



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи

БУКИЧЕВ ЮРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СШИТЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ
С НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА (IV)**

Научная специальность 2.6.17. «Материаловедение»

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Джардималиева Гульжиан Исаковна

Москва 2024 год

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список условных обозначений и сокращений	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА.....	14
1.1. Методы получения полимерных нанокомпозиционных материалов	14
1.2. Эпоксидные нанокомпозиты.....	19
1.1.1. Влияние вводимых наночастиц на кинетику отверждения эпоксидных олигомеров	21
1.1.2. Физико-механические свойства эпоксидных нанокомпозитов	22
1.1.3. Влияние ионизирующего излучения на свойства эпоксидных нанокомпозитов	26
1.1.4. Применение эпоксидных нанокомпозитов.....	29
1.2. Полиимидные нанокомпозиты	30
1.2.1. Свойства полиимидных нанокомпозитов	33
1.2.2. Полиимидные нанокомпозиты как наполнители электрореологических жидкостей	37
1.3. Основные проблемы в области полимерных нанокомпозитов	41
1.4. Заключение по литературному обзору и постановка задач исследований	45
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	47
2.1. Объекты исследования	47
2.1.1. Эпоксидная матрица	47
2.1.2. Полиимидная матрица.....	47
2.1.3. Нанонаполнитель	49
2.2. Методики синтеза наночастиц диоксида титана (IV).....	50
2.2.1. Плазмохимический метод	50
2.2.2. Метод золь-гель синтеза.....	50
2.3. Методика синтеза нанокомпозитов TiO_2 /эпоксидный полимер	52
2.4. Методика синтеза нанокомпозитов TiO_2 /полиимид.....	54
2.5. Методы исследования полученных наночастиц TiO_2 и полимерных	

нанокомпозитов	55
ГЛАВА 3. КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА С НАНОЧАСТИЦАМИ TiO_2	62
3.1. Состав и структура наночастиц диоксида титана (IV)	62
3.2. Влияние режима диспергирования наночастиц на их агрегацию	66
3.3. Кинетика отверждения нанокомпозитов TiO_2 /эпоксидный олигомер	68
3.4. Состав и микроструктура нанокомпозитов TiO_2 /эпоксидный полимер	76
3.5. Термические и теплофизические свойства нанокомпозитов TiO_2 /эпоксидный полимер	80
3.6. Физико-механические свойства нанокомпозитов TiO_2 /эпоксидный полимер	84
3.7. Динамический механический анализ нанокомпозитов TiO_2 /эпоксидный полимер	87
3.8. Диэлектрические свойства нанокомпозитов TiO_2 /эпоксидный полимер	99
3.9. Влияние γ -облучения на свойства нанокомпозитов TiO_2 /эпоксидный полимер	103
ГЛАВА 4. КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДНОЙ МАТРИЦЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ TiO_2	113
4.1. Получение, состав и микроструктура нанокомпозитов TiO_2 /полиимид	114
4.2. Термические и теплофизические свойства нанокомпозитов TiO_2 /полиимид	121
4.3. Диэлектрические свойства нанокомпозитов TiO_2 /полиимид	121
4.4. Реологические свойства нанокомпозитов TiO_2 /полиимид	130
4.5. Электрореологические свойства нанокомпозитов TiO_2 /полиимид	132
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	136
ВЫВОДЫ	142
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	144
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Акт о внедрении	162

Список условных обозначений и сокращений

ЭО – эпоксидный олигомер

ЭП – эпоксидный полимер

ПИ – полиимид

TiO₂(X) – наночастицы диоксида титана (IV) со средним диаметром частиц X нм

TiO₂(X)/ЭП – нанокomпозиционный материал на основе эпоксидной матрицы и наночастиц диоксида титана со средним диаметром частиц X нм

TiO₂(X)/ЭП/L61 – нанокomпозиционный материал на основе эпоксидной матрицы и наночастиц диоксида титана со средним диаметром частиц X нм, полученный с добавлением поверхностно активного вещества Pluronic L61

TiO₂(X)/ПИ – нанокomпозиционный материал на основе полиимидной матрицы и наночастиц диоксида титана со средним диаметром частиц X нм

УЗ – ультразвук

НПВО – нарушенное полное внутренне отражение

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ТГА – термогравиметрический анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ДМА – динамический механический анализ

ЭРЖ – электрореологическая жидкость

ДДМ – 4,4'-диаминодифенилметан

ОДА – 4,4'-оксидианилин

ПМДА – пиромеллитовый диангидрид

ДМФА – диметилформаид

ТБТ – тетрабутоксититан

d_{ср} – средний диаметр

S_{уд} – удельная площадь поверхности

РФА – рентгенофазовый анализ

PDI – коэффициент полидисперсности

ПАВ – поверхностно активное вещество

НЧ – наночастица

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы и степень разработанности темы.

Современное развитие техники, областей электроники и микропроцессорных устройств требует разработки высокоэффективных композитных материалов. Интенсивное использование полимеров в различных отраслях промышленности предъявляет все более высокие требования к свойствам полимерных материалов. Одним из приоритетных направлений материаловедения является создание многофункциональных материалов с определенной структурой, адаптированных к заданным условиям эксплуатации. В этой связи, полимерные нанокомпозиты в последнее время привлекают все большее внимание благодаря их уникальным механическим и функциональным свойствам, возникающих в результате сочетания органических и неорганических компонентов в одном материале.

Современные материалы, используемые в высокотехнологичных областях, таких как атомная энергетика, авиационная и космическая техника, зачастую работают в жестких условиях повышенных температур и ионизирующего излучения разной природы, поэтому актуальной задачей является поиск и получение нанокомпозиционных материалов на основе терморезистивных матриц с высокими показателями термической стабильности, устойчивых в условиях ионизирующего излучения. В качестве конструкционных материалов, благодаря сочетанию высокой прочности, жесткости, стойкости к агрессивным средам, высокой адгезии и термостойкости, значительный интерес представляют эпоксидные композиты, широко представленные на российском рынке, а для создания полимерных композитов, устойчивых при сверхвысоких температурах, перспективными являются материалы на основе полиимидов. Известно, что, например, эпоксидные полимеры являются хрупкими и обладают невысокой трещиностойкостью. Одним из способов решения этой проблемы является введение нанонаполнителей в полимерную матрицу, обладающих

развитой поверхностью, обеспечивающей их эффективную связь с матрицей и, как следствие, улучшенные механические свойства.

Полимерные нанокомпозиты представляют собой одну из наиболее динамично развивающихся областей материаловедения, объединяющую полимеры и наноматериалы для получения новых материалов с уникальными свойствами, в частности, интерес к полиимидным и эпоксидным нанокомпозитам растет практически в геометрической прогрессии, о чем свидетельствует количество цитирований [1].

Исследования в этой области начались в конце 1980-х годов и с тех пор значительно продвинулись, демонстрируя улучшение механических, термических, электрических, барьерных и других свойств полимеров. Научные работы по синтезу, модификации и применению полимерных нанокомпозитов активно ведутся и в России, где ведущие научно-исследовательские институты и университеты играют важную роль в развитии этой области.

Одним из пионеров в области нанокомпозиционных материалов является Toyota Central Research Laboratories (центральные исследовательские лаборатории Toyota) в Японии. В начале 1990-х годов исследователи компании Toyota опубликовали результаты работы, в основе которой лежала технология получения термопластичных нанокомпозитов на основе нейлона-6 и глины [2–4]. В этой работе механические свойства материала значительно улучшились при добавлении 4.2 масс. % глины, при этом модуль упругости вырос вдвое, а увеличение предела прочности составило более 50%. Также наблюдалось улучшение термических свойств в виде повышения температуры тепловой деформации на 80 °С по сравнению с первозданным полимером [5].

Большой вклад в развитие области эпоксидных нанокомпозитов внесли работы В.И. Иржака в Институте проблем химической физики РАН [1,6–10]. В работах подробно рассмотрены физико-механические свойства и процессы формирования эпоксидных нанокомпозитов, наполненных углеродными, металлсодержащими и алюмосиликатными наполнителями. Множество работ,

касающихся прочностных, термических, теплофизических свойств полимерных нанокомпозитов, в частности эпоксидных [11,12] и полиимидных [13–15], наполненных углеродными нанотрубками и наноглинами, проведено В.Е. Юдиным и сотрудниками с применением современных методов математического моделирования. В работах И.Д. Симонова-Емельянова широко представлены исследования, направленные на изучение закономерностей реологической кинетики отверждения ненаполненных эпоксидных олигомеров (ЭО) [16,17] и нанокомпозитов на их основе с добавлением нанонаполнителей углеродной и кремниевой природы [18,19], а также физико-механических и технологических свойств эпоксидных нанокомпозитов [20,21] с использованием современных подходов и исследованием зависимости свойств от структуры материалов.

Среди работ по применению полиимидных материалов для наполнения электрореологических жидкостей выделяются исследования, проведенные в ИПРИМ РАН [22–28]. Здесь авторы показывают необходимость правильного подбора компонентов полиимида для создания высокого электрореологического отклика, в противном случае наблюдается эффект электроротации частиц наполнителя, приводящий к отрицательному результату. Кроме того, продемонстрирована возможность увеличения электрореологического эффекта путем модификации дисперсной фазы солями натрия. Тем не менее, в работах не затрагивается тема использования полиимидных нанокомпозиционных материалов для формирования дисперсной фазы.

Таким образом, в настоящее время подходы и основные способы получения полимерных нанокомпозитов разработаны достаточно полно. В научно-технической литературе имеются обширные сведения о влиянии природы, формы, размера и содержания нанонаполнителей на физико-механические свойства получаемых нанокомпозитов, однако вопросы зависимости технологических и эксплуатационных свойств от размеров наночастиц и кинетики изменения реологических свойств при синтезе таких

систем являются мало изученными и требуют дальнейших рассмотрений. Формирование определенных структур в нанокompозитах осложняется агрегацией наночастиц с развитой поверхностью, поэтому актуальными задачами материаловедения являются вопросы гомогенного распределения наночастиц в полимерной матрице и характера взаимодействия на границе раздела фаз.

Цель и задачи диссертационной работы

Цель работы. Установление влияния размера и содержания наночастиц TiO_2 и их агрегации на микроструктуру, комплекс физико-механических и функциональных свойств полимерных композитов и разработка на этой основе нанокompозиционных материалов на основе эпоксидной (ЭП) и полиимидной (ПИ) матриц.

Для достижения цели решались следующие **задачи**:

1. Получение композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы с использованием наночастиц диоксида титана (IV) (TiO_2 /ЭП) различного размера с варьированием содержания наночастиц и режимов их диспергирования.

2. Изучение влияния размера и содержания наночастиц TiO_2 на скорость отверждения эпоксидного олигомера (ЭО).

3. Оценка влияния размера и содержания наночастиц TiO_2 на микроструктуру, термические, диэлектрические и физико-механические свойства TiO_2 /ЭП нанокompозитов.

4. Анализ устойчивости к ионизирующему излучению TiO_2 /ЭП композиционных материалов посредством изучения микроструктуры, термических и физико-механических свойств TiO_2 /ЭП композитов с варьированием накопленной дозы γ -облучения.

5. Получение композиционных материалов на основе полиимидной матрицы с использованием наночастиц диоксида титана (IV) (TiO_2 /ПИ) различного размера с варьированием содержания наночастиц.

6. Определение влияния размера и содержания наночастиц TiO_2 на микроструктуру, термические, реологические и электрореологические свойства полученных TiO_2 /ПИ композиционных материалов.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

1. Установлены закономерности изменения скорости отверждения ЭО в присутствии наночастиц TiO_2 в зависимости от их размера и содержания. Показано, что введение 1.38 об. % наночастиц TiO_2 размером 5-100 нм в эпоксидный олигомер приводит к увеличению скорости отверждения на 30-50%, что позволяет регулировать процесс отверждения эпоксидного связующего.

2. Получены результаты о закономерностях изменения физико-механических свойств эпоксидных нанокомпозитов в присутствии наночастиц TiO_2 различного размера (5-100 нм). Показано, что наночастицы размером 10 нм при содержании 0.12 об. % повышают предел прочности на 50% и не изменяют ударную вязкость нанокомпозитов; размером 46 нм при содержании 0.53 об. % не изменяют предел прочности и повышают ударную вязкость в 4.5 раз; размером 100 нм при содержании 1.09 об. % повышают предел прочности на 40% и ударную вязкость в 2.5 раза, что позволяет управлять физико-механическими характеристиками полимерных нанокомпозитов, используя наночастицы разного размера.

3. Установлено, что вследствие участия наночастиц TiO_2 в процессе отверждения ЭО полученные нанокомпозиты с содержанием TiO_2 0.53 об. % (46 нм) в условиях длительного γ -облучения (накопленная доза 300 кГр) демонстрируют стабильность предела прочности (69 МПа) и относительного удлинения (4-5%); в эпоксидном полимере при облучении в результате доотверждения увеличиваются предел прочности на 25% и относительное удлинение в 3 раза при накопленной дозе 100 кГр.

4. Показано, что суспензии, наполненные полиимидными нанокомпозитами с наночастицами TiO_2 (46 нм) обладают управляемыми реологическими характеристиками в результате изменения структуры при воздействии электрического поля. Установлено критическое содержание TiO_2

(1.65 об. %) в полиимидных нанокompозитах, при котором проявляется электрореологический эффект, вследствие уменьшения диэлектрических потерь полиимидных нанокompозитов на 25-30%.

Основные научные результаты, полученные в ходе исследования, выносимые на защиту:

1. Реологические кинетические закономерности процесса отверждения эпоксидного олигомера в присутствии наночастиц диоксида титана (IV) разного размера с варьированием содержания.

2. Закономерности влияния размера наночастиц диоксида титана (IV) и их агрегации на технологические и эксплуатационные характеристики $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокompозитов.

3. Механизм стабилизации термических и механических свойств $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ композитов в условиях γ -облучения дозами до 300 кГр.

4. Электрореологические эффекты суспензий на основе полиимидного нанокompозита $\text{TiO}_2/\text{ПИ}$ в полисилоксановых дисперсионных средах.

Теоретическая и практическая значимость.

Показано, что наночастицы TiO_2 являются ускорителем реакции отверждения ЭО. Установлено, что изменения кинетики отверждения ЭО в присутствии наночастиц TiO_2 зависят от размера (5-100) и содержания (0.12-1.38 об. %) вводимых наночастиц, что позволяет расширить представление о кинетике отверждения ЭО и управлять процессом отверждения эпоксидных связующих.

Выявлена зависимость физико-механических, термических и теплофизических свойств от размера и содержания наночастиц TiO_2 . Предложены оптимальные составы эпоксидных нанокompозитов, наполненных наночастицами TiO_2 , на основе эпоксидного связующего ЭД-20 с повышенными показателями предела прочности (50%; 10 нм, 0.12 об. %), ударной вязкости (4.5 раз; 46 нм, 0.53 об. %), одновременно повышенными пределом прочности (40%) и ударной вязкостью (2.5 раз; 100 нм, 1.09 об. %). Показано, что

использование наночастиц $d_{cp} = 5$ нм не всегда оправдано с точки зрения физико-механических свойств и технологичности получения нанокomпозиционных материалов. Разработанные эпоксидные связующие были внедрены ОАО «Биохиммаш» при производстве армированных пленок, ламинатов, композиционных формованных изделий, что подтверждено соответствующим актом (см. приложение 1).

Предложен состав эпоксидных нанокomпозитов (46 нм, 0.53 об. %), проявляющих в условиях длительного γ -облучения с накопленной дозой 300 кГр стабильность физико-механических (предела прочности и относительного удлинения) и термических (температура начала разложения) свойств, в отличие от ненаполненного эпоксидного полимера, свойства которого нелинейно изменяются с увеличением дозы облучения. Полученные материалы могут найти применение в элементах конструкций и деталей, работающих в условиях ионизирующего излучения.

Разработан новый одностадийный *in situ* метод получения нанокomпозитов на основе полиимидной матрицы, наполненной наночастицами диоксида титана, с однородным распределением наночастиц (3-5 нм). Полученные композиты представляют собой систему ядро-оболочка, где наночастицы являются ядром, а полиимид образует полимерную оболочку. Предложен способ получения суспензий дисперсных полиимидных композитов в среде силиконового масла, обладающих управляемыми реологическими характеристиками в результате изменения структуры при воздействии электрического поля. Полученные суспензии могут найти применение в качестве «умных» материалов (заявка №2024119557 от 12.07.2024 г.).

Методология и методы исследования.

Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых, государственные стандарты РФ. При выполнении работы были использованы современные методы исследования: элементный анализ, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия,

дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, физико-механические испытания на растяжение, ударная вязкость по Шарпи, диэлектрическая спектрометрия, динамический механический анализ, реологические исследования.

Соответствие паспорту научной специальности.

Область исследования соответствует пунктам 1. «Разработка новых композиционных материалов с заданным комплексом свойств путем установления фундаментальных закономерностей влияния дисперсности, состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и иных факторов на функциональные свойства материалов. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры композитов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности деталей, изделий, машин и конструкций», 2. «Установление закономерностей физико-химических и физикомеханических процессов, происходящих в гетерогенных и композиционных структурах» и 16. «Создание композиционных материалов для эксплуатации в экстремальных условиях: агрессивные среды, электрические и магнитные поля, повышенные температуры, механические нагрузки, вакуум и др.» паспорта специальности 2.6.17. «Материаловедение» (технические науки)

Степень достоверности и апробации результатов.

Основные положения и выводы диссертации были представлены в форме устных или стендовых докладов на международных и всероссийских научно-практических конференциях: международной молодежной научной конференции XLVII Гагаринские чтения (Москва, 2021), международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2021» (Москва, 2021), «Ломоносов 2023» (Москва, 2023), «Ломоносов 2024» (Москва, 2024), международной научной конференции «Современная химическая физика на стыке физики, химии и биологии» (Черноголовка, 2021),

XVIII и XIX международных научно-практических конференциях «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Нальчик, 2022 и 2023), XIX международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры - 2022» (Суздаль, 2022), XX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2023), Казахско-Узбекском Симпозиуме «Современные проблемы науки о полимерах» (Алматы, 2023), IX Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры - 2024» (Москва, 2024).

Степень достоверности и обоснованности результатов.

Степень достоверности и обоснованности результатов обеспечивается выполнением работы и различных методов анализа с привлечением комплекса современного оборудования с использованием лицензионного программного обеспечения, воспроизводимостью экспериментов и сопоставимостью результатов с данными работ других авторов для подобных систем, успешным прохождением независимых экспертиз и рецензирования при публикации статей.

Публикации. Опубликовано 20 печатных работ, включая 6 статей, из них 3 в изданиях, входящих в перечень ВАК и 3 – в научных журналах, включенных в международные системы цитирования (Scopus, Web of Science), а также 14 тезисов докладов в материалах конференций всероссийского и международного уровней.

Личный вклад автора в диссертационную работу состоит в анализе и систематизации литературных данных о композиционных материалах с наночастицами TiO_2 , получении образцов $TiO_2/ЭП$ и $TiO_2/ПИ$ нанокомпозитов. Автор принимал участие в постановке цели и задач исследования, получении и испытаниях образцов, обработке и систематизации полученных экспериментальных данных, формулировании выводов диссертационной работы.

Структура и содержание работы.

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и выводов, списка литературы из 246 наименований и приложения. Работа изложена на 162 страницах и включает 75 рисунков и 13 таблиц.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

1.1. Методы получения полимерных нанокомпозиционных материалов

С постоянным развитием промышленности, использование полимерных композитов в качестве конструкционного материала получило значительное внимание благодаря их повышенной прочности и жесткости, высокой износостойкости и экономической эффективности [29,30]. Исследования показывают, что композитные конструкции в процессе эксплуатации обычно сталкиваются с различными механическими нагрузками как в виде статических, так и динамических и полимерные композиты в последнее время нашли применение в качестве конструкционных материалов. Особенности, которые также способствуют использованию полимерных композитов в качестве материала-кандидата для промышленных и инженерных применений — это возможность модификации свойств с помощью специальных добавок или наполнителей, таких как неорганические микро- и наночастицы, волокна. Более того, недавние исследования показали, что включение жестких частиц в полимерную матрицу приводит к значительному увеличению прочности и жесткости по сравнению с исходными полимерами [31].

Одним из ключевых факторов, влияющих на свойства нанокомпозитов, является метод их получения. Два основных подхода к формированию нанокомпозитов - методы *in situ* и *ex situ* - предлагают различные стратегии интеграции наночастиц в матрицу полимера.

Метод *in situ* предполагает синтез наночастиц непосредственно в матрице композита (в расплаве полимера, олигомере, растворе преполимера) во время его формирования (рис.1 Рисунок 1) и представляет собой важный подход в получении нанокомпозитов, обладающий рядом преимуществ. Одним из основных достоинств этого метода является возможность непосредственного контроля над процессом синтеза наночастиц внутри матрицы [32,33]. Это способствует более равномерному распределению наночастиц в композите, что

в свою очередь улучшает его механические, электрические и оптические свойства. Также, благодаря методу *in situ*, можно достичь более высокой степени интеграции между наночастицами и матрицей, что может привести к улучшению структурной целостности композитного материала.

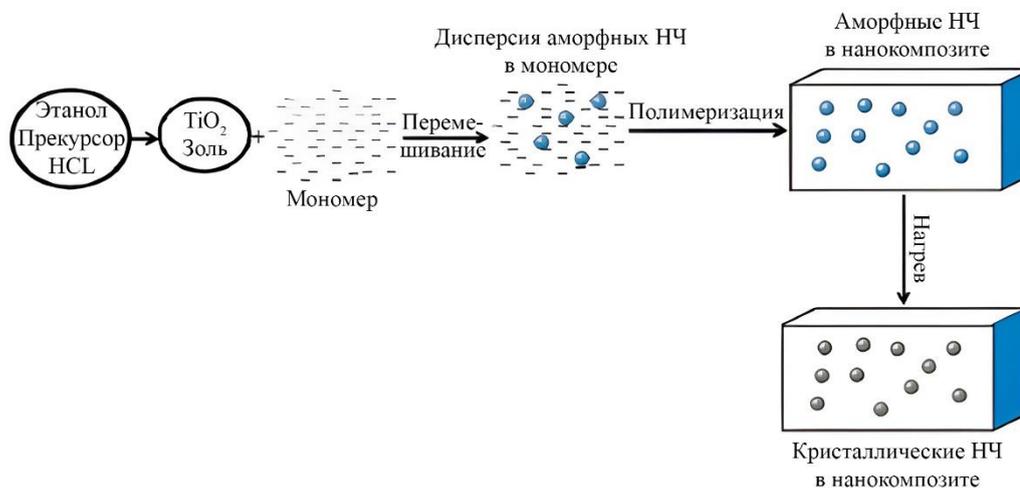


Рисунок 1 – Схема синтеза нанокompозита методом *in situ* [32]

Кроме того, варьирование параметров метода *in situ* позволяет контролировать размер, форму и структуру наночастиц, что является критически важным для достижения желаемых свойств композита. Это позволяет оптимизировать процесс синтеза и точно настраивать параметры наночастиц для конкретных приложений. Благодаря этой гибкости метод *in situ* находит широкое применение в различных областях, где требуются материалы с уникальными характеристиками.

Однако, у метода *in situ* есть определённые недостатки. Например, процесс синтеза может быть долгим и требовательным к условиям, особенно при необходимости получения наночастиц определенного размера. Кроме того, неконтролируемые или непредусмотренные процессы во время синтеза могут привести к неоднородности структуры композита или даже образованию нежелательных продуктов, что может снизить его качество и эффективность. Метод требует точного планирования и технологической отработки синтеза.

Метод *ex situ* при создании нанокompозитов отличается от *in situ* тем, что

он предполагает синтез наночастиц отдельно от матрицы композита, а затем их введение в матрицу на следующем этапе (рис. 2 Рисунок 2).

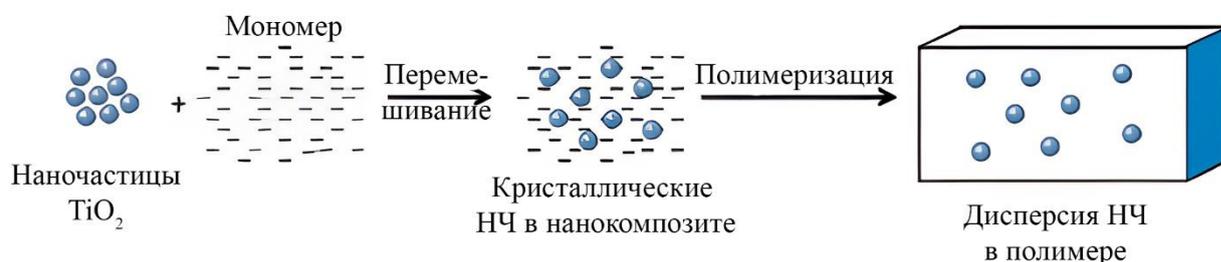


Рисунок 2 – Схема синтеза нанокompозита методом *ex situ* [32]

Одно из главных преимуществ метода *ex situ* заключается в его гибкости. Он позволяет использовать различные методы синтеза наночастиц, не привязываясь к узкому спектру методов, применяемых при получении наночастиц непосредственно в матрице. Более того, этот метод обычно более экономичен и проще в реализации, поскольку не требует изменения процесса формирования матрицы композита для внесения наночастиц.

Однако, у метода *ex situ* имеется ряд недостатков. Например, распределение наночастиц в матрице может быть менее равномерным по сравнению с методом *in situ*, что может снизить эффективность композита. Поэтому диспергированию готовых частиц уделяют особое внимание [33]. Также связь между наночастицами и матрицей может быть менее сильной, что в конечном итоге может привести к ухудшению механических свойств композита.

Метод *ex situ* не смотря на все его недостатки используется чаще, чем более технологичный *in situ*. Прежде всего, это связано с простотой подхода, основанного на том, что в таких реакциях синтез наночастиц не осложняется дополнительными реакциями с полимерной матрицей, получаемый нанокompозит не будет содержать побочных продуктов, образующихся во время формирования наночастиц в полимерной матрице и т.д. Кроме того, метод синтеза *ex situ* более подходит для крупномасштабных промышленных применений, чем метод *in situ* [32].

Примером получения нанокомпозитов методом *ex situ* на основе матрицы из термопласта является работа L.C. Mohr и др. [34]. Полимер расплавляли и перемешивали с наночастицами оксида титана в одношнековом экструдере с семью зонами нагрева при 160 °С и 85 об/мин. В результате экструзии получали пленки толщиной 130 мкм с разным процентным содержанием нанокомпонента. Нельзя не отметить простоту получения, а также низкие трудозатраты.

Тем не менее, получение нанокомпозитов тем или иным методом непрерывно модифицируется с целью улучшения различных характеристик получаемого нанокомпозиционного материала. Интересный способ получения нанокомпозита описывается в работе M. Lučić и др. [35]. Для синтеза композита гидрогель/TiO₂ сначала производился чистый гидрогель, который полимеризовали при 50 °С в течение 3 часов, после чего разрезали на диски. Полученные диски промывали в дистиллированной воде для удаления всех непрореагировавших мономеров на протяжении 7 дней, постоянно заменяя воду. Далее высушенные диски погружали в коллоидный раствор наночастиц оксида титана и оставляли набухать на 2 часа, после чего их высушивали при 80 °С до получения постоянной массы и дважды промывали (5 мин) деионизированной водой, после чего сушили при комнатной температуре. Необычность этого метода в том, что наночастицы встраивались в уже готовый полимер без его расплавления или растворения, благодаря высокой пористости гидрогеля и характерному свойству накапливать жидкость. Предыдущие исследования M. Lučić и др. показали, что образцы, полученные именно этим способом, более активно проявляют фотокаталитическую активность.

Примером одностадийного (*in situ*) получения нанокомпозита является работа T. Sampreeth и др. [36], где нанокомпозиты TiO₂/полианилин легированные церием, были синтезированы путем химической окислительной полимеризации с использованием персульфата аммония в качестве окислителя. Анилин растворяли в HCl с образованием гидрохлорида анилина. Легированные церием наночастицы TiO₂ (0, 3, 5, 7, 10 и 15%) смешивали с

цетилтриметиламмоний бромидом в дистиллированной воде и обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин с последующим добавлением гидрохлорида анилина и снова ультразвуковой обработкой в течение 20 мин. Далее медленно, капля за каплей, при непрерывном перемешивании добавляли персульфат аммония и проводили полимеризацию в течение 10 ч при температуре 0-5 °С. После завершения полимеризации осадок фильтровали и промывали деионизированной водой, этанолом и разбавленной HCl. Полученный осадок сушили в печи при температуре 60 °С в течение 24 часов.

В работе А.М. Fadi и др. [37] используется многоступенчатый метод *ex situ* для получения нанокомпозита на основе эпоксидной матрицы. Вначале наночастицы получали методом золь-гель синтеза и модифицировали, нанося на поверхность нонилфенолэтоксилат. Для лучшего распределения частиц и однородности состава добавляли также изопропиловый спирт и циклогексанон, после чего подвергали ультразвуковой обработке. Готовая паста добавлялась к эпоксидной смоле с различным весовым содержанием (0.5, 1, 1.5, 2 и 2.5 %). Затем к образовавшимся суспензиям добавляли ксилол и изопропанол и подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин для диспергирования. В качестве отвердителя использовался анкамин 1734, добавляемый в соотношении 1:1.65 (отвердитель – эпоксидная смола).

Кроме поверхностной модификации, наночастицы можно обрабатывать множеством других способов. В работе К. Kiatkittipong и др. [38] наночастицы TiO₂ для дополнительной очистки прокаливали при 300, 500 и 800 градусах в течение 2 часов со скоростью нарастания 5 град/мин. Прокаленные частицы подвергали поверхностной модификации, для чего диспергировали в 2.5% растворе этанола и добавляли силан при перемешивании. Полученную суспензию центрифугировали и сушили в печи 24 часа при 80 °С. Акрилонитрилбутадиенстирол (АБС) пластик перед смешиванием также сушили в печи при 90 °С 2 часа. Просушенные частицы TiO₂ и АБС помещали в двухшнековый экструдер, где при 250 °С со скоростью 60 об/мин перемешивали

в течение 5 мин. Расплавленный материал помещали в пресс-форму 50x50 мм и прессовали при 250 °С и давлении 125 кг/см² в течение 5 мин и быстро охлаждали. Перед испытаниями образцы выдерживали при комнатной температуре.

Таким образом, выбор метода получения нанокомпозитов — это комплексный процесс, который требует внимательного взвешивания различных факторов и обстоятельств конкретного проекта. Оба основных подхода - *in situ* и *ex situ* - имеют свои преимущества и недостатки, и правильный выбор зависит от целей и требований исследования или последующего применения этих материалов с учетом технологичности будущего производства.

1.2. Эпоксидные нанокомпозиты

Эпоксидные полимеры обычно получают из двух компонентов: непосредственно смолы и отверждающего или сшивающего агента — отвердителя. От выбора эпоксидной смолы и отвердителя зависят свойства получаемого полимера [39–44]. Выбор отверждающего агента определяется желаемыми конечными свойствами, требуемыми условиями отверждения, характеристиками последующей обработки изделия. Как правило, алифатические амины используются в качестве отверждающих агентов для полимеризации при комнатной температуре, в то время как ароматические амины или ангидриды применяются для отверждения при повышенных температурах. Процесс отверждения с использованием отвердителей аминного типа происходит путем их реакции с эпоксидными кольцами путем нуклеофильного присоединения. Среди наиболее распространенных отвердителей этого типа выделяются 4,4'-диаминодифенилметан и 4,4'-диаминодифенилсульфон [45,46].

Эпоксидные смолы в настоящее время активно используются в различных областях в качестве клеящих составов, защитных покрытий, лакокрасочных покрытий, а также в качестве матрицы различных композиционных материалов благодаря высоким физико-механическим

свойствам, отличной адгезии, химической и термической стойкости [47–49].

Использование наноразмерных наполнителей в составе материала, как правило, предполагает значительное отличие свойств полимерных нанокомпозитов по сравнению с обычными полимерными композитами, содержащими микронаполнители и макронаполнители, что является результатом прочных межфазных взаимодействий полимерной матрицы и наноразмерных частиц [50,51]. Форма, размер и содержание наночастиц оказывают критическое влияние на конечные свойства полимерных нанокомпозитов [52,53]. Таким образом, понимание необходимости правильного подбора размера частиц в зависимости от желаемого результата позволяет добиться более высоких результатов от меньшего количества наноразмерного наполнителя.

Граница раздела фаз между наночастицами и эпоксидной матрицей в нанокомпозите занимает гораздо больший объем материала и обычно имеет отличающиеся свойства, по сравнению с обычными эпоксидными композитами, армированными микрочастицами [54,55]. Разница в различных свойствах эпоксидной смолы, таких как плотность, кристалличность, подвижность полимерных цепей и их запутанность, может значительно изменять свойства эпоксидных нанокомпозитов даже при низком содержании наночастиц по сравнению с обычными микрочастицами [56]. Уникальные свойства наночастиц проявляются при уменьшении их размера до 1-100 нм, что приводит к значительному увеличению удельной площади поверхности. Новые свойства и явления возникают, когда размер наночастиц становится сопоставимым с масштабами физических и химических связей [57,58].

Эпоксидные смолы, содержащие наноапполнители, используются в качестве, например, высокоэффективных клеев в автомобильной, авиационной, космической и судостроительной промышленности [59–61]. Некоторые типы наночастиц, такие как углерод, графен, сажа, диоксид кремния позволяют обеспечить высокую электропроводность [62–64]. Модифицированные клеевые составы из эпоксидных нанокомпозиционных систем часто применяются в

производстве инструментов, ламинатов, формовке, литье и строительстве [65].

Эпоксидные нанокompозиты, армированные углеродными/стеклянными волокнами, получили широкое распространение в автомобильной и авиационной промышленности [66]. Наноструктурные материалы на основе эпоксидной смолы также хорошо известны в биомедицинских применениях. Например, эпоксидные композиты, наполненные наноалмазами, показали свою высокую эффективность при восстановлении костной ткани [67], благодаря высокой твердости, низкой электрической проводимости, высокой теплопроводности и отличной химической стойкости [68,69].

1.1.1. Влияние вводимых наночастиц на кинетику отверждения эпоксидных олигомеров

Введение наночастиц в эпоксидную матрицу может оказать значительное влияние на кинетику отверждения эпоксидного полимера. Этот процесс может проявляться в изменении скорости полимеризации и времени отверждения полимера, что важно для практических применений и оптимизации технологии получения эпоксидных композитов.

Некоторые исследователи изучали эпоксидные нанокompозитные материалы, чтобы найти доказательства взаимосвязи между процессом отверждения, конечными свойствами и эксплуатационными характеристиками эпоксидных нанокompозитов. Их работы показывают, что на кинетику отверждения эпоксидных олигомеров оказывает влияние как добавление, так и функционализация нанонаполнителя [70,71].

К примеру, в работе O. Zabihi сочетание термического и механического анализов показало, что Fe_2O_3 , как распространенный металлоксидный наполнитель, влияет на механические свойства эпоксидного композита путем повышения степени сшивки, о чем свидетельствует увеличение значения T_g композита по сравнению с эпоксидным полимером [72], поскольку величина температуры стеклования тесно связана с плотностью сшивки.

При отверждении эпоксидных смол в присутствии различных наполнителей показано, что использование наночастиц оксидов металлов приводит к явному изменению параметров отверждения эпоксидной смолы [73]. Аналогичным образом, поведение и свойства многостенных углеродных нанотрубок, функционализированных аминными прекурсорами, увеличивали скорость реакции отверждения, а также приводили к росту T_g , что в последствии приводило к улучшению механических свойств [74]. Нанокompозиты эпоксидная смола/кремнезем также были исследованы на предмет влияния наночастиц на поведение при отверждении и демонстрировали увеличение модуля упругости при растяжении полученного композита [75,76].

Наночастицы могут действовать как катализаторы или ингибиторы полимеризации в зависимости от их природы и химических свойств: одни могут увеличивать скорость процесса полимеризации, что приводит к сокращению времени отверждения, в то время как другие могут замедлять этот процесс, что может быть связано с влиянием наночастиц на химические реакции или механизмы диффузии в системе.

Кроме того, распределение и содержание наночастиц в матрице также могут оказать влияние на кинетику отверждения. Равномерное распределение наночастиц может способствовать более однородному протеканию процесса отверждения по всей матрице, в то время как неравномерное распределение может приводить к неоднородности свойств получаемого композита.

Таким образом, введение наночастиц в эпоксидную матрицу является важным фактором, который следует учитывать при проектировании и изготовлении эпоксидных композитов. Понимание влияния наночастиц на кинетику отверждения полимера может помочь оптимизировать процессы изготовления и обеспечить получение композитов с желаемыми свойствами.

1.1.2. Физико-механические свойства эпоксидных нанокompозитов

На физико-механические свойства эпоксидных композиционных систем

влияет множество различных факторов: технология обработки, использование различных модификаторов (пластификаторы, ускорители отверждения и т.д.), тип отвердителя, используемого для приготовления нанокompозита [65]. Для изменения и улучшения свойств в эпоксидную матрицу вводят наполнители различной химической природы, формы и размера, включая волокна [77], нанотрубки [78], микро- и наночастицы [79]. Свойства полимерных нанокompозитных материалов в основном определяются размером и формой наноразмерных частиц, их распределением в объеме полимера и взаимодействием с полимерной матрицей [80,81]. Многие работы были направлены на создание эпоксидных нанокompозитных систем с высокими механическими свойствами, что требуется во многих отраслях промышленности, однако при этом не учитывались изменения в процессе отверждения таких систем.

Углеродные нанонаполнители, такие как углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, графен и нанографит, являются популярными для получения нанокompозитов благодаря их высокой жесткости и прочности, тепло- и электропроводности. В различных работах сообщалось, что добавление углеродных наночастиц, таких как углеродные нанотрубки [78,82] и графеновые пластинки [83,84], в эпоксидную смолу улучшает механические свойства. Однако слабые межфазные взаимодействия между наночастицами и полимером приводят к сложности диспергирования наночастиц, что сужает область их применения [85]. Признано, что функционализация улучшает дисперсность и прочность межфазной связи. В случае углеродных нанотрубок эффективными способами улучшения свойств оказались как ковалентная, так и нековалентная функционализация поверхности [86–88].

Глины, как еще одна важная категория наночастиц, вызывают значительное улучшение механических и термических свойств эпоксидной смолы [89]. Благодаря функционализации слои глины могут быть достаточно разделены и случайно ориентированы, чтобы обеспечить подходящую межфазную связь с цепями эпоксидной смолы, и, таким образом, улучшить

свойства нанокомпозитов [90].

Неорганические наночастицы, такие как ZnO, TiO₂, SiO₂ и Al₂O₃, добавляются в эпоксидную смолу для улучшения механических [91,92], диэлектрических [93,94] и других свойств эпоксидного полимера. Включение наночастиц Al₂O₃ в эпоксидную смолу позволило одновременно повысить жесткость при изгибе, прочность на изгиб и вязкость разрушения полимера. Кроме того, наночастицы Al₂O₃ улучшили сопротивление распространению усталостных трещин в эпоксидном полимере [95]. Добавление оксида графена и ZnO в эпоксидную смолу может увеличить прочность на растяжение, изгиб и модуль упругости получаемого нанокомпозита [92]. Аналогично, добавление наночастиц TiO₂ и SiO₂ может улучшить твердость и износостойкость эпоксидного полимера [96].

Зависимость механических свойств от содержания и размера частиц подробно исследовали Н.А. Al-Turaif и др. [97] и E. Kusiak-Nejman [98]. Авторы синтезировали нанокомпозиты на основе эпоксидной матрицы, содержащие TiO₂ 1, 3, 5 и 10 масс. %, размером 17 нм и 50 нм. Установлено улучшение механических свойств: увеличение деформации при растяжении составило 3 и 5 % для частиц размером 17 и 50 нм соответственно. Предполагается, что количество наночастиц и их размер влияют на силу межфазного взаимодействия в композите, что, в свою очередь, сказывается на деформационных свойствах матрицы.

