.0015$ при $d = 2 \text{ \AA}$, причем разрешение слабо зависит от d_{hkl} , слегка улучшаясь при больших d_{hkl} . Для обработки измеряемых на ФДВР дифракционных спектров по методу Ритвельда используются пакеты MR1A [30] и FullProf [31].

В качестве модельной полимерной матрицы использовалась термореактивная эпоксидная композиция холодного отверждения на основе смолы ЭД-22. Образцы дисперсий ССТО, а также образец сравнения (на основе чистой смолы ЭД-22) отверждались полиэфирамином Jeffamine D-230 в рассчитанном стехиометрическом соотношении.

Измельчение и диспергирование ССТО в ортоксилале с переводом в эпоксидную матрицу (смола ЭД-22) проводилось в бисерной мельнице Netzsch Labstar. Мелющими телами служил бисер

Таблица 1. Уточненные структурные параметры $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Атом (позиция)	x	y	z	$\beta_{11} (\times 10^4)$	$\beta_{22} (\times 10^4)$	$\beta_{33} (\times 10^4)$	$\beta_{12} (\times 10^4)$	$\beta_{13} (\times 10^4)$	$\beta_{23} (\times 10^4)$
Ca (2a)	0	0	0	35(3)	35(3)	35(3)	0	0	0
Cu (6b)	0	1/2	1/2	8(3)	38(3)	34(3)	0	0	0
Ti (8c)	1/4	1/4	1/4	29.4(11)	29.4(11)	29.4(11)	-6(2)	$=\beta_{12}$	$=\beta_{12}$
O (24g)	0.3027(1)	0.1794(1)	0	28(2)	32(2)	18(2)	4.3(11)	0	0

(1.6 мм) из диоксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ). Использовалась следующая процедура: в камеру мельницы помещалась эпоксидная смола, порошок ССТО вводили при скорости основного вала 1100 об./мин в течение 20 мин, после чего мельница выводилась на рабочий режим: скорость основного вала 2500 об./мин и скорость проочки перистальтического насоса 130 об./мин.

Стабилизацию дисперсий осуществляли посредством введения в состав коммерческих ПАВ-диспергаторов от ВYK-Chemie из серий ВYK-W и Disperbyk; использовались добавки разной химической природы, рекомендованные производителем для систем на основе эпоксидных смол.

Оценка распределения частиц по размерам в дисперсии проводилась методом динамического светорассеяния (фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС)) на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS. Реологические характеристики определяли на ротационном реометре Malvern Kinexus PRO с использованием программного обеспечения г-Space при температуре 25°C в интервале скоростей сдвига от 0.1 до 1000 с⁻¹. Исследования тиксотропии проводились в три стадии: подготовка образца при скорости сдвига 0.1 с⁻¹, разрушение образца в течение 30 с при скорости сдвига 500 с⁻¹ и восстановление образца в течение 10 мин при скорости сдвига 0.1 с⁻¹. Линейную область вязкоупругости определяли в интервале значений относительной деформации 0.001–10% при частоте 1 Гц. Развертка по частоте осуществлялась в интервале значений от 0.01 до 50 Гц.

Диэлектрические характеристики исследовали с использованием установки на базе СВЧ-векторного анализатора цепей Rohde & Schwarz ZVA50, резонаторов Damaskos модели 015 (рабочий диапазон частот от 4.4 до 20.0 ГГц) для измерения тонких диэлектрических материалов и программного обеспечения Cavity.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При синтезе ССТО-керамики для помола исходных компонентов и полуфабрикатов в планетарной мельнице использовалась гарнитура WC. Это приводит к намолу материала гарнитуры и

протеканию побочной реакции: как следствие, в конечном продукте присутствует небольшое количество примесных фаз, в частности CaWO_4 (уточненное методом Ритвельда соотношение CaWO_4 : ССТО составляет 0.016).

Уточнение структуры $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ методом Ритвельда по данным дифракции нейтронов подтверждает корректность стандартной $Im\bar{3}$ структурной модели (рис. 1). Значения факторов недоверности составляют: $\chi^2 = 3.87$, $R_p = 10.7\%$, $R_{wp} = 5.92\%$. Уточненное значение параметра элементарной ячейки ($a = 7.39267(2)$ Å) и координат атомов кислорода – и, соответственно, межатомные расстояния Cu–O (4×1.971 Å) и Ti–O (6×1.960 Å) – находятся в хорошем соответствии с результатами более ранних нейтронографических работ [32, 33]. Уточнение совместной заселенности позиций А-катионов (antisite disorder) не приводит к снижению значений факторов недоверности, а уточненное значение соответствует отсутствию разупорядочения в пределах ошибки. Уточнение анизотропных параметров атомного смещения выявило значительную анизотропию тепловых колебаний и/или статических локальных смещений для атома Cu (эллипсоид тепловых колебаний “сжат”: $U_{22} \sim U_{33} \gg U_{11}$; отношение максимального к минимальному собственному значению тензора U составляет 4.8 (табл. 1, рис. 2)).

По измеренным на ФДВР дифракционным спектрам высокого разрешения можно сделать некоторые заключения о микроструктуре исследованного образца. Известно, что в уширение дифракционных пиков, помимо вклада от функции разрешения дифрактометра, дают вклад эффекты микродеформаций и конечного размера областей когерентного рассеяния (ОКР). Согласно анализу Вильямсона–Холла (см., например, [34]), эти два эффекта по-разному влияют на функциональную зависимость ширины пиков от межплоскостного расстояния. В частности, для дифрактометра по времени пролета, каковым является ФДВР, зависимости $(\Delta d)^2$ от d^2 , где Δd – полная ширина пиков на половине высоты, d – межплоскостное расстояние, должны быть линейными для поликристаллов с большими (>3000 Å) ОКР или квадратичными в противном случае. Соответственно, измеряя ширины пиков в достаточно

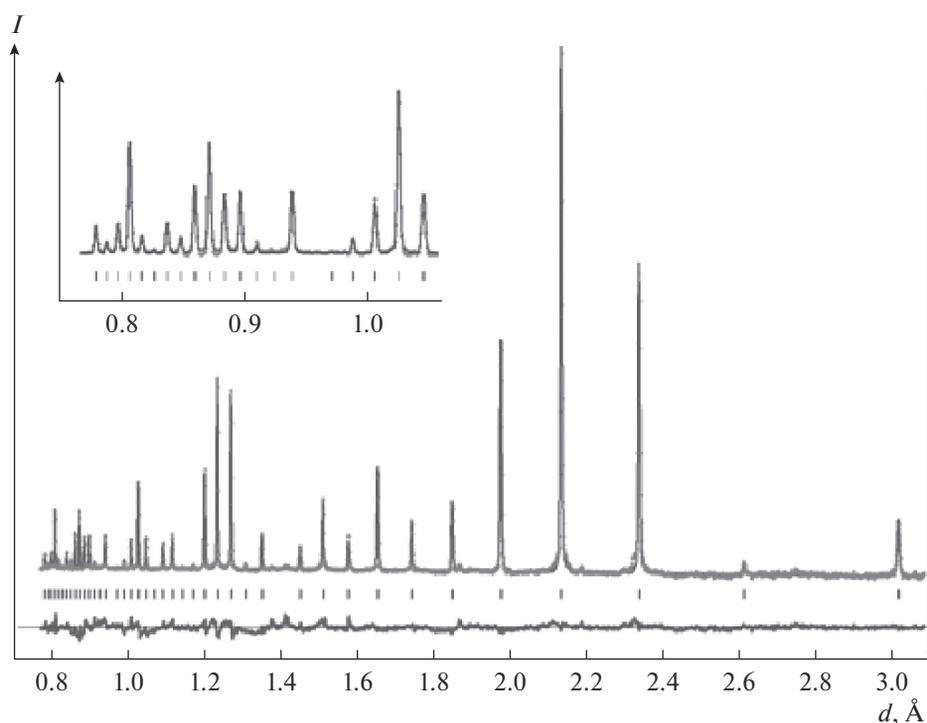


Рис. 1. Экспериментальная, расчетная и разностная нейтронограммы $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$; на вставке показано описание профиля в области малых d .

широком диапазоне d_{hkl} и анализируя их функциональную зависимость от d^2 , можно определить как величину микродеформаций, так и размеры ОКР. Соответствующая зависимость для $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (рис. 3) имеет параболический вид и соответствует характерному размеру ОКР $\sim 1500 \text{ \AA}$.

Линейный член в этой зависимости мало отличается от вклада функции разрешения ФДВР, т.е. микронапряжения в кристаллитах малы.