Похожие исследования влияния размера частиц TiO₂ от ~50 нм до ~50 мкм на механические свойства эпоксидных нанокомпозитов были проведены I.A. Al-Aja и др. [99]. Для эпоксидных нанокомпозитов было показано улучшение механических свойств при содержании до 4 об. % TiO₂ и последующее уменьшение из-за агломерации TiO₂. В случае микрочастиц с увеличением их содержания модуль упругости увеличивался, а прочностные характеристики, наоборот, уменьшались. Добавление микрочастиц может препятствовать прохождению полимеризации матрицы, таким образом уменьшая степень сшивки матрицы. Кроме того, микрочастицы обладают меньшей поверхностной энергией,

что также оказывает влияние на прочность межфазных взаимодействий и, соответственно, на физико-механические свойства.

В работе [95] описаны физико-механические свойства эпоксидных нанокompозитов на основе диглицидилового эфира бисфенола-А и циклоалифатического амина с коммерческими поверхностно-функциональными частицами TiO_2 размером 300 нм, типа Kronos 2310, с удельной поверхностью $5 \text{ м}^2/\text{г}$ при содержании до 10 об. %. Наночастицы были диспергированы в эпоксидной смоле с помощью устройства с высокой энергией сдвига и бисерной мельницы. Показано, что модуль упругости и предел прочности при изгибе увеличиваются более чем на 30 % и 10 % соответственно, но отмечено увеличение жесткости материала и уменьшение деформации - на 35 %. Поверхностная модификация позволяет улучшить межфазную связь и передачу напряжений от матрицы к частицам наполнителя.

В работах [100–103] проведен анализ условий диспергирования коммерческого TiO_2 размером 10-50 нм для больших объемов суспензий и высокого (до 20 масс. %) содержания TiO_2 в растворе ЭО на основе бисфенола-А в метилэтилкетоне. Показана эффективность двойного диспергирования путем совмещения ультразвуковой обработки и механического высокоскоростного перемешивания - до 2000 об/мин. Оптимальное время ультразвукового диспергирования составило 15-20 мин [104]. Обнаружены экстремальные зависимости прочностных характеристик при содержании до 20 масс. % TiO_2 в композитах на основе диглицидилового эфира бисфенола-А и диаминов - алифатических, циклоалифатических и ароматических. Высокие сдвиговые нагрузки комбинированного метода диспергирования могут позволить разрушить агрегаты частиц и добиться равномерного распределения наночастиц в объеме матрицы. Тем не менее процесс отверждения ЭО достаточно продолжителен, что позволяет частицам при высоком их содержании подвергаться агрегации.

Таким образом, введение наночастиц в полимерную матрицу открывает

широкие перспективы для улучшения физико-механических свойств получаемых композитов. Однако успешный результат зависит от таких факторов, как выбор метода диспергирования наночастиц и образование межфазных взаимодействий с матрицей. Подбор подходящего метода диспергирования является критическим для достижения равномерного распределения наночастиц в матрице. Выбор наночастиц с подходящими химическими и физическими свойствами, способных взаимодействовать с матрицей, а также, при необходимости, подбор соответствующих методов функционализации, могут значительно повысить эффективность улучшения характеристик нанокompозита.

1.1.3. Влияние ионизирующего излучения на свойства эпоксидных нанокompозитов

Нанокompозиционные материалы все чаще находят применение в различных областях техники, связанных с ионизирующим излучением благодаря своей уникальной способности улучшать защитные характеристики и обеспечивать надежную работу в радиационных и космических средах. Одним из ключевых применений является создание нанокompозиционных материалов для деталей и элементов конструкций для промышленности и научных исследований, которые могут работать в условиях высокой интенсивности ионизирующего излучения. Например, устойчивые к облучению нанокompозитные материалы могут использоваться в производстве сенсоров, дозиметров и деталей оборудования для ядерных установок.

Излучение различного рода, например, рентгеновского или γ -излучения применяется для получения и модификации полимерных нанокompозитов, что широко продемонстрировано в работах А.А. Зезина и др. Авторами неоднократно представлены методы получения различных гибридных органо-неорганических наноматериалов с использованием рентгеновского радиолиза ионов металлов (серебра [105,106], золота [107], меди [108,109]). Данные методы

позволяют получать малые (<5 нм) наночастицы без использования дополнительных реагентов, матрица обеспечивает ограничивающие условия для восстановления ионов металлов *in situ* и служит стабилизирующей средой; при этом все реакции протекают при комнатной температуре с высокой конверсией, а подход является универсальным для широкого спектра полимеров. В данных работах затрагивается именно получение и модификация полимерных нанокомпозитов, однако их поведение в условиях длительного ионизирующего излучения не обсуждается.

Известно, что при длительном высокоэнергетическом облучении полимеры подвержены деструкции на молекулярном уровне, что вызывает изменения в их структуре и свойствах [110–112]. Эти изменения могут привести к потере механической прочности, термической стабильности, деградации электрической проводимости и т.д. Непостоянство характеристик может ограничить применение полимеров в критически важных областях, где надежность и безопасность имеют высокий приоритет [113].

Влияние γ -облучения на конструкционные материалы является актуальной задачей. В исследовании, проведенном А. Idesaki и др., оценивалось влияние γ -облучения в вакууме на эпоксидный полимер [114]. В результате облучения наблюдалась деструкция эфирных связей с выделением H_2 , CO и CO_2 , а также уменьшение температуры стеклования. При этом прочность при изгибе снизилась до 90% от исходных 195 МПа. Модуль упругости при изгибе и плотность при этом незначительно возросли.

Уменьшение прочностных свойств эпоксидных полимеров в процессе эксплуатации может привести к разрушению конструкции. В связи с этим важно использовать материалы, которые сохраняют свои физико-механические свойства при облучении γ -излучением [115]. Для повышения устойчивости полимеров к облучению проведен ряд работ с добавлением наночастиц в полимерную матрицу. Предполагалось, что добавление наночастиц может снизить повреждения от облучения, улучшить механическую и структурную

стабильность нанокompозита.

В работе Y. Liu [113] исследовано влияние добавок углеродных наноматериалов (оксида графена, углеродных нанотрубок и сажи) на антирадиационные свойства эпоксидной матрицы при дозах γ -излучения до 10 000 кГр. Оксид графена показал лучшие результаты среди исследованных добавок, за счет наибольшего числа активных участков поглощения свободных радикалов. Испытание динамических механических характеристик показало, что композит с оксидом графена имеет наименьшие потери механических характеристик после γ -облучения. Также в работе W. Xia и др. [116] установлено, что даже небольшое содержание графена (0.25 масс. %) уменьшает концентрацию свободных радикалов, образующихся при рентгеновском излучении. Графен также улучшил окислительную стабильность композита, снижая скорость старения при облучении.

В исследовании R. Li и др. [117] изучено влияние γ -облучения (дозы до 2000 кГр) на свойства эпоксидного композита с базальтовым волокном. После облучения наблюдалось изменение цвета и увеличение массы, указывающие на химические изменения. Температура стеклования уменьшалась с увеличением дозы облучения за счет деструкции цепей полимера. Однако влияние γ -лучей на сшивание цепей не было обнаружено. Механические свойства композита с базальтовым волокном при растяжении и изгибе незначительно изменялись в сторону уменьшения характеристик.

Исследование радиационной стойкости эпоксидного композита с TiO_2 было проведено A.A. Abdelmalik и др. [118]. В работе рассмотрено воздействие нейтронного облучения на механические и диэлектрические свойства эпоксидного полимера, содержащего TiO_2 . Установлено, что добавление 2 масс. % TiO_2 в матрицу привело к улучшению импеданса облученных полимерных композитов по сравнению с чистым полимером. Однако после нейтронного облучения дозой 4.5 кГр механические свойства композитов значительно ухудшились, однако при этом диэлектрические свойства не изменились.

Таким образом, введение наночастиц в композиты представляет перспективный подход для улучшения их стабильности и физико-механических свойств в условиях ионизирующего излучения. Введение наночастиц может способствовать улучшению механической прочности, устойчивости к износу и термической стабильности композитов, за счет участия наночастиц в улавливании образующихся свободных радикалов. Это открывает новые возможности для разработки инновационных материалов, способных эффективно функционировать в экстремальных средах с радиационным воздействием и повышать безопасность и надежность технических систем.

1.1.4. Применение эпоксидных нанокомпозитов

Эпоксидная смола, как представитель традиционных термореактивных смол, вошла во множество рецептов промышленных методов изготовления полимерных связующих. Широкий спектр новых свойств эпоксидной смолы был получен с помощью нанотехнологий. Присутствие наночастиц в эпоксидной матрице позволяет получать разнообразные эпоксидные нанокомпозиционные материалы для специфических применений в различных условиях [119]. Многофункциональные нанокомпозиционные покрытия на основе эпоксидной смолы широко используются в авиационной промышленности благодаря своим уникальным свойствам, обусловленным сочетанием улучшенных механических и термических характеристик [120]. Были предприняты попытки преодолеть проблемы, связанные с авиационными конструкциями, включая электропроводность, защиту от ударов молнии, а также последствиями коррозии с помощью опор, полученных из эпоксидных нанокомпозитных покрытий, содержащих наноструктурированный графен [121]. Эпоксидные нанокомпозиты также получили признание в качестве покрытий в аэрокосмической и морской отрасли благодаря антикоррозионным свойствам и возможности самовосстановления [122,123]. Кроме того, на корпуса кораблей и морских сооружений стали наносить более сложные антиобрастающие и

антибактериальные эпоксидные нанокomпозиционные покрытия [124]. В случаях, когда огнестойкость становится важным условием, эпоксидные нанокomпозитные покрытия по-прежнему остаются полезными и эффективными [125,126]. Конусная калориметрия и термогравиметрический анализ эпоксидных систем, содержащих галлузитовые нанотрубки, выявили зависимость огнестойкости от формы и содержания нанонаполнителей, которые в значительной степени контролируют формирование полимерной сетки [127–129].

Таким образом, полимерные нанокomпозиционные материалы являются объектом растущего интереса в научной и промышленной областях, что обусловлено потенциалом в различных областях применения, таких как авиакосмическая техника, электроника, автомобилестроение и строительство. Увеличение популярности таких материалов связано с возможностью управления, а также придания новых функциональных свойств путем добавления наночастиц. Исследования в области полимерных нанокomпозитов направлены на создание материалов нового поколения, которые способны удовлетворить современные и перспективные потребности различных отраслей промышленности.

1.2. Полиимидные нанокomпозиты

Полиимиды, как класс полимерных материалов, обладают такими свойствами как высокая термостойкость и химическая стойкость, высокая газопроницаемость и диэлектрические свойства. Благодаря этим свойствам ПИ используется в различных формах, таких как пленки, волокна и нановолокна, микро- и наноразмерные порошки, мембраны и клеи в таких высокотехнологичных областях, как аэрокосмическая промышленность, медицинские и электронные устройства, датчики [130–132].

Обнаружено, что ПИ способны образовывать сильные межмолекулярные связи, благодаря чему ПИ используются для различных инженерных применений, таких как тепло- и электроизоляция, в качестве перспективного базового материала по сравнению с другими полимерными матрицами для создания

композитных изоляционных материалов. Уникальные свойства полиимида делают его пригодным для применения в электронной изоляции в аэрокосмической, микроэлектронной [133,134] и транспортной промышленности, а также в энергетике для изоляции сердечников [135] – в отраслях, где предъявляются жесткие термические и механические требования к материалам.

Впервые ароматические полиимиды были получены Марстоном Богертом в 1908 году [136]. В 1955 году высокомолекулярные ароматические полиимиды были синтезированы путем двухстадийной поликонденсации пиромеллитового диангида с диаминами [137]. В 1965 году компания DuPont выпустила первую коммерческую пленку ПИ под названием «Kapton» [138], который получали путем конденсационной полимеризации пиромеллитового диангида и оксидианилина (рис. 3 Рисунок 3) [139]. С момента первого синтеза и по сей день полиимиды представляют собой высокоэффективные материалы для использования в передовой технике, в частности в микроэлектронике и аэрокосмической промышленности. Ароматические ПИ нашли широкое применение в космических приложениях, где используются в качестве термозащитных слоев, т.е. внешних слоев в структуре многослойного изолятора, изолирующих спутники от тепла солнечного излучения.

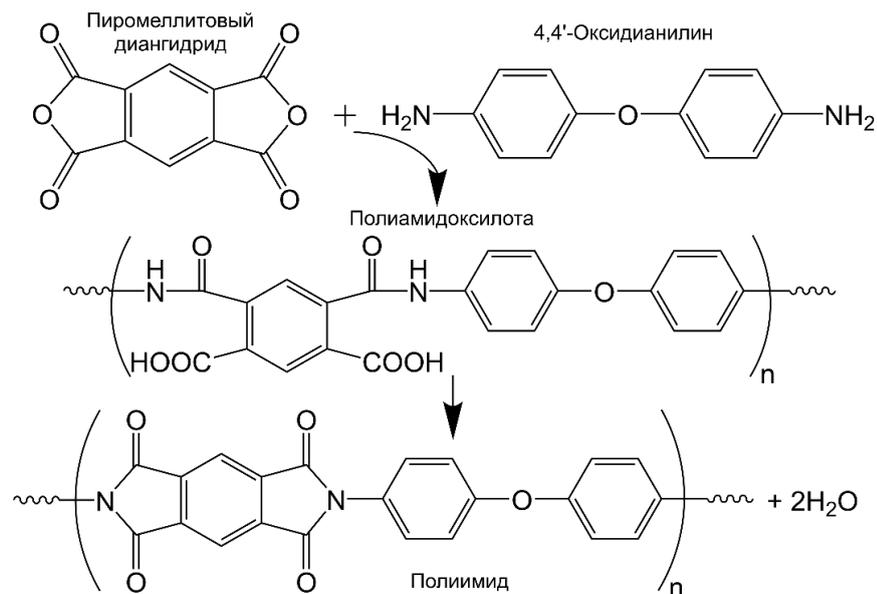


Рисунок 3 – Схема синтеза полиимида путем получения полиамидокислота и последующей имидизации

Как правило, ароматические полиимиды получают двухступенчатым методом, как это было предложено DuPont в 1965 году: на первом этапе получают полиамидокислоту (ПАК) из диангидридных и диаминовых мономеров путем экзотермической реакции поликонденсации в полярных растворителях (N,N-диметилацетамид, N,N-диметилформамид, N-метилпиrolлидон и т.д.); а на втором этапе проводят реакцию имидизации [140,141]. В качестве диангидридов обычно используют пиромеллитовый диангидрид, бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновый диангидрид и 1,2,4,5-бензентетракарбоновый диангидрид. В качестве диаминного компонента зачастую используются фенилендиамин и 4,4'-оксидианилин из-за их высокой реакционной способности. При получении полиимидов чистота мономеров имеет решающее значение для получения высокомолекулярной ПАК.

Для завершения синтеза применяются два типа обработки ПАК - термическая и химическая реакции имидизации. Для завершения реакции термической имидизации необходимо постепенное нагревание раствора ПАК до температур 150 – 400 °С в течение длительного времени для удаления растворителей и воды [132, 138,142]. Химическая имидизация осуществляется путем реакции циклодегидратации ПАК с ангидридами кислот в полярных растворителях или катализаторах на основе третичных диаминов.

Наиболее часто полиимиды получают в виде пленок, для чего раствор ПАК заливают в специальную форму, после чего проводят удаление растворителей и имидизацию. У этого процесса имеется несколько недостатков, таких как неэффективность циклизации, а также сложность в удалении воды, образующейся в процессе поликонденсации ПАК, что также приводит к образованию микропустот в получаемом материале.

В работе [143] авторами предложен новый метод получения полиимидного композита с наночастицами SiO₂. По предложенной технологии в отдельных ёмкостях подготавливали раствор полиамидокислоты и золь наноразмерных частиц SiO₂. Полученную суспензию наночастиц оксида

кремния добавляли в раствор полиамидокислоты в нужных пропорциях и отверждали при 220 °С в течение 2 часов. Предложенный метод получения полиимидного композита позволил упростить технологию синтеза с точки зрения получения наноразмерного наполнителя полиимидной матрицы, однако проблема диспергирования наночастиц осталась нерешенной. Недостатком предложенного метода также является необходимость отдельной подготовки золя наночастиц и его последующее введение в раствор полиамидокислоты, а также получение композита в виде пленки, которую без механической обработки невозможно использовать в качестве дисперсной фазы для электрореологических применений.

1.2.1. Свойства полиимидных нанокомпозитов

Для полиимидных материалов характерны высокая термостойкость, механическая и химическая стабильность, высокая температура стеклования (T_g), оптическое пропускание, низкая диэлектрическая проницаемость [141]. Все перечисленные свойства ПИ могут изменяться в зависимости от химической структуры и макромолекулярных характеристик, таких как молекулярная масса, кристалличность, силы межмолекулярных связей [132,144].

Термостойкость является одним из наиболее важных свойств ПИ. Жесткие ароматические звенья обеспечивают термостойкость полимера, проявляющейся в виде высокой T_g (> 300 °С) и температуры разложения (500-600 °С) [145,146]. Стойкость к термическому окислению и высокое значение предельного кислородного индекса (LOI: 37-45) ПИ обусловлены уже окисленной структурой имидных и эфирных связей, а увеличение молекулярной массы повышает стойкость полимеров к окислению [132]. Кроме того, ПИ обладают высоким содержанием золы (около 60 %) и низкой теплопроводностью (0.12 Вт/(м·К) [146]. Помимо жесткой ароматической структуры, диполь-дипольные взаимодействия между карбонильными связями в имидной структуре макромолекул и перенос заряда повышают T_g , механическую и химическую стабильность ПИ.

Существуют как термореактивные, так и термопластичные ПИ. Аморфная структура, наличие гибких связей в макромолекуле придают ПИ пластичность [132]. Высокоароматическая структура и сильные межмолекулярные взаимодействия обуславливают низкую растворимость и неплавкую структуру [147]. Хорошая адгезия ПИ на различных субстратах объясняется наличием в структуре полярных и неполярных функциональных групп [138,148].

Различные виды полиимидов разрабатываются для конкретных применений, например, фторированные ПИ применяются для оптоэлектроники и солнечных батарей, требующих прозрачности или контролируемого пропускания света [149,150]. Существует множество других типов специализированных ПИ, различающихся в зависимости от используемого мономера по своим свойствам, таким как фоточувствительные ПИ [151,152], электрохромные ПИ [153], ПИ с памятью формы [154] или растворимые ПИ [155,156], термореактивные и термопластичные ПИ [157,158] и др.

Как было упомянуто, высокая термическая стабильность полиимидов, а также сохранение механических свойств и химической стойкости при высоких температурах (около 400 °С) обусловили их широкое применение в технике [159,160]. Особое температурное поведение полиимидов по сравнению с большинством полимерных материалов является причиной его использования в качестве теплоизоляционных материалов. Полиимиды также нашли применение в широком спектре инженерных областей, таких как электроизоляция сердечников, в конструкции различных датчиков [161] и биомедицине [162].

Термические, теплофизические, физико-механические и диэлектрические свойства полиимидных композитов достаточно хорошо изучены. Применение широкого спектра наполнителей позволяет добиться различных свойств получаемых композитов. J. Song и др. [163] провели сравнительное исследование трибологических свойств полиимидных композитов для ультразвуковых двигателей. В исследовании полиимидная матрица, армированная коротким

стекловолокном, политетрафторэтиленом, диоксидом кремния и полифениленом показала высокие изоляционные свойства. Добавление короткого углеродного волокна, графита, диоксида кремния и полифенилена позволило добиться проводящих свойств полиимидного композита. При этом использование политетрафторэтилена и графита в качестве наполнителя улучшает трибологические свойства, а полифенилена – повышает термостабильность.

Некоторые полиимиды, обладая уникальными свойствами, имеют недостаточные механические характеристики и низкую термическую стабильность. Чтобы улучшить механические свойства полимеров А. Choudhury и Р. Ashish Sharad [164,165] использовали наночастицы кремнезема в качестве добавки. Сильное межфазное взаимодействие за счет образования химических связей на границе раздела ПИ матрицы и SiO_2 способствовали улучшению качества полиимидных нанокомпозитов. У. Тао и др. [166] изучали влияние SiO_2 и кремнийорганических соединений, которые были приготовлены золь-гель методом, на полиимидные композиты. В работе оценивались водопоглощение, механические, тепловые и электрические свойства гибридных композитов. Результаты показали, что гибридная система кремнезем/ПИ и кремнийорганика/ПИ демонстрирует лучшую термическую стабильность и свойства при растяжении по сравнению с нативным ПИ, что объясняется более прочным взаимодействием на границе раздела. Кроме того, диэлектрическая проницаемость гибридных систем была увеличена по сравнению с нативным ПИ. Скорость водопоглощения гибридных систем также оказалась меньше. Важно отметить, что одна из проблем, наблюдаемых в гибридных системах, заключается в том, что при очень слабом или чрезмерно сильном межфазном соединении гибридные пленки становились более хрупкими, что приводило к некоторому уменьшению механических характеристик.

Аналогичный результат, демонстрирующий уменьшение механических характеристик, показан в работе Т. Zhang и др. [167] для композитов на основе ПИ матрицы, армированной $\text{SiO}_2@\text{TiC}$ (оксид кремния в оболочке карбида

титана), полученных методом *in situ*. Авторы отметили, что уменьшение механических характеристик связано с увеличением содержания наполнителя до 15 масс. %. Для улучшения механических свойств SiO₂/ПИ (5 масс. % SiO₂) нанокompозитов в работе M. Liang и др. [168] сравнивалась форма частиц (сфера, цилиндр и стержень). Интересно отметить, что частицы SiO₂ сферической формы формируют более прочные межфазные взаимодействия с матрицей ПИ по сравнению с другими формами частиц (цилиндр и стержень).

Добавление наночастиц TiO₂ в ПИ позволяет улучшить электрические свойства [169]. Исследование, проведенное M. Asif и др. [170], показало, что включение наночастиц TiO₂ позволило снизить эрозию и деградацию поверхности. Кроме того, по результатам эксперимента, нанокompозиты продемонстрировали более длительный срок службы в качестве изоляторов во время испытания на старение. Это свидетельствует о том, что наночастицы TiO₂ играют роль в подавлении пространственного заряда в нанокompозитах TiO₂/ПИ.

Y. Feng и др. [171] исследовали влияние наноразмерных частиц TiO₂ на процесс поляризации TiO₂/ПИ композитов при различном содержании (0, 1, 3, 5 и 7%). Результаты показали, что относительная проницаемость нанокompозитных пленок TiO₂/ПИ уменьшается при содержании TiO₂ до 3 масс. %. Также замечено, что добавление TiO₂ усиливает пространственно-зарядную поляризацию полиимидной матрицы на низких частотах, поскольку участки композита, содержащие TiO₂, сдерживают движение полимерных цепей ПИ, и, как следствие, уменьшают величину тангенса угла диэлектрических потерь при частотах более 104 Гц по сравнению с чистыми пленками ПИ. Однако при высоком содержании TiO₂ наблюдалось увеличение теплопроводности и высокая диэлектрическая проницаемость, что свидетельствует об увеличении диэлектрических потерь на низких частотах. Уменьшение тангенса угла диэлектрических потерь композитов указывает, что TiO₂ может быть материалом для улучшения изоляционных свойств полимерных матриц для высоковольтных приложений, хотя необходимо подбирать оптимальное содержание наполнителя,

которое будет подходящим для конкретного диапазона частот.

Таким образом, основными направлениями получения полиимидных нанокomпозиционных материалов является улучшение термических, теплофизических, физико-механических и электрических/диэлектрических свойств. Введение наночастиц различного состава позволяет компенсировать слабые стороны выбранных ПИ или придать новые свойства с сохранением базовых преимуществ.

1.2.2. Полиимидные нанокomпозиты как наполнители электрореологических жидкостей

В последнее время ПИ все чаще находят свое применение в качестве наполнителей жидкостей, изменяющих свою вязкость при приложении электрического поля – электрореологических жидкостей (ЭРЖ). Электрореологические жидкости являются типичным представителем "умных" материалов, реологические свойства которых, такие как вязкость и предел текучести, могут быть обратимо и в значительной степени изменены при приложении внешнего электрического поля. Электрореологические жидкости обычно состоят из поляризуемых частиц, диспергированных в непроводящей жидкости-носителе [172–174]. При приложении внешнего электрического поля частицы поляризуются и образуют цепочечную структуру вдоль направления поля, что приводит к росту вязкости (рис. 4 Рисунок 4). В отличие от магнитных реологических жидкостей ЭРЖ приводятся в движение электрическим, а не магнитным полем, что позволяет упростить конструкции, в которых они применяются, и не требует использования электромагнитных катушек большого размера.

В качестве наполнителей широко используются различные модификации кремнезема, силикагели, аэросил, диатомит, а также титанаты кальция, алюмосиликаты, оксиды металлов в виде дисперсного порошка с размером частиц от 1 до 10 мкм [175]. Неорганические частицы являются наиболее

распространенными наполнителями благодаря относительной простоте синтеза и стабильности (термической, химической). Ряд неорганических частиц, таких как PbTiO_3 [176], кремнезем [177], монтмориллонит [178], диоксид титана [179] и титанат бария [180] представлены в качестве кандидатов для использования в качестве твердой фазы в ЭРЖ. В работе L. Gao и X. Zhao исследованы механические свойства гидрогелевых эластомеров, содержащих частицы титаната бария [181]. Они обнаружили, что образующиеся столбы наночастиц при приложении электрического напряжения могут повышать модуль сжатия, который можно регулировать напряженностью приложенного поля. С другой стороны, в исследовании T. Mitumata, посвященном набухшему силиконовому гелю, содержащему титанат бария, проявлялся отрицательный электрореологический эффект в виде микроскопического разделения фаз в эластомерах [182].

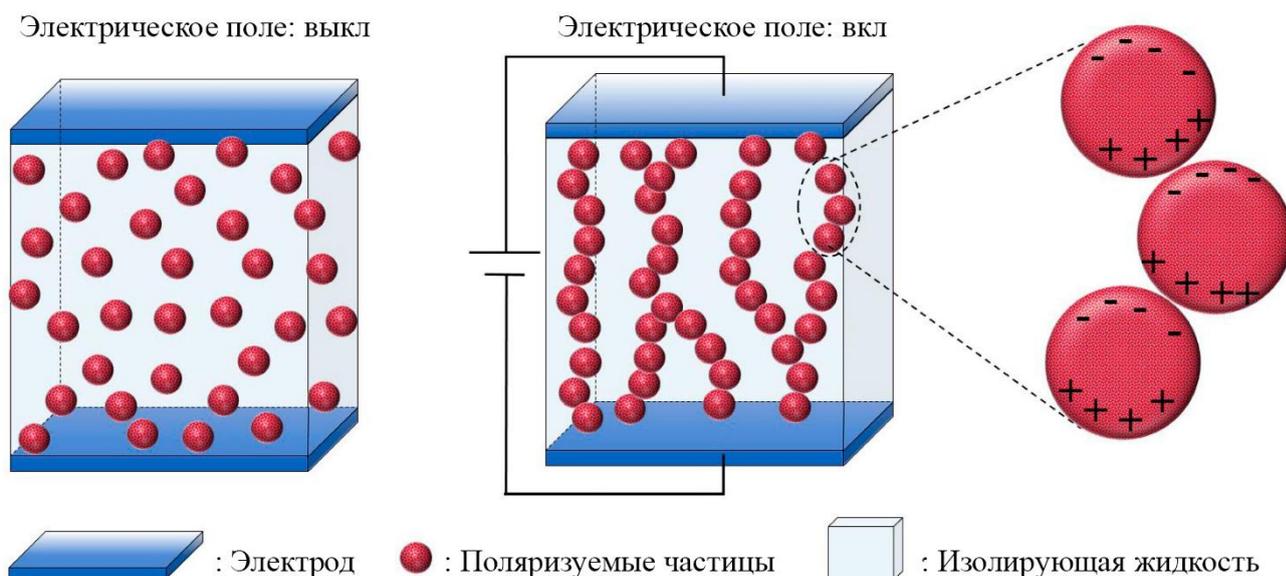


Рисунок 4 – Схема электрореологического эффекта под действием приложенного электрического поля [183]

Многие известные композиции имеют ряд недостатков, таких как: достаточно низкая стабильность во времени, ограничение по диапазону температурной стабильности, ограничение по химической стабильности дисперсионной среды, достаточно низкий отклик на электрическое воздействие. Кроме того, жесткие частицы оксидов металлов, не смотря на высокий

электрореологический отклик, приводят к абразивному износу узлов, контактирующих с ЭРЖ.

Полиимидные наполнители для ЭРЖ с этой точки зрения обладают явным преимуществом. Особый интерес в качестве дисперсной фазы ЭРЖ представляют ароматические полиимиды, поскольку структура полимеров этого класса позволяет придавать им особые свойства при сохранении комплекса основных свойств. Использование ароматических полиимидов перспективно в повышении седиментационной устойчивости композиции благодаря существенно низкой плотности материала ($1.1 - 1.2 \text{ г/см}^3$) по сравнению с дисперсными фазами неорганической природы, а уменьшение агрегации частиц облегчит процесс их диспергирования до необходимых размеров [184].

Наиболее важной задачей является формирование чувствительности наполнителя к электрическому полю с помощью верного подбора исходных компонентов и/или различных типов модификаторов за счет создания оптимального количества активных групп, ответственных за эффективную поверхностную поляризацию частиц в электрическом поле, а также их подвижность, что регулирует кинетику структурных процессов при приложении электрического поля. Ароматические полиимиды позволяют эффективно формировать комплексы переноса заряда как для внутримолекулярного, так и для межмолекулярного переноса заряда, что необходимо для сильного электрореологического отклика.

Как отмечалось ранее, подобные материалы относят к «умным», поскольку их механические и реологические свойства, такие как вязкость и модуль сдвига, могут значительно изменяться при внешнем воздействии, например, при приложении магнитного или электрического поля, что показано в работе [185]. При этом отклик на внешнее воздействие в виде изменения вязкости системы, в случае ЭРЖ, зачастую измеряется долями секунд, что делает применение таких материалов перспективным. Недостатком таких систем является повышенная вязкость суспензий в свободном состоянии относительно

базовой жидкости за счет введения крупных частиц полимера, а также нестабильный электрореологический отклик.

В работе А. Карабко [184] отмечено, что свойства электрореологических суспензий сильно зависят от способа приготовления. Сравнивая свойства полученных образцов, был сделан вывод, что даже выбор процесса измельчения оказывает влияние на конечные свойства полиимидных суспензий. Показано, что предпочтительным способом измельчения является использование ручного перемалывания в агатовой ступке с периодическим охлаждением жидким азотом, а использование планетарной мельницы приводит к незначительному уменьшению электрочувствительности композиции, что может быть связано с уменьшением количества ОН-групп в процессе измельчения. Проведенное исследование показало, что модифицированные полиимиды перспективны для использования, однако необходимы дальнейшие исследования.

Для повышения электрореологического отклика получают суспензии полиимидных частиц с металлсодержащими фрагментами. В работе [24] исследованы реологические и электрореологические характеристики натрий содержащих полиимидов в зависимости от напряженности внешнего электрического поля. Установлено, что суспензии таких полиимидных частиц обладают значительным электрореологическим откликом. Показано, что увеличение содержания частиц наполнителя в суспензии приводит к увеличению электрореологического отклика. Тем не менее для достижения высоких результатов необходимо приложение высоких напряжений (4-5 кВ и более).

Немаловажным является правильный подбор компонентов будущего полиимида, что показано в работе [25] для суспензий полиимида на основе диангирида 3,3,4,4-бензофенонтетракарбоновой кислоты и 4,4'-(1,3-фениленбис(окси)) дианилина (10 масс. %) в среде силиконового масла показан отрицательный электрореологический эффект, т.е. при приложении электрического поля вязкость суспензии уменьшалась в результате эффекта электроротации частиц в среде.

Работ, непосредственно связанных с применением полиимидных нанокomпозиционных материалов в качестве дисперсной фазы, крайне мало. К примеру, в работе L. Gao и др. для усиления электрического отклика ЭРЖ также получали частицы BaTiO_3 , покрытые различными видами полимеров, таких как полиимид, хитозан, полистирол, полиакриловая кислота и полиакриламид [186]. Обнаружено, что среди исследуемых в работе систем, жидкость, наполненная частицами BaTiO_3 с полиимидным покрытием, демонстрирует самый сильный электрореологический отклик, который тесно связан с гидрофильной поверхностью и проницаемостью частиц.

Перспективным наполнителем полиимидных композитов для использования в качестве дисперсной фазы для ЭРЖ является TiO_2 благодаря его полупроводниковой природе, химической и термической стабильности. Широкое распространение TiO_2 в различных промышленных областях обусловлено не только его физическими характеристиками, но и такими ключевыми свойствами, как широкая доступность (вследствие низкой стоимости), простота получения и безопасность для человека [187,188].

Жидкости с электрореологическим откликом достаточно новая тема для исследователей, и, несмотря на слабое развитие области полиимидных нанокomпозиционных материалов для использования в качестве твердой фазы ЭРЖ, такие материалы могут быть перспективными с точки зрения улучшения стабильности таких суспензий, увеличения стабильности и величины отклика на приложение электрического поля.

1.3. Основные проблемы в области полимерных нанокomпозитов

Одним из определяющих факторов для конструкционных материалов являются физико-механические, термические и теплофизические свойства. Эпоксидные полимеры и полиимиды, используемые в таких высокотехнологичных областях, как авиационная и космическая техника, как правило, являются жесткими материалами, что благоприятно для ряда

технологических и технических применений, однако хрупкое поведение ограничивает широту использования эпоксидных полимеров. Поэтому одной из задач материаловедения является упрочнение эпоксидных полимеров для расширения сферы их применения. Частицы резины и термопластичных полимеров часто используются для уменьшения хрупкости, присущей эпоксидным полимерам. Более мягкие частицы, такие как термопластичные полимеры с температурой стеклования ниже, чем в условиях эксплуатации, включенные в эпоксидный полимер, называют пластифицирующими [189,190]. Однако добавление термопластичных полимеров также приводит к уменьшению механических свойств терморезактивных полимеров, таких как модуль упругости и предел прочности [191], в связи с чем применение эпоксидных смол в современных конструкциях ограничено [192].

Перспективными наполнителями для повышения прочностных свойств эпоксидных полимеров являются неорганические наночастицы. Эпоксидные композиты, наполненные наночастицами, обычно состоят из эпоксидной матрицы и равномерно диспергированных наночастиц [193]. Оксидные наночастицы, такие как Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 и ZrO_2 , известны как потенциальные кандидаты для использования в качестве наполнителей из-за их превосходных механических свойств (жесткости, прочности и твердости), химической инертности (устойчивости к окислению и коррозии), термической стабильности при высоких температурах и, конечно, низкой стоимости по сравнению с другими нанопополнителями, включая другие типы оксидных наночастиц, углеродные наноматериалы, такие как, углеродные нанотрубки [100, 192,194]. Включение наночастиц в эпоксидную смолу может увеличить или уменьшить скорость реакции сшивания в терморезактивных композитах [195]. В случае включения оксидных наночастиц в эпоксидную смолу сферические частицы в меньшей степени препятствуют процессу отверждения эпоксидной матрицы из-за низкого соотношения размеров, близкого к 1, по сравнению с другими нанопополнителями, такими как длинные углеродные нанотрубки.

Немаловажной задачей является обеспечение передачи нагрузки, прилагаемой к материалу, от матрицы к более жестким наночастицам за счет образования прочных межфазных взаимодействий между полимерной матрицей и наноразмерным наполнителем. С этой точки зрения рассматривают два пути введения готовых наночастиц: первый – использование наночастиц «как есть», без проведения какой-либо их подготовки (модификации, функционализации), в таком случае наночастицы могут быть связаны с эпоксидной матрицей за счет образования химических связей непосредственно частиц и матрицы, либо без образования таких взаимодействий; второй – использование наночастиц с предварительно проведенной поверхностной функционализацией или модификацией (рис. 5 Рисунок 5), которая будет обеспечивать связь наночастиц и матрицы за счет образования межфазного слоя, обеспечивающего образование химических связей «частица – межфазный слой – матрица».

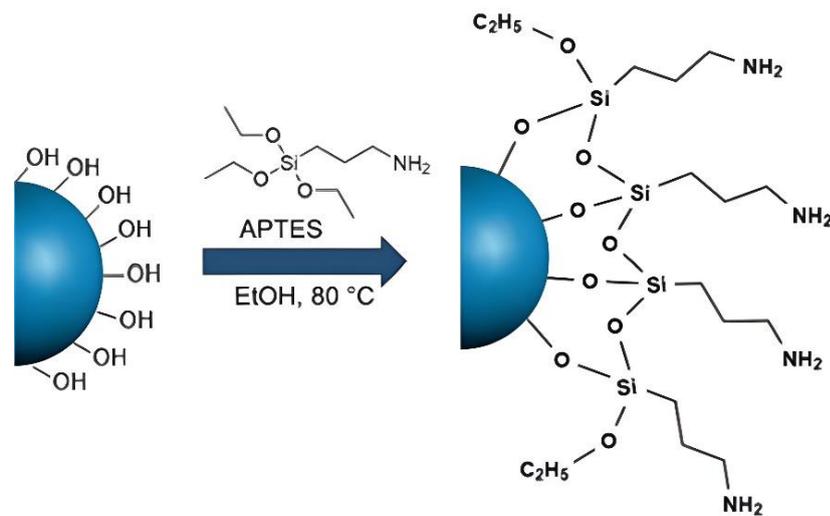


Рисунок 5 – Схематическое изображение поверхностной модификации наночастиц (3-аминопропил) триэтоксисиланом (АПТЭС) [196]

Несмотря на то, что использование поверхностной обработки наночастиц, помимо прочих достоинств, обеспечивает лучшую дисперсию в эпоксидной матрице, такой метод имеет ряд недостатков, таких как необходимость точного контроля химических реакций, трудоемкие и дорогостоящие процессы подготовки и синтеза композитов, вероятно уменьшение модуля упругости

материала, за счет пластифицирующего действия добавляемых связующих.

Сферические наночастицы имеют высокую удельную поверхность, что способствует развитию хорошего межфазного взаимодействия между эпоксидной матрицей и наночастицами и, таким образом, может привести к улучшению свойств эпоксидных нанокомпозитов [197,198]. Увеличение площади поверхности наночастиц также создает серьезную проблему агрегации и агломерации частиц из-за увеличения сил Ван-дер-Ваальса. Обычно силы Ван-дер-Ваальса рассматриваются как слабые силы, но их влияние становится достаточно заметным, при взаимодействии между наночастицами размером 1-10 нм. Поскольку наночастицы нестабильны из-за своего размера и повышенной удельной площади поверхности, они пытаются достичь более стабильного состояния, образуя агрегаты и агломераты размером в несколько микрон с помощью Ван-дер-Ваальсовых сил. Агломерация наночастиц крайне нежелательна для получения эпоксидных нанокомпозитов с улучшенными характеристиками [199], поскольку агломерированные наночастицы имеют ограниченную область взаимодействия с молекулярными цепями эпоксидной смолы, по сравнению с хорошо диспергированными частицами.

Улучшение термических, теплофизических и механических характеристик композитов на основе эпоксидных смол может быть значительным только в том случае, если наночастицы равномерно распределены в матрице, ведь упрочнение эпоксидных полимеров в основном регулируется качественной однородной дисперсией наночастиц в полимерной матрице. Для достижения равномерности распределения наполнителя используются различные процессы диспергирования, включая механическое перемешивание [200], перемешивание раствора [201], сдвиговое перемешивание [202], ультразвуковую обработку [203], а также комбинации методов, например, ультразвуковая обработка одновременно с механическим или магнитным перемешиванием [204].

1.4. Заключение по литературному обзору и постановка задач исследований

Множество исследований посвящено поиску способов упрочнения полимерных материалов, повышения их термической стойкости, приданию особых функциональных свойств путем введения наночастиц различной природы (углеродных, неорганических), однако практически не уделяется внимание технологичности производства таких материалов, в частности, кинетике отверждения ЭО в присутствии наночастиц различного размера и содержания их в материале. Введение наночастиц зачастую сопряжено с поиском эффективного способа диспергирования их в объеме материала, а также обеспечения взаимодействия наночастиц с матрицей, что также накладывает определенные технологические трудности, особенно при диспергировании наночастиц. В представленных работах для формирования нанокомпозитов с равномерным распределением наночастиц часто используют сложные многостадийные методы диспергирования или процессы получения композитов с непосредственным формированием наночастиц в материале. Одним из способов повышения технологичности и снижения стоимости производства является использование готовых наночастиц и введение их методом *ex situ*. При этом не менее важной задачей остается поиск и определение оптимального размера и содержания наночастиц в составе нанокомпозита, которые обеспечат равномерное распределение наночастиц, не образуя агрегаты частиц или обеспечивая минимальное их образование, при этом демонстрируя улучшение необходимых свойств. Наночастицы TiO_2 могут стать искомым наполнителем, за счет наличия поверхностных гидроксильных групп, обеспечивающих как образование химических связей частиц с матрицей и обеспечивая таким образом повышение механических и теплофизических характеристик материала, но и придавая полученным нанокомпозитам устойчивость к ионизирующему излучению.

В открытой и патентной литературе не были найдены публикации по использованию полиимидных нанокпозиционных материалов в качестве дисперсной фазы ЭРЖ с целью повышения электрореологического отклика таких материалов, что представляет особый интерес, поскольку некоторые виды полиимидов и неорганических частиц по-отдельности, в частности TiO_2 , проявляют высокий электрореологический отклик, и их «симбиоз» может оказать положительный результат.

Таким образом, настоящее исследование посвящено поиску новых функциональных нанокпозиционных материалов для новых областей применения с использованием наночастиц, обладающих повышенными механическими, термическими, теплофизическими свойствами, устойчивых в условиях ионизирующего излучения, при этом обеспечивая прочные межфазные взаимодействия и равномерное распределение наночастиц в объеме матрицы с исследованием технологически важных параметров для производства таких материалов в будущем.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

2.1.1. Эпоксидная матрица

Основу эпоксидной матрицы составлял ЭО на основе дианового олигомера ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) производства АО "РЕАХИМ" (Москва, Россия) с содержанием эпоксидных групп 22,6 масс. %. Олигомер ЭД-20 получается в результате реакции бисфенола-А и эпихлоргидрина. В качестве отвердителя использовали 4,4'-диаминодифенилметан (ДДМ) производства Sigma-Aldrich (Германия) без проведения дополнительной очистки. Структурные формулы представлены ниже (рис. 6 Рисунок 6).

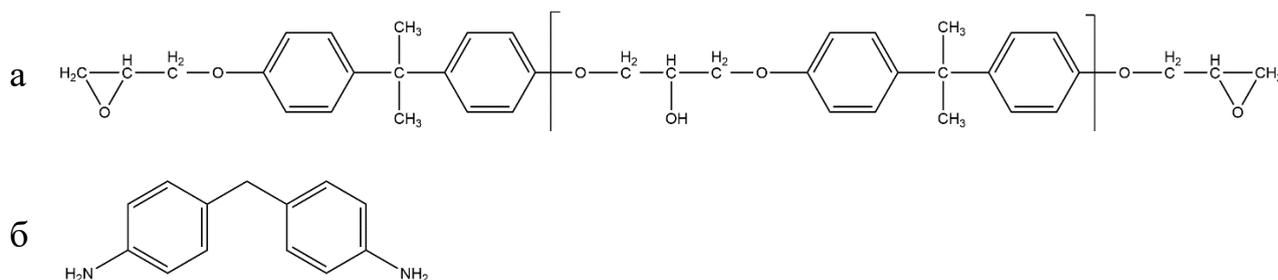


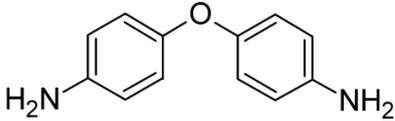
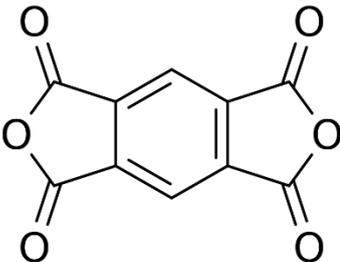
Рисунок 6 – Структурные формулы: а) эпоксидиановый олигомер ЭД-20, б) 4,4'-диаминодифенилметан

Такое сочетание компонентов эпоксидной матрицы позволяет получать жесткие эпоксидные полимеры и композиты с высокими значениями T_g .

2.1.2. Полиимидная матрица

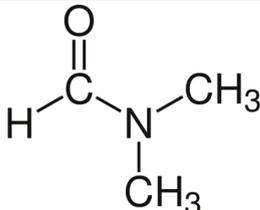
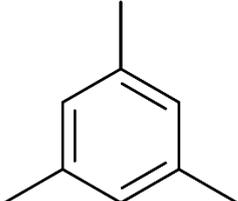
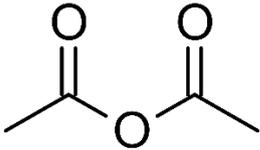
Дисперсные полиимидные композиционные материалы получали одностадийным методом, включающим получение полиамидокислоты и проведение реакции имидизации. Физико-химические свойства и структура используемых реагентов для получения полиимидных нанокompозитов приведены в табл. 1.

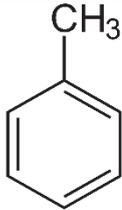
Таблица 1 – Компоненты для получения полиимидных композитов, их свойства и структурные формулы

Название	Структурная формула	Основные свойства
4,4'-Оксидианилин		$T_{\text{кип}} > 300 \text{ } ^\circ\text{C}$ $T_{\text{пл}} = 187 \text{ } ^\circ\text{C}$ $\rho = 1,417 \text{ г/см}^3$ $M_{\text{м}} = 200,24 \text{ г/моль}$ В воде нерастворим
Пиромеллитовый диангидрид		$T_{\text{кип}} = 397-400 \text{ } ^\circ\text{C}$ $T_{\text{пл}} = 286 \text{ } ^\circ\text{C}$ $\rho = 1,68 \text{ г / см}^3$ $M_{\text{м}} = 218.12 \text{ г/моль}$ Гигроскопичен

Растворители, используемые в процессе получения полиимидных композиционных материалов, представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Используемые при синтезе полиимидных композитов растворители, их структурные формулы и свойства

Название	Структурная формула	Основные свойства
Диметилформамид (DMFA)		$T_{\text{пл}} = -61 \text{ } ^\circ\text{C}$ $T_{\text{кип}} = 153 \text{ } ^\circ\text{C}$ $\rho = 0,9445 \text{ г/см}^3$ $M_{\text{м}} = 73,09 \text{ г/моль}$
Мезитилен		$T_{\text{пл}} = -44,72 \text{ } ^\circ\text{C}$ $T_{\text{кип}} = 164,72 \text{ } ^\circ\text{C}$ $\rho = 0,87 \text{ г/см}^3$ $M_{\text{м}} = 120,1938 \text{ г/моль}$
Уксусный ангидрид (ацетилацетат)		$T_{\text{пл}} = -73,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $T_{\text{кип}} = 139,6 \text{ } ^\circ\text{C}$ $\rho = 1,082 \text{ г/см}^3$ $M_{\text{м}} = 102,09 \text{ г/моль}$

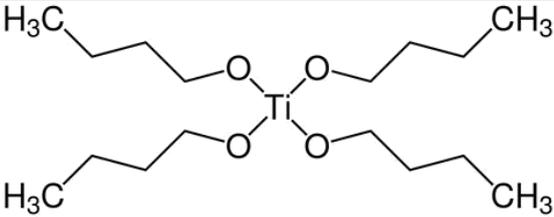
Название	Структурная формула	Основные свойства
Толуол		$T_{пл} = -95 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_{кип} = 110,626 \text{ }^\circ\text{C}$ $\rho = 0,86694 \text{ г/см}^3$ $M_m = 92,14 \text{ г/моль}$

2.1.3. Нанонаполнитель

В качестве наполнителя композиционных материалов использовались наночастицы TiO_2 разных размеров, полученные методом золь-гель синтеза, а также плазмохимическим методом в ИПХФ РАН, и коммерческий образец Nombikat UV100 производства Sachtleben Chemie GmbH (Дуйсбург, Германия) с высокими показателями удельной поверхности ($> 250 \text{ г/см}^2$) и малыми размерами ($< 10 \text{ нм}$), обозначаемые далее как $\text{TiO}_2(5)$. Более подробное определение характеристик наночастиц представлено в разделе 3.1.

Для получения наночастиц TiO_2 методом золь-гель синтеза использовались реактивы, представленные в табл. 3.

Таблица 3 – Реактивы для получения наночастиц TiO_2 методом золь-гель синтеза, их свойства и структурные формулы

Название	Структурная формула	Основные свойства
Тетрабутоксититан		$T_{пл} = -55 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_{кип} = 312 \text{ }^\circ\text{C}$ $\rho = 0,998 \text{ г/см}^3$ $M_m = 340,321 \text{ г/моль}$ гидролизуется водой
Этиловый спирт	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	$T_{пл} = -114,15 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_{кип} = 78,39 \text{ }^\circ\text{C}$ $\rho = 0,7893 \text{ г/см}^3$ $M_m = 46,069 \text{ г/моль}$ Растворим в воде

2.2. Методики синтеза наночастиц диоксида титана (IV)

2.2.1. Плазмохимический метод

Наночастицы со средними диаметрами (d_{cp}) 46 и 100 нм, обозначаемые далее, как $TiO_2(46)$ и $TiO_2(100)$ соответственно, были синтезированы в ИПХФ РАН на уникальной установке для получения нанодисперсных порошков оксидов металлов. Получение нанопорошков TiO_2 осуществляли путем окисления $TiCl_4$ в потоке кислородсодержащей (воздух или кислород) плазмы микроволнового разряда мощностью 3.0, 3.7, 4.4 кВт на специально разработанной лабораторной установке. Использование данной установки позволило варьировать расход тетрахлорида титана от 1 до 60 г/мин при расходе плазмообразующего газа в диапазоне 1.8 – 3.5 м³/ч и расходе газа-носителя 0.4–0.5 м³/ч. При этом среднемассовая температура плазменного потока в реакторе составляла 2000–3000 К. Использовали тетрахлорид титана квалификации “ос.ч.”, кислород технический и воздух. Осушку кислорода и воздуха осуществляли с помощью гранулированного цеолита типа NaA.

Используемый метод позволяет изменять размеры частиц и соотношение фаз путем регулировки расхода $TiCl_4$, плазмообразующего газа и газа-носителя. Среднемассовая температура плазменного потока в реакторе в процессе синтеза оставляла 2000-3000 К. Более полно процесс синтеза описан в работах В.И. Берестенко и др. [205,206].

2.2.2. Метод золь-гель синтеза

Золь-гель синтез является одним из перспективных методов получения наночастиц и материалов, включающих наночастицы, поскольку не требует больших затрат и позволяет получать готовый материал достаточно высокой чистоты, при этом позволяя управлять формой и размером частиц, пор, величиной удельной площади поверхности и т.д.

Наночастицы со средним размером 10 нм в данной работе получали

алкоксидным золь-гель методом путем гидролиза и конденсации тетрабутоксититана в условиях небольшого избытка воды. В процессе синтеза такого типа не образуется побочных агрессивных продуктов реакции, а сам метод является широко изученным, что и повлияло на выбор методики синтеза. Общая схема методики представлена ниже (рис. 7 Рисунок 7).

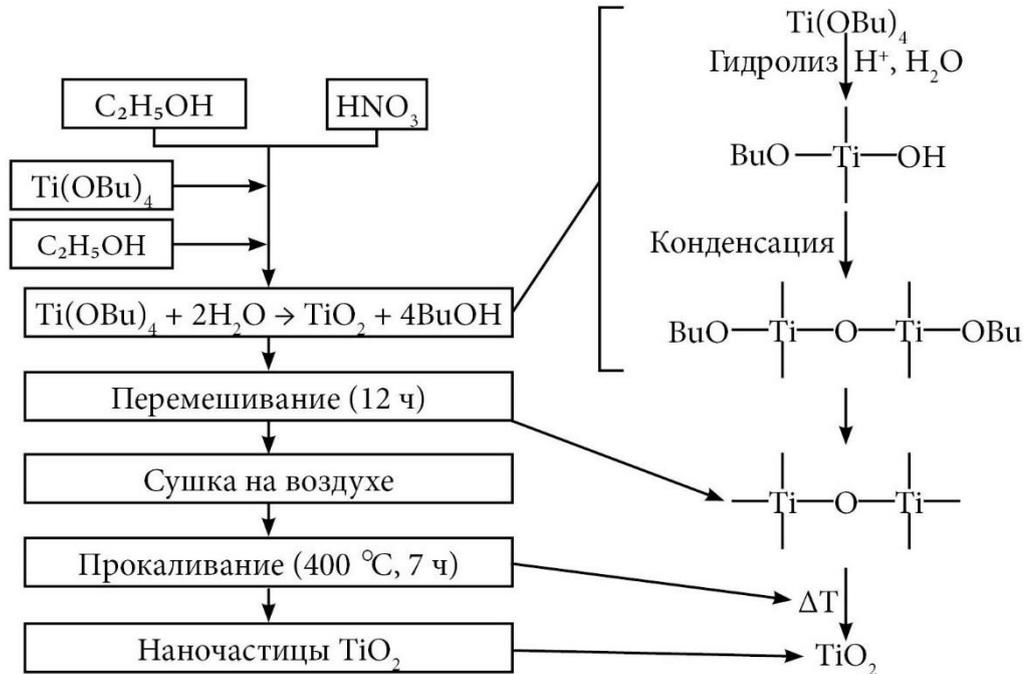
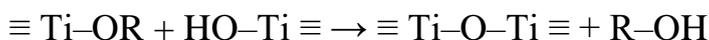
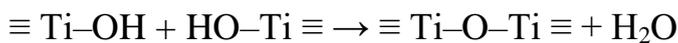


Рисунок 7 – Схема получения наночастиц TiO_2 методом золь-гель синтеза

Гидролиз ТБТ проводили путем медленного добавления (в течение 3ч) раствора этилового спирта (120 мл EtOH + 30 мл H_2O) в спиртовой раствор ТБТ (150 мл $\text{EtOH}_{\text{абс}}$ + 9,5 мл ТБТ) при перемешивании 800 об/мин на верхнеприводной мешалке. Все работы проводились в токе аргона. Количество воды на начальном этапе недостаточно для прохождения полного гидролиза и последующей конденсации, соответственно, поликонденсация идет по мере накопления продуктов гидролиза, а выделившаяся вода возвращается на стадию гидролиза:



При наличии избытка воды гидролиз проходит до полного превращения ТБТ в гель-образующие оксиды. Образовавшийся гель бело-голубого цвета

представляет собой коллоидную систему, в которой частицы TiO_2 распределены в водно-спиртовом растворе.

Полученную суспензию отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в вакууме без нагрева 4 часа, после чего подвергали прокаливанию при $400\text{ }^\circ\text{C}$ для удаления остатков воды и органических примесей. Кроме того, нагревание до определенной температуры способствует росту кристаллических зерен и образованию кристаллической структуры.

Таким образом методом золь-гель синтеза из тетрабутоксититана были получены наночастицы TiO_2 со средним диаметром 10 нм, обозначаемые в дальнейшем как $\text{TiO}_2(10)$.

2.3. Методика синтеза нанокомпозитов TiO_2 /эпоксидный полимер

Образцы TiO_2 /ЭП нанокомпозитов в виде пленок (рис. 8 Рисунок 8) толщиной 80-100 мкм получали методом *ex situ* (рис. 9 Рисунок 9). Сначала подготавливалась система эпоксидного олигомера ЭД-20 и отвердителя 4,4'-диаминодифенилметана (ДДМ). Для растворения ДДМ систему нагревали до 80-85 $^\circ\text{C}$ при постоянном перемешивании, после чего добавляли TiO_2 . Соотношение между функциональными группами олигомера к отвердителю составляло 1:1.



Рисунок 8 – Общий вид получаемых пленочных TiO_2 /ЭП композиционных материалов

Для диспергирования наночастиц систему ЭД-20, ДДМ и TiO_2

обрабатывали на ультразвуковой ванне (Sonorex Digital 10p, 35 кГц, 20 мин). Для удаления воздуха систему подвергали вакуумированию.

Вакуумированную систему подогрели и заливали между двумя стёклами, предварительно обработанными антиадгезивным составом. Толщина полученной пленки задавалась толщиной прокладки между стеклами, предварительно нагретыми до начальной температуры отверждения (90 °С). Стекла с заливкой устанавливались в специальную металлическую конструкцию и помещались в сушильный шкаф (Binder E28) для отверждения системы в пошаговом температурном режиме (в течение 3 ч при 90 °С, а затем в течение 3 ч при 160 °С) для обеспечения полного превращения эпоксидных групп [207]. Таким образом получали композиты с наименованиями $\text{TiO}_2(5)/\text{ЭП}$, $\text{TiO}_2(10)/\text{ЭП}$, $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ и $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$ с добавлением наночастиц $\text{TiO}_2(5)$, $\text{TiO}_2(10)/\text{ЭП}$, $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ и $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$, соответственно.

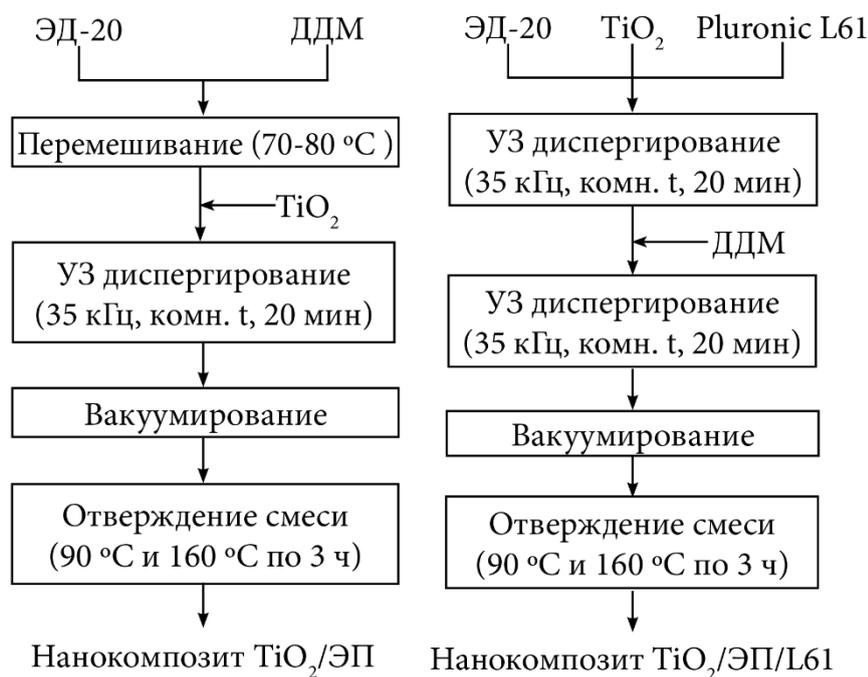


Рисунок 9 – Схемы получения $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ (а) и $\text{TiO}_2/\text{ЭП}/\text{L61}$ (б) нанокompозитов

Для улучшения диспергирования наночастиц в матрице были синтезированы композиты с использованием поверхностно-активного вещества Pluronic L61 (L61) с наименованиями: $\text{TiO}_2(10)/\text{ЭП}/\text{L61}$, $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}/\text{L61}$ и

TiO₂(100)/ЭП/L61 (рис. 9Рисунок 9б). ПАВ L61 добавляли к системе ЭД-20 и TiO₂ и подвергали ультразвуковой обработке в течение 20 мин. На следующем этапе добавляли ДДМ, растворяли его и всю систему снова обрабатывали ультразвуком в течение 20 мин. Далее систему из олигомера, отвердителя и наночастиц вакуумировали, нагревали, заливали между стеклами и отверждали по технологии 3 ч – 90 °С и 3 ч – 160 °С.

Образцы для испытаний на ударную вязкость изготавливали по методике, аналогичной пленочным композитам, при этом заливку осуществляли в специально подготовленную силиконовую форму, также предварительно обработанную антиадгезивным составом.

2.4. Методика синтеза нанокompозитов TiO₂/полиимид

TiO₂/ПИ нанокompозиты получали методом *ex situ* (рис. 10Рисунок 10). Для получения полиамидокислоты использовали 4,4'-оксидианилин (ОДА) и пиромеллитовый диангидрид (ПМДА). В колбу добавляли ОДА и растворяли в N,N-диметилформамиде (ДМФА) при перемешивании в течение 30-60 мин с соотношением ОДА:ДМФА 1:10 г. После растворения ОДА к раствору добавляли раствор ПМДА в мезитилене, равном по количеству ДМФА. ОДА и ДМФА вносятся в мольном соотношении 1:1. Систему продолжали перемешивать в течение 6 часов. Далее вводили необходимое количество наночастиц, перемешивали и увеличивали температуру суспензии до 170 °С.

Формирование нанокompозита осуществляли путем нагрева на масляной бане до 170 °С и выдерживании при этой температуре 7 часов в условиях интенсивного перемешивания 500-1500 об/мин. В процессе прохождения реакций поликонденсации полиамидокислоты и имидизации при охлаждении выпадает осадок. После охлаждения до комнатной температуры перемешивание останавливали, из колбы удаляли растворитель до уровня осевшего осадка и промывали толуолом для удаления остатка непрореагировавших компонентов и растворителей. Осадок отфильтровывали, дополнительно промывали

ацетилацетатом и толуолом. Предварительную сушку выполняли при вакуумировании без нагрева, окончательно – в нагревательном шкафу при 70 °С.

Таким образом получали TiO₂(46)/ПИ нанокompозиты с содержанием TiO₂ 0.33, 0.99, 1.65 и 3.3 об. %, а также полиимид (ПИ) без наночастиц.

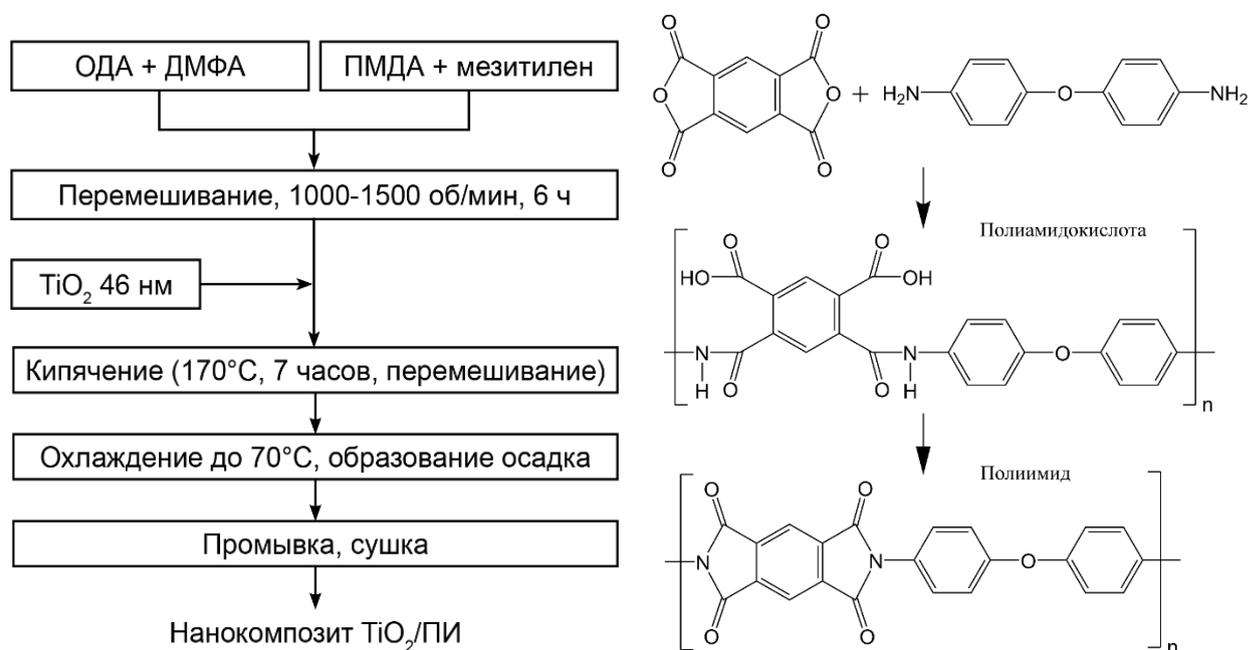


Рисунок 10 – Схема получения TiO₂/ПИ нанокompозитов и реакций при их получении

Перспективным и технологически выгодным является способ одностадийного *in situ* синтеза композитов, предполагающего формирование наночастиц непосредственно в процессе формирования матрицы. В данной работе предложен новый способ получения полиимидных нанокompозитов, наполненных наночастицами TiO₂ с равномерным распределением наночастиц в матрице (подробнее в разделе 4.1). По разработанной методике получены TiO₂/ПИ *in situ* нанокompозиты.

2.5. Методы исследования полученных наночастиц TiO₂ и полимерных нанокompозитов

Для определения содержания углерода, азота и водорода использовали элементный анализатор "VarioMicrocube" от компании Elementar GmbH

(Германия), применяя классический метод Дюма–Прегля – сжигание анализируемой пробы в присутствии окислителя в токе инертного газа. Разделение газов происходит по классической технологии "продувка и ловушка" на трех адсорбционных колонках. Для **определения содержания Тi** использовался атомно-абсорбционный спектрофотометр ААС-3 производства VEB Feinmesszeugfabrik (Обераммергау, Германия, 1988). При пробоподготовке образцов навеску точной массы растворяли с помощью смеси трех концентрированных кислот: HCl, HClO₄, HNO₃

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Aeris производства Malvern PANalytical B.V. (Вустершир, Великобритания) в интервале углов рассеяния от 5 до 100° с шагом сканирования 2θ – 0.02°, излучение – CuKα, λ = 1.5460 Å. Прибор оснащен керамической рентгеновской трубкой с медным анодом производства PANalytical и быстродействующим линейным детектором PIXcel1D. Средний размер кристаллитов (d_{ср}) рассчитывался по уширению линий в спектре с помощью уравнения Шеррера (1):

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

где k - безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера), равный 0.92 (для сферических частиц); β - ширина рефлекса на половине максимума интенсивности; λ - длина волны рентгеновских лучей; θ - угол дифракции. Коэффициент K может принимать различные значения в зависимости от формы частиц, для сферических, например, обычно принимают как 0.9. В другом случае, когда кристаллиты имеют кубическую форму, постоянную можно рассчитать по следующей формуле (2):

$$K = \frac{6|h|^3}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}(6h^2-2|hk|+|kl|-2|h|)} \quad (2)$$

где h, k и l – индексы Миллера (кристаллографические индексы, характеризующие расположение атомных плоскостей в кристалле).

Анализ функциональных групп, а также полноты протекания реакции имидизации полученных соединений осуществляли с помощью регистрации ИК-

спектроскопии с использованием ИК-спектрометра ALPHA от Bruker Optik GmbH (Эттинген, Германия) со спектральным разрешением 2 см^{-1} в диапазоне волновых чисел $4000\text{-}260 \text{ см}^{-1}$. Спектры порошков TiO_2 , а также полиимидов и $\text{TiO}_2/\text{ПИ}$ нанокомпозитов получали методом пропускания в таблетках с KBr. Спектры эпоксидных нанокомпозитов получали с помощью приставки для спектров НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения). Для управления оборудованием и обработки данных использовались программы OPUS v6.5 и OriginPro 2018 v9.5.1 соответственно.

Величину **удельной поверхности** определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (при -77 °K) на сорбционном анализаторе "AUTOSORB-1" компании Quantachrome (США). Подготовка образцов включала стадию дегазации при температурах от 80 до 150 °C .

Морфологические характеристики синтезированных наночастиц изучали с помощью микрофотографий, полученных на универсальном просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-1400 PLUS производства JEOL (Акисима, Япония) при ускоряющем напряжении 120 кВ . По результатам анализа изображений были рассчитаны гистограммы распределения частиц по размерам. Для исследования образец диспергировали в изопропиловом спирте с помощью ультразвука, после чего суспензию капали на медную сетку, покрытую аморфной углеродной пленкой. Также получались электронно-дифракционные картины (электронограммы), по которым дополнительно оценивали фазовый состав наночастиц TiO_2 .

Микроструктуру синтезированных нанокомпозитов изучали на сканирующем автоэмиссионном микроскопе Zeiss LEO SUPRA 25 фирмы Carl Zeiss (Оберкохен, Германия, 2008) с применением напыления углерода на образцы.

Термические свойства изучали методами термогравиметрического анализа на анализаторе для термогравиметрического и дифференциального термического анализа TGA/SDTA851e компании Mettler-Toledo GmbH

(Неникон, Швейцария) в диапазоне температур от 20 до 450 °С при скорости повышения температуры 10°/мин. Температуру стеклования определяли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC822e/200 компании Mettler-Toledo GmbH (Неникон, Швейцария). Управление приборами и обработка результатов производилась с использованием программного пакета STAR v15.00a.

Диэлектрические измерения проводили методом широкополосной диэлектрической спектроскопии на Уникальной научной установке «Установка для измерения спектров электрической дипольной релаксации и их изменений под действием света» в диапазонах частот $f = 10^{-2}$ – 10^5 Гц и температур от –140 до 220 °С. Температуру образца во время измерений контролировали с точностью 0.1 °С. Напряжение между электродами 1 В. Измерительная ячейка состояла из двух электродов из нержавеющей стали. Диаметр электродов 10 мм. В экспериментах использовали напряжение между электродами 1 В. Образцы TiO₂/ЭП нанокompозитов вырезали по размеру электрода, дисперсные TiO₂/ПИ нанокompозиционные материалы прессовали в таблетки диаметром 10 мм.

Для разделения вкладов сквозной проводимости и электрической дипольной релаксации использовали математическую аппроксимацию зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$ (ε' – действительная часть, ε'' – мнимая часть) от частоты электрического поля, с использованием суммы двух функций Гаврильяка–Негами и члена, отвечающего за сквозную проводимость (σ_0) (3):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \sum_{i=1}^2 \left[\frac{\Delta\varepsilon_i}{(1+(j\omega\tau_i)^{\alpha_i})^{\beta_i}} + \varepsilon_{\infty i} \right] - \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0\omega} \right)^N \quad (3)$$

где N – фактор наклона, – разность между низкочастотным и высокочастотным пределами ε' , τ_i – время релаксации, α_i и β_i – параметры формы, $j = \sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi f$ – круговая частота поля.

Для описания неаррениусовских зависимостей, наблюдаемых выше T_g , использовали эмпирическую формулу Фогеля–Фулчера–Таммана (4):

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-B}{T-T_0}\right), \quad (4)$$

где $\sigma(T)$ – проводимость при температуре T , σ_0 – предэкспоненциальный фактор (характерная проводимость при высоких температурах), B – эмпирическая постоянная, связанная с энергией активации для проводимости, T_0 температура, при которой проводимость теоретически становится нулевой.

Физико-механические испытания в режиме растяжения проводились на универсальной испытательной машине Zwick/Roel Z010 TC-FR010TH (Ульм, Германия, 2002). Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 11262-2017 для пленочных образцов размером 10×100 мм (рис. 11 Рисунок 11) со скоростью нагружения 1 мм/мин при комнатной температуре.

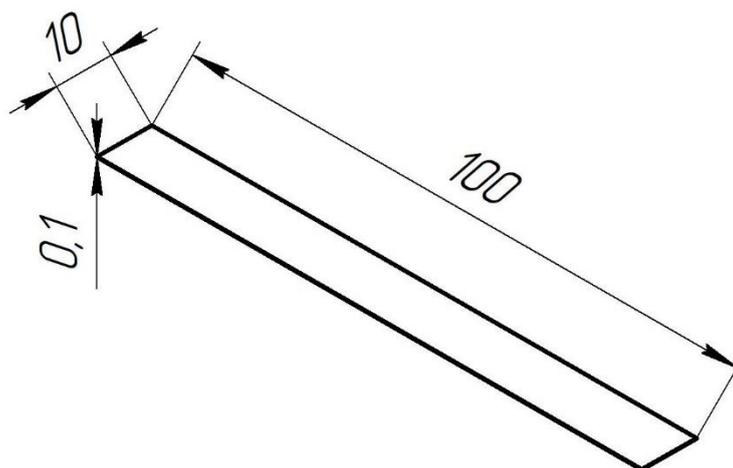


Рисунок 11 – Геометрические параметры образцов для физико-механических испытаний на разрыв

Для расчета напряжения (σ) и относительного удлинения (ε) использовали следующие уравнения (5, 6):

$$\sigma = \frac{F_n}{A} \quad (5)$$

где F_n - растягивающее усилие, A - номинальное поперечное сечение образца.

$$\varepsilon = \frac{\Delta \ell}{\ell_0} = \frac{\ell - \ell_0}{\ell_0} \quad (6)$$

где $\Delta \ell$ - изменение длины образца, ℓ_0 - начальная длина, ℓ - конечная длина.

Ударную вязкость по Шарпи (без надреза) определяли путем испытаний на двухопорный ударный изгиб на маятниковом ударном копре производства Zwick (Германия) в соответствии с ГОСТ 4647-80 на образцах размером 4×6×50 мм без надреза (рис. 12 Рисунок 12). Для расчета величины ударной вязкости (a_n), использовали уравнение (7):

$$a_n = \frac{A_n}{b \cdot h} \cdot 10^3 \quad (7)$$

где A_n – энергия удара, затраченная на разрушение образца без надреза (Дж), b – ширина образца (мм), h – толщина образца (мм).

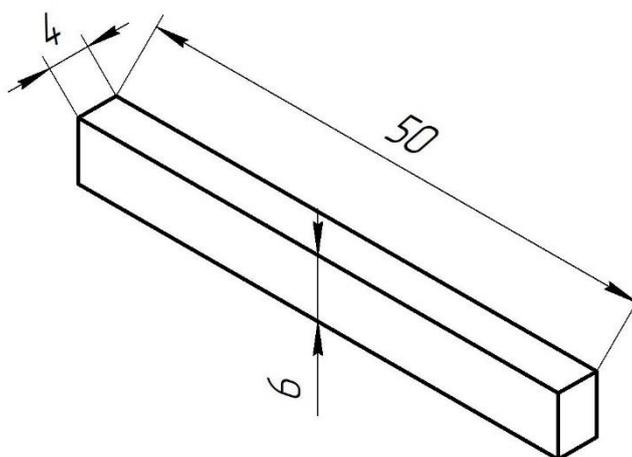


Рисунок 12 – Геометрические параметры образцов для испытаний на ударную вязкость по Шарпи

Динамический механический анализ (ДМА) образцов проводили с использованием прибора для динамического механического анализа DMA 242 C (фирмы Netzsch-Gerätebau GmbH, Германия) в режиме растяжения при непрерывном сканировании температуры от -140 до 210 °С со скоростью 2°/мин в атмосфере гелия для образцов размером (ДхШхВ) 10х3х0.1 мм (рис. 13 Рисунок 13). К образцам прикладывалась синусоидальная осциллирующая сила, позволяющая развить максимальную амплитуду деформации 30 мкм, при трех фиксированных частотах 0.1, 1 и 10 Гц.

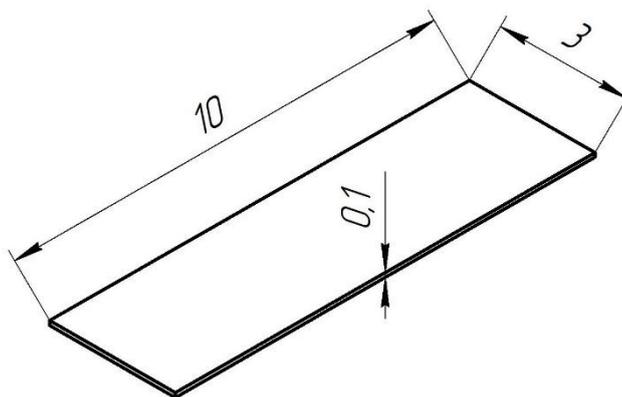


Рисунок 13 – Геометрические параметры образцов для динамического механического анализа

Гамма-облучение осуществлялось на Уникальной научной установке «Гамматок-100» в ФИЦ ПФХ и МХ РАН. Установка имеет неподвижный облучатель типа «белые колесо» с 32 источниками ^{60}Co . Мощность дозы γ -облучения 7 кГр/час, накопленную дозу изменяли временем пребывания образцов в облучаемой зоне.

Реологические и электрореологические исследования $\text{TiO}_2/\text{ПИ}$ нанокompозитов проводили на реометре Rheostress RS150 производства HAAKE GmbH (Карлсруэ, Германия) с блоком измерения конус-плоскость (угол конуса 2° , зазор 0.105 мм, $d = 70$ мм). Кривые течения измерялись для суспензий образца 5 об. % в среде полидиметилсилоксанового масла ПМС-400 (Пента-92, Россия) в зависимости от скорости сдвига в диапазоне от 0 до 600 c^{-1} . Температуру контролировали с помощью жидкостного термоконтроллера Haake DC50.

Реокинетику отверждения ЭП и $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокompозитов определяли посредством реологических исследований на реометре MCR 702 Twin Drive производства Anton Paar GmbH (Грац, Австрия) с блоком измерения плоскость-плоскость ($d = 25$ мм) при постоянной температуре 90°C . Для расчета абсолютных степеней превращения (конверсии) использовалась формула (8):

$$\beta = \frac{Q}{Q_{\max}}, \quad (8)$$

где Q – теплота процесса при изотермическом режиме отверждения, Q_{\max} – максимальная теплота процесса.

ГЛАВА 3. КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА С НАНОЧАСТИЦАМИ TiO_2

3.1. Состав и структура наночастиц диоксида титана (IV)

Используемые в работе наночастицы были всесторонне исследованы и охарактеризованы. Морфологию частиц изучали методом ПЭМ. Согласно полученным изображениям (рис. 14) наночастицы представляют собой однородные сферические частицы. Средние диаметры наночастиц $\text{TiO}_2(5)$, $\text{TiO}_2(10)$, $\text{TiO}_2(46)$ и $\text{TiO}_2(100)$ составили 5, 10, 46 и 100 нм соответственно.