Измерение диэлектрических свойств в высокочастотной (гигагерцовой) области показало, что значения диэлектрической проницаемости не

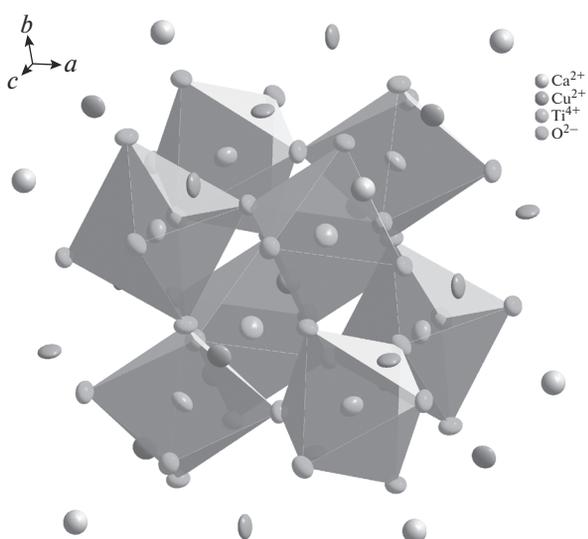


Рис. 2. Кристаллическая структура $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (показаны эллипсоиды тепловых колебаний).

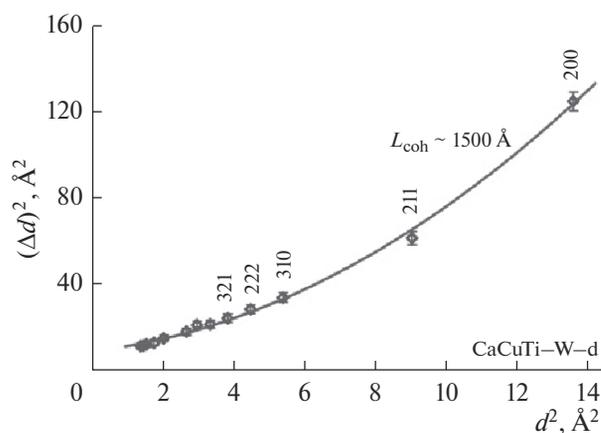


Рис. 3. Зависимость ширин дифракционных пиков от межплоскостного расстояния для $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (наблюдается параболическая зависимость $(\Delta d)^2$ от d^2 , что означает присутствие эффекта размера; указаны статистические ошибки экспериментальных точек и индексы Миллера первых пиков; величины $(\Delta d)^2$ умножены на 10^6).

являются аномально высокими и находятся в диапазоне $\text{Re } \epsilon = 5\text{--}10$, $\text{Im } \epsilon = 0.1\text{--}0.4$ (рис. 4). В оригинальной статье [7] значения ϵ , измеренные на частоте 100 кГц, превышают 10^4 .

Следует отметить, что в современной литературе существует консенсус, что аномальные диэлектрические свойства ССТО (по крайней мере в сравнительно низкочастотной области) связаны со специфической микроструктурой (в англоязычной терминологии “extrinsic”), а не с особенностями (атомной) кристаллической структуры (“intrinsic”) (см., например, [35]). Подтверждением этого является исследование ССТО с помощью атомно-силовой микроскопии [36, 37]. В рамках “extrinsic”-картины обычно интерпретируется сильная зависимость электрофизических свойств ССТО от условий синтеза [38].

Подробное обсуждение возможных механизмов возникновения аномальных диэлектрических свойств ССТО представлено в работе [39], однако детальная микроскопическая картина на настоящий момент остается невыясненной. Одной из возможных микроскопических причин может быть специфическая микроструктура, приведенная в работе [40], где с помощью рентгеновской дифракции с использованием синхротронных данных высокого разрешения продемонстрировано, что исследованный образец ССТО является двухфазным: обе фазы имеют перовскитную структуру и очень близкие параметры элементарной ячейки. Аналогичная картина, связанная с образованием микрообластей с частичным разупорядочением (antisite disorder) А-катионов, предложена в работе [41] на основании комбинированных дифракционных (в т. ч. на монокристалле) и локальных спектроскопических (EXAFS) данных.

На рентгенограмме образца ССТО в виде дисперсии в эпоксидной смоле уширение дифракционных пиков незначительно. Построение Вильямсона–Холла приводит к оценке величины среднеквадратичной микродеформации $e = 1.5(3) \times 10^{-4}$ и размеру ОКР, превышающему 450 нм. Форма рефлексов близка к чисто лоренцевской, что типично для систем с широким [42] или мультимодальным [43] распределением по размерам ОКР.

Размер частиц ССТО в дисперсии, определенный методом ФКС, зависит от используемого ПАВ (рис. 5). Минимальный размер частиц в дисперсиях приблизительно соответствует размеру ОКР, определенному по уширению дифракционных пиков (с помощью построения Вильямсона–Холла) в жидкой дисперсии с помощью рентгеновской дифракции.