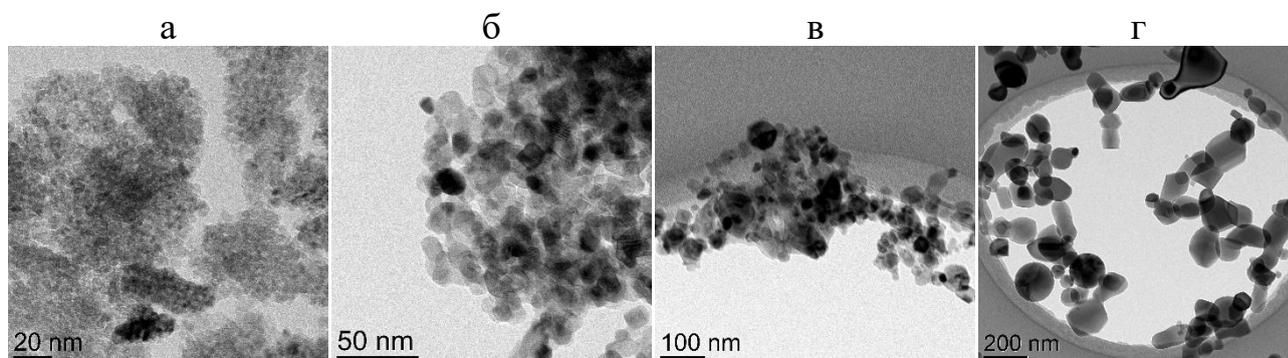


Рисунок 14 – ПЭМ изображения наночастиц: а – $\text{TiO}_2(5)$, б – $\text{TiO}_2(10)$, в – $\text{TiO}_2(46)$, г – $\text{TiO}_2(100)$

Построенные гистограммы распределения размеров частиц (рис. 15) симметричны, или близки к симметричной форме, что указывает на нормальное распределение. Величина стандартного отклонения свидетельствуют о широком распределении размеров частиц $\text{TiO}_2(46)$ и $\text{TiO}_2(100)$, полученных плазмохимическим методом ($\sigma = 17\%$ и 37%), и монодисперсном – для полученных методом золь-гель синтеза ($\sigma = 3\%$), а также для коммерческого образца ($\sigma = 1\%$).

Степень дисперсности частиц также подтверждается величиной коэффициента полидисперсности (PDI), который составил 0.04, 0.09, 0.13 и 0.14 для наночастиц $\text{TiO}_2(5)$, $\text{TiO}_2(10)$, $\text{TiO}_2(46)$ и $\text{TiO}_2(100)$, соответственно. PDI менее 0.1 указывает на высокую степень однородности размеров частиц.

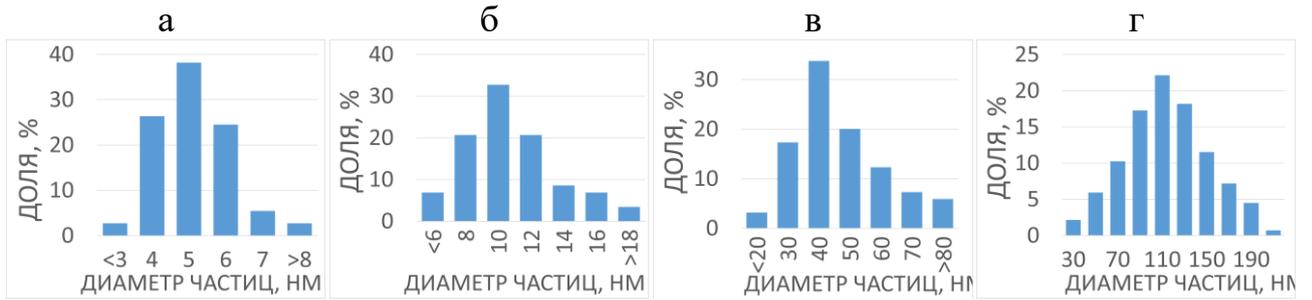


Рисунок 15 – Гистограммы распределения размеров наночастиц: а – $\text{TiO}_2(5)$, б – $\text{TiO}_2(10)$, в – $\text{TiO}_2(46)$, г – $\text{TiO}_2(100)$

Анализ электронограмм (рис. 16) – картин дифракции электронов – позволил установить фазовый состав: смесь анатаза и рутила для частиц $\text{TiO}_2(46)$ и $\text{TiO}_2(100)$, анатаз для частиц $\text{TiO}_2(10)$ и $\text{TiO}_2(5)$. Сигналы брукита в основном близки к сигналам анатаза и рутила, что представляет сложность в определении фазового состава по электронограммам. Тем не менее, отсутствие сигналов атомных плоскостей (hkl) 211, 221 и 302 брукита, которые не совпадают с атомными плоскостями других полиморфных модификаций, позволяет сделать вывод о его отсутствии в составе наночастиц

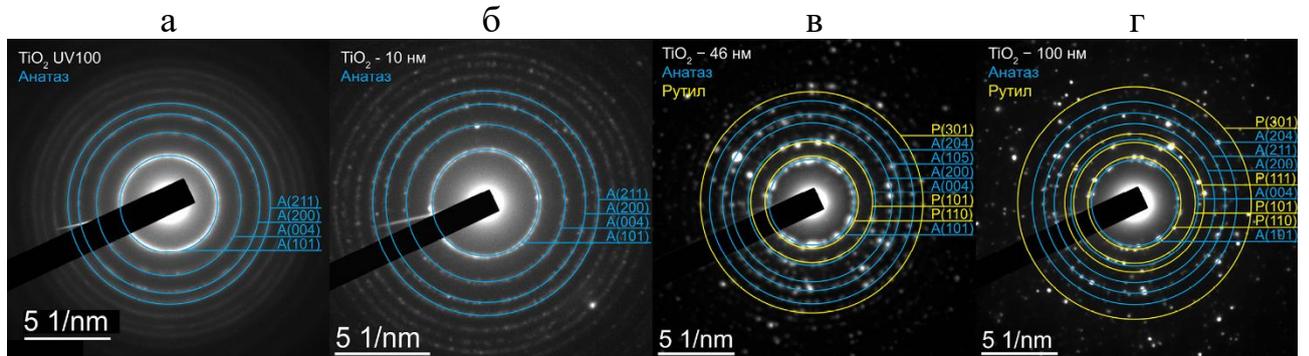


Рисунок 16 – Электронограммы наночастиц: а – $\text{TiO}_2(5)$, б – $\text{TiO}_2(10)$, в – $\text{TiO}_2(46)$, г – $\text{TiO}_2(100)$

Более детально фазовый состав оценивали по результатам РФА (рис. 17). В частицах $\text{TiO}_2(46)$ и $\text{TiO}_2(100)$ было подтверждено присутствие двух полиморфных модификаций TiO_2 : анатаза (карточка JCPDS № 21-1272 или идентификатор RRUFF R060277.9) на углах $2\theta = 25.3, 37.8, 48.0, 53.9, 55.0, 62.7$ и рутила (карточка JCPDS № 21-1276 или идентификатор RRUFF R110109.9) на углах $2\theta = 27.5, 36.1, 41.6, 44.0, 54.3, 56.6, 64.1$. Частицы $\text{TiO}_2(10)$, полученные

методом золь-гель синтеза, представляли собой анатазную полиморфную модификацию. Наблюдаемая разница в интенсивности пиков анатаза и рутила в частицах $\text{TiO}_2(46)$ и $\text{TiO}_2(100)$ обусловлена различным относительным содержанием этих полиморфных модификаций. Количественное соотношение фаз в составе частиц определялось по соотношению относительных интенсивностей дифракционных рефлексов анатазной (101) и рутильной (110) модификаций и составили: 75% анатаз и 25% рутил для $\text{TiO}_2(46)$, 54% анатаз и 46% рутил для $\text{TiO}_2(100)$. Рассчитанные средние размеры кристаллитов по уравнению Шеррера составили 8 нм, 36 нм и 95 нм для $\text{TiO}_2(10)$, $\text{TiO}_2(46)$ и $\text{TiO}_2(100)$ соответственно. Следует отметить, что эти значения близки к результатам, полученным с помощью ПЭМ, из чего можно заключить, что дефекты кристаллических решеток, вызванные микродеформациями, не играют существенной роли в уширении рефлексов на рентгенограммах

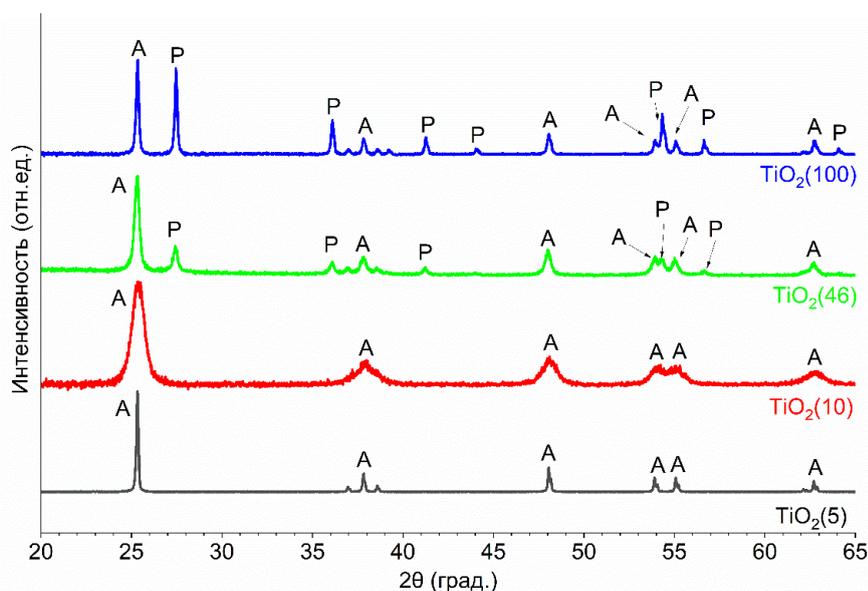


Рисунок 17 – Дифрактограммы наночастиц. Обозначения: А – анатаз, Р – рутил, $d_{\text{ср}}$ – средний диаметр частиц

Состав и микроструктуру исследовали с использованием ИК-спектроскопии. На ИК-спектрах наночастиц TiO_2 наблюдалась типичная картина (рис. 18): широкий пик валентных колебаний в диапазоне $900\text{-}400\text{ см}^{-1}$, представляющий собой суперпозицию полос, связанных с асимметричными

деформационными колебаниями фрагментов O–Ti–O (выше 600 см^{-1}) и Ti–O–Ti (ниже 500 см^{-1}), что характерно для полиморфных модификаций TiO_2 и согласуется с литературными данными [208,209]. Полосы при 1633 см^{-1} и в диапазоне $3100\text{--}3650\text{ см}^{-1}$ соответствуют деформационным и валентным колебаниям OH групп на поверхности частиц и адсорбированных молекул воды. Видно, что с уменьшением размера частиц увеличивается содержание OH групп в области $3100\text{--}3650\text{ см}^{-1}$, что согласуется с результатами элементного анализа.

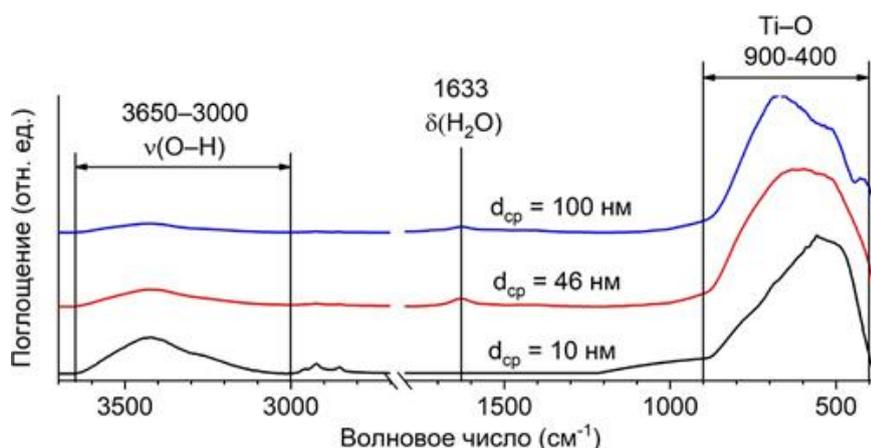


Рисунок 18 - ИК-спектры пропускания наночастиц TiO_2

Согласно полученным данным элементного анализа на содержание титана, кислорода и водорода результаты согласуются с рассчитанными теоретическими значениями (табл. 4), что позволяет судить о чистоте используемых частиц и отсутствии примесей.

Таблица 4 – Элементный состав полученных наночастиц TiO_2

$d_{cp}\text{ TiO}_2$, нм	Ti, масс. % (теор.)	O, масс. % (теор.)	H, масс. % (теор.)	Ti, масс. % (практ.)	O, масс. % (практ.)	H, масс. % (практ.)
$\text{TiO}_2(10)$	59.934	40.066	0	$59.51\pm 0,35$	$39.75\pm 0,4$	$0.654\pm 0,082$
$\text{TiO}_2(46)$				$59.54\pm 0,6$	$39.62\pm 0,4$	$0.233\pm 0,003$
$\text{TiO}_2(100)$				$59.59\pm 0,6$	$39.53\pm 0,4$	$0.043\pm 0,014$

В наночастицах обнаружено присутствие водорода, что указывает на наличие поверхностных OH групп, причем с уменьшением размера частиц

содержание таких элементов, как кислород и водород возрастает, что связано с ростом удельной поверхности наночастиц (табл. 5), и согласуется с результатами ИК-спектроскопии.

Таблица 5 – Характеристики полученных наночастиц TiO₂

d _{ср} TiO ₂ , нм	S _{уд} , м ² /г	ρ, г/см ³	Фазовый состав	
			Анатаз, %	Рутил, %
TiO ₂ (5)*	273.1	-	100	0
TiO ₂ (10)	114.3	3.2302	100	0
TiO ₂ (46)	42.5	4.2495	75	25
TiO ₂ (100)	13.3	4.2700	54	46

*Образец коммерческих наночастиц TiO₂ от Sachtleben Chemie GmbH марки Hombikat UV100

3.2. Влияние режима диспергирования наночастиц на их агрегацию

В процессе синтеза полимерных нанокомпозиционных материалов методом *ex situ*, т.е. путем введения заранее готовых частиц, главной проблемой является достижение равномерного распределения их в полимерной матрице, как отмечалось в разделе 0. Обладая высокой поверхностной энергией, наночастицы склонны к агрегации, что уменьшает их вклад в свойства нанокомпозитов. Одним из доступных и распространённых способов решения этой проблемы является использование ультразвуковой (УЗ) обработки для улучшения диспергирования частиц. Поэтому на начальном этапе исследований было оценено влияние УЗ обработки на равномерность распределения частиц в матрице. Поставлено 2 типа экспериментов: в первом случае УЗ обработке подвергали систему ЭД-20 и TiO₂, после чего добавляли отвердитель и проводили отверждение; во втором случае УЗ обработку проводили для системы с отвердителем. Время обработки выбрано с учетом предыдущих исследований и составляло 20, 40 и 60 мин. Показано, что независимо от способа подготовки системы оптимальное время диспергирования в данной системе на используемой УЗ ванне составляет 20 мин., что видно по результатам СЭМ (рис. 19).

Как видно на рис. 19а, наночастицы $\text{TiO}_2(10)$ образуют агрегаты большого размера (до 850 нм), что не удается устранить как при ультразвуковой обработке, так и при использовании ПАВ. По-видимому, для наночастиц $\text{TiO}_2(10)$ и $\text{TiO}_2(5)$, ввиду их высокой поверхностной энергии, нужны особые подходы для диспергирования. Кроме того, в процессе отверждения на начальных этапах вязкость эпоксидного связующего уменьшается вследствие нагрева, что также способствует движению частиц для образования агрегатов.

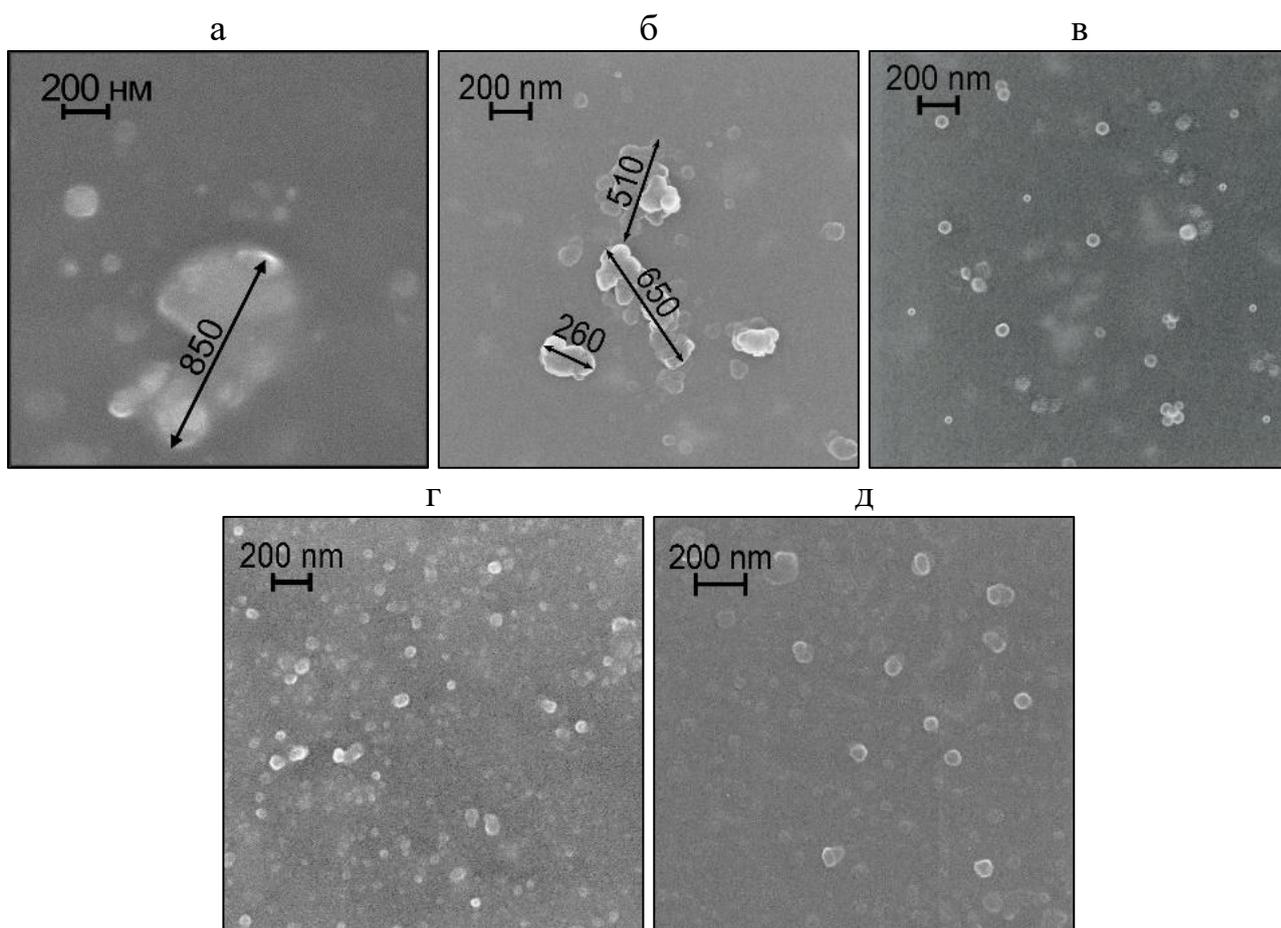


Рисунок 19 – Результаты СЭМ композитов с содержанием TiO_2 0.27 об. %: а – $\text{TiO}_2(10)/\text{ЭП}$, б – $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ без УЗ, в – $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$, г – $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}/\text{L61}$, д – $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$

Полученные плазмохимическим методом $\text{TiO}_2(46)$ без применения УЗ обработки также образуют агрегаты размером до 650 нм, что превышает средний диаметр частиц в 14 раз (рис. 19б). Применение ультразвуковой обработки позволяет эффективно разрушить агрегаты частиц и достаточно равномерно

распределить их в матрице (рис. 19в), тем не менее, скопления частиц присутствуют и, вероятно, образуются на стадии заливки или на начальном этапе отверждения эпоксидной смолы, когда ее вязкость не значительна. Применение ПАВ в системе $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ также позволяет добиться приемлемого распределения частиц в матрице (рис. 19г), но, как известно, использование ПАВ зачастую приводит к пластификации матрицы.

В композитах, наполненных $\text{TiO}_2(100)$, было обнаружено, что эти наночастицы не подвергаются агрегации ввиду их сравнительно более низкой поверхностной энергии даже без использования ультразвуковой обработки или добавления ПАВ (рис. 19д).

Таким образом, использование наночастиц $\text{TiO}_2(10)$ и $\text{TiO}_2(5)$ требует усложнения технологии получения нанокомпозитов для равномерного распределения наночастиц в эпоксидной матрице. Тем не менее, использование УЗ обработки и ПАВ позволяет предотвратить агрегацию в случае наночастиц $\text{TiO}_2(46)$ и $\text{TiO}_2(100)$.

3.3. Кинетика отверждения нанокомпозитов TiO_2 /эпоксидный олигомер

Введение наноразмерных частиц в эпоксидную матрицу может оказывать влияние на отверждение ЭО. Знание кинетических закономерностей отверждения позволяет установить наиболее эффективные технологические режимы процесса получения нанокомпозитов, для чего было проведено реологическое исследование скорости отверждения ЭО, в зависимости от размера и содержания TiO_2 . Реологические исследования кинетики отверждения (рис. 20) свидетельствуют, что введение наночастиц TiO_2 позволяет увеличить скорость процесса отверждения ЭО. Видно, что вязкость зависит как от размера частиц, так и от их содержания в образце: вязкость повышается раньше при уменьшении размера частиц и увеличении их содержания в образцах. Следовательно введение наночастиц увеличивает скорость отверждения ЭО, при этом наночастицы $\text{TiO}_2(10)$ и $\text{TiO}_2(5)$ оказывают заметное влияние на скорость процесса отверждения.

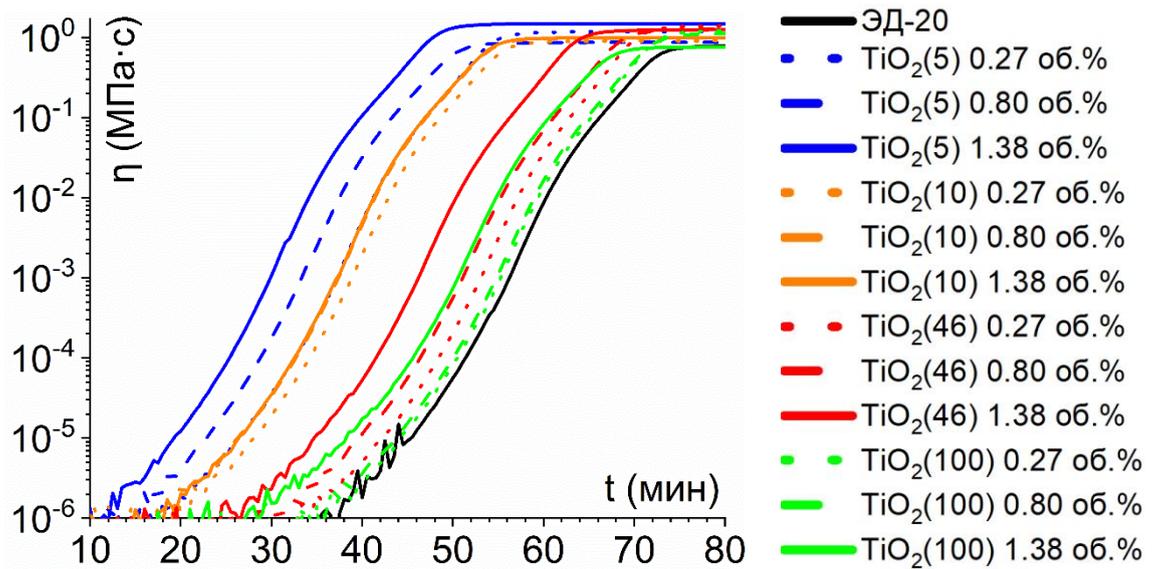


Рисунок 20 – Кривые вязкости в процессе отверждения ЭД-20 с TiO_2 разного размера и варьированием содержания

Наиболее наглядным с точки зрения скорости отверждения являются графики первой производной кривых вязкости (рис. 21). Для упрощения представления приведены кривые при содержании наночастиц TiO_2 1.38 об. %. Видно, что максимальная скорость отверждения, определяемая по пикам соответствующих кривых, достигается на 8%, 14%, 33% и 51% раньше при использовании $\text{TiO}_2(100)$, $\text{TiO}_2(46)$, $\text{TiO}_2(10)$ и $\text{TiO}_2(5)$, соответственно.

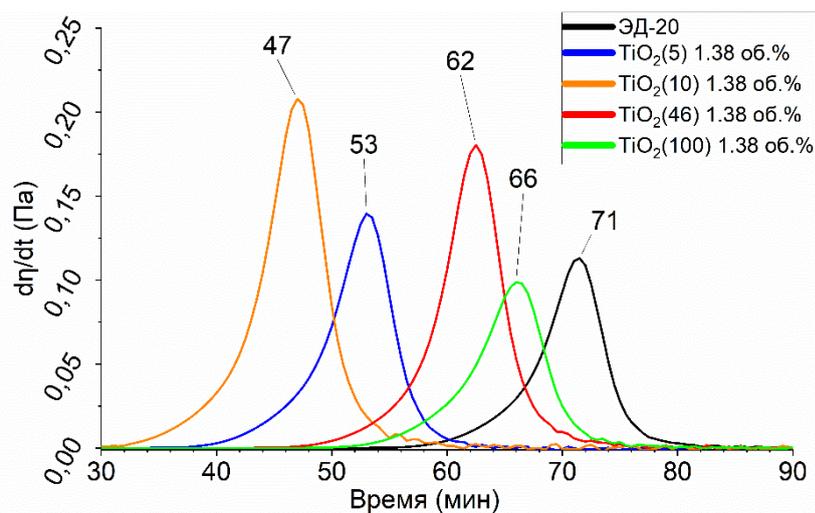


Рисунок 21 – Производная вязкости в процессе отверждения ЭД-20 TiO_2 разного размера при содержании 1.38 об. %

На ранних этапах отверждения ЭО вязкость во времени изменяется линейно, однако при достижении т.н. точки кроссовера (точки пересечения модуля сохранения и модуля потерь, при этом $\text{tg}\delta=1$) вязкость резко увеличивается из-за начала образования трехмерной сетки полимера. Преодоление точки кроссовера свидетельствует о переходе от жидкого состояния к твердому. При добавлении TiO_2 наблюдается увеличение скорости отверждения, что приводит к более раннему достижению точки кроссовера. На рис. 22 видно смещение точки пересечения модулей сохранения и потерь при уменьшении размера вводимых наночастиц на 9%, 15%, 30% и 41% при использовании $\text{TiO}_2(5)$, $\text{TiO}_2(10)$, $\text{TiO}_2(46)$ и $\text{TiO}_2(100)$, соответственно.

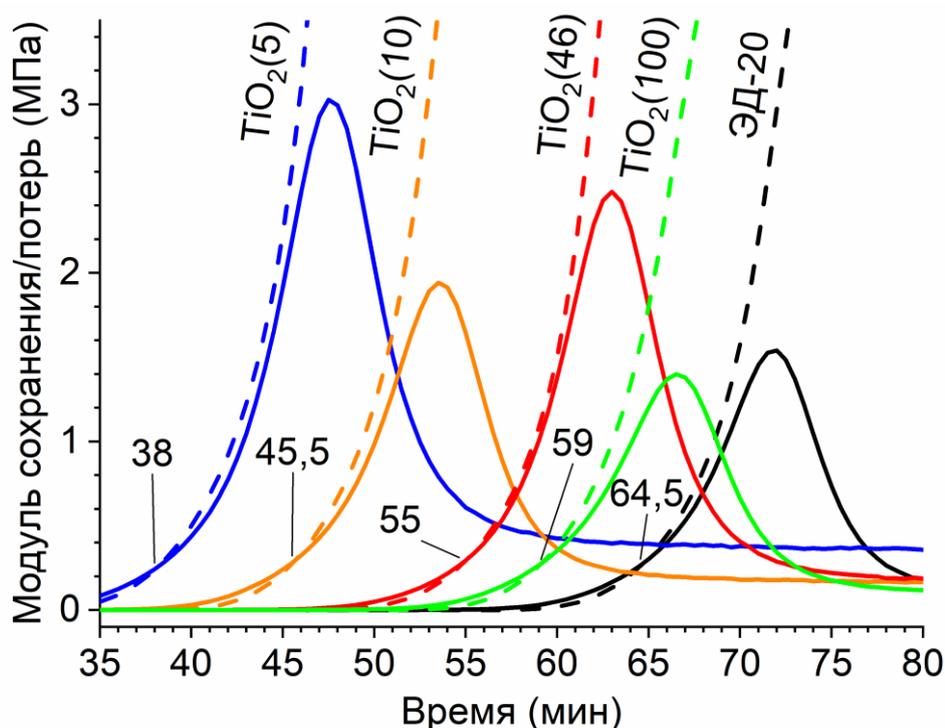


Рисунок 22 – Кривые модулей сохранения и потерь при реологических исследованиях кинетики отверждения ЭО при содержании TiO_2 1.38 об. % разного размера (цифрами отмечено время точки кроссовера)

Более наглядно влияние размера и содержания наночастиц на время достижения точки гелеобразования представлено на рис. 23. Видно, что повышение содержания наночастиц также оказывает влияние на скорость отверждения эпоксидной матрицы.

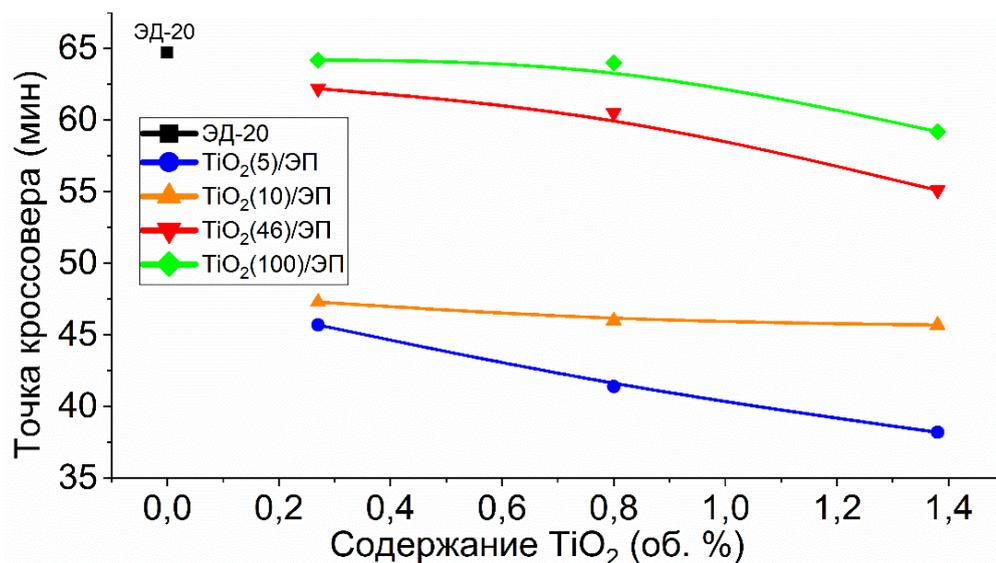


Рисунок 23 – Зависимость времени достижения точки кроссовера от размера и содержания наночастиц TiO_2

Представленные результаты систематизированы в табл. 6 для облегчения анализа, сравнения и обработки информации.

Таблица 6 – Результаты реологических измерений процесса отверждения ЭО в присутствии TiO_2 разного размера

Образец	TiO_2 , об. %	Максимальная скорость отверждения $\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{max}$, с^{-1}	Время достижения $\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{max}$, мин	Время точки кроссовера ($\text{tg}\delta=1$), мин
ЭД-20	0	0.11	71.5	64.7
$\text{TiO}_2(5)/\text{ЭП}$	0.27	0.12	54.4	45.7
$\text{TiO}_2(5)/\text{ЭП}$	0.8	0.13	53.4	41.4
$\text{TiO}_2(5)/\text{ЭП}$	1.38	0.13	53.1	38.2
$\text{TiO}_2(10)/\text{ЭП}$	0.27	0.17	53.0	47.3
$\text{TiO}_2(10)/\text{ЭП}$	0.8	0.12	49.2	46.0
$\text{TiO}_2(10)/\text{ЭП}$	1.38	0.21	47.0	45.7
$\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$	0.27	0.21	69.5	62.2
$\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$	0.8	0.18	67.5	60.5
$\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$	1.38	0.17	62.5	55.1
$\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$	0.27	0.18	71.5	64.2

TiO ₂ (100)/ЭП	0.8	0.16	71.0	64.0
TiO ₂ (100)/ЭП	1.38	0.09	66.0	59.2

Представленные результаты согласуются с результатами калориметрических измерений процесса отверждения в изотермическом режиме при 90 °С (рис. 24), где наблюдается изменение тепловыделения образца в процессе отверждения: от 3.196 мВт/мг при отверждении ЭД-20, до 5.273 мВт/мг при отверждении ЭО в присутствии TiO₂(5). Увеличение тепловыделения при отверждении ЭО в присутствии наночастиц TiO₂ указывает на увеличение интенсивности экзотермического процесса отверждения, что также указывает на участие наночастиц в отверждении эпоксидной матрицы.

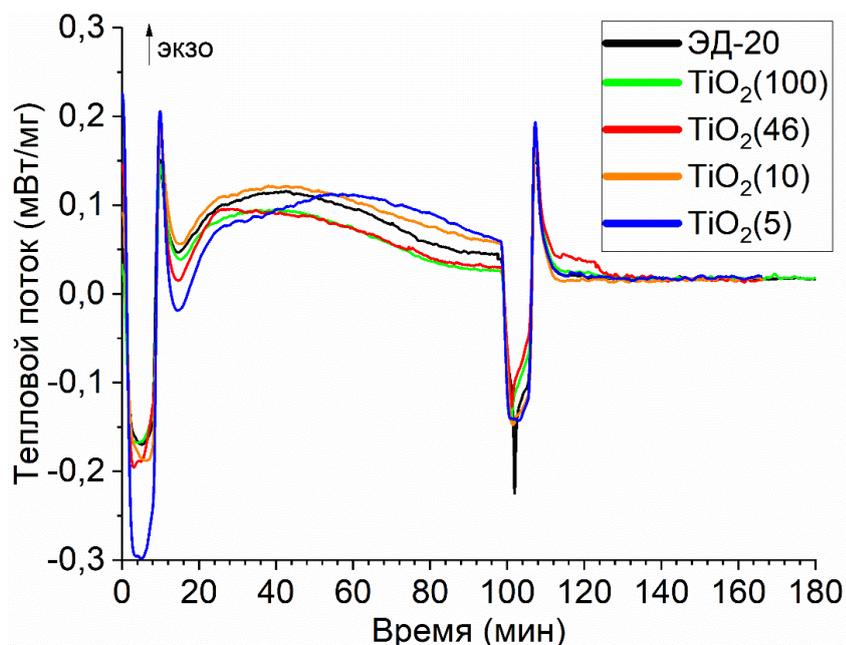


Рисунок 24 – Тепловыделение образцов при отверждении ЭД-20 при 90 °С в присутствии 1.38 об. % TiO₂ разного размера

Изменения прослеживаются в степени превращения ЭО. На рис. 25 представлены кривые степени превращения в процессе отверждения ЭД-20 при температурах 90 и 170 °С, нормированные на максимальное тепловыделение при отверждении нативного ЭО. Наиболее заметны изменения степени превращения при неполном отверждении эпоксидной матрицы при 90 °С (рис. 25а): при

добавлении $\text{TiO}_2(46)$, $\text{TiO}_2(10)$ и $\text{TiO}_2(5)$ наблюдается увеличение степени превращения, которое на 12%, 28% и 65% превышает степень превращения ЭП. Повышение степени конверсии указывает на увеличение числа кросс-связей и увеличение плотности сетки в $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокompозитах, что также может найти отражение на физико-механических свойствах. При этом использование $\text{TiO}_2(100)$ приводит к уменьшению степени превращения на 15%. Наночастицы $\text{TiO}_2(100)$ являются барьером для отверждения, ограничивая подвижность молекул ЭО и отвердителя, препятствуя эффективному контакту реакционных групп, что приводит к уменьшению степени сшивки.

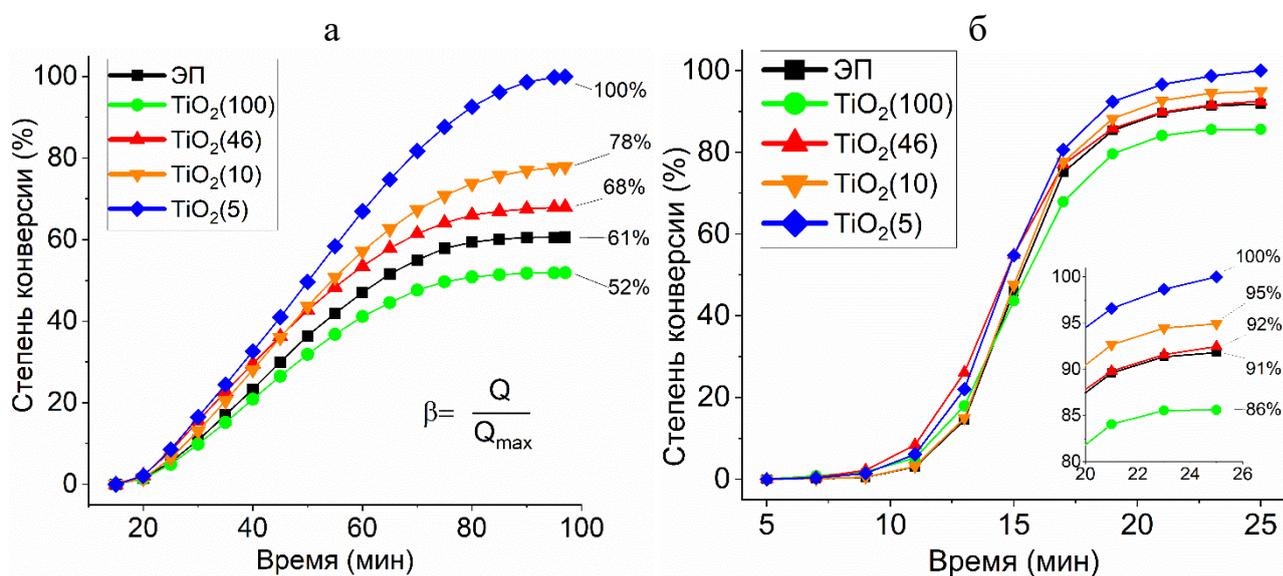


Рисунок 25 – Кривые степени превращения в процессе отверждения ЭД-20 с добавлением TiO_2 разного размера при температуре (а) 90 °С и (б) 170 °С

При температуре отверждения 170 °С (рис. 25б), т.е. выше T_g , разброс степени превращения сокращается, однако общая тенденция влияния размера частиц сохраняется. Здесь при добавлении $\text{TiO}_2(46)$, $\text{TiO}_2(10)$ и $\text{TiO}_2(5)$ наблюдается увеличение степени превращения на 0.7%, 3.4% и 8.9% и уменьшение на 6.7% при использовании $\text{TiO}_2(100)$, относительно ЭП.

Более наглядно результаты представлены на рис. 26. Видно, что введение $\text{TiO}_2(100)$ частиц уменьшает степень превращения ЭО, в то время как наночастицы $\text{TiO}_2(10)$ и $\text{TiO}_2(5)$ позволяют повысить β . При использовании частиц размером менее 20 нм наблюдается резкое увеличение степени

превращения за счет увеличения удельной площади поверхности и общего количества частиц при уменьшении их размера. Можно предположить, что имеется предел размера частиц, при котором не происходит изменения степени сшивки ЭО, и в данном случае он наблюдается при использовании $\text{TiO}_2(46)$, согласно результатам ДСК при 170 °С.

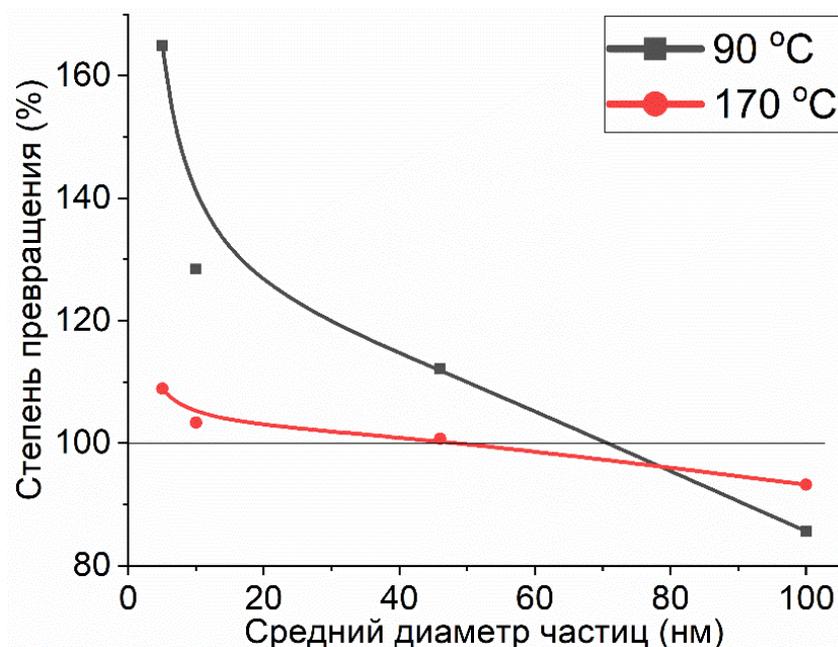


Рисунок 26 – Зависимость степени превращения ЭО от размера наночастиц TiO_2 (1.38 об. %) при температурах отверждения 90 и 170 °С

Представленные результаты исследования кинетики отверждения ЭО в присутствии TiO_2 с использованием ДСК собраны в табл. 7 для облегчения анализа, сравнения и обработки информации.

Таблица 7 – Результаты измерений процесса отверждения ЭО в присутствии TiO_2 разного размера с использованием ДСК

Образец	Теплота процесса $\left(\frac{dQ}{dt}\right)$, мВт/мг	Степень превращения (β) при 90 °С, % (100% – ЭД-20) *	Степень превращения (β) при 170 °С, % (100% – ЭД-20) *
ЭД-20	3.196	100	100
$\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$ 1.38 об. %	2.736	85.6	93.3
$\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ 1.38 об. %	3.585	112.2	100.7

TiO ₂ (10)/ЭП 1.38 об. %	4.105	128.5	103.4
TiO ₂ (5)/ЭП 1.38 об. %	5.273	165.0	108.9

* Результаты нормированы, за 100% установлена степень превращения ЭД-20 без наполнения TiO₂

Влияние наночастиц TiO₂ на процесс отверждения может быть объяснено наличием OH групп на поверхности TiO₂: частицы могут участвовать в процессе отверждения матрицы, встраиваясь в сетку полимера с образованием сложных структур (рис. 27).

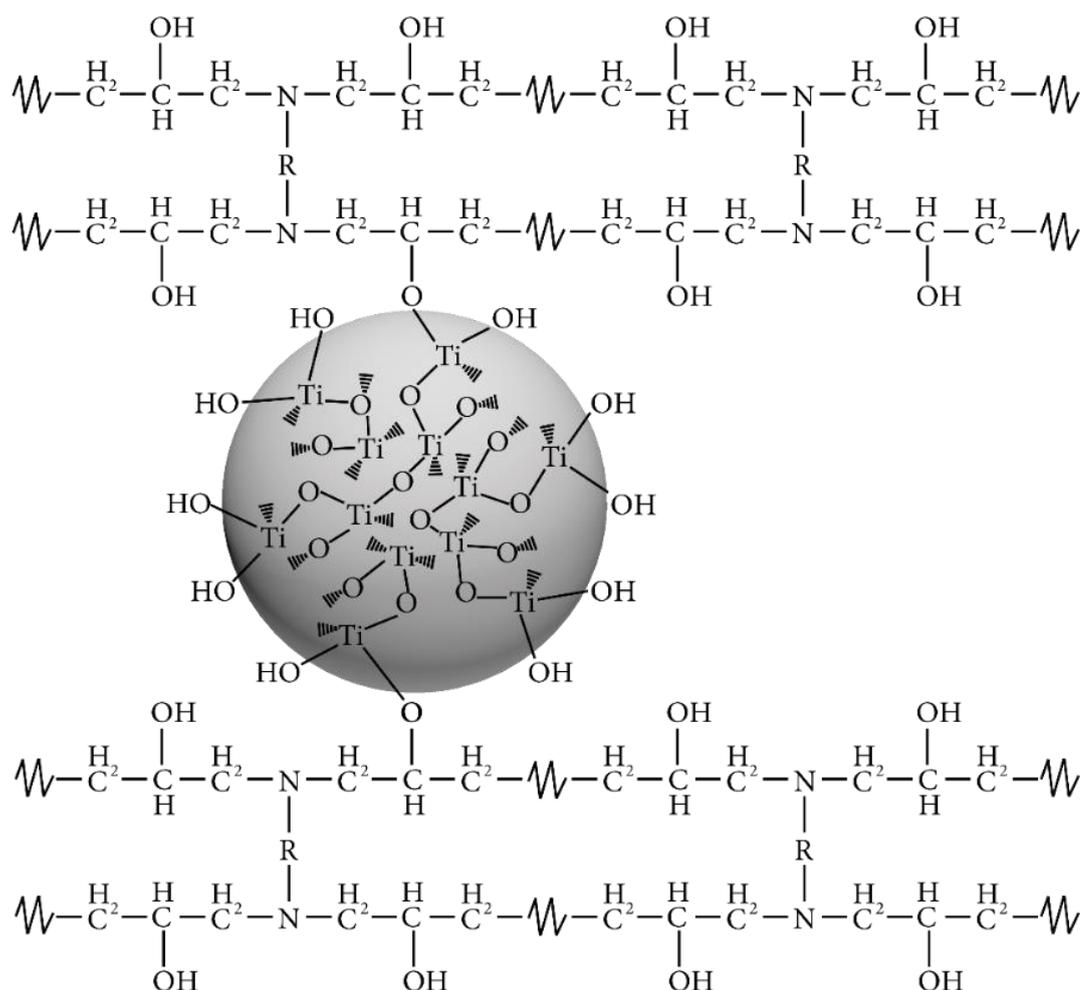


Рисунок 27 – Предполагаемая схема участия наночастиц TiO₂ в процессе отверждения. R - фрагмент -C₆H₄-CH₂-C₆H₄-.

Эпоксидный олигомер ЭД-20 имеет в своем составе боковые OH группы. В процессе отверждения концевая эпоксидная группа раскрывается и реагирует

с отвердителем, также образуя боковые гидроксильные группы. Наночастицы TiO_2 , содержащие ОН группы на поверхности могут взаимодействовать с гидроксильными группами ЭО посредством ковалентных и водородных связей, что может привести к дополнительному сшиванию между наночастицами и молекулами ЭО.

Наночастицы $\text{TiO}_2(10)$ и $\text{TiO}_2(5)$ оказывают наибольшее воздействие на скорость реакции отверждения, по сравнению с $\text{TiO}_2(46)$ и $\text{TiO}_2(100)$, ввиду большей величины удельной площади поверхности и большего количества частиц, следовательно, у $\text{TiO}_2(10)$ и $\text{TiO}_2(5)$ присутствует большее количество ОН групп на единицу площади, где могут происходить химические реакции.

Увеличение удельной площади поверхности обеспечивает более интенсивный контакт наночастиц с гидроксильными группами ЭО, что приводит к более быстрому протеканию процесса отверждения. При этом наночастицы $\text{TiO}_2(10)$ и $\text{TiO}_2(5)$ могут эффективно встраиваться в сетку образующегося полимера укрепляя ее путем образования дополнительных связей, в то время $\text{TiO}_2(100)$, как было отмечено ранее, могут создавать физические барьеры ограничивая подвижность молекул ЭО и отвердителя, таким образом препятствуя контакту реакционных групп.

Таким образом, представленные результаты позволяют выработать технологические рекомендации, касающиеся временных режимов получения $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокомпозитов с учетом сокращения времени отверждения ЭО при варьировании содержания наночастиц разного размера.

3.4. Состав и микроструктура нанокомпозитов $\text{TiO}_2/\text{эпоксидный полимер}$

Микроструктуру полученных эпоксидных композиционных материалов исследовали с использованием РФА. Согласно результатам (рис. 28), для отвержденной ЭД-20 наблюдалась типичная широкая область аморфного гало при $2\theta = 18^\circ$. Рентгенограммы исследованных композиционных систем представляли собой сумму рефлексов полимера и соответствующих

полиморфных модификаций в составе TiO_2 . Это наблюдение позволило предположить, что присутствие TiO_2 не повлияло на микроструктуру матрицы, образующуюся в процессе отверждения. При этом соотношение фаз, в композитах, содержащих две полиморфные модификации TiO_2 , сохранялись, а интенсивность пиков наночастиц изменялась в соответствии с их содержанием в композитах, таким образом выбранный метод синтеза $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокompозитов не приводит к изменению фазового состава наночастиц.

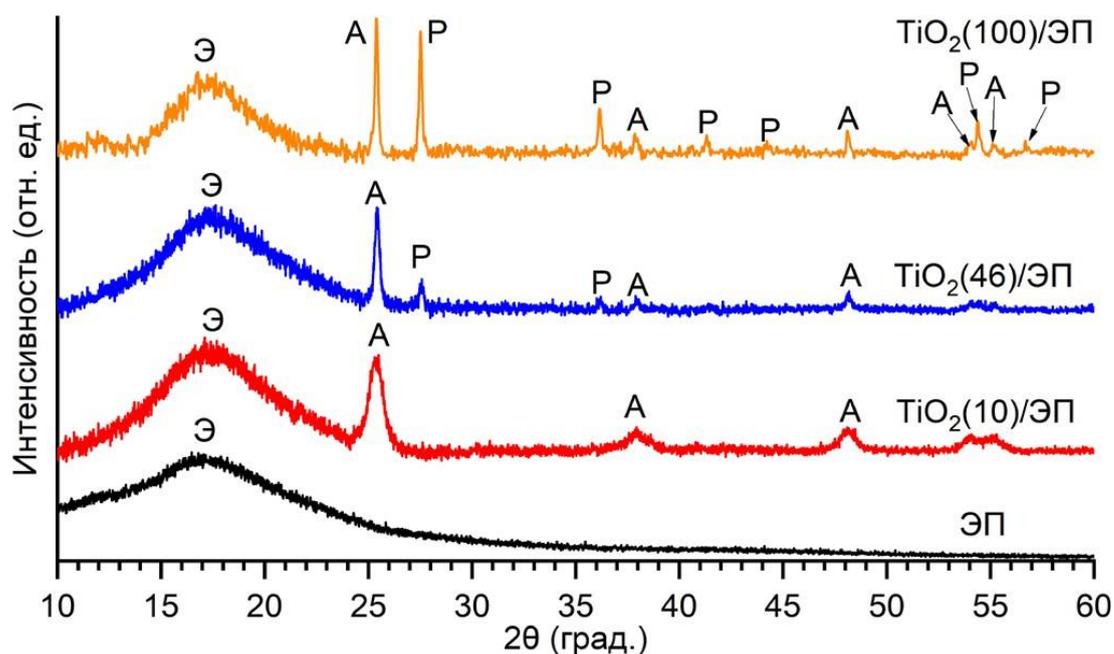


Рисунок 28 – Дифрактограммы ЭП и $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокompозитов. Обозначения: А – анатаз, Р – рутил, Э – эпоксидный полимер

При исследовании тонких пленочных образцов обнаружено появление относительно узкого пика при $2\theta = 21.9^\circ$ на дифракционной кривой рассеяния в области аморфного гало эпоксидной матрицы (рис. 29). Предполагается, что образование узкого максимума может быть связано с реализацией диффузионного механизма релаксации свободного объема в сшитых эпоксидных полимерах и нанокompозитах на их основе в приповерхностной области при получении в условиях отсутствия адгезии [210,211]. Таким образом формируется упорядоченная структура полимера в приповерхностной области, на что указывает тот факт, что при уменьшении толщины образца соотношение пиков

эпоксидного полимера изменяется и узкий максимум становится преобладающим на дифрактограмме [207].

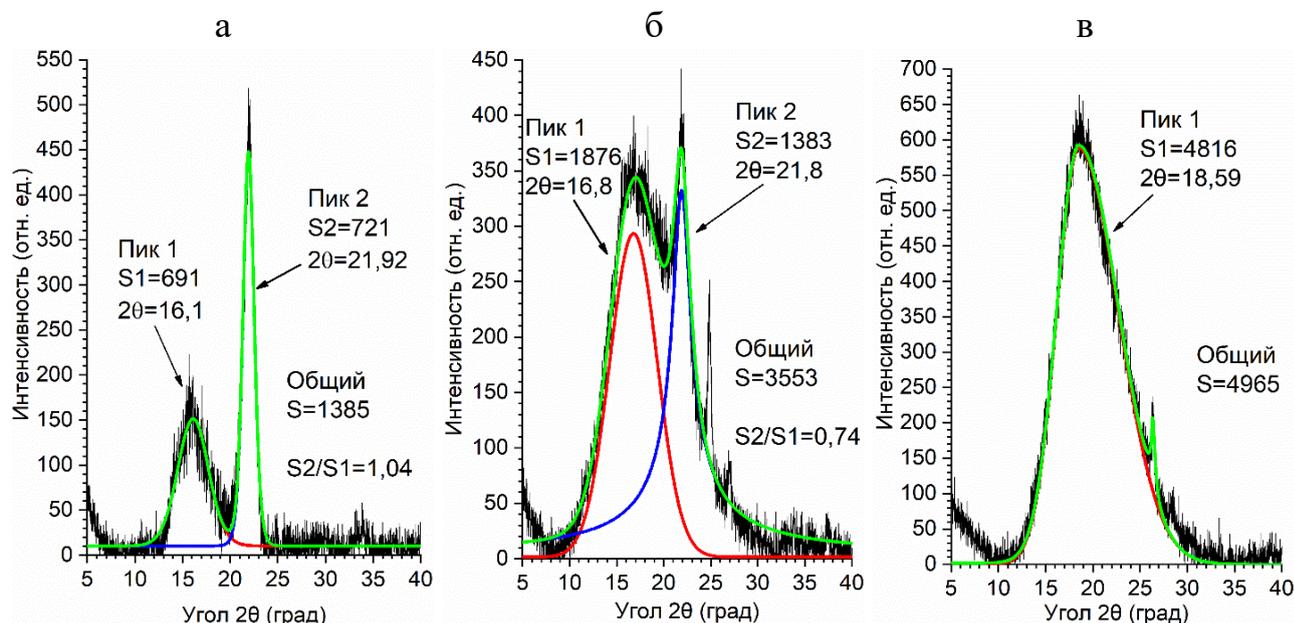


Рисунок 29 – Дифрактограммы $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокomпозитов разной толщины: 0.01 (а), 0.1 (б) и 4 мм (в)

Исследование микроструктуры с использованием ИК-спектроскопии затруднено, поскольку в диапазоне $700\text{-}1700\text{ см}^{-1}$, который соответствует колебаниям органических групп полимера, спектры отвержденной ЭД-20 и композитов схожи и демонстрируют сложную картину в виде суперпозиции пиков поглощения функциональных и скелетных групп, основную массу которых составляют колебания фрагментов ароматических колец (рис. 30). На спектрах композитов отсутствует полоса поглощения 650 нм , характерная для TiO_2 , тем не менее присутствие TiO_2 на ИК-спектрах эпоксидных нанокomпозитов проявляется в виде дополнительного поглощения в области $900\text{-}400\text{ см}^{-1}$, соответствующее связям O-Ti-O в наночастицах. Согласно некоторым работам [212,213], образование химических связей между наночастицами и матрицей в композитах может быть подтверждено появлением полосы при 1040 см^{-1} растягивающих колебаний связи C-O фрагмента Ti-O-C , где атом кислорода принадлежит органическому веществу, однако сложная картина ИК-спектров не позволяет обнаружить эти связи.

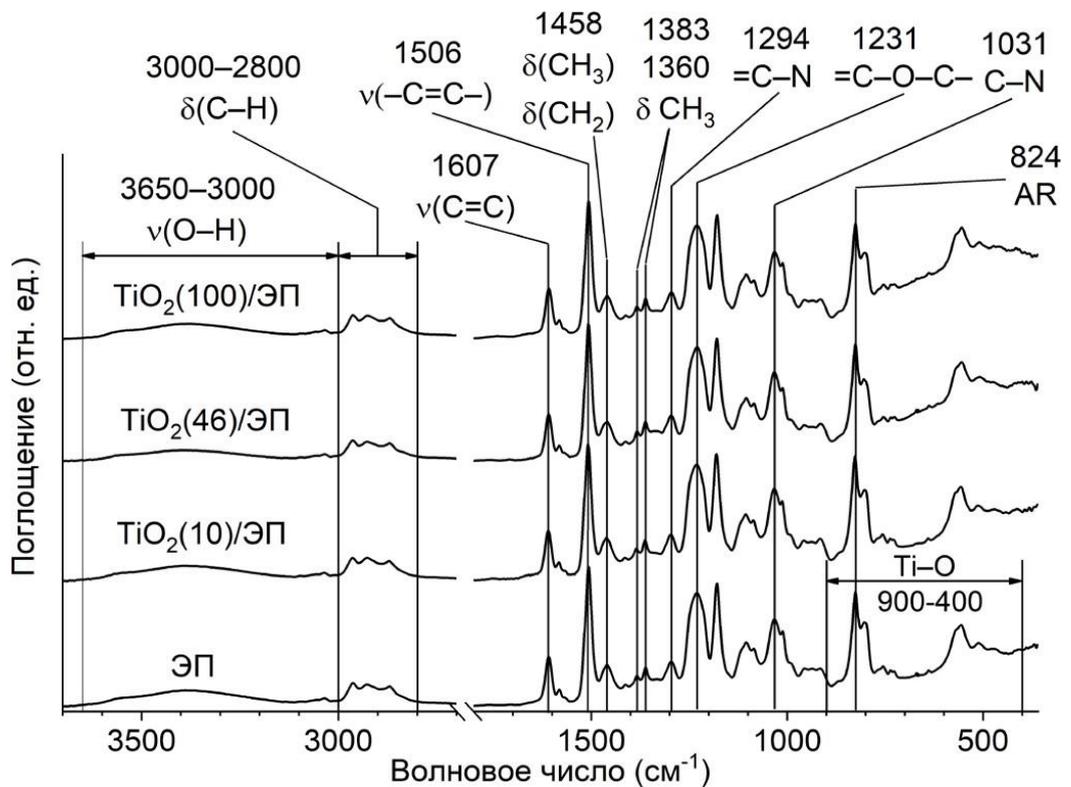


Рисунок 30 – ИК-спектры НПВО для ЭП и $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокompозитов

Более детальное изучение ИК-спектров было выполнено посредством построения спектров разности путем вычитания (рис. 31) спектра композита из спектра отвержденной ЭД-20. Интенсивность разностного спектра увеличена для наглядности. По спектрам разности установлено смещение положения пика части несопряженных и сопряженных связей C–N с 1031 до 1011 cm^{-1} и с 1294 до 1274 cm^{-1} соответственно. Более того, часть полосы =C–O–C– при 1231 cm^{-1} смещается до 1211 cm^{-1} . Смещение небольшой части этих полярных групп на $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ может быть вызвано диполь-дипольными взаимодействиями на поверхности наночастиц TiO_2 , а также изменением конформации некоторых групп. Подобные изменения свидетельствуют о наличии межфазных взаимодействий между полимерной матрицей и наночастицами в ней. Отсутствие полосы при 1607 cm^{-1} в разностном спектре отражает превращения части ненасыщенных углеводородных групп в процессе получения нанокompозита.

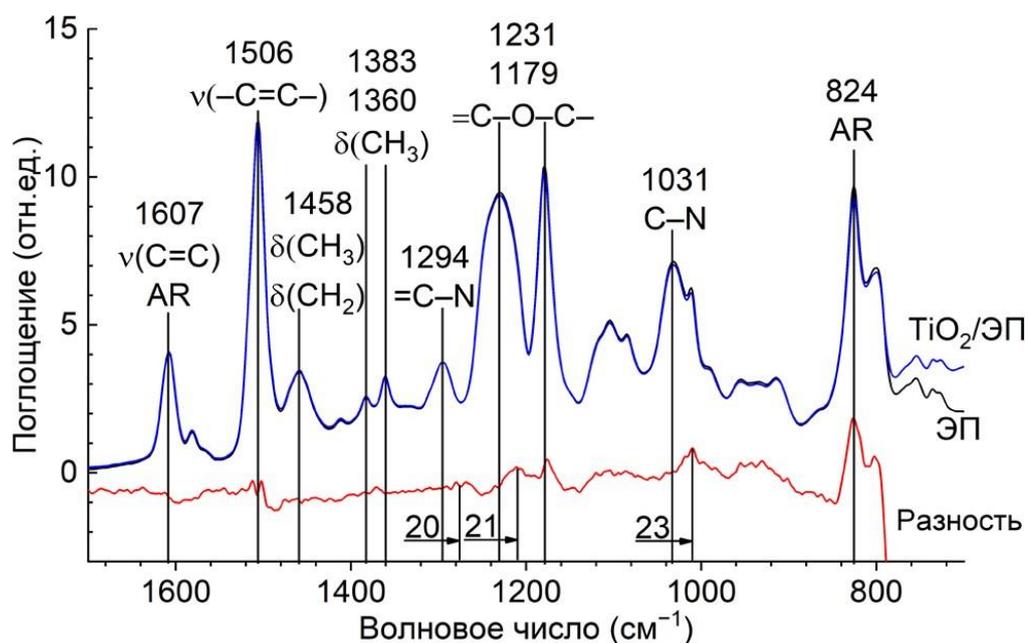


Рисунок 31 – Результат вычитания спектра $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ из спектра ЭП. Стрелкой указано смещение части пика и его величина в см^{-1}

3.5. Термические и теплофизические свойства нанокомпозитов

$\text{TiO}_2/\text{эпоксидный полимер}$

Как было отмечено ранее, введение наноразмерных частиц может оказывать влияние на термические и теплофизические свойства получаемых нанокомпозитов. С использованием ДСК было исследовано влияние размера и содержания TiO_2 на термическую стабильность и температуру стеклования (T_g). Значение T_g , согласно ДСК, для ЭП составило $172\text{ }^\circ\text{C}$, введение наночастиц, их размер и содержание в исследованном диапазоне не оказало существенного влияния, величина T_g для $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокомпозитов сохранялось в пределе $166\text{-}173\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 32, табл. 8).

Величина T_g сшитых полимеров тесно связана с плотностью сшивки и подвижностью сегментов полимерной цепи. Включение нанонаполнителей без образования межфазных взаимодействий обычно приводит к уменьшению степени сшивки и, следовательно, уменьшается T_g . В исследованных $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$

наноккомпозитах наночастицы при содержании более 0.53 об. % образуют агрегаты, но T_g не демонстрирует тенденции к уменьшению.

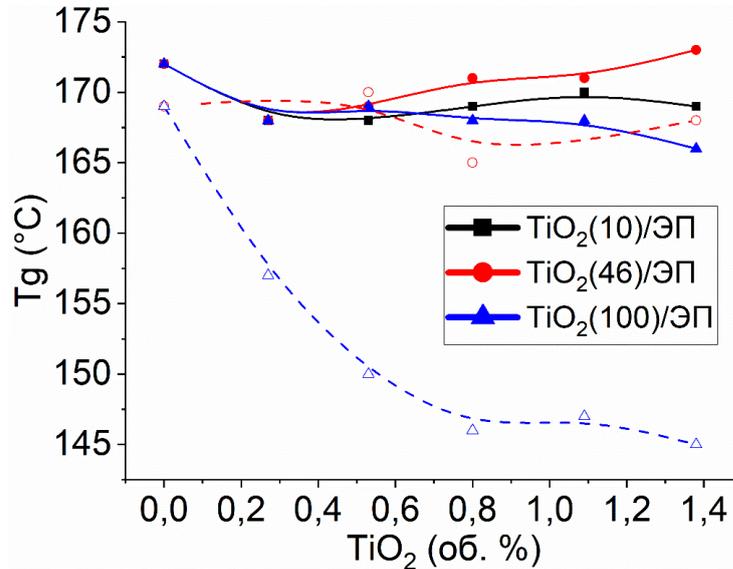


Рисунок 32 – Зависимость температуры стеклования эпоксидной матрицы от размера и содержания наночастиц TiO_2 (сплошные – по результатам ДСК, пунктирные – по результатам ДМА)

Таблица 8 – Зависимость T_g ($^{\circ}C$) $TiO_2/ЭП$ наноккомпозитов от содержания TiO_2 по результатам ДСК и ДМА (при 1 Гц, определённые по пику $tg\delta$)

Композит	Метод	TiO_2 об. %					
		0	0.27	0.53	0.8	1.09	1.38
$TiO_2(10)/ЭП$	ДСК	172	168	168	169	170	169
$TiO_2(46)/ЭП$			168	169	171	171	173
$TiO_2(100)/ЭП$			168	169	168	168	166
$TiO_2(46)/ЭП$	ДМА	169	—	170	165	—	168
$TiO_2(100)/ЭП$			157	150	146	147	145

* Цифры в скобках обозначают средние размеры наночастиц (нм)

Как было отмечено выше, наночастицы участвуют в процессе сшивания ЭО, что позволяет компенсировать увеличивающуюся подвижность сегментов цепей матрицы при добавлении наночастиц. Присутствующие в отверждаемой системе TiO_2 могут оказывать двойное влияние на кинетику отверждения:

наличие гидроксильных групп на их поверхности должны увеличивать скорость реакции отверждения; с другой стороны, гидроксильные группы наночастиц способны образовать межмолекулярные связи с ЭО, уменьшая реакционную способность эпоксидных групп в реакции с ДДМ, встраиваясь в формирующуюся сетку с возможным образованием сложных структур, следствием чего является увеличение жёсткости сетки.

Динамический механический анализ (ДМА) считается гораздо более чувствительным методом для определения T_g , чем ДСК, и позволяет определять другие локализованные переходы, такие как перемещения боковых цепей, которые не обнаруживаются при ДСК [214]. На рис. 32 (пунктирными линиями) и в табл. 8 приведены значения T_g , определенные методом ДМА (более подробно результаты ДМА будут рассмотрены далее в разделе 0). Видно, что температуры для $TiO_2(46)/ЭП$ близки к данным, полученным с использованием ДСК, однако для $TiO_2(100)/ЭП$ значения ниже на 10-20 °С, что сходится с результатами определения степени превращения, которая для данной системы была ниже, чем для ЭП и $TiO_2(46)/ЭП$. Таким образом можно заключить, что $TiO_2(100)$ уменьшают степень сшивки эпоксидной матрицы.

Термическая стабильность $TiO_2/ЭП$ нанокомпозитов оценивалась с использованием ТГА (рис. 33): образцы разлагались в одну стадию с максимальными скоростями термического разложения, наблюдаемыми в диапазоне 386-387 °С, и потерей массы до 85% [215]. При наполнении эпоксидного полимера наночастицами TiO_2 отмечено увеличение температуры начала разложения, определяемой по температуре 5% потери массы, которая увеличивалась с 347 °С для ЭП до 356 °С, 369 °С и 374 °С для систем $TiO_2(10)/ЭП$, $TiO_2(46)/ЭП$ и $TiO_2(100)/ЭП$, соответственно, при содержании TiO_2 0.27 об. % (табл. 9). В то же время эта характеристика практически не зависела от содержания TiO_2 в диапазоне 0.27 – 1.38 об. %. Аналогичные результаты были получены Sagar и др. [216]. Более того, Parameswaranpillai и др. показали, что независимо от содержания нанонаполнителя потеря массы в композитах

практически одинакова [217].

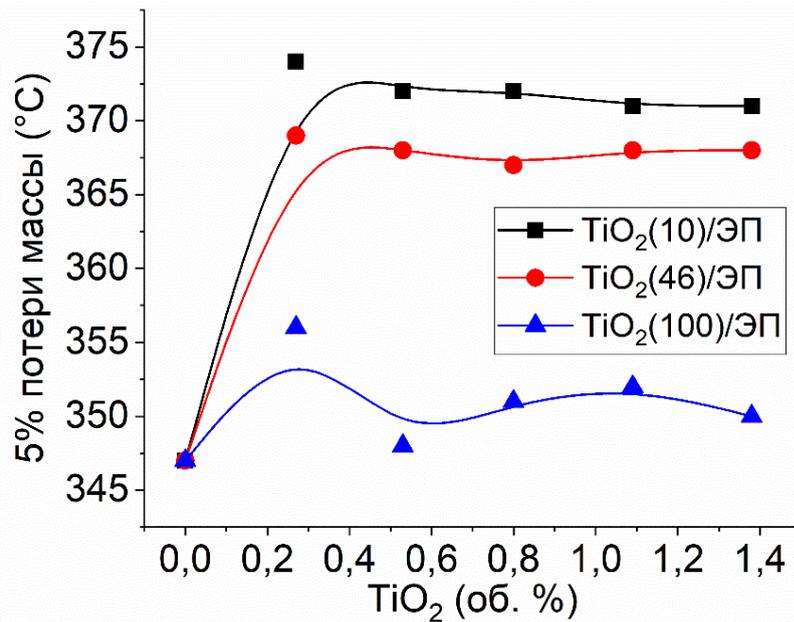


Рисунок 33 – Зависимость температуры начала разложения (5% потери массы) ЭП и TiO₂/ЭП нанокompозитов в зависимости от размера и содержания наночастиц TiO₂

Таблица 9 – Зависимость температуры (°C) 5% потери массы от содержания TiO₂ в TiO₂/ЭП нанокompозитах

Композит	TiO ₂ об. %					
	0	0.27	0.53	0.8	1.09	1.38
TiO ₂ (10)/ЭП	347	356	348	351	352	350
TiO ₂ (46)/ЭП		369	368	367	368	368
TiO ₂ (100)/ЭП		374	372	372	371	371

* Цифры в скобках обозначают средние размеры наночастиц (нм)

Важно отметить разницу в повышении температуры 5% потери массы в зависимости от размера вводимых наночастиц: увеличение температуры начала разложения зависит от размера частиц и представляет собой следующее соотношение: TiO₂(10)/ЭП < TiO₂(46)/ЭП < TiO₂(100)/ЭП. Такая зависимость может быть связана с более высокой активностью наночастиц TiO₂(10) и образованием бóльших агрегатов, по сравнению с TiO₂(46) и TiO₂(100).

3.6. Физико-механические свойства нанокompозитов TiO_2 /эпоксидный полимер

Физико-механические свойства материала являются одними из важнейших характеристик конструкционных материалов. Зависимость механических свойств нанокompозита TiO_2 /ЭП при испытаниях на растяжение от содержания и размера TiO_2 представлена на рис. 34. Очевидно, что включение небольшого количества наночастиц (0,27 об. %) в исследуемые системы приводит к улучшению механических свойств [218].

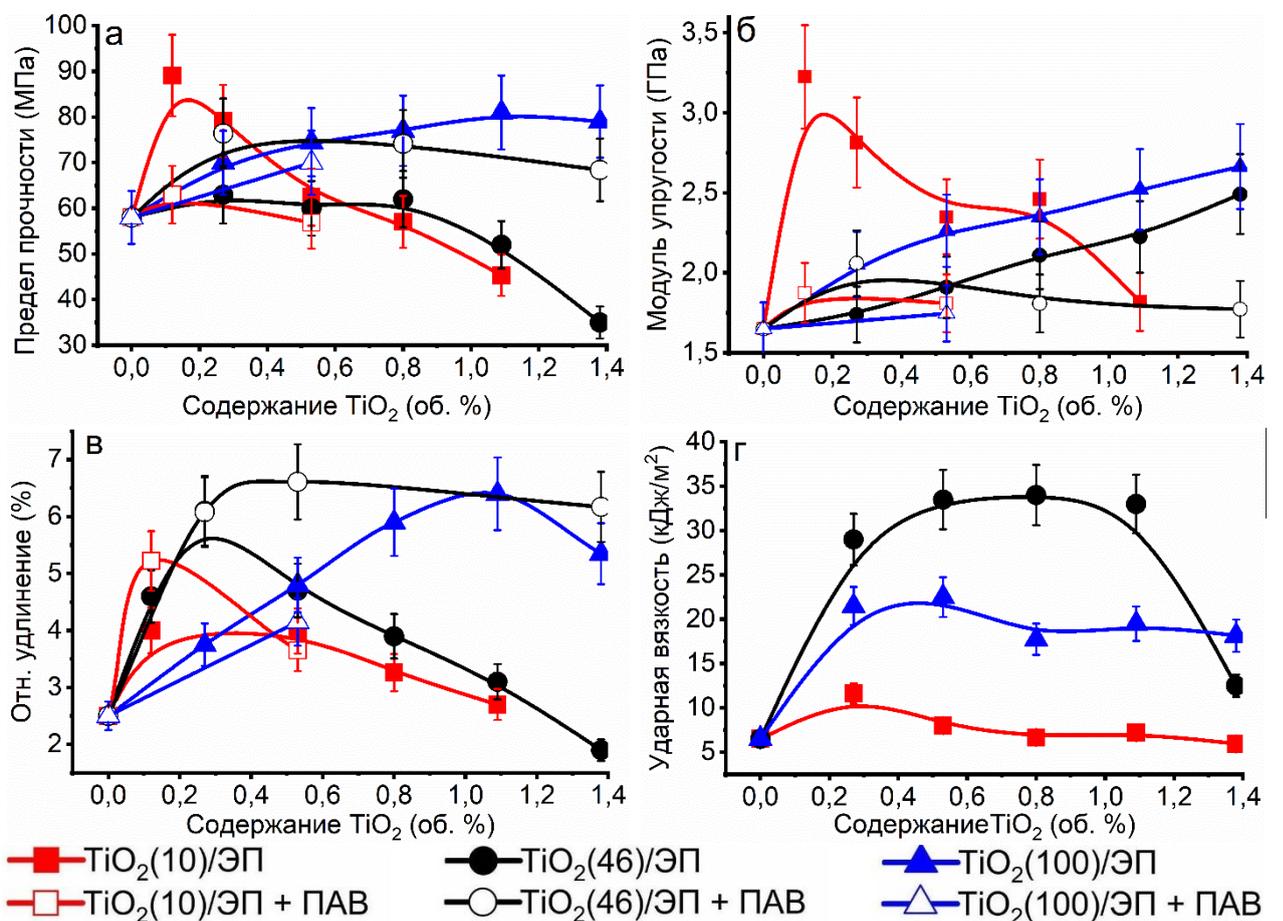


Рисунок 34 – Физико-механические свойства ЭП, TiO_2 /ЭП и TiO_2 /ЭП/L61 нанокompозитов: (а) предел прочности, (б) модуль упругости, (в) относительное удлинение и (г) ударная прочность

Передача механической нагрузки от матрицы к более твердому наноразмерному наполнителю осуществляется за счет межфазных взаимодействий, что приводит к улучшению механических свойств [219].

Полученные результаты подтверждают формирование достаточно сильных межфазных взаимодействий, поскольку их отсутствие привело бы к резкому падению предела прочности на разрыв даже при низком содержании TiO_2 , что показано в работе Chatterjee др. [220]. Кроме того, о повышении жесткости композитов свидетельствует увеличение модуля упругости. Тем не менее, на рис. 34а видно, что максимальное значение прочности на разрыв для каждой системы достигается при различном содержании TiO_2 : для $\text{TiO}_2(10)/\text{ЭП}$ находится в пределах 0.12 об. %, для $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ – в диапазоне 0.27 – 0.8 об. %, для $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$ – увеличивается вплоть до содержания TiO_2 1.09 – 1.38 об. %. Такое поведение $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокомпозитов может быть обусловлено агрегацией наночастиц [215], что отмечалось ранее.

Известно, что между наночастицами действуют силы Ван-дер-Ваальса, в результате чего уменьшается их способность к диспергированию и приводит к образованию агрегатов, при этом наночастицы активно агрегируют даже при малом содержании [97]. Этот факт объясняет разницу в предельном содержании наночастиц, а также уменьшение предела прочности при растяжении при увеличении содержания TiO_2 . Логично, что при высоком содержании наночастиц их взаимодействие друг с другом превалирует над взаимодействием с эпоксидной матрицей, в результате чего образуются кластеры размером до нескольких сотен нанометров. Кроме того, при уменьшении размера частиц увеличивается их количество, и, соответственно, уменьшается расстояние между частицами, что также способствует их агрегации. Агрегаты частиц становятся центрами концентрации напряжений нанокомпозиционных материалов, приводя к уменьшению физико-механических характеристик.

Модуль упругости (рис. 34б), как и ожидалось, увеличивается с увеличением содержания TiO_2 в $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокомпозитах. Важно отметить, что для $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ и $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$ модуль упругости увеличивался практически линейно при увеличении содержания TiO_2 , в то время как в $\text{TiO}_2(10)/\text{ЭП}$ присутствует максимум при содержании наночастиц 0.12 – 0.27 об. %.

Экстремальная зависимость модуля упругости от содержания наночастиц в $\text{TiO}_2(10)/\text{ЭП}$ может быть связана со сложностью диспергирования $\text{TiO}_2(10)$ при высоком их содержании. Тем не менее, увеличение модуля упругости при добавлении TiO_2 указывает на формирование достаточно сильных взаимодействий между наночастицами и матрицей [216,221]. Следует отметить, что в $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ модуль упругости продолжает увеличиваться при содержании TiO_2 выше 0.8 об. %, где предел прочности нанокompозита уменьшается. Подобный результат был опубликован в работах [220,222], где добавление наночастиц приводит к увеличению модуля упругости, не смотря на уменьшение предела прочности.

Различия в зависимости от размера используемых частиц наблюдали при рассмотрении относительного удлинения (рис. 34в). Предел относительного удлинения для $\text{TiO}_2(10)/\text{ЭП}$ достигается при добавлении 0.12 об. % $\text{TiO}_2(10)$, для $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ – 0.53 об. %, для $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$ – 1.09 об. %. Зависимость относительного удлинения проявляет сходие с пределом прочности зависимости. Дальнейшее уменьшение деформации при растяжении можно объяснить тем, что с увеличением содержания наночастиц и их агрегатов снижается подвижность полимерных цепей, в результате чего материал становится более хрупким.

Добавление TiO_2 значительно повышает ударную вязкость (рис. 34г) с 7 кДж/м² для ЭП до 11 кДж/м² для $\text{TiO}_2(10)/\text{ЭП}$, 22 кДж/м² для $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ и 34 кДж/м² для $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$. Критической точкой для $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ является содержание 0.53 об. % TiO_2 , в то время как в $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$ резкое падение характеристики наблюдается выше 1.09 об. %. $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$ демонстрирует наиболее высокую ударную вязкость среди представленных нанокompозитов. Величина ударной вязкости материала связана с энергией, необходимой для его разрушения, а численное значение - со способностью материала сопротивляться удару. Обычно ударные свойства полимеров улучшаются за счет частиц малого размера, поскольку $\text{TiO}_2(100)$ сами могут выступать в качестве центров

концентрации напряжений и, как следствие, центров образования трещин [95]. Однако более высокая активность $\text{TiO}_2(10)$ способствует их агрегации и, как следствие, затрудняет их диспергирование. Агрегаты становятся центрами концентрации напряжений и образования дефектов в материале, что приводит к уменьшению ударной вязкости. Тем не менее, хорошо диспергированные наночастицы TiO_2 могут блокировать распространение трещин по полимеру и, как следствие, повышать ударную вязкость нанокомпозита.

Нельзя не отметить, что использование $\text{TiO}_2(46)$ и $\text{TiO}_2(100)$ позволило добиться одновременного улучшения физико-механических характеристик при испытаниях на разрыв и ударной вязкости материала, позволяя преодолеть недостатки традиционных упрочнителей, а использование наночастиц $\text{TiO}_2(10)$ для улучшения физико-механических характеристик не всегда оправдано и требует затрат на использование сложных методов диспергирования частиц.