Полученные дисперсии в эпоксидной смоле с ПАВ-модификаторами (коммерческими продуктами от ВУК-Chemie) характеризуются различным реологическим поведением. Зависимость вязкости

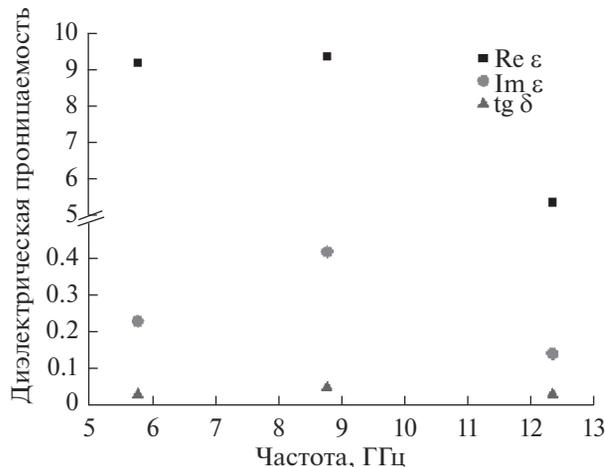


Рис. 4. Высокочастотная диэлектрическая проницаемость ($\text{Re } \epsilon/\text{Im } \epsilon$) и тангенс угла потерь для образца спеченной ССТО-керамики.

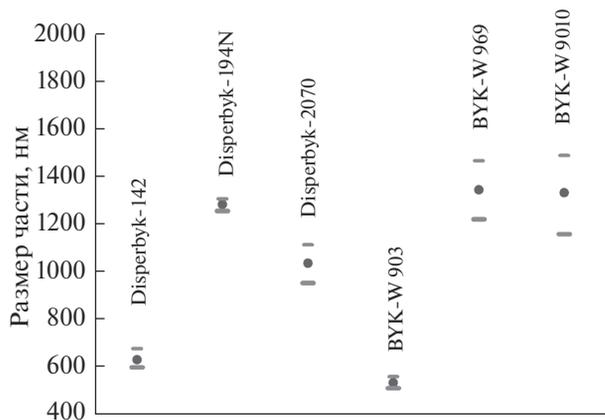


Рис. 5. Размер частиц в дисперсиях ССТО в эпоксидной смоле, стабилизированных различными ПАВ, по данным ФКС.

от скорости сдвига для дисперсий ССТО с различными модификаторами представлена на рис. 6.

Для четырех марок ПАВ (ВУК-W 969, Disperbyk-142, Disperbyk-194N, Disperbyk-2070) наблюдается слабая зависимость вязкости от сдвиговой скорости, что характерно для жидкости ньютоновского типа. В то же время характер течения для образцов, содержащих ПАВ ВУК-W 903 и ВУК-W 9010, аналогичен контрольному образцу, однако наблюдается рост вязкости относительно контрольного образца на порядок/два порядка соответственно. Наблюдаемое изменение вязкости композиции при малых скоростях сдвига указывает на то, что ПАВ меняет дисперсность и структуру композиции. Можно предположить, что такое поведение определяется типом ПАВ-диспергатора: ньютоновская реология соответ-

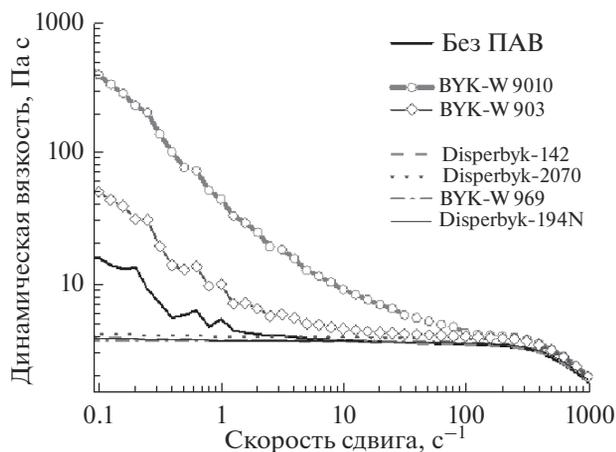


Рис. 6. Зависимости вязкости от скорости сдвига для образцов дисперсий ССТО в эпоксидной смоле: контрольного (без ПАВ) и содержащих ПАВ-диспергаторы.

ствуует добавкам дефлокулирующего типа, а псевдопластичная реология – добавкам, обеспечивающим контролируемую флокуляцию (controlled flocculation). Использование композиций с близкой к ньютоновской реологией и низкой вязкостью облегчает переработку (в т.ч. заполнение темплейтов), в то время как использование полифункциональных (controlled flocculation) добавок повышает седиментационную устойчивость дисперсий.