Отдельно стоит отметить влияние поверхностно-активного вещества (ПАВ) на физико-механические свойства получаемых нанокомпозитов. Введение ПАВ позволяет добиться увеличения предела прочности на 10-20 МПа (17-31%) в пределах исследуемого содержания TiO_2 в системе $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}/\text{L61}$, при этом для композитов $\text{TiO}_2(10)/\text{ЭП}/\text{L61}$ наблюдалось уменьшение предела прочности, а для $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}/\text{L61}$ добавление ПАВ практически не оказывало влияния.

При добавлении ПАВ, наблюдается уменьшение модуля упругости для исследованных систем ниже значений нативного ЭП, ввиду пластифицирующего действия ПАВ, что также проявляется в увеличении относительного удлинения в системах $\text{TiO}_2(10)/\text{ЭП}/\text{L61}$, $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}/\text{L61}$.

3.7. Динамический механический анализ нанокомпозитов

TiO_2 /эпоксидный полимер

С использованием ДМА исследуют поведение материала под действием периодически изменяющейся нагрузки, получая два основных параметра:

модуль сохранения (E'), характеризующий энергию, сохраняемую в виде потенциальной энергии, и модуль потерь (E''). При низких температурах от -150 до 130 °С эпоксидный полимер (ЭП) и TiO_2 /ЭП наноккомпозиты находятся в стеклообразном состоянии, движение фрагментов полимерной сетки затруднено и образцы проявляют высокую жесткость и, соответственно, демонстрируют высокие значения модуля сохранения (E') (рис. 35).

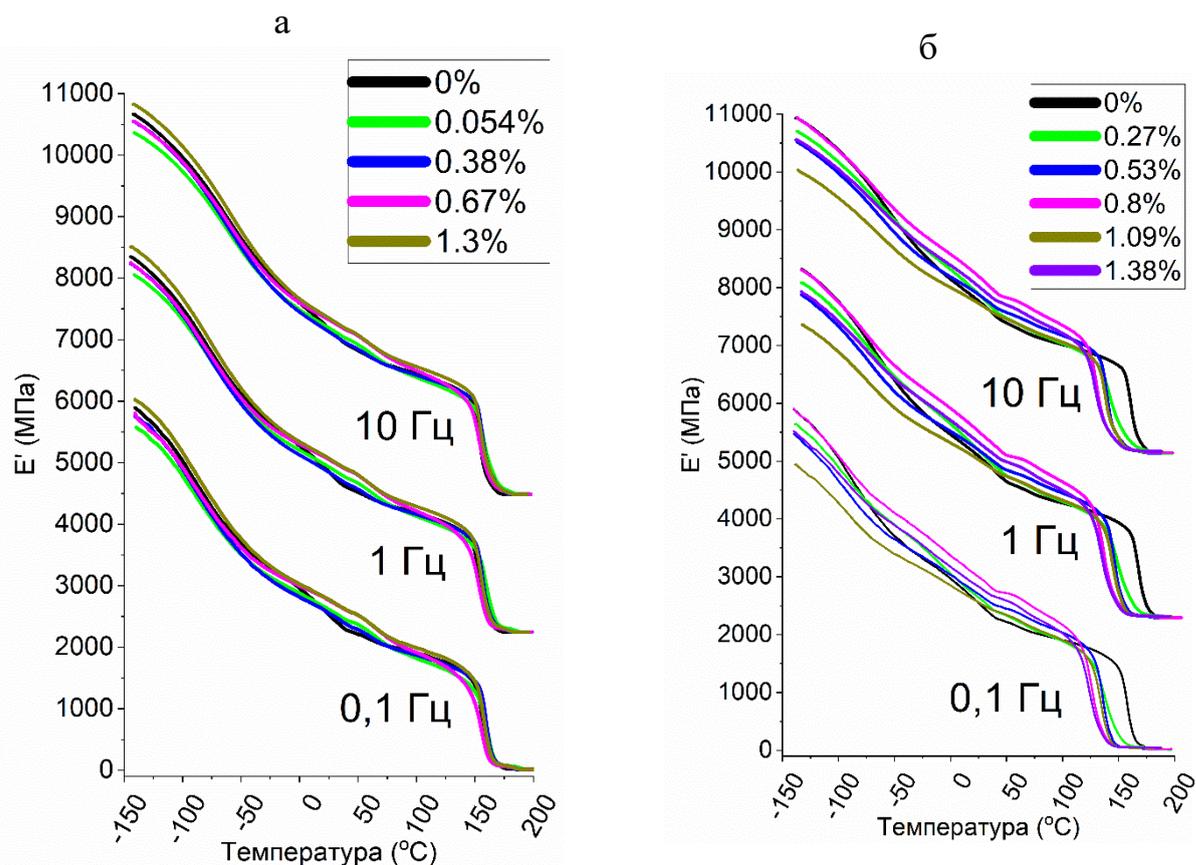


Рисунок 35 – Температурная зависимость динамического модуля упругости (E') при фиксированных частотах: 0.1 Гц, 1 Гц и 10 Гц для образцов с разным массовым содержанием наночастиц: (а) $TiO_2(46)$ и (б) $TiO_2(100)$

По мере повышения температуры фрагменты полимерной сетки приобретают подвижность, материал становится менее жестким, при этом E' практически линейно уменьшается. Также прослеживается зависимость E' от содержания наночастиц TiO_2 , что более заметно в системе $TiO_2(100)$ /ЭП при температурах от -150 до 100 °С.

На кривых E' в области $130-180$ °С наблюдается резкое уменьшение

модуля сохранения, что указывает на преодоление T_g . В системе $TiO_2(46)/ЭП$ температура стеклования композитов находится в пределах 155-160 °С и совпадает с T_g эпоксидного полимера – 158 °С, в то время как для $TiO_2(100)/ЭП$ температура стеклования наблюдается при более низких температурах в диапазоне 125-138 °С, уменьшаясь с увеличением содержания TiO_2 . T_g эпоксидных полимеров и нанокомпозитов тесно связана со степенью сшивки эпоксидного полимера.

Уменьшение T_g в случае эпоксидных нанокомпозитов обычно объясняется конкуренцией двух эффектов – с одной стороны, повышением жесткости материала за счет межфазных взаимодействий наночастиц и матрицы, а с другой стороны, добавленные наночастицы могут выступать барьером для взаимодействия компонентов матрицы, уменьшая степень сшивки. Аналогичные наблюдения были получены Pasbakhsh и др. для нанокомпозитов EPDM-HNT [223]. Похожие наблюдения имеются и в других многочисленных работах [224,225]. Preghenella и др. сообщили об уменьшении T_g примерно на 12 °С в случае эпоксидных нанокомпозитов, наполненных кремнеземом, по сравнению с ненаполненным [226]. Наночастицы TiO_2 могут участвовать в процессе сшивки эпоксидной матрицы за счет ОН групп на поверхности с образованием ковалентных связей с ОН группами эпоксидного полимера. В данном случае, вероятно, для системы $TiO_2(46)/ЭП$ эффекты дополнительного сшивания и препятствия сшиванию матрицы компенсируют друг друга, в то время как в системе $TiO_2(100)/ЭП$ – за счет большего размера частиц преобладает барьерный эффект наночастиц, что приводит к уменьшению степени сшивки и T_g .

Модуль потерь (E'') в ДМА характеризует вязкие свойства материала, его способность диссипировать энергию, приложенную к нему в виде деформации. Эта величина показывает энергию, затрачиваемую на внутреннее трение и преобразование механической энергии в тепловую. На кривых (рис. 36) обнаружено два основных пика релаксации: α -релаксации в области T_g и β -релаксации в области низких температур, а введение наночастиц оказывает

влияние на релаксационные процессы эпоксидного полимера.

В области низких температур (β -релаксации) наблюдается изменение интенсивности пиков, а также проявляется зависимость от частоты прилагаемой нагрузки, размера и количества вводимых наночастиц. Наночастицы TiO_2 могут ограничивать подвижность сегментов полимерной матрицы в их непосредственной близости за счет взаимодействий на границе раздела фаз. Так, при уменьшении частоты уменьшается интенсивность релаксационных пиков для обеих систем, поскольку уменьшение частоты нагрузки дает больше времени на прохождение процесса релаксации, а сам процесс при этом менее выражен. Важно заметить, что при β -релаксации преобладают локализованные движения отдельных сегментов или боковых групп полимерной сетки, которые слабо зависят от частоты, поскольку движение происходит в ограниченных масштабах и имеют низкую кинетическую энергию.

Создание жесткими наночастицами помех для прохождения релаксационных процессов в матрице за счет взаимодействий между матрицей и наночастицами проявляется в виде изменения интенсивности релаксационных пиков E'' (рис. 36): интенсивность максимумов релаксации для $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ заметно интенсивнее, чем для $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$, за счет более сильного взаимодействия наночастиц и матрицы в $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ ввиду более высокой удельной площади поверхности $\text{TiO}_2(46)$. Кроме того, заметное смещение релаксационных пиков $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ в сторону более низких температур при частоте 0.1 Гц, что дополнительно указывает на повышение жесткости матрицы в присутствии $\text{TiO}_2(46)$.

Переход в высокотемпературной области является α -переходом и соответствует T_g . Обычно α -релаксация сопровождается движением целых участков полимерной сетки, а величина эффекта зависит от прилагаемой частоты т.е. от времени, отведенного на релаксацию, поскольку такие движения имеют сравнительно более высокую кинетическую энергию. В исследуемом случае интенсивность максимумов E'' в области T_g увеличивается при уменьшении

частоты, поскольку при высоких частотах (10 Гц) цепи полимера не успевают полностью завершить релаксацию в ответ на приложенную нагрузку, в то время как при частотах 1 и 0.1 Гц времени для релаксации достаточно, что приводит к увеличению интенсивности E'' , так как в таком случае внутреннее трение и диссипация энергии наиболее выражены. Подобное поведение прослеживается как для ЭП, так и для $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокомпозитов обеих систем.

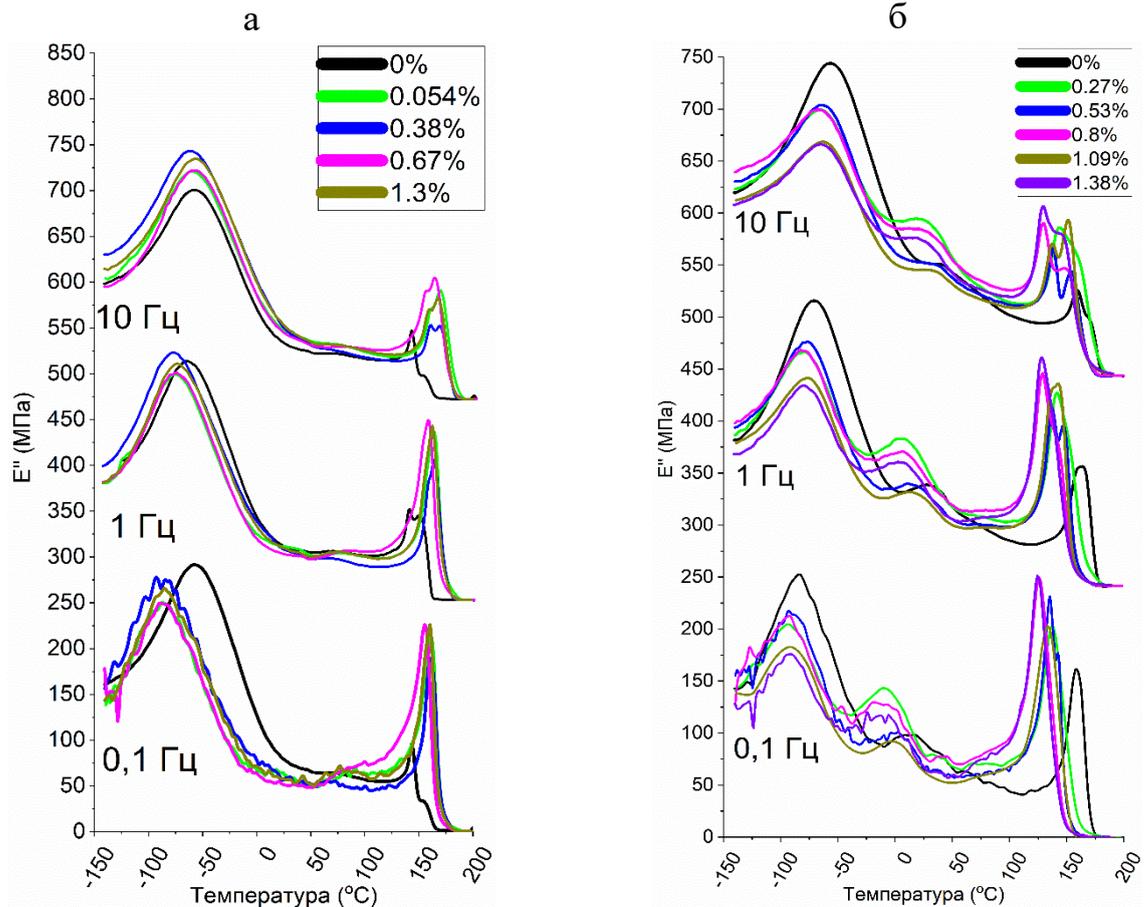


Рисунок 36 – Зависимость модуля потерь (E'') от температуры при фиксированных частотах: 0.1 Гц, 1 Гц и 10 Гц для образцов с разным массовым содержанием наночастиц: (а) $\text{TiO}_2(46)$ и (б) $\text{TiO}_2(100)$

При этом интенсивность пиков α -релаксации в $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокомпозитах обеих систем выше, по сравнению с нативным ЭП. Наночастицы могут быть центрами концентрации напряжений, что приводит к увеличению внутреннего трения, а за счет образования химических межфазных связей могут усиливаться локальные напряжения и ограничения подвижности цепей матрицы, что приводит к увеличению потерь энергии при механической деформации.

Нельзя не отметить появление дополнительных максимумов релаксации в диапазоне температур от -25 до 25 °С, наблюдаемых для TiO₂(100)/ЭП нанокompозитов. Наночастицы TiO₂(100) могут являться физическим барьером для реакции отверждения, образуя локальные области с пониженной плотностью и степенью сшивки. Элементы полимерной матрицы в таких областях могут иметь отличные от основной части полимерной матрицы релаксационные характеристики, которые проявляются в виде дополнительных пиков на кривых E''.

Важной характеристикой является тангенс угла механических потерь (tgδ), представляющий собой меру вязкоупругих свойств материала, и характеризуется отношением рассеянной энергии к хранящейся в материале:

$$tg\delta = \frac{E''}{E'}$$

В низкотемпературной области пики релаксации на кривых tgδ для обеих систем (рис. 37 а,в) малоинтенсивны и практически не зависят от прилагаемой частоты, поскольку релаксационные процессы здесь связаны с локальными движениями отдельных сегментов или боковых групп полимерной сетки, которые слабо зависят от частоты прилагаемой нагрузки. При этом в TiO₂(100)/ЭП прослеживается смещение пиков в сторону более низких температур, что наблюдалось на низкотемпературных пиках E'' для этой системы.

В области T_g при добавлении и увеличении содержания TiO₂ наблюдается смещение пиков tgδ: на 7-16 °С в сторону высоких температур в системе TiO₂(46)/ЭП и на 8-21 °С в сторону низких температур в системе TiO₂(100)/ЭП, что указывает на изменение T_g при использовании TiO₂ разного размера. Как отмечалось выше, TiO₂(100) могут выступать физическим препятствием для сшивки эпоксидной матрицы, таким образом понижая степень сшивки и T_g эпоксидной матрицы, в то время как частицы TiO₂(46) и TiO₂(10) могут эффективно встраиваться в сетку полимера за счет образования ковалентных связей, таким образом повышая степень сшивки и T_g.

Уширение пиков tgδ (рис. 37 б,г) в области T_g в случае TiO₂/ЭП композитов обеих систем по сравнению с ЭП свидетельствует об увеличении

времени релаксации в этой области за счет уменьшения добавленными TiO_2 подвижности участков полимерной сетки при высоких температурах. Полученные результаты также согласуются с результатами других исследований [227,228]. Важно отметить, что пики $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$ нанокомпозитов в области T_g несимметричны, что указывает на формирование областей с разной плотностью сшивки в композите. Учитывая расположение несимметричной части (на стороне низких температур пика), предполагается образование области с пониженной степенью сшивки в $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$ нанокомпозитах.

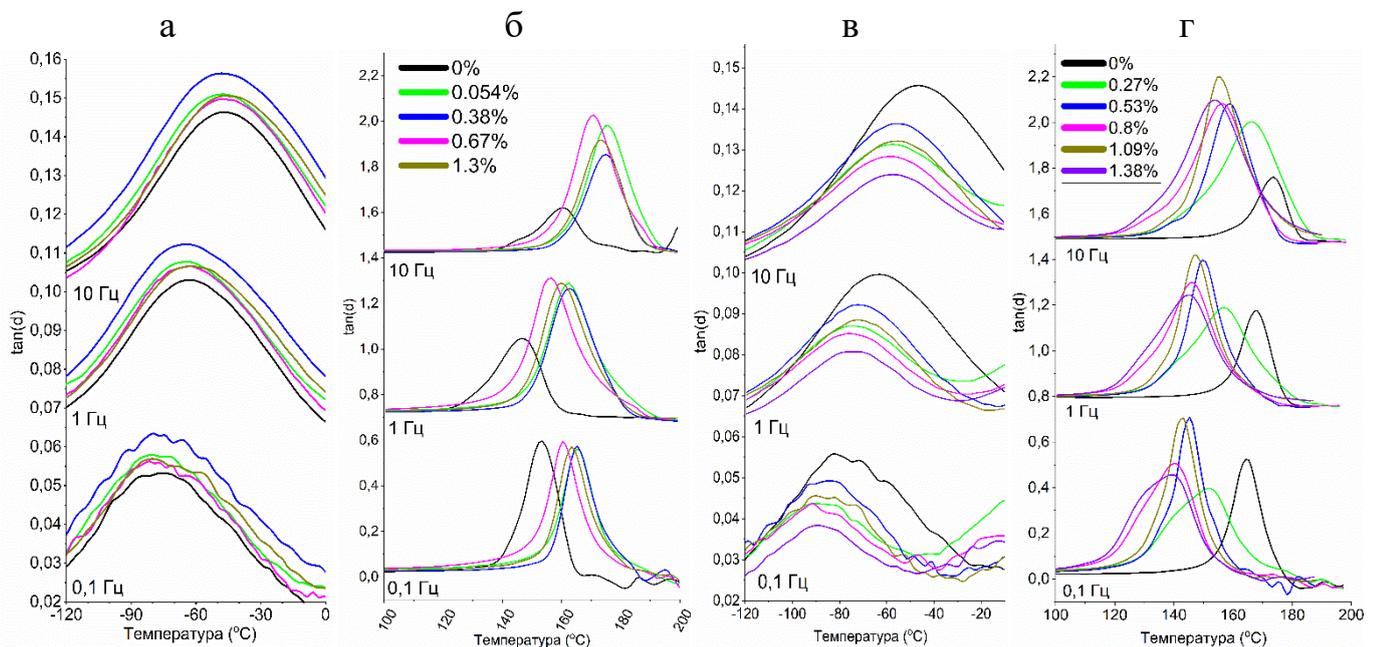


Рисунок 37 – Зависимость тангенса угла механических потерь ($\text{tg}(\delta)$) от температуры при фиксированных частотах: 0.1 Гц, 1 Гц и 10 Гц для образцов с разным массовым содержанием наночастиц: (а) $\text{TiO}_2(46)$ и (б) $\text{TiO}_2(100)$

Оценка демпфирующей способности по графикам $\text{tg}(\delta)$ указывает, что исследуемые композиты проявляют наилучшие демпфирующие свойства в области температуры стеклования. Отсутствие уменьшения интенсивности пика $\text{tg}(\delta)$ в области T_g для $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокомпозитов позволяет утверждать, что нанокомпозиты, в отличие от чистого ЭП, являются более универсальными демпфирующими материалами с расширенным диапазоном рабочих частот. Нативный ЭП обладает самой низкой демпфирующей способностью (согласно $\text{tg}(\delta)$) из всех экспериментальных образцов, вероятно, из-за наличия более

длинных межузловых полимерных цепей, чем в $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокompозитах, а также однородности и изотропии, что приводит к низкой диссипации энергии во внешнюю среду при повышенном накоплении и флуктуации напряженного состояния в структуре материала.

При повышении частоты с 0.1 до 10 Гц для пика $\text{tg}(\delta)$ ЭП в области T_g наблюдается уменьшение интенсивности в 3 раза, при этом при частоте 0.1 Гц слабо отличается от пиков $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ композитов. Это указывает на то, что демпфирующие свойства ЭП ограничены и зависят от частоты приложения нагрузки. В $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ композитах при повышении частоты, наоборот, наблюдается повышение интенсивности максимумов $\text{tg}(\delta)$ в области T_g до 15%. Поскольку для ЭП наблюдается зависимость демпфирующей способности от частоты нагружения, то наиболее эффективная рабочая область $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокompозитов находится при частотах от 1 Гц и более. Такое поведение композитов может быть обусловлено дополнительным рассеиванием энергии на границе раздела фаз полимер-частица.

Способом, позволяющим более наглядно рассмотреть вязкоупругие свойства материала, является построение диаграммы Коула-Коула, представляющей собой зависимость модуля сохранения от модуля потерь. Такие диаграммы представляют собой инструмент для изучения структурных изменений, происходящих в сшитых полимерах при использовании различных исходных соединений, и имеют значение при сопоставлении влияния наполнителя на вязкоупругие свойства сшитых полимеров [229], в конечном счете, определяющих физико-механические свойства.

На рис. 38 представлены диаграммы Коула-Коула для ЭП и $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокompозитов при исследуемых частотах 0.1, 1 и 10 Гц. Близость общего вида диаграммы к форме полукруга или арки в идеальном случае указывает на единый доминирующий релаксационный процесс [230]. Несовершенство полукруглой формы указывает на неоднородность структуры сформированного материала.

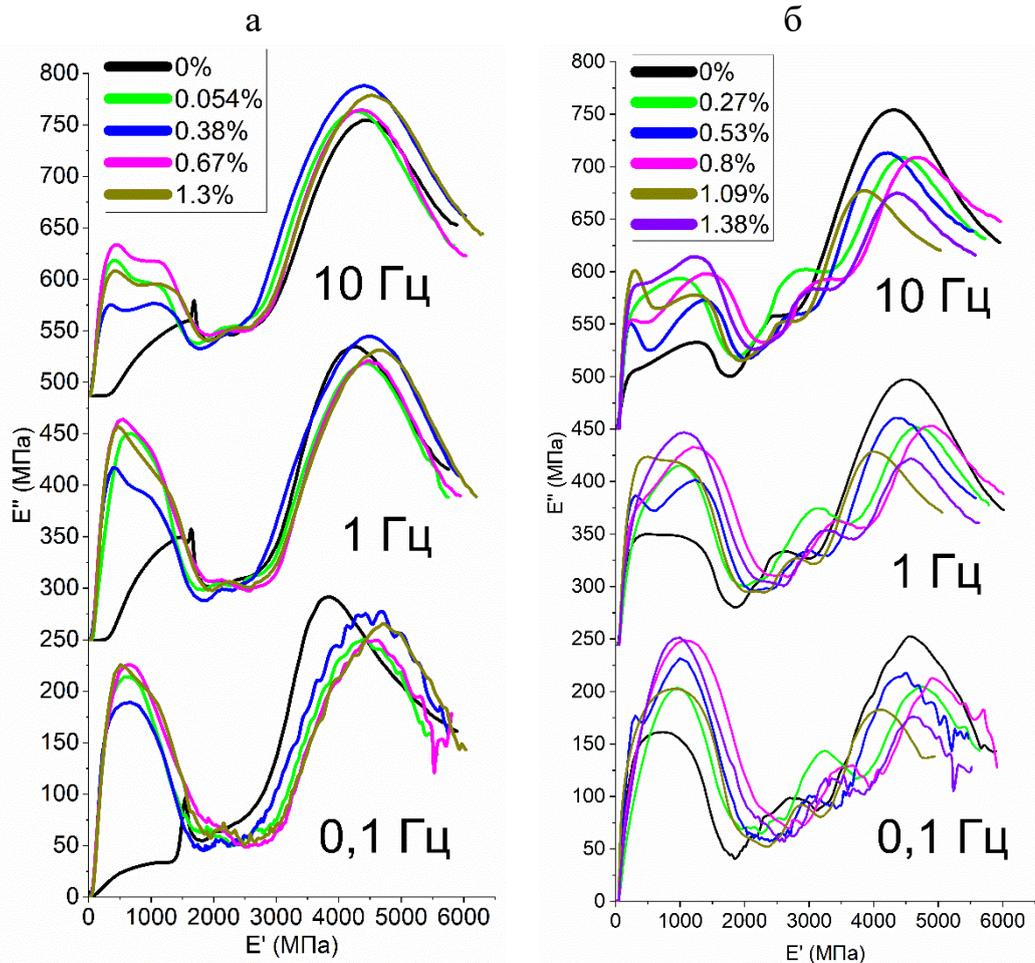


Рисунок 38 – График Коула-Коула при фиксированных частотах: 0,1 Гц, 1 Гц и 10 Гц для образцов с разным массовым содержанием наночастиц: (а) $\text{TiO}_2(46)$ и (б) $\text{TiO}_2(100)$

В исследуемом случае на диаграммах Коула-Коула присутствуют два выраженных максимума как для ЭП, так и для $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокompозитов обеих систем и указывает на сложное поведение материала, а также присутствие нескольких релаксационных процессов. Первый пик на диаграмме (0-2000 МПа) указывает на низкотемпературные релаксационные процессы, которые для эпоксидных материалов связаны с движением боковых групп и отдельных сегментов полимерной сетки. Второй пик (3000-6000 МПа) относится к высокотемпературным релаксационным процессам, которые связаны с температурой стеклования ЭП.

Видно, что при добавлении TiO_2 в обеих системах наблюдается повышение интенсивности первого пика (0-2000 МПа), по сравнению с

нативным ЭП, что может быть связано с увеличением наночастицами плотности сшивки матрицы и образованием межфазной границы. При этом наблюдается уменьшение интенсивности пика при повышении частоты нагружения в результате изменения характеристик релаксационных процессов в ответ на увеличение частоты приложения механической нагрузки. Такие изменения могут быть вызваны нехваткой времени для перестройки и релаксации при высоких частотах и доминированием упругой компоненты вязкоупругих характеристик эпоксидной матрицы в условиях низких температур.

Более заметные изменения происходят в области второго пика (3000-6000 МПа) диаграмм Коула-Коула. В случае $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ пики композита схожи с пиками ЭП, что соответствует описанным эффектам для E'' : эффективное встраивание частиц в структуру полимерной сетки, о чем указывалось ранее. Однако для $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$ интенсивность пиков релаксации меньше, по сравнению с ЭП, более того при увеличении содержания наночастиц положение максимума изменяется нелинейно. Уменьшение интенсивности связано с уменьшением плотности сшивки эпоксидной матрицы, кроме того, $\text{TiO}_2(100)$ могут приводить к локализации деформаций в материале, что уменьшает общую подвижность полимерных цепей в близких к частицам областях. Нелинейность изменения положения пика может быть объяснена изменением морфологии полимера, что может включать как уменьшение степени сшивки, так и образование химических связей наночастиц с матрицей и изменение топологии сетки полимера наночастицами.

Анализ характеристик при $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 39) выявил разницу для систем, наполненных TiO_2 разного размера: в среднем значения E' для $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$ на 10% больше, по сравнению с $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$. В случае $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ композитов прослеживается общая тенденция к увеличению модуля сохранения E' до 5% при содержании $\text{TiO}_2(46)$ 1.38 об. %. В системе $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$ увеличение E' нелинейно с максимумом до 17% при содержании TiO_2 0.8 об. %, по сравнению с ЭП.

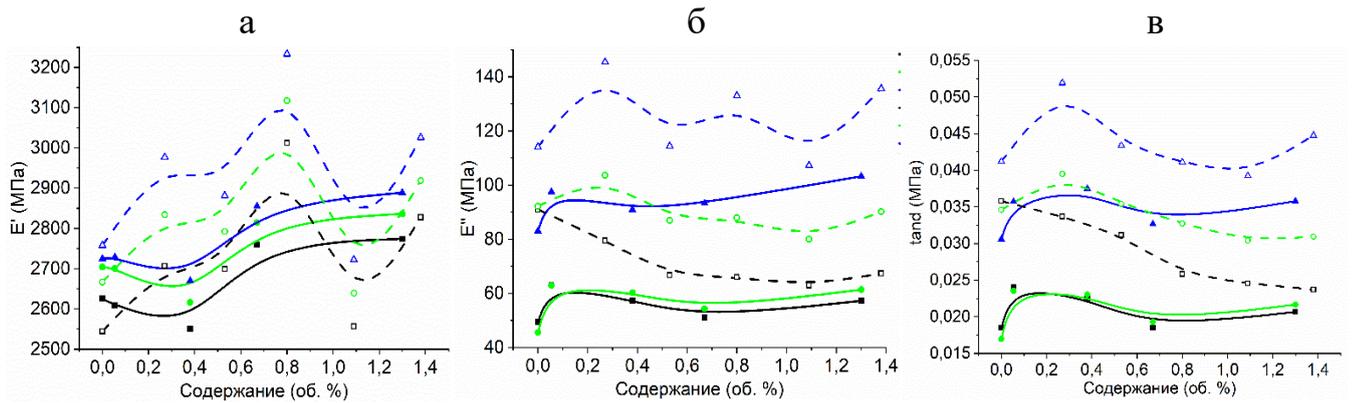


Рисунок 39 – результаты модуля упругости, модуля потерь и коэффициента демпфирования при температуре 25 °С в зависимости от содержания TiO_2 (сплошные – $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$, пунктирные – $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$)

Модуль потерь (E'') для $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ увеличивается при добавлении НЧ, что говорит о уменьшении динамической упругости за счет образования центров скольжения, обеспечивающих низкое межфазное сцепление в матрице, но практически не изменяется с увеличением содержания наполнителя (рис. 39б). В системе $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$ также наблюдается увеличение E'' . Описанные выше эффекты роста модулей упругости обусловлены образованием центров скольжения, нарушающих межфазное сцепление в жесткой эпоксидной матрице.

Анализ влияния частоты деформирования позволил установить, что при частоте 10 Гц демпфирующая способность матрицы, оцениваемая по E'' , на 60-70% выше, чем при 0.1 Гц, для системы $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$, и на 15-20% – для $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$, что обусловлено увеличением внутреннего трения в композитах под циклической нагрузкой за счет увеличения степени межфазного взаимодействия в связи с ростом количества циклов напряжение-релаксация за единицу времени т.е. при повышении частоты.

Анализ $\text{tg}(\delta)$ (рис. 39в) показал, что с увеличением содержания наполнителя в эпоксидной матрице до 0.27 об. % $\text{tg}(\delta)$ увеличивается на 25-35% при частоте 10 Гц по сравнению с нативным ЭП в системе $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ и на 10% для $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$ нанокомпозитов. Также прослеживается зависимость от частоты: демпфирующая способность ЭП и $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокомпозитов при 10 Гц выше, чем при 0.1 Гц на 70% и 40% для $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ и $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$

соответственно. При этом система с более $\text{TiO}_2(100)$ демонстрирует более высокие значения $\text{tg}(\delta)$ на 30-40%, по сравнению с композитами, наполненными наночастицами $\text{TiO}_2(46)$, $\text{TiO}_2(10)$ и $\text{TiO}_2(5)$, что вызвано уменьшением степени сшивки матрицы наночастицами $\text{TiO}_2(100)$.

Таким образом дополнительно подтверждено, что введение наночастиц TiO_2 оказывает влияние на степень сшивки эпоксидной матрицы, что прослеживается в изменении температуры стеклования: увеличение на 7-16 °С в системе $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ и уменьшение на 8-21 °С в системе $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$ за счет образования химических связей наночастица-матрица и барьерного эффекта наночастиц для процесса отверждения эпоксидной матрицы, соответственно.

Установлено влияние вводимых наночастиц на релаксационные процессы эпоксидной матрицы: наночастицы повышают интенсивность α -релаксации за счет образования химических связей между фазами, при этом в случае использования $\text{TiO}_2(100)$ наблюдаются новые релаксационные пики диапазоне температур от -25 до 25 °С, образующиеся в результате барьерного эффекта наночастиц для отверждения эпоксидной матрицы.

Согласно $\text{tg}\delta$ отмечено, что композиты проявляют повышенные демпфирующие свойства на всех исследованных частотах, в отличие от нативного ЭП, что может быть обусловлено дополнительным рассеиванием энергии на границе раздела фаз полимер-частица. Установлено—влияние добавления наполнителя TiO_2 с массовой долей от 1% на увеличение (примерно на 17-18%) коэффициента демпфирования полимерной эпоксидной матрицы.

Показано влияние размеров наночастиц на демпфирующую способность (ДС) эпоксидной матрицы. С ростом наполнения полимера $\text{TiO}_2(46)$ наблюдается увеличение демпфирующей способности композитов, тогда как добавление $\text{TiO}_2(100)$, приводит к незначительному уменьшению ДС с ростом содержания, вероятно за счет преобладания эффекта накопления структурной жесткости композита. В свою очередь увеличение структурной жесткости обусловлено уменьшением степеней свободы в 3-х мерном пространстве у макромолекул

полимера из-за инкапсуляции наноразмерных частиц и их контактного фрикционного взаимодействия, которое создает ограничения сдвиговых межфазных деформаций и тем самым повышает жесткость матрицы.

3.8. Диэлектрические свойства нанокомпозитов TiO₂/эпоксидный полимер

Полимерные нанокомпозиционные материалы с неорганическими нанонаполнителями, объединяя свойства своих составляющих, могут одновременно демонстрировать высокую диэлектрическую проницаемость и улучшение таких характеристик, как высокая прочность на пробой, обусловленную органическим компонентом, и высокая плотность энергии, низкие диэлектрические потери. Данные характеристики имеют важное значение для использования таких материалов в электротехнике и электронике, поэтому представляло интерес установить влияние добавленных TiO₂ на диэлектрические свойства полученных TiO₂/ЭП нанокомпозитов.

Согласно исследованию зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ'') от частоты и температуры обнаружено две области релаксации, а также область, характеризующаяся сквозной проводимостью (на рис. 40 указана стрелкой) – при высоких температурах и низких частотах. Релаксационные процессы проявляются в виде пиков, обозначенных как Π_1 и Π_2 . Π_1 наблюдается при отрицательных температурах и соответствует β -релаксации, а Π_2 в области высоких температур – α -релаксации, соответствующей T_g . При увеличении температуры оба максимума смещаются в сторону более высоких частот, поскольку при увеличении температуры увеличивается подвижность сегментов цепей и боковых групп, что позволяет быстрее ориентироваться и релаксировать в ответ на внешнее электрическое поле [231].

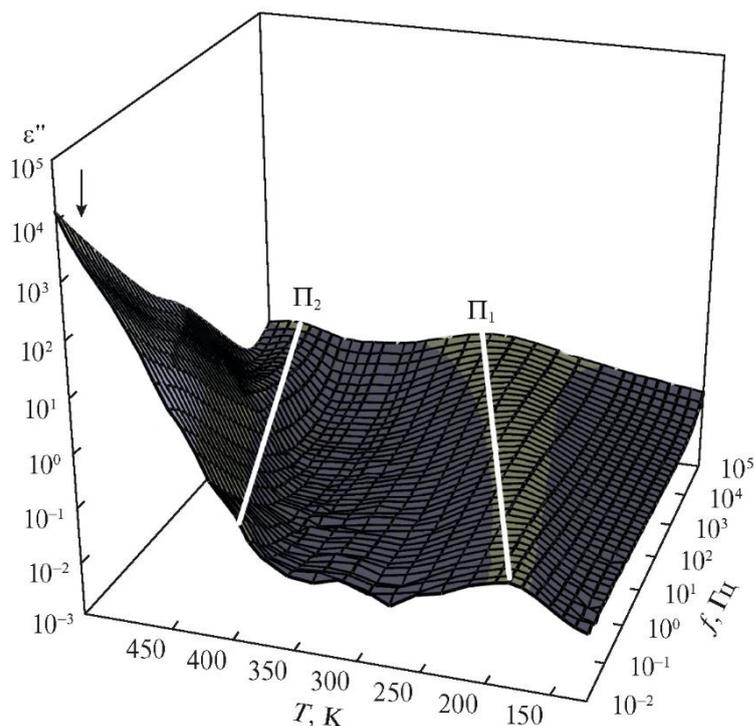


Рисунок 40 – Зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости от частоты и температуры для $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокompозита (стрелкой указана область высоких значений ε'')

На рис. 41 и 42 показаны зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости (ε'') от частоты и действительной части комплексной электрической проводимости (σ') от частоты, соответственно, для ЭП и $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокompозита (0.12 об. % TiO_2) в области температур выше 100°C . Из рисунков видно, что в области низких частот при высоких температурах наблюдается резкое увеличение на несколько порядков величины ε'' с наклоном -1 . Это увеличение обусловлено релаксацией проводимости и поляризацией пространственного заряда [232]. Причиной этих явлений является миграция зарядов между поверхностью электродов и изучаемым образцом, что также проявляется в виде плато на зависимости $\sigma'(f)$. К тому же величины σ' невелики и находятся в пределах 10^{-8} , что указывает на высокие диэлектрические свойства как ЭП, так и композитов на его основе.

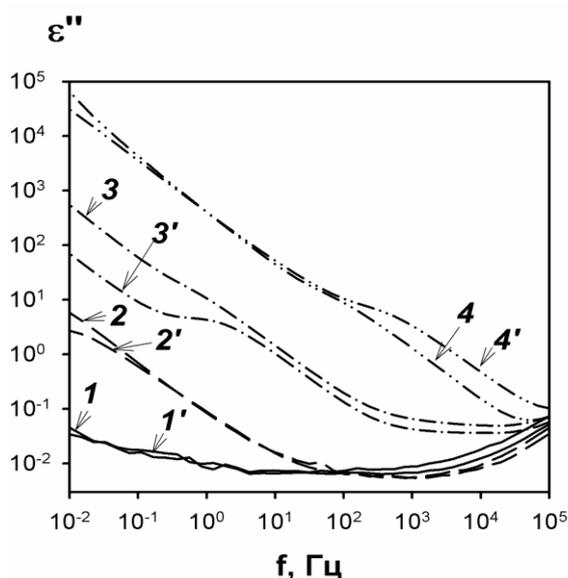


Рисунок 41 – Зависимость ε'' от частоты в ЭП (1-4) и $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ нанокompозите (0.12 об. %) (1'-4')

для разных температур:

- 1, 1' – 100 °C; 2, 2' – 150 °C;
3, 3' – 200 °C; 4, 4' – 250 °C

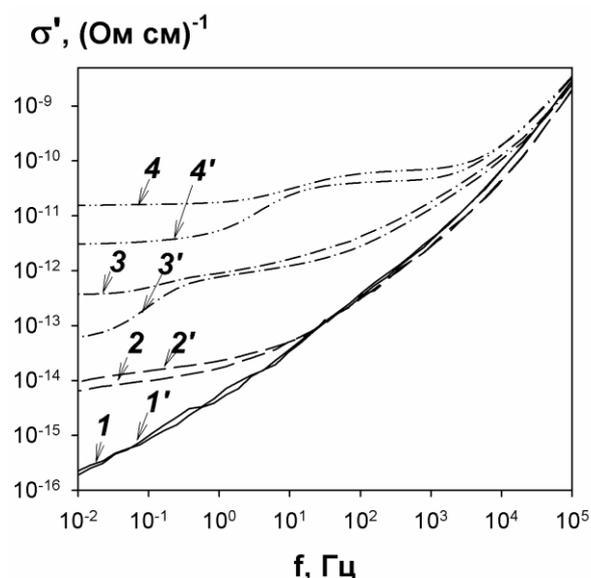


Рисунок 42 – Зависимости σ' от частоты в ЭП (1-4) и $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ нанокompозите (0.12 об. %) (1'-4')

для разных температур:

- 1, 1' – 100 °C; 2, 2' – 140 °C;
3, 3' – 180 °C; 4, 4' – 220 °C

Выраженное плато в области низких частот, которое с ростом температуры распространяется в область высоких частот, можно отнести к транспорту свободных зарядов [233,234]. Переход от области плато к зависимости от частоты σ'_{ac} (на частоте f^*) соответствует изменению механизма электрической проводимости. В этом случае область плато в левой части отражает движение зарядов на длинные расстояния (сквозная проводимость σ_{dc}), а в правой части σ'_{ac} увеличивается с увеличением частоты, и движение зарядов ограничивается пространством их потенциальных ям.