На основании данных проведенных реологических тестов можно утверждать, что ни один из использованных ПАВ не придает дисперсии тиксотропных свойств: структура всех дисперсий восстанавливается практически сразу после “стадии разрушения”. Исследование вязкоупругой деформации показало, что для всех образцов характерно твердое вязкоупругое поведение. Разница наблюдается лишь в положении точки желатинизации: для образца с ПАВ ВУК-W 9010 точка желатинизации находится при 18 Гц, а для всех остальных – в районе 0.1–0.5 Гц. Кривые модули вязкости и упругости для образца с ВУК-W 9010, в отличие от остальных, носят линейный характер (без аномальных перепадов). Исходя из этого можно предположить, что данный образец является наиболее структурированным и не склонен к расслоению или разрушению. Области линейной вязкоупругости для всех образцов узкие и не превышают значений линейной деформации более чем на 0.1% от высоты образца.

Диэлектрические свойства ССТО-наполненной эпоксидной композиции (содержание ССТО 3.8 мас. %, без ПАВ) и образца сравнения (ненаполненной эпоксидной композиции) в высокочастотной (гигагерцовой) области представлены на рис. 7а. Установлено, что для эпоксидной композиции, содержащей ССТО, наблюдаются воз-

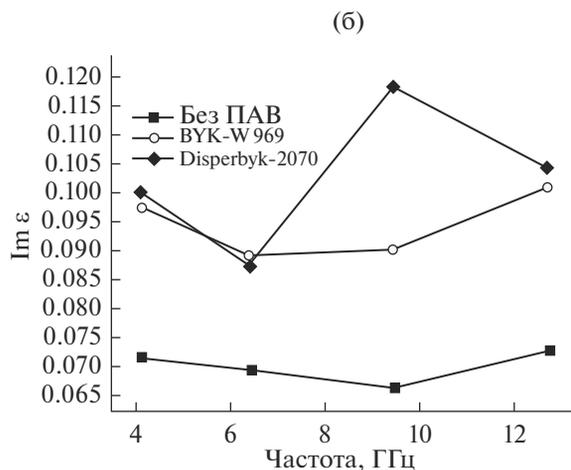
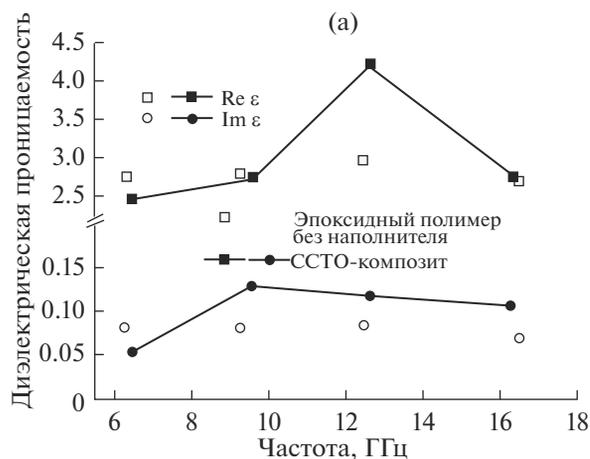


Рис. 7. Частотные зависимости высокочастотной диэлектрической проницаемости ССТО-наполненной эпоксидной композиции и образца сравнения (ненаполненной эпоксидной композиции) (а) и частотные зависимости мнимой части высокочастотной диэлектрической проницаемости ССТО-наполненных эпоксидных композиций, содержащих различные ПАВ (б).

растание (приблизительно в 1.5 раза) величины действительной части диэлектрической проницаемости относительно образца сравнения (идентичного по составу полимерной части, без наполнителя) при частоте ~12.5 ГГц, а также некоторое возрастание мнимой части в широком диапазоне частот. В целом, изменение относительно образца сравнения невелико, что связано как с низкой степенью наполнения, так и с недостаточно высокими диэлектрическими характеристиками ССТО-наполнителя.

В работе [44] отмечается существенное влияние строения межфазной границы (типа функционализации – кремнийорганического аппарата) на диэлектрические свойства композита с PVDF-матрицей. В настоящей работе была исследована высокочастотная диэлектрическая проницаемость для случая нековалентной функционализации –

исследования проведены для образцов, содержащих ВУК-W 969 и Disperbyk-2070. Введение ПАВ оказывает незначительное влияние на величину действительной части диэлектрической проницаемости (изменение составляет не более 10%), в то время как мнимая часть повышается более значительно (рис. 7б): среднее возрастание тангенса угла потерь составляет 23% для ВУК-W 969 и 41% — для Disperbyk-2070, а максимальное (Disperbyk-2070, на частоте 9.4 ГГц) — 74%. Наблюдаемый эффект может быть связан как с изменением распределения ССТО-наполнителя (снижения “градиентности” вследствие снижения тенденции к седиментации, что показано исследованиями образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии), так и с более сложными механизмами, включая влияние ПАВ на заряд поверхности частиц (электростатическая стабилизация).

Исходя из низкой величины диэлектрической проницаемости в интересующем (ГГц) диапазоне частот для решения задачи электромагнитного экранирования предлагается использование других оксидных материалов. Так, в работе [45] продемонстрированы высокие значения диэлектрической проницаемости в ГГц-области для сложного никелата состава $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ с зарядовым упорядочением. С учетом полученных результатов с существенным ростом тангенса угла диэлектрических потерь для образцов, наполненных ССТО, модифицированных введением различных ПАВ, интерес представляет продолжение исследований влияния ПАВ на композиции, содержащие другие наполнители. Также возможно использование различных комбинаций наполнителей, в том числе магнитных. С помощью различных подходов (например, с использованием смесей полимеров [46]) можно также управлять пространственной организацией наполнителей, в т.ч. смесевых. Одним из оригинальных подходов, который развивается авторами, является использование дисперсий керамических наполнителей (диэлектрических — $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ и магнитных) для заполнения пористых темплейтов, полученных по технологии 3D (FDM)-печати [47], что открывает возможность получения двуматричных материалов с контролируемой топологией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отработана методика получения $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО)-наполнителя и дисперсий субмикронного ССТО в эпоксидной смоле. Анализ рентгеновских и нейтронных дифракционных данных подтвердил для ССТО структуру перовскита с 1:3 упорядочением в А-подрешетке.

Проведено исследование гранулометрического состава и реологии дисперсий ССТО; подобраны ПАВ-диспергаторы, обеспечивающие ньютонов-

скую реологию дисперсий для заполнения пористых темплейтов.

Продемонстрировано, что выбор ПАВ оказывает существенное влияние на высокочастотную диэлектрическую проницаемость наполненных эпоксидных композиций.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

Нейтронный дифракционный спектр получен при поддержке темы № 04-4-1121-2015/2020 ОИЯИ.

Авторы благодарят С.Л. Лонского и И.С. Деева (Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, ВИАМ) за исследование образцов наполненных композиций методом сканирующей электронной микроскопии, П.С. Чижова (МГУ им. М.В. Ломоносова), О.В. Попкова и С.В. Кондрашова (ВИАМ) за плодотворные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 3–4. С. 24–42.
2. 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 // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. № 2(38). С. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>.
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-2-10-10>
3. Choi S., Kim J. Thermal Conductivity of Epoxy Composites with a Binary-particle System of Aluminum Oxide and Aluminum Nitride Fillers // Composites: Part B. 2013. V. 51. P. 140–147.
4. Шашкеев К.А., Попков О.В., Юрков Г.Ю., Кондрашов С.В., Ашмарин А.А., Бирюкова М.И. Композиционные материалы трибологического назначения на основе наночастиц дисульфида молибдена и микрогранул политетрафторэтилена // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89. № 4. С. 532–538.
5. Краев И.Д., Говоров В.А., Широков В.В., Шашкеев К.А. Исследование влияния дисперсности функциональных частиц карбонильного железа на радиопоглощающие характеристики композита на их основе // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 1. С. 51–60.
<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-1-51-60>
6. Краев И.Д., Образцова Е.П., Юрков Г.Ю. Влияние морфологии магнитного наполнителя на радиопоглощающие характеристики композиционных материалов // Авиационные материалы и техноло-