При исследовании зависимости сквозной проводимости (σ_{dc}) от температуры в области пика Π_2 обнаружены две характерные области (рис. 43). В области ниже T_g температурная зависимость σ_{dc} представляет собой аррениусовскую, а рассчитанная энергия активации аррениусовского процесса (ΔE) монотонно увеличивается с 0.5 до 1.5 эВ с ростом содержания TiO_2 вплоть до 0.66 об. %. При дальнейшем увеличении содержания наночастиц энергия активации уменьшается до 1.2 эВ при 1.38 об. % TiO_2 .

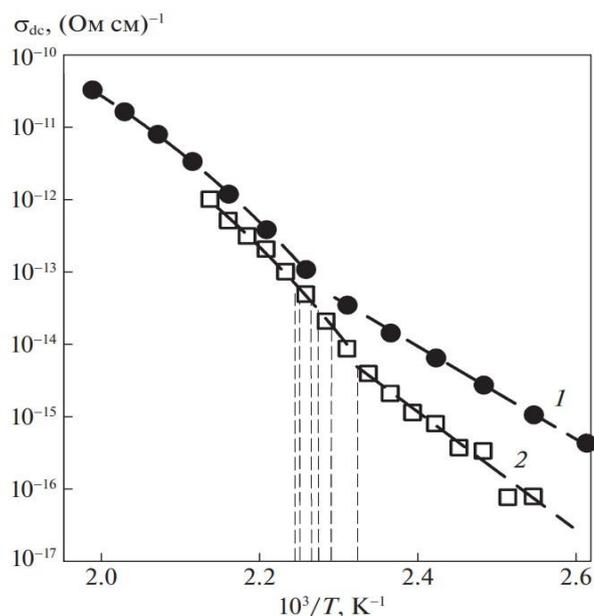


Рисунок 43 – Зависимости действительной части комплексной электрической проводимости для разных температур в $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ -нанокompозитах: 1 – 0 об. %; 2 – 0.27 об. %. Пунктирными линиями показаны температуры стеклования, полученные методом ДСК

Для области выше T_g наблюдаются неаррениусовские зависимости, для описания которых используют эмпирическую формулу Фогеля–Фулчера–Таммана (4). Эта формула описывает, как проводимость уменьшается с понижением температуры и становится экстремально низкой около T_0 . Для аморфных материалов температура T_0 обычно несколько ниже T_g . Этот факт свидетельствует, что на изменение характера проводимости системы при понижении температуры ниже T_g существенное влияние оказывают движения фрагментов полимерной сетки. При температурах ниже T_g $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокompозиты демонстрируют меньше значения σ_{dc} , что указывает на улучшение диэлектрических свойств при добавлении наночастиц TiO_2 . Более того, даже при температурах выше T_g величина σ_{dc} характеризуется значениями до 10^{-10} , что свидетельствует о слабой проводимости и указывает на то, что материал сохраняет свои высокие диэлектрические свойства.

3.9. Влияние γ -облучения на свойства нанокompозитов TiO_2 /эпоксидный полимер

Эпоксидные полимеры и композиты на их основе находят широкое применение в космической технике и атомной промышленности, где подвергаются воздействию ионизирующего излучения. С этой точки зрения важным является изучение поведения композитов под действием γ -облучения. Для этого образцы композитов серии $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ с различным содержанием TiO_2 0.53 об. % и ЭП подвергали γ -облучению с мощностью дозы 7 кГр/час дозами 14, 28, 42, 120, 180, 240, 300 кГр.

При облучении полимеров ионизирующим излучением обычно происходит разрушение химических связей свободными радикалами, образующимися в процессе облучения. Влияние γ -излучения различных доз на микроструктуру ЭП и $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ установлено с использованием ИК-спектроскопии (рис. 44).

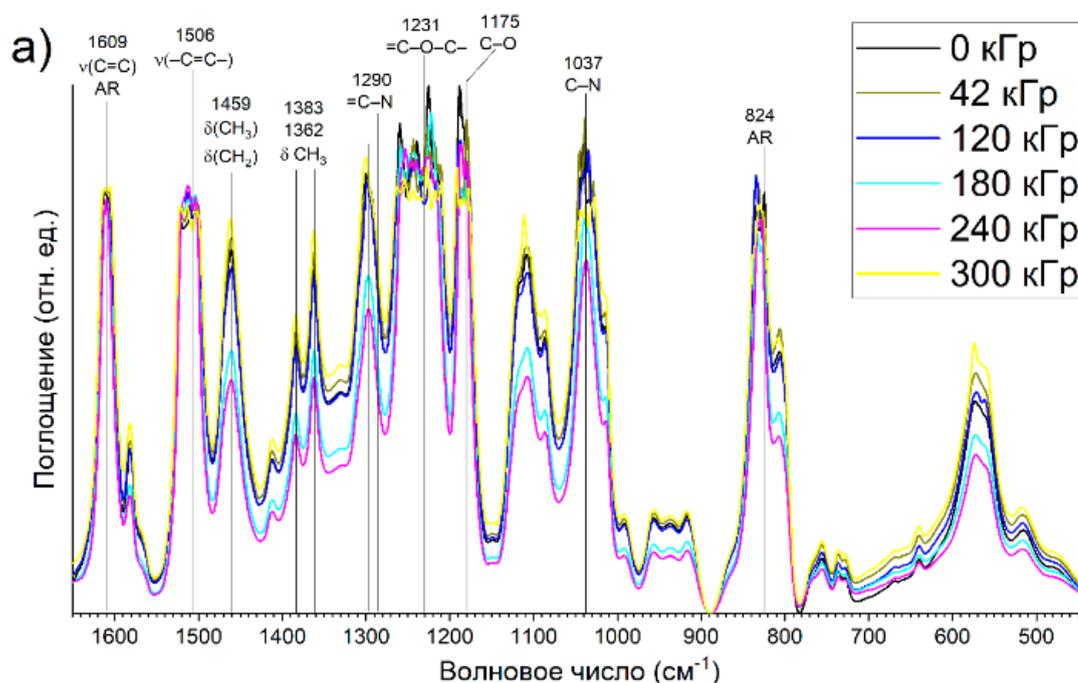


Рисунок 44 – ИК-спектры ЭП (а) и $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ (б) нанокompозитов после различных доз γ -облучения (продолжение рисунка на следующей странице)

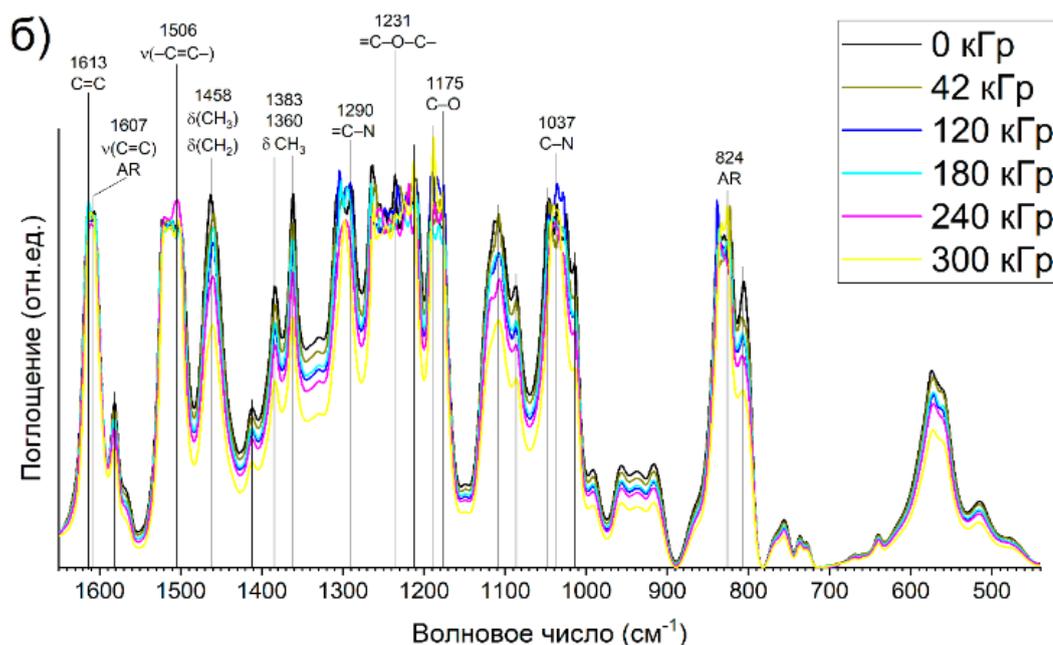


Рисунок 44 (продолжение) – ИК-спектры ЭП и $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокомпозитов после различных доз γ -облучения

Изучение спектров пропускания показало, что в композите и нативном полимере происходит уменьшение интенсивности полос, связанных с валентными колебаниями С–О групп и деформационными колебаниями С–Н связей при повышении дозы облучения. При этом интенсивность пиков, относящихся к С=С колебаниям бензольного кольца, остается практически неизменной в исследуемом диапазоне γ -облучения. В ЭП при увеличении дозы уменьшение интенсивностей полос поглощения достаточно заметно и происходит последовательно при увеличении дозы. Однако для $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ наблюдается непоследовательное изменение интенсивности полос колебаний, в отличие от ЭП, а максимальный эффект проявлялся на 180 и 240 кГр, что может быть связано с рекомбинацией оборванных связей в присутствии TiO_2 , а также дезактивацией наночастицами образующихся в процессе γ -облучения свободных радикалов [235].

Для ЭП и $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ нанокомпозитов наблюдалось изменение цвета от светло-желтого до зеленого, причем интенсивность изменения напрямую зависела от величины дозы γ -облучения (рис. 45).

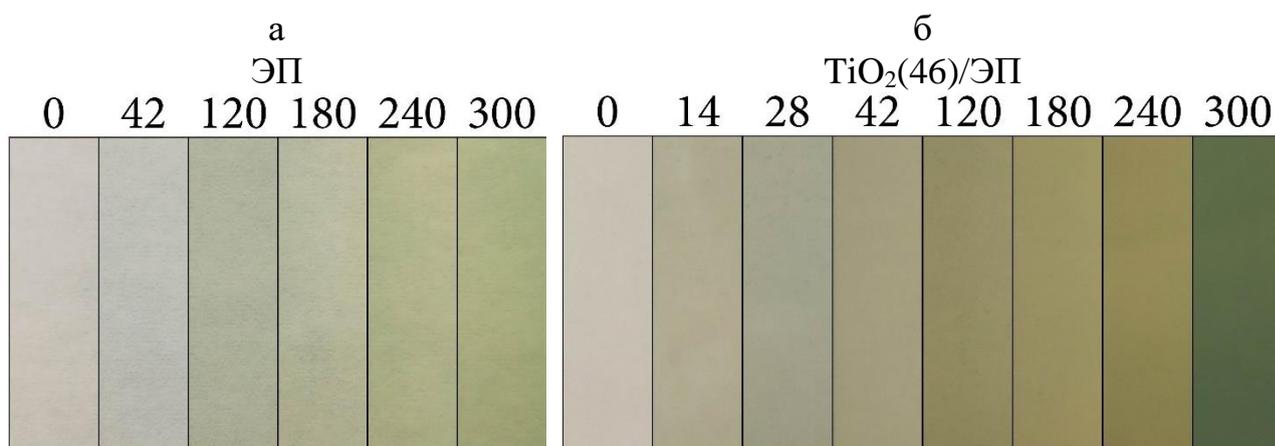


Рисунок 45 – Изменение цвета ЭП (а) и $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ (б) при γ -облучении дозами до 300 кГр

Изменение цвета может быть обусловлено окислительными реакциями и увеличением содержания карбонильных продуктов окисления при увеличении дозы облучения, что прослеживается на ИК-спектрах НПВО (рис. 46), где появляются полосы колебаний в области $1750\text{-}1660\text{ см}^{-1}$. Подобные реакции, как правило, ограничиваются поверхностью материала из-за низкого коэффициента диффузии кислорода, что является одной из причин изменения цвета образцов. Изменение цвета может быть использовано для визуальной оценки поглощенной дозы облучения материалом.

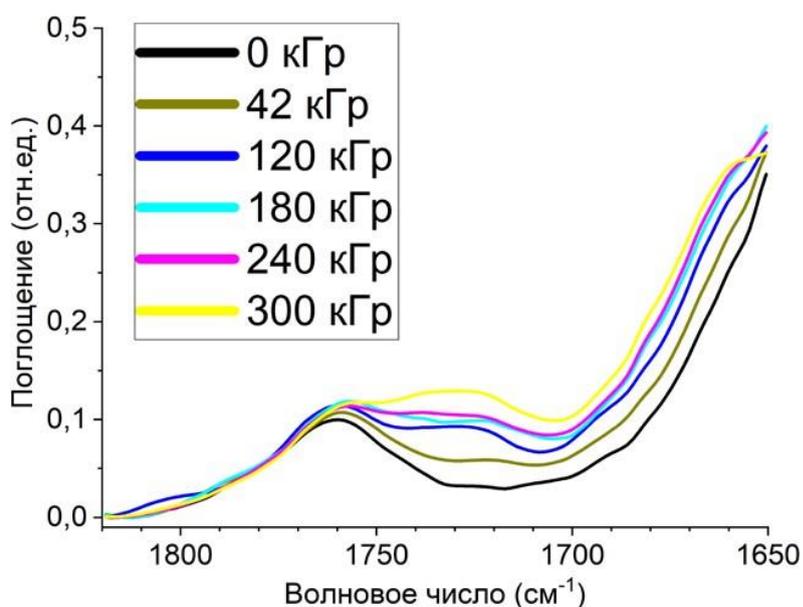


Рисунок 46 – ИК-спектры НПВО $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокомпозитов после различных доз γ -облучения

О степени устойчивости материалов к γ -облучению судили по результатам физико-механических испытаний на растяжение (рис. 47). В условиях ионизирующего излучения в случае ЭП при увеличении дозы облучения физико-механические характеристики непредсказуемо изменялись: предел прочности на разрыв увеличился с 58 МПа до 75 МПа (30%) при дозе 180 кГр, сопровождаясь ростом модуля упругости и значительным увеличением относительного удлинения в 3.5 раза в результате пластификации продуктами деструкции, образующимися в процессе γ -облучения. Такие непредсказуемые изменения физико-механических характеристик, с одной стороны, могут быть ограничивающим фактором использования материала, с другой, облучение γ -излучением можно использовать для повышения предела прочности, учитывая значительное увеличение относительного удлинения.

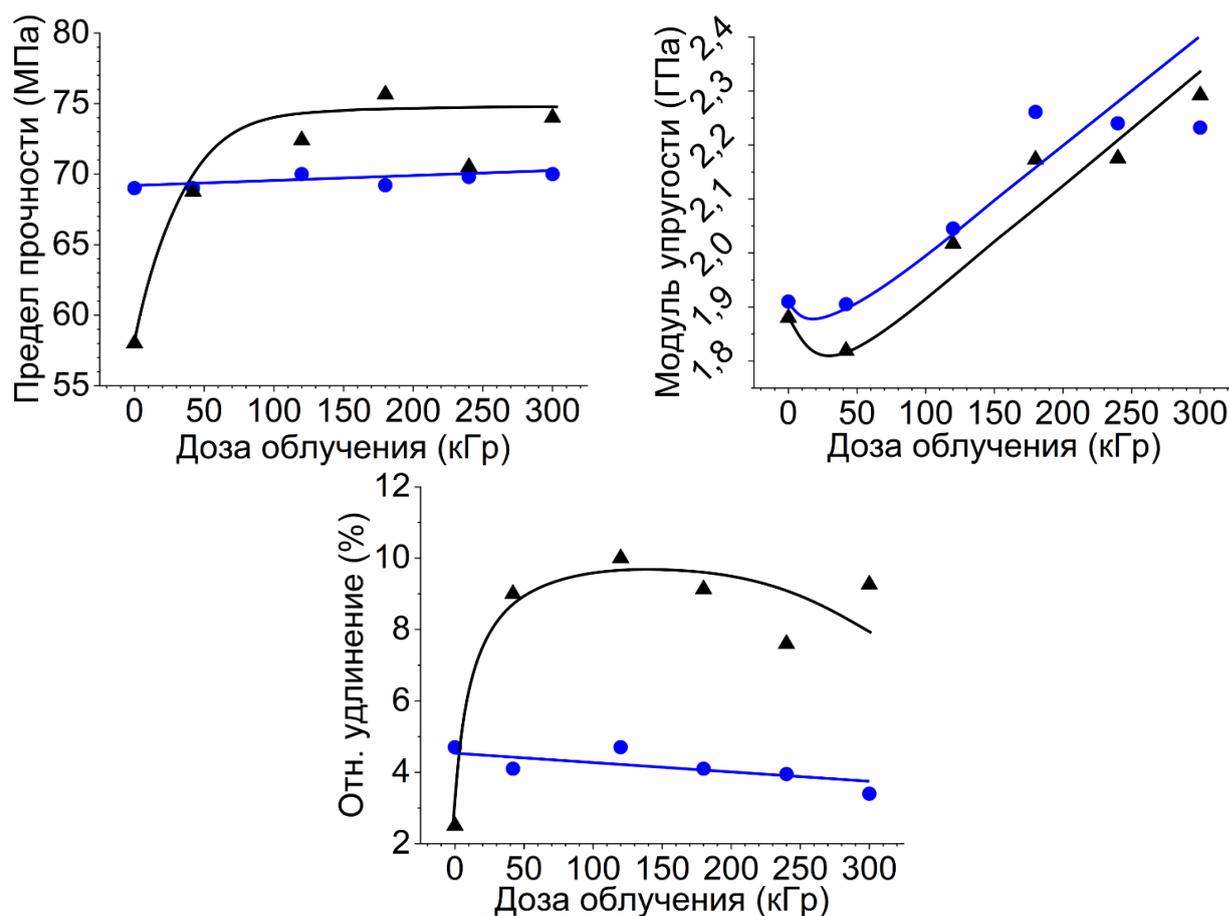


Рисунок 47 – Зависимость механических свойств ЭП и $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокompозитов от дозы γ -облучения

Введение наночастиц TiO_2 позволило стабилизировать механические свойства: в $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ отмечена стабильность модуля упругости на уровне 68-69 МПа, а также относительного удлинения на значениях 3-5% в пределах исследованных доз облучения. TiO_2 может действовать как ингибитор радиационно-индуцированных химических реакций, предотвращая или замедляя такие реакции, как радиолиз, за счет захвата свободных радикалов, образующихся в матрице при воздействии γ -излучения.

Влияние γ -излучения прослеживается и в термических свойствах. Согласно кривым ТГА (рис. 48), разложение образцов происходит преимущественно в одну стадию с максимальными скоростями разложения, наблюдаемыми в диапазоне 384–389 °С, и потерей массы до 85%. В то же время для образцов подвергнутым γ -облучению в дозе 180 и 240 кГр на кривых ДТА (рис. 49) можно увидеть появление незначительных дополнительных порогов разложения в диапазоне 235–303 °С с максимальными скоростями разложения около 276 °С (табл. 10). Термостойкость ЭП и композитов ухудшается при γ -облучении дозами выше 42 кГр, поскольку γ -воздействие приводит к разрушению химических связей в структуре облучаемых материалов, что согласуется с результатами других исследователей [113,236]. В то же время действие радиации на ЭП незначительно повышает начальную температуру порога разложения ($T_{5\%}^*$), при которой происходит потеря массы на 5 масс. % (табл. 10). В этом отношении воздействие различных доз облучения на термостойкость нагляднее проследить, используя значения температур 10% потери массы. Так, температуры 10% потери массы нелинейно уменьшаются для $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ и ЭП, демонстрируя минимумы при дозах 240 кГр и 180 кГр, соответственно. По-видимому, здесь наблюдается обрыв и рекомбинация разных типов связей. При этом важно отметить, что для $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ температура 10% потери массы на ~20 °С выше при дозах облучения до 120 кГр включительно.

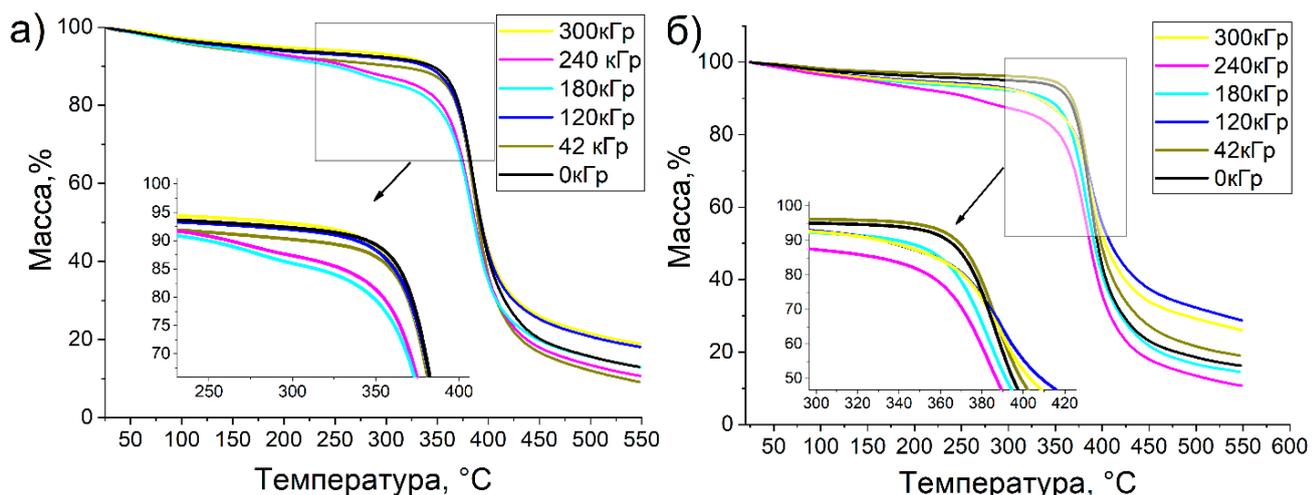


Рисунок 48 – Кривые ТГА ЭП без наночастиц (а) и $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ нанокompозитов (б), облученных дозой 0-300 кГр (азот, $10^\circ\text{C}/\text{мин}$)

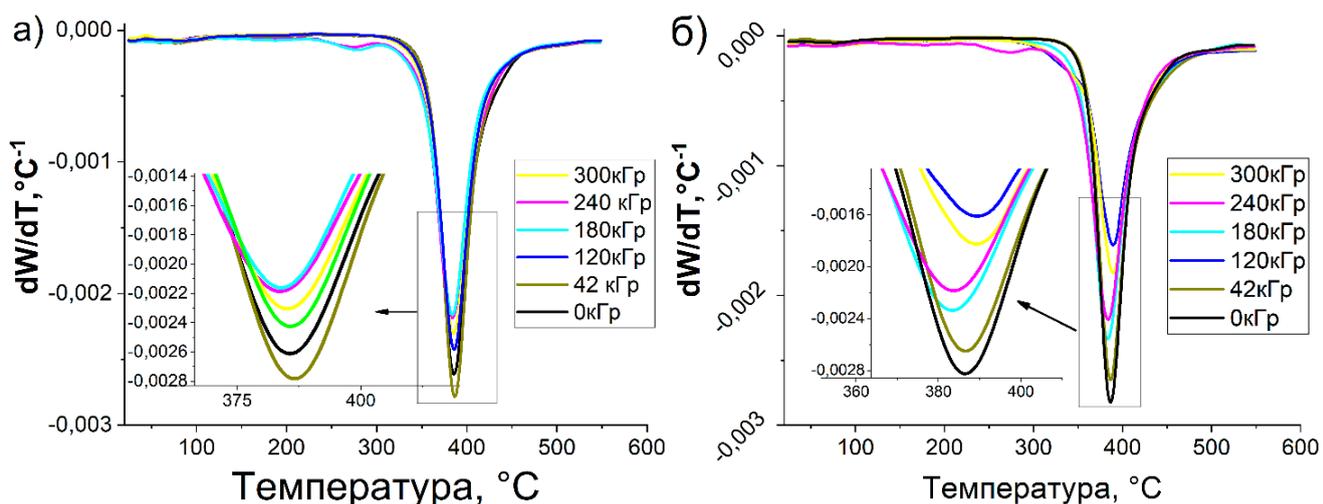


Рисунок 49 – Кривые ДТА ЭП без наночастиц (а) и $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ нанокompозитов (б), облученных дозой 0-300 кГр

Таблица 10 – Термические свойства ЭП и $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ (0.53 об. % TiO_2) в зависимости от дозы γ -облучения (продолжение на следующей странице)

	Доза облучения, кГр	T_{max} , $^\circ\text{C}$	$T_{5\%}$, $^\circ\text{C}$	$T_{10\%}$, $^\circ\text{C}$	$T_{50\%}$, $^\circ\text{C}$	$T_{*5\%}$, $^\circ\text{C}$	Остаток при 550°C , масс. %
ЭП	0	386	165	345	392	339	13.03
	42	387	125	308	390	339	9.15
	120	386	153	339	393	339	18.16
	180	384	132	249	385	343	12.93
	240	384	147	262	387	349	10.74
	300	385	195	344	393	342	18.95

	Доза облучения, кГр	T _{max} , °C	T _{5%} , °C	T _{10%} , °C	T _{50%} , °C	T* _{5%} , °C	Остаток при 550 °C, масс. %
TiO ₂ (46)/ЭП (0.53 об. %)	0	387	298	363	397	352	16.25
	42	387	345	367	398	356	19.07
	120	390	194	331	409	322	28.73
	180	383	165	339	391	344	14.56
	240	383	147	262	386	346	10.74
	300	389	182	331	403	330	26.08

T_{5%}, T_{10%}, T_{50%}, – температуры 5%, 10% и 50% потери массы, соответственно; T_{max}– температура максимальной скорости разложения по ДТГ кривой; T*_{5%}–температура 5% порога начала разложения

Наиболее наглядно температуры начала потери массы (10%) демонстрируют графики, представленные на рис. 50.

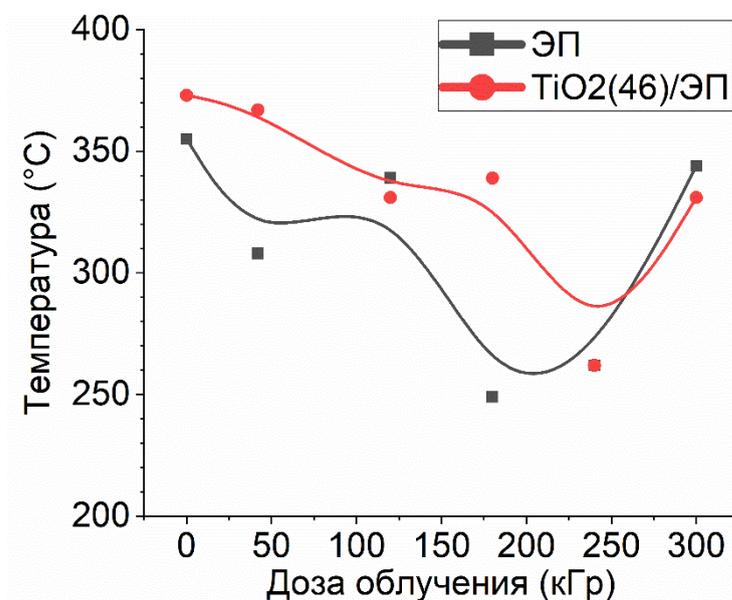
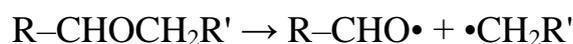


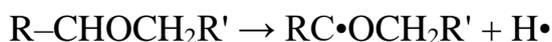
Рисунок 50 – Зависимость температуры 10% потери массы от дозы облучения для ЭП и TiO₂(46)/ЭП

Предполагается, что при γ -облучении в структуре эпоксидного полимера могут происходить различные реакции разрушения связей:

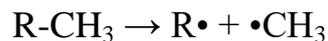
- Разрыв связи C–C или C–O–C в молекулах эпоксидного полимера:



- Разрыв связей C–H в молекулах эпоксидной матрицы:



- Образование свободных радикалов алкилации или окисления:



Свободные радикалы, реагируя с молекулами эпоксидной матрицы, могут индуцировать радикальную полимеризацию, сшивание и образование новых функциональных групп в эпоксидном полимере, в конечном итоге запуская цепочку реакций, ускоряющих разрушение материала при достаточно высоких дозах облучения. Например, СН-радикалы могут инициировать цепные реакции полимеризации или разветвления цепей, а гидроксильные радикалы ($\cdot OH$) могут окислять органические компоненты эпоксидной матрицы:

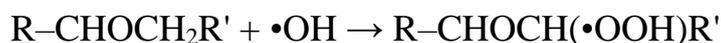
- Атака гидроксильного радикала на метиленовую группу:



- Реакция гидроксильного радикала с основной цепью полимера, приводящая к разрыву цепи:



- Образование гидропероксида:



Представленные реакции могут приводить к изменению молекулярной структуры полимера (рис. 51), образованию новых функциональных групп и кросс-связей, что приводит к изменению механических, термических и химических свойств эпоксидного полимера [237,238]. Наночастицы TiO_2 в составе эпоксидного нанокompозита могут блокировать распространение свободных радикалов и их реакцию с эпоксидной матрицей.

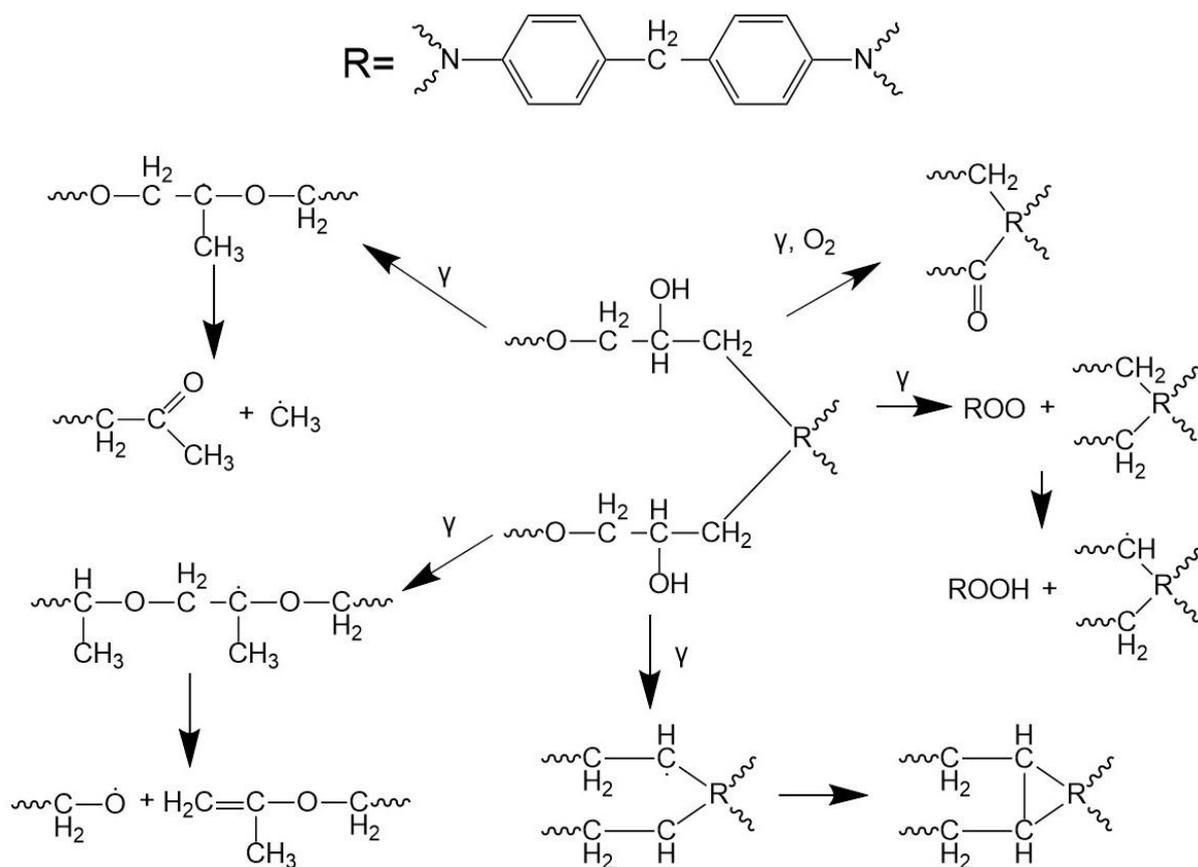


Рисунок 51 – Схема возможных реакций, проходящих при γ -облучении эпоксидного полимера

Кроме того, наночастицы TiO_2 могут являться физическим барьером в эпоксидной матрице, препятствуя проникновению свободных радикалов и ограничивая их мобильность, что уменьшает вероятность их взаимодействия с полимерными цепями. Схематичное изображение защитного действия TiO_2 представлено на рис. 52.

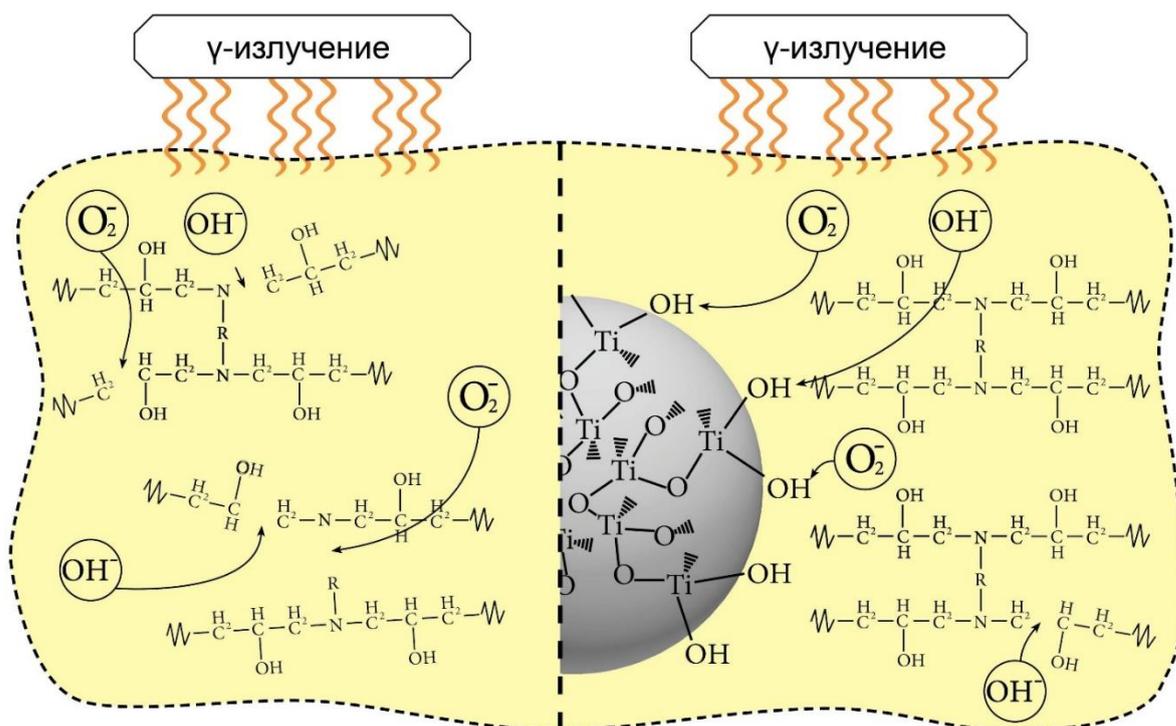


Рисунок 52 – Схема повышения стойкости эпоксидной матрицы $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокompозита наночастицами TiO_2 .

Таким образом, исследование поведения $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ нанокompозитов, наполненных 0.53 об. % TiO_2 , после γ -облучения впервые показало возможность использования таких материалов в условиях длительного ионизирующего излучения. Предложен механизм стабилизации свойств $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокompозитов наночастицами TiO_2 , согласно которому добавленные наночастицы выступают в качестве ловушки свободных радикалов, образующихся в процессе облучения, за счет OH групп на поверхности. Предположение подтверждается результатами ИК-спектроскопии, где наблюдается нелинейное изменение интенсивности полос поглощения в композитах при увеличении дозы облучения, что указывает на рекомбинацию некоторых типов связей.

ГЛАВА 4. КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДНОЙ МАТРИЦЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ TiO₂

Термореактивные полиимиды представляют собой класс полимеров, которые обладают высокой термостойкостью и механической прочностью, что делает их примечательными материалами для широкого спектра применений, включая защитные покрытия, электронику, термостойкие клеи и композиционные материалы.

Благодаря высокой диэлектрической постоянной, а также возможности поляризации частиц полиимиды в виде порошков нашли свое применение в качестве дисперсной фазы электрореологических жидкостей. ЭРЖ представляют собой специальные дисперсные системы, в которых дисперсная фаза состоит из диспергированных частиц и жидкой дисперсионной среды – базовой жидкости. Под воздействием электрического поля частицы полиимида в результате поляризации могут выстраиваться в цепочки или структуры подобные колоннам, что приводит к увеличению вязкости жидкости. Электрореологические жидкости могут использоваться в различных областях, таких как авиационная и автомобильная промышленность, а также в инженерных системах, где требуется точное и быстрое регулирование вязкости среды, например, в системах активного управления вибрацией, в гидравлических актуаторах и системах адаптивной оптики. Однако применение таких жидкостей ограничено ввиду неустойчивости или отсутствия электрореологического отклика полиимидных порошков [25,175]. Таким образом важными задачами является получение дисперсной фазы, позволяющей добиться устойчивого отклика электрореологической жидкости при приложении электрического напряжения, при этом практически не оказывающей воздействия на вязкость базовой жидкости в свободном состоянии.

4.1. Получение, состав и микроструктура нанокомпозитов TiO₂/полиимид

Золь-гель синтез является одним из перспективных методов получения наночастиц и материалов, включающих наночастицы, поскольку не требует больших затрат и позволяет получать готовый материал достаточно высокой чистоты, при этом позволяя управлять формой и размером частиц, пор, величиной удельной площади поверхности и т.д. Получение наночастиц TiO₂ алкоксидным золь-гель методом путем гидролиза и конденсации тетрабутоксититана (Ti(OBu)₄) достаточно освоенная и доступная технология, а в процессе синтеза такого типа не образуется побочных агрессивных продуктов реакции, что позволяет объединить получение наночастиц и полиимидной матрицы в одну стадию.

В данной работе нами предлагается новый способ получения дисперсных полиимидных композиционных наноматериалов, содержащих наночастицы TiO₂, осуществляемый по разработанной одностадийной методике. Установка для синтеза представляет собой магнитную мешалку с подогревом, на которую установлена емкость с масляной баней. В баню помещена трехгорлая колба, через центральное горло которой пропущена мешалка с верхним приводом. К одному боковому горлу подключена капельница, ко второму – выход инертного газа с краном. Все емкости перед использованием также продувались инертным газом.