- гии. 2014. № S2. С. 10–14.
<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2014-0-s2-10-14>
7. *Subramanian M.A., Li D., Duan N., Reisner B.A., Sleight A.W.* High Dielectric Constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ Phases // *J. Solid State Chem.* 2000. V. 151. P. 323–325.
 8. *Shen Y., Gu A., Liang G., Yuan L.* High Performance $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /Cyanate Ester Composites with Excellent Dielectric Properties and Thermal Resistance // *Composites: Part A.* 2010. V. 41. P. 1668–1676.
 9. *Saidina D.S., Norshamira A., Mariatti M.* Dielectric and Thermal Properties of CCTO/Epoxy Composites for Embedded Capacitor Applications: Mixing and Fabrication Methods // *J. Mater. Sci.—Mater. Electron.* 2015. V. 26. № 10. P. 8118–8129.
 10. *Kretly L.C., Almeida A.F.L., de Oliveira R.S., Sasaki J.M., Sombra A.S.B.* Electrical and Optical Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) Substrates for Microwave Devices and Antennas // *Microw. Opt. Technol. Lett.* 2003. V. 39. № 2. P. 147–150.
 11. *Qing Y.C., Zhou W.C., Luo F., Zhu D.M.* Effect of Magnetic Fillers on the Electromagnetic Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ – Epoxy Composites within the 2–18 GHz Range // *J. Mater. Chem. C.* 2013. V. 1. P. 536–541.
 12. *Qing Y., Yang Z., Wen Q., Luo F.* $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Particles and MWCNT-Filled Microwave Absorber with Improved Microwave Absorption by FSS Incorporation // *Appl. Phys. A.* 2016. V. 122. P. 640.
 13. *Kadkhodayan H., Seyed Dorraji M.S., Rasoulifard M.H., Amani-Ghadim A.R.* Enhanced Microwave Absorption Property of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CaCu}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{4-y}\text{Sn}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x, y \leq 1$)/Graphene Oxide Nanocomposites in Epoxy Vinyl Ester Resin // *J. Mater. Sci.—Mater. Electron.* 2017. V. 28. P. 12535–12544.
 14. *Краев И.Д., Говоров В.А., Попков О.В., Филонова Е.В., Шульдешов Е.М., Юрков Г.Ю.* Получение тонкодисперсных порошков феррита никеля NiFe_2O_4 методом высокоэнергетического помола на бисерной мельнице замкнутого контура // *Авиационные материалы и технологии.* 2017. № 2(47). С. 24–30.
<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-2-24-30>
 15. *Thomas P., Varughese K.T., Dwarakanath K., Varma K.B.R.* Dielectric Properties of Poly(vinylidene fluoride)/ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Composites // *Compos. Sci. Technol.* 2010. V. 70. P. 539–545.
 16. *Arbatti M., Shan X., Cheng Z.* Ceramic-Polymer Composites with High Dielectric Constant // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. P. 1369–1372.
 17. *Yang W., Yu S., Sun R., Du R.* Nano- and Microsize Effect of CCTO Fillers on the Dielectric Behavior of CCTO/PVDF Composites // *Acta Mater.* 2011. V. 59. P. 5593–5602.
 18. *Saniah A.K., Muhammad A.S., Mohamad N.M., Julie J.M., Zainal A.A., Mohd F.A.* Microstructural, Mechanical and Dielectric Properties of CCTO/Epoxy Composite // *Solid State Phenomena.* 2017. V. 264. P. 206–210.
 19. *Pal K., Dey A., Ray P.P., Mordvinova N.E., Lebedev O.I., Mandal T.K., Seikh M.M., Gayen A.* Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Quadruple Perovskite: $\text{CaCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.5$ and 1.0) // *Chem. Select.* 2018. V. 3. P. 1076–1087.
 20. *Clark J.H., Dyer M.S., Palgrave R.G., Ireland C.P., Darwent J.R., Claridge J.B., Rosseinsky M.J.* Visible Light Photo-Oxidation of Model Pollutants Using $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: An Experimental and Theoretical Study of Optical Properties, Electronic Structure, and Selectivity // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 1016–1032.
 21. *Kushwaha H.S., Madhar N.A., Ilahi B., Thomas P., Halder A., Vaish R.* Efficient Solar Energy Conversion Using $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Photoanode for Photocatalysis and Photoelectrocatalysis // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 18557.
 22. *Li J., Subramanian M.A., Rosenfeld H.D., Jones C.Y., Toby B.H., Sleight A.W.* Clues to the Giant Dielectric Constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ in the Defect Structure of $\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 5223–5225.
 23. *Каблов Е.Н., Соловьянчик Л.В., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю., Бузник В.М., Куц П.П., Кичигина Г.А., Кирухин Д.П., Дьячкова Т.П.* Электропроводящие гидрофобные полимерные композиционные материалы на основе окисленных углеродных нанотрубок, модифицированных теломерами тетрафторэтилена // *Российские нанотехнологии.* 2016. Т. 11. № 11–12. С. 91–97.
 24. *Lenz J.* Wetting and Dispersing Additives for Reactive Adhesives and Sealants. When Increased Filler Content is Required // *Adhesion, Adhesives Sealants.* 2014. V. 1. P. 18–22.
 25. *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.
<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33>
 26. *Воронов В.А., Швецов А.О., Губин С.П.* Влияние метода получения катодного материала состава $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ на электрохимические характеристики литий-ионного аккумулятора // *Журн. неорган. химии.* 2016. Т. 61. № 9. С. 1211–1217.
 27. *Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.S.* Perspective High-Temperature Ceramic Composite Materials // *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. V. 81. № 5. P. 986–991.
 28. *Balagurov A.M.* High-Resolution Fourier Diffraction at the IBR-2 Reactor // *Neutron News.* 2005. V. 16. P. 8–11.
 29. *Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Bokuchava G.D., Zhuravlev V.V., Simkin V.G.* Correlation Fourier Diffractometry: 20 Years of Experience at the IBR-2 Reactor // *Phys. Part. Nuclei.* 2015. V. 46. № 3. P. 249–276.
 30. *Zloказov V., Chernyshev V.* MRSA – a Program for a Full Profile Analysis of Powder Multiphase Neutron-Diffraction Time-of-Flight (Direct and Fourier) Spectra // *J. Appl. Crystallogr.* 1992. V. 25. P. 447–451.
 31. *Rodriguez-Carvajal J.* Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction // *Physica B.* 1993. V. 192. P. 55–69.
 32. *Bozjin E.S., Petkov V., Barnes P.W., Woodward P.M., Vogt T., Mahanti S.D., Billinge S.J.L.* Temperature Dependent Total Scattering Structural Study of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2004. V. 16. P. S5091–S5102.

33. *Moussa S.M., Kennedy B.J.* Structural Studies of the Distorted Perovskite $\text{Ca}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{TiO}_3$ // *Mater. Res. Bull.* 2001. V. 36. P. 2525–2529.
34. *Mittemeijer E.J., Welzel U.* The State of the Art of the Diffraction Analysis of Crystallite Size and Lattice Strain // *Z. Kristallogr.* 2008. V. 223. P. 552–560.
35. *Lunkenheimer P., Fichtl R., Ebbinghaus S.G., Loidl A.* Nonintrinsic Origin of the Colossal Dielectric Constants in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 2004. V. 70. P. 172102.
36. *Kalinin S.V., Shin J., Veith G.M., Baddorf A.P., Lobanov M.V., Runge H., Greenblatt M.* Real Space Imaging of the Microscopic Origins of the Ultrahigh Dielectric Constant in Polycrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 102902.
37. *Fu D., Taniguchi H., Taniyama T., Itoh M., Koshihara S.* Origin of Giant Dielectric Response in Nonferroelectric $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Inhomogeneous Conduction Nature Probed by Atomic Force Microscopy // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 1694–1698.
38. *Adams T.B., Sinclair D.C., West A.R.* Influence of Processing Conditions on the Electrical Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. P. 3129–3135.
39. *He L., Neaton J.B., Cohen M.H., Vanderbilt D., Homes C.C.* First-Principles Study of the Structure and Lattice Dielectric Response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 2002. V. 65. P. 214112.
40. *Slawinski W., Przenioslo R., Wardecki D., Sosnowska I., Hill A., Fitch A.N., Bieringer M.* Dilemma on the Crystal Structure of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ // *Mater. Res. Express.* 2014. V. 1. P. 016306.
41. *Zheng J.-C., Frenkel A.I., Wu L., Hanson J., Ku W., Bozin E.S., Billinge S.J.L., Zhu Y.* Nanoscale Disorder and Local Electronic Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: An Integrated Study of Electron, Neutron, and X-ray Diffraction, X-ray Absorption Fine Structure, and First-Principles Calculations // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 2010. V. 81. P. 144203.
42. *Krill C.E., Birringer R.* Estimating Grain-Size Distributions in Nanocrystalline Materials from X-ray Diffraction Profile Analysis // *Philos. Mag. A.* 1998. V. 77. P. 621–640.
43. *Young R.A., Sachtivel A.* Bimodal Distributions of Profile-Broadening Effects in Rietveld Refinement // *J. Appl. Crystallogr.* 1988. V. 21. P. 416–425.
44. *Yang C., Song H., Liu D.* Effect of Coupling Agents on the Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /PVDF Composites // *Composites: Part B.* 2013. V. 50. P. 180–186.
45. *Krohns S., Lunkenheimer P., Kant Ch., Pronin A.V., Brom H.B., Nugroho A.A., Diantoro M., Loidl A.* Colossal Dielectric Constant up to Gigahertz at Room Temperature // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 122903.
46. *Kar G.P., Biswas S., Bose S.* Tuning the Microwave Absorption through Engineered Nanostructures in Continuous Polymer Blends // *Mater. Res. Express.* 2016. V. 3. P. 064002.
47. *Лобанов М.В., Воронов В.А., Ларионов С.А., Петрова Г.Н., Кондратьев С.А., Говоров В.А., Беляев А.А., Медведев П.Н., Гуляев А.И., Краев И.Д., Лебедева Ю.Е., Кобзев Д.Е., Блохин А.Н., Сорокин А.Е.* Новый метод получения анизотропных двуматричных материалов с контролируемым пространственным распределением наполнителей с использованием 3D печати // Роль фундаментальных исследований при реализации “Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года” Матер. IV Всерос. конф. Москва, 2018. С. 213–233.