Для получения полиамидокислоты использовали 4,4'-оксидианилин (ОДА) и пиромеллитовый диангидрид (ПМДА). В колбу добавляли ОДА и растворяли в N,N-диметилформамиде (DMФА) при перемешивании в течение 30-60 мин с соотношением ОДА:DMФА 1:10 г. После растворения ОДА к раствору добавляли раствор ПМДА в мезитилене, равном по количеству DMФА. ОДА и DMФА вносятся в мольном соотношении 1:1. Перемешивание продолжали в течение 6 часов. Далее капельно при интенсивном перемешивании 1000-1500 об/мин вводили необходимое количество раствора Ti(OBu)₄ в ацетилацетоне в мольном соотношении 1:4. Расчеты производили на основании

предположения, что прекурсоры полиимидной матрицы и TiO_2 проходят полную конверсию в полиимид и TiO_2 , соответственно, после чего длительно перемешивали. Все работы выполнялись в токе аргона. Общая схема получения TiO_2 /ПИ нанокompозитов представлена на рис. 53.

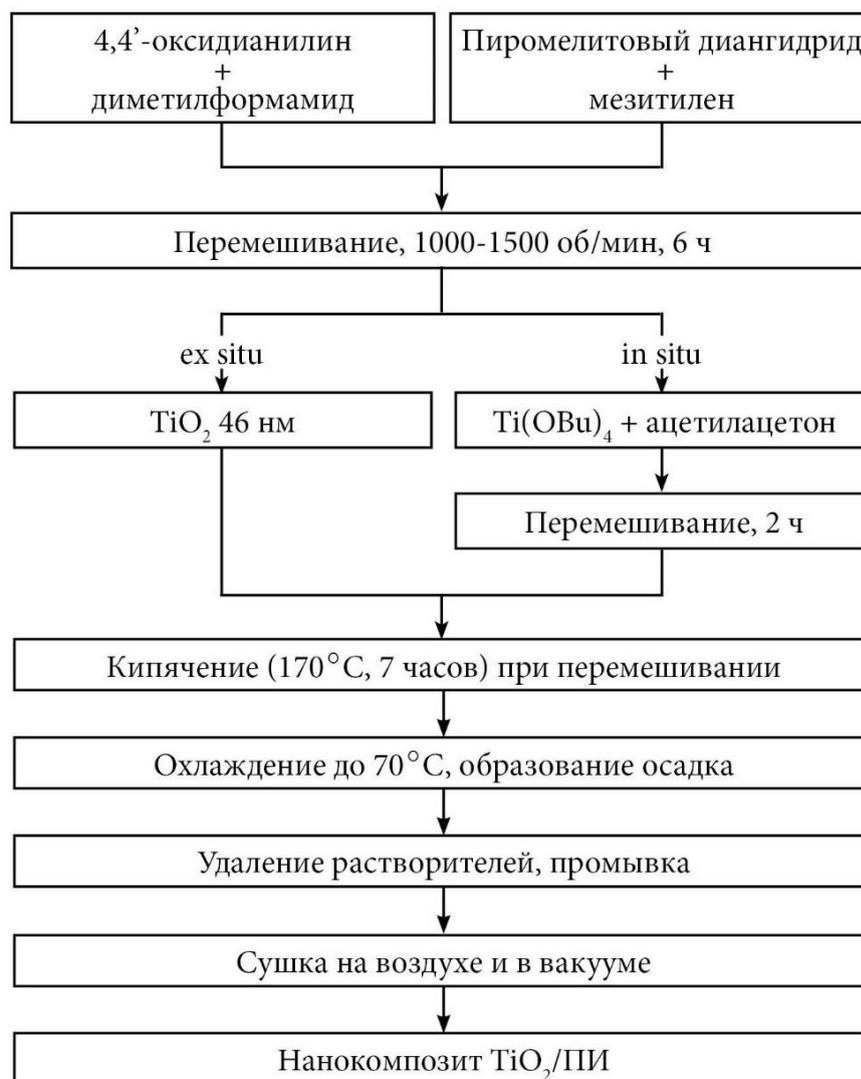


Рисунок 53 - Схема получения TiO_2 /ПИ нанокompозитов

Кроме того, данный метод позволяет получать полиимидные нанокompозиты с использованием готовых наночастиц TiO_2 . Для этого в раствор ОДА в ДМФА добавляли заранее приготовленные частицы TiO_2 в необходимом количестве, исходя из предположения, что при формировании композита происходит 100% конверсия прекурсоров полиимида в полимер.

Формирование нанокompозита осуществляли путем нагрева на масляной

бане до 170 °С и выдерживании при этой температуре 7 часов в условиях интенсивного перемешивания 500-1500 об/мин. В процессе прохождения реакций поликонденсации полиамидокислоты и имидизации при охлаждении выпадает осадок. После охлаждения до комнатной температуры перемешивание останавливали, из колбы удаляли растворитель до уровня осевшего осадка и промывали толуолом для удаления остатка непрореагировавших компонентов и растворителей. Полученную массу отфильтровывали, дополнительно промывали ацетилацетатом и толуолом. Предварительную сушку выполняли при вакуумировании без нагрева, окончательно – в нагревательном шкафу при 70 °С.

О прохождении реакции имидизации судили по результатам ИК-спектроскопии, о чем свидетельствует присутствие на спектрах (рис. 54) полос 1724 и 1777 см^{-1} – валентных колебаний групп С=О имидного фрагмента; 1376 см^{-1} – валентных колебаний связей С-N и деформационных колебаний имидного кольца при 1113 и 725 см^{-1} . Наличие TiO_2 на ИК-спектрах нанокomпозитов, как и в случае $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокomпозитов, проявляется в виде усиления поглощения в области 900-400 см^{-1} , соответствующему области поглощения Ti-O-Ti связей наночастиц.

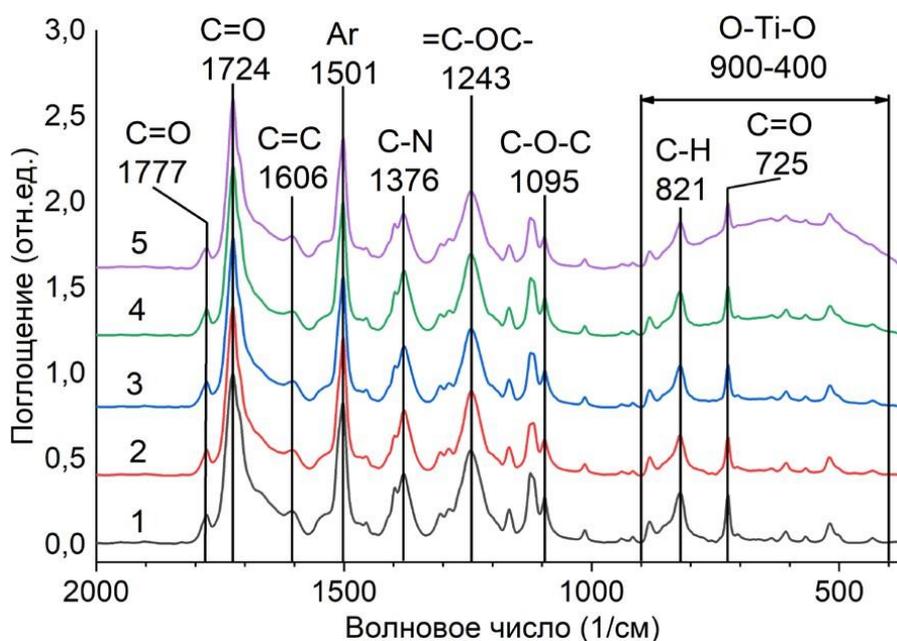


Рисунок 54 – ИК-спектры ПИ (1), $\text{TiO}_2/\text{ПИ}$ *in situ* (2) и $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ с различным объемным содержанием TiO_2 : (3) – 0.99%, (4) – 1.65%, (5) – 3.3%

ИК-спектры композитов, полученных с использованием готовых частиц и сформированных *in situ* одинаковы, что позволяет утверждать, что предложенный способ получения нанокompозитов не оказывает влияния на микроструктуру полиимидной матрицы.

При исследовании микроструктуры ПИ и $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозитов методом РФА (рис. 55) на дифрактограммах обнаружено четыре максимума при углах $2\theta = 19.1, 21.2, 26.7, 27.7$ град. Узкие пики свидетельствуют о кристаллической структуре полученного полимера. Для нанокompозитов $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ рентгенограммы представляют собой сумму рефлексов TiO_2 и ПИ, при этом с добавлением НЧ каких-либо изменений в полимере не прослеживается, а интенсивность пика TiO_2 увеличивается пропорционально содержанию наночастиц в исследуемых нанокompозитах. Подтверждено, что выбранный метод получения полиимидных композитов не оказывает влияния на микроструктуру эпоксидного полимера и фазовый состав вводимых наночастиц. Важно заметить, что на рентгенограмме $\text{TiO}_2/\text{ПИ}$ *in situ* композита не проявляются рефлексы наночастиц TiO_2 , поскольку в результате золь-гель синтеза образуются аморфные частицы, а для формирования кристаллической структуры необходимо прокалывание при температуре не менее 400°C .

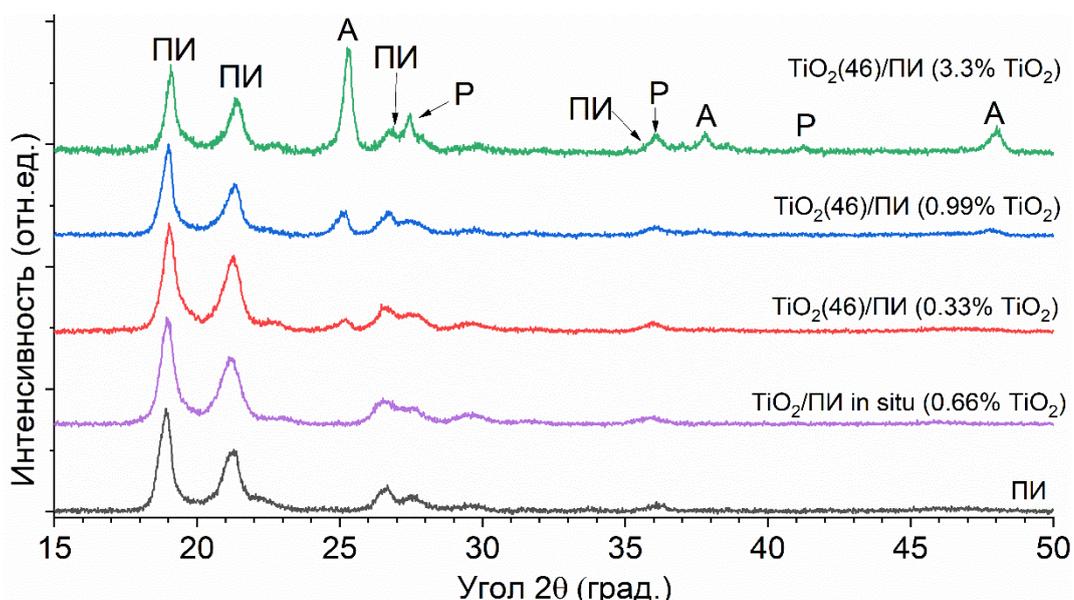


Рисунок 55 – Дифрактограммы ПИ и $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозитов. Обозначения: А – анатаз, Р – рутил, ПИ – полиимидный полимер

О распределении наночастиц в матрице и размерах их агрегатов судили по результатам ПЭМ (рис. 56). На снимках видно, что даже при малом содержании (0.27 – 0.8 об. %) наночастицы склонны к агрегации, а размер агрегатов увеличивается при увеличении содержания наночастиц до 3.3 об. %. Вероятно, из-за длительного процесса полимеризации полиимида времени достаточно для формирования агрегатов.

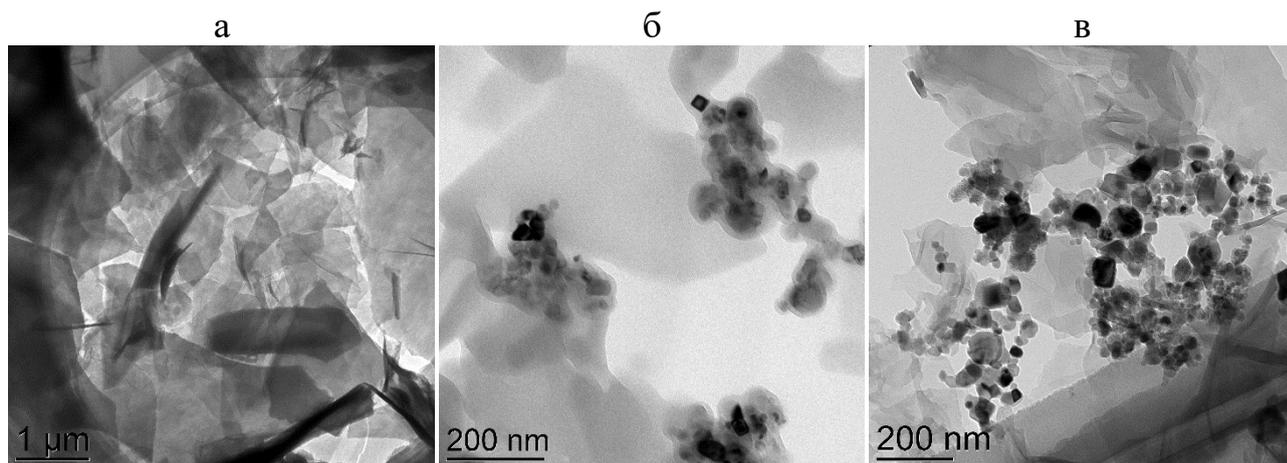


Рисунок 56 – Изображения ПЭМ ПИ (а), $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ (0.99 об. %) (б) и $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ (3.3 об. %) (в)

Электроннограммы, полученные при исследовании ПЭМ (рис. 57), дополнительно подтверждают присутствие наночастиц TiO_2 в $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозитах. На электроннограмме ПИ (рис. 57а) дифракционных окружностей не было обнаружено.

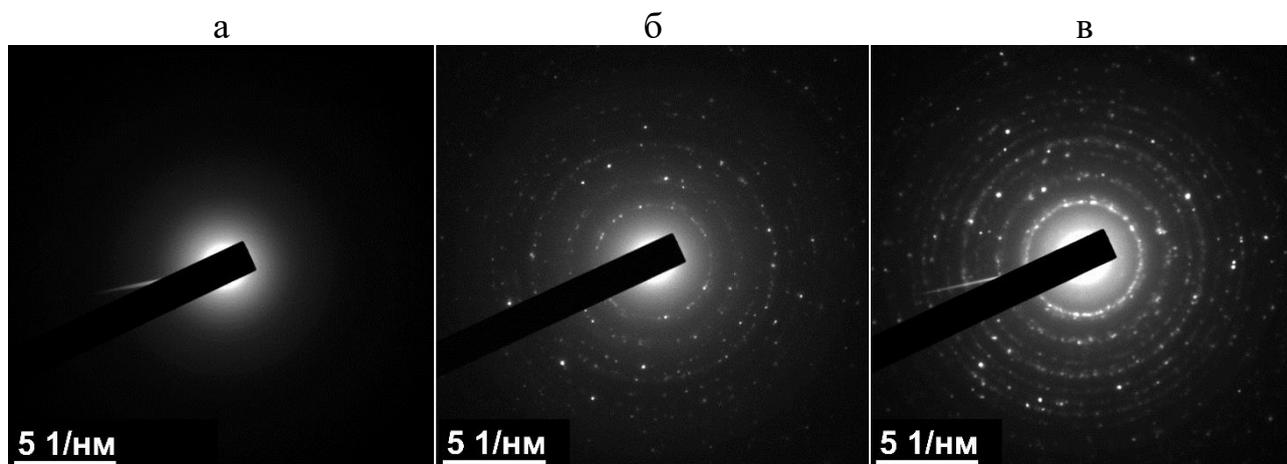


Рисунок 57 – Электроннограммы ПИ (а), $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ (0.99 об. %) (б) и $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ (3.3 об. %) (в)

При более детальном анализе изображений ПЭМ (рис. 58) обнаружено, что частицы $\text{TiO}_2(46)$ покрыты оболочкой полиимида, что наиболее заметно на изображении, полученном для $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ (0.99 об. %). Интересно, что с увеличением содержания TiO_2 до 3.3 об. % толщина оболочки сокращается с 17-20 нм до 4-9 нм, вероятно, из-за увеличения числа частиц. В полученных по разработанной технологии $\text{TiO}_2/\text{ПИ}$ *in situ* нанокompозитах наночастицы TiO_2 равномерно распределены в матрице, а их средний размер составляет 3-5 нм. Образованию наночастиц такого размера способствует интенсивное перемешивание в процессе синтеза; кроме того, вероятно, что образующиеся зародыши наночастиц достаточно быстро покрываются полиимидной оболочкой, что останавливает их дальнейшее увеличение.

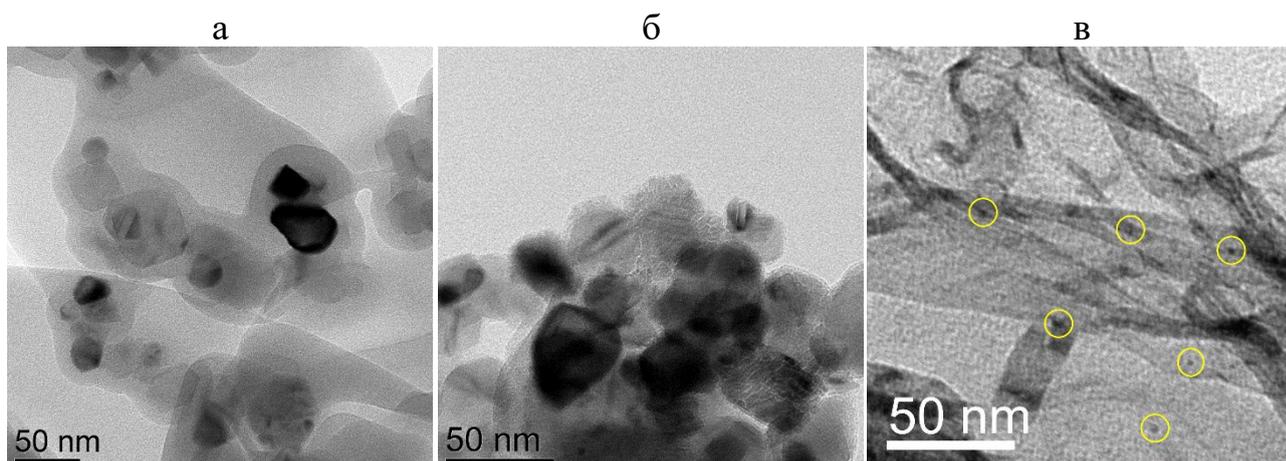


Рисунок 58 – Изображения ПЭМ: (а) $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ (0.99 об. %), (б) $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ (3.3 об. %) и (в) $\text{TiO}_2/\text{ПИ}$ *in situ* (0.66 об. %)

Морфологию получаемых ПИ и $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозитов исследовали с использованием СЭМ. Нативный полиимид в виде порошка представляет собой компактные частицы нерегулярной формы, при этом в композитах наблюдали изменения морфологии частиц при увеличении содержания TiO_2 , для большей наглядности под изображениями представлено схематичное изображение частиц ПИ и композитов (рис. 59). Так в $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозите с содержанием TiO_2 1.65 об. % форма частиц от округлой становится более угловатой, а при наполнении 3.3 об. % частицы представляют собой сложные хлопьеобразные структуры. Вводимые наночастицы могут

выступать в качестве центров начала формирования ПИ, а увеличение их количества приводит к постепенному изменению морфологии. Также на изображениях $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ композита с 3.3 об. % TiO_2 видно образование агрегатов наночастиц, о чем упоминалось ранее.

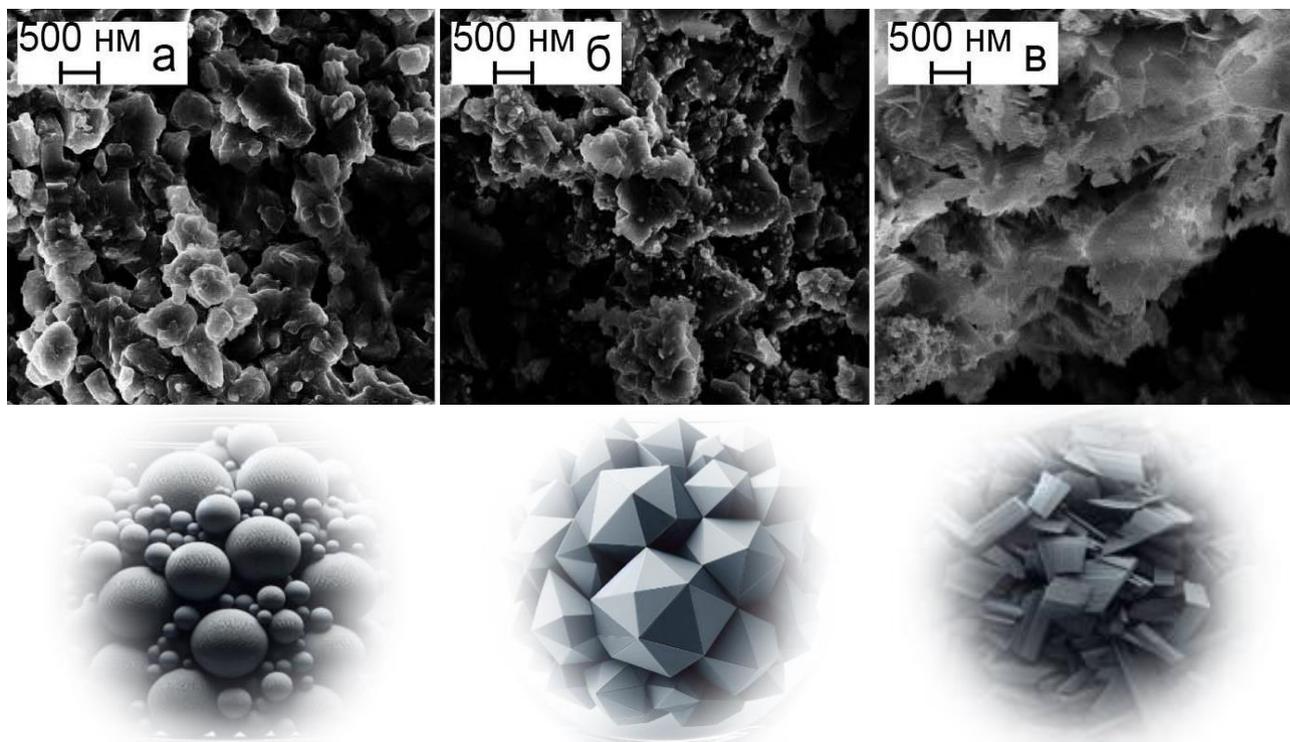


Рисунок 59 – СЭМ изображения полиимидного полимера (а) и $\text{TiO}_2/\text{ПИ}$ нанокомпозитов с содержанием TiO_2 1.65 об. % (б) и 3.3 (в) об. %

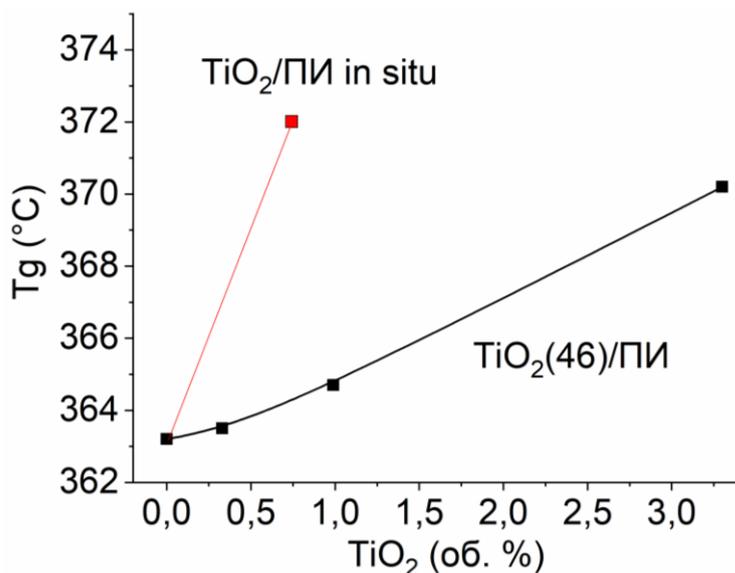
С увеличением содержания TiO_2 и соответствующим изменением морфологии частиц изменяется и удельная площадь поверхности полученных материалов (табл. 11): при содержании 0.33 и 0.99 об. % наблюдается уменьшение $S_{\text{уд}}$, но при дальнейшем увеличении содержания наночастиц TiO_2 ее величина увеличивается, за счет образования более сложных структур, а также вклада избытка наночастиц TiO_2 .

Таблица 11 – Удельная площадь поверхности $\text{TiO}_2/\text{ПИ}$ нанокомпозитов

TiO_2 , об. %	0	0.33	0.99	1.65
$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	23.2	16.2	12.9	34.3

4.2. Термические и теплофизические свойства нанокompозитов TiO₂/полиимид

Полиимиды являются термостойкими полимерами с высокими значениями T_g и температуры разложения, поэтому важным было установить влияние наночастиц на эти показатели. Согласно результатам ДСК (рис. 60) T_g TiO₂(46)/ПИ нанокompозитов увеличивается с 363 °С для ПИ до 370 °С для TiO₂(46)/ПИ при содержании TiO₂ 3.3 об. %



<i>ex situ</i> (TiO ₂ (46)/ПИ)	
Содержание TiO ₂ , об. %	T _g , °C
0	363
0.33	363.5
0.99	365
3.3	370

<i>in situ</i>	
Содержание TiO ₂ , об. %	T _g , °C
0.33	372

Рисунок 60 – Зависимость температуры стеклования полиимидной матрицы от содержания наночастиц TiO₂

TiO₂/ПИ *in situ* нанокompозиты, полученные по разработанной методике при содержании наночастиц TiO₂ 0.33 об. % демонстрируют заметно более высокие значения T_g , по сравнению с TiO₂(46)/ПИ с аналогичным содержанием частиц.

С использованием ТГА установлено, что композиты сохраняют свои высокие показатели температурной стойкости. Так, начало термического разложения TiO₂/ПИ нанокompозитов, оцениваемое по точке 10% потери массы, приходится на 511 °С.

4.3. Диэлектрические свойства нанокompозитов TiO₂/полиимид

Введение полупроводниковых частиц TiO₂, а также изменение морфологии композитов могло оказать влияние на диэлектрические свойства

получаемых композитов. Диэлектрические свойства $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозитов играют ключевую роль в определении электрореологических свойств жидкостей, в которых композиты являются твердой фазой.

С целью установления влияния наночастиц $\text{TiO}_2(46)$ на диэлектрические свойства $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозитов проведено комплексное изучение этих свойств с применением диэлектрической спектроскопии. Релаксационные процессы характеризуются наличием пика мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ'') с ростом частоты. На рис. 61 представлена зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости от частоты и температуры в исходных полимерных пленках ($\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$, $j = \sqrt{-1}$). Видно, что в условиях высоких частот композиты сохраняют свои диэлектрические свойства, однако в области низких частот и высоких температур наблюдается сквозная проводимость. В измеренном диапазоне частот и температур наблюдаются два основных релаксационных пика (П_1 , П_2).

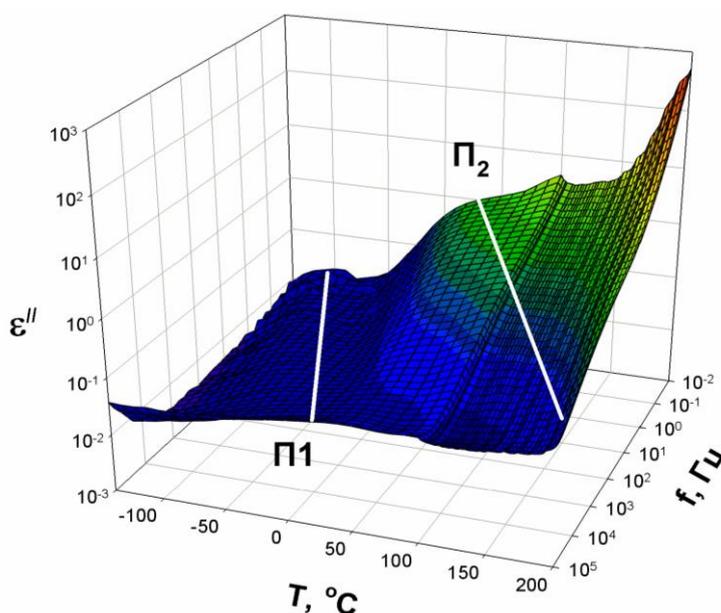


Рисунок 61 – Зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости от частоты и температуры для $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозитов, содержащих 0.99 об. % TiO_2 .

Пик П_1 наблюдается при низких температурах и низких частотах (рис. 62). Как видно на графиках с ростом температуры пик П_1 смещается в область

высоких частот, что может указывать на изменение динамики поляризации материала. Значения ϵ'' сохраняют значения в области ниже 10^{-1} , что свидетельствует о присутствии как диэлектрических потерь, так и вклада проводимости, однако сквозной проводимости при таких значениях ϵ'' не наблюдается. Диэлектрические потери в $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозитах почти на порядок выше, чем для ПИ, но остаются на умеренном уровне, следовательно вклад проводимости существует, но не является доминирующим, и материал является диэлектриком.

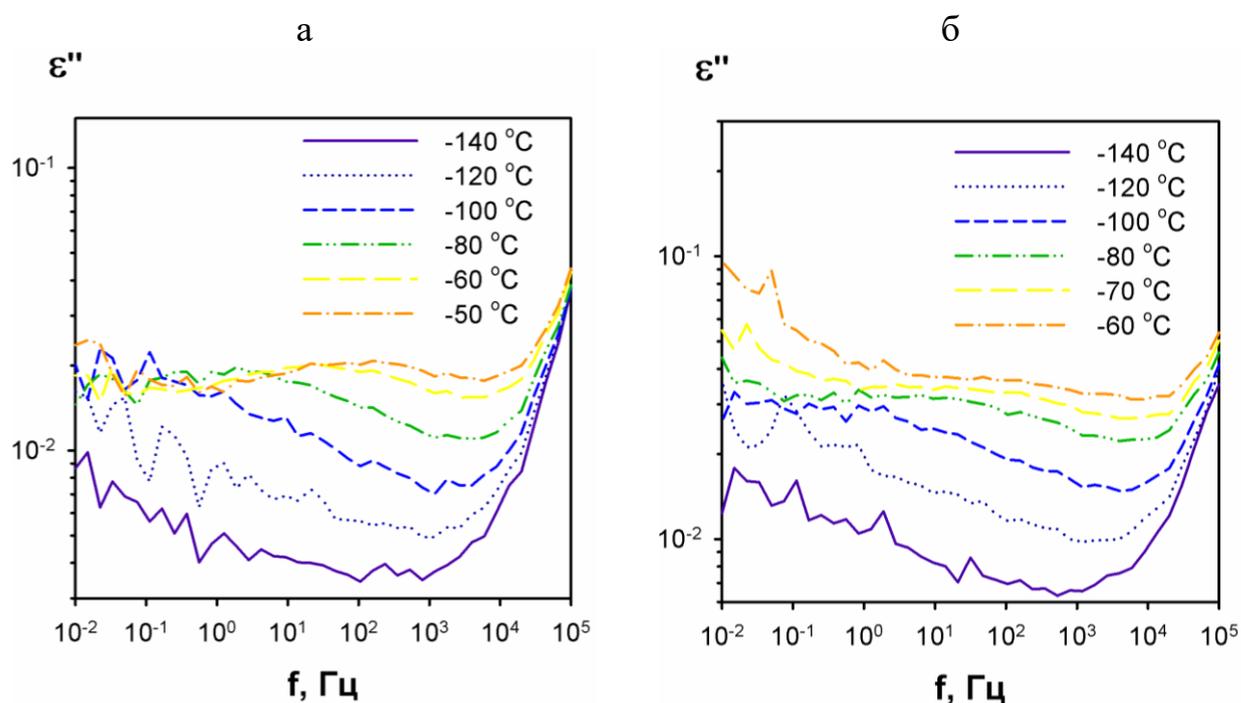


Рисунок 62 – Зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости в области пика Π_1 от частоты при разных температурах для ПИ (а) и $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозита (б), содержащего 0.99 об. % TiO_2

На рис. 63 показаны температурные зависимости обратных времен релаксации пика Π_1 в аррениусовских координатах в $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозитах с разным содержанием TiO_2 . Из рисунка видно, что зависимость подчиняется закону Аррениуса. Этот факт, совместно с областью расположения пика (при отрицательных температурах) может говорить о том, что пик Π_1 обусловлен процессами γ -релаксации, связанной с подвижностью отдельных атомов или очень коротких сегментов цепи. В табл. 12 приведены данные для

энергии активации (E_a) процессов γ -релаксации, рассчитанные из зависимостей на рис. 63. Видно, что при введении НЧ TiO_2 энергия активации процесса γ -релаксации при содержании TiO_2 до 0.99 об. % уменьшается, а при дальнейшем увеличении содержания до 3.3 об. % – увеличивается, что согласуется с данными других исследователей [171]. Такое поведение объясняется лучшей диспергируемостью наночастиц при их малом содержании (0.27 – 0.8 об. %), вследствие чего межфазное взаимодействие наночастиц и матрицы выше, чем для агрегатов при более высоком содержании TiO_2 . В свою очередь улучшение межфазных взаимодействий приводит к уменьшению энергии активации за счет уменьшения барьеров для движения сегментов полимерных цепей ПИ, ответственных за γ -переход. Кроме того, присутствие полярных частиц TiO_2 может ускорять такие процессы, как диффузия и реорганизация сегментов, что также может приводить к уменьшению E_a . При более высоком содержании TiO_2 возможно образование агрегатов частиц, что может ограничивать движение фрагментов, ответственных за данный переход, что в свою очередь приводит к увеличению энергии, необходимой на преодоление этих ограничений.

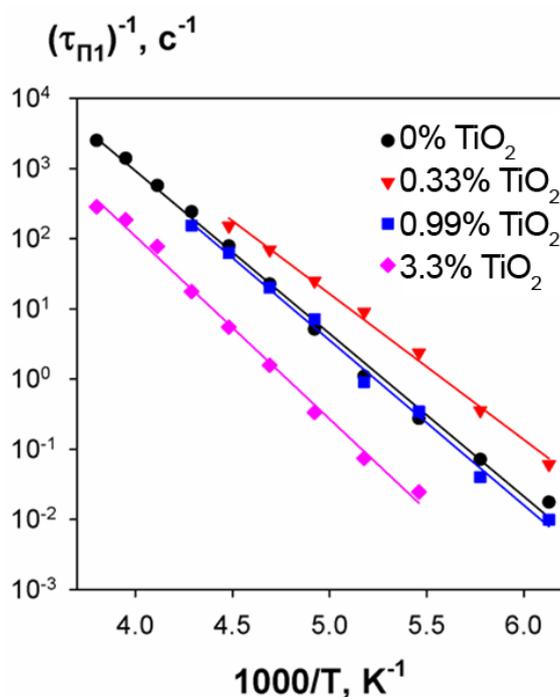


Рисунок 63 – Зависимость обратного времени релаксации пика П_1 от температуры в аррениусовских координатах в $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозитах с различным содержанием TiO_2

Таблица 12 – Энергия активации низкотемпературного пика Π_1 в $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозитах с различным содержанием TiO_2

Образец	ПИ	$\text{TiO}_2/\text{ПИ}$ 0.33 об. % TiO_2	$\text{TiO}_2/\text{ПИ}$ 0.99 об. % TiO_2
E_a , эВ	0.44	0.39	0.45

В области высоких температур ($> 60\text{ }^\circ\text{C}$) в области пика Π_2 наблюдается наложение электрической дипольной релаксации и сквозной проводимости (рис. 61). Исследование зависимости ε'' от частоты в ПИ и $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозитах, содержащих 0.99 об. % TiO_2 , при разных температурах свидетельствует о прохождении релаксации проводимости (рис. 64). Видно, что при относительно низких температурах до $50\text{ }^\circ\text{C}$, в исследуемом частотном диапазоне, как ПИ, так и $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозиты сохраняют свои диэлектрические свойства, несмотря на незначительные присутствующие проводящие потери.

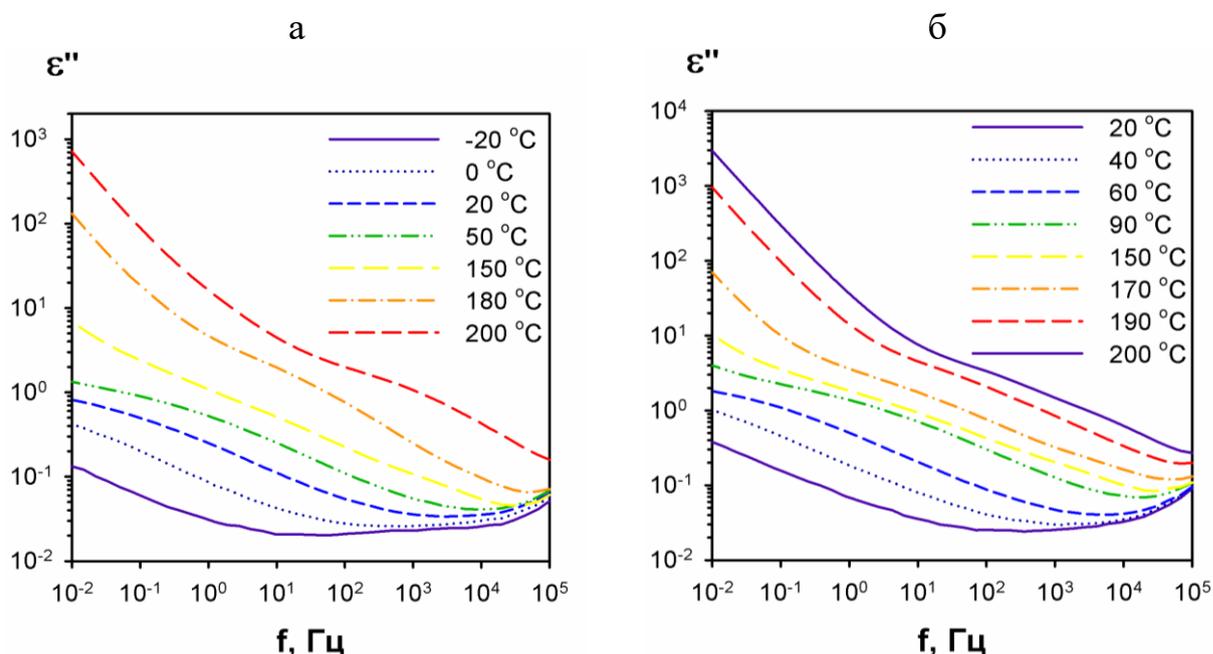


Рисунок 64 – Зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости в области пика Π_2 от частоты при разных температурах для ПИ (а) и $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозита, содержащего 0.99 об. % TiO_2 (б)

С повышением температуры до $200\text{ }^\circ\text{C}$ в области низких частот величина мнимой части электрической проводимости достигают 10^3 , что указывает на

преобладание проводящих потерь над диэлектрическими, т.е. материал в значительной степени проводит электрический ток. При этом в области высоких частот диэлектрические свойства ПИ и $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ сохраняются на достаточном уровне, что может быть связано с уменьшением времени для релаксации материала, и участки цепи полимера, ответственные за этот переход не успевают сменить свою ориентацию.

На зависимостях ε'' от частоты наблюдается плечо, которое смещается с ростом температуры измерения в сторону более высоких частот, а также резкое увеличение ε'' области низких частот/высоких температур, характеризующийся линейной зависимостью с наклоном, близким к -1 . Наблюдаемому росту ε'' при уменьшении частоты соответствует плато, наблюдаемое на зависимостях (σ') действительной части комплексной электрической проводимости ($\sigma^* = \sigma' - j\sigma''$) от частоты (рис. 65).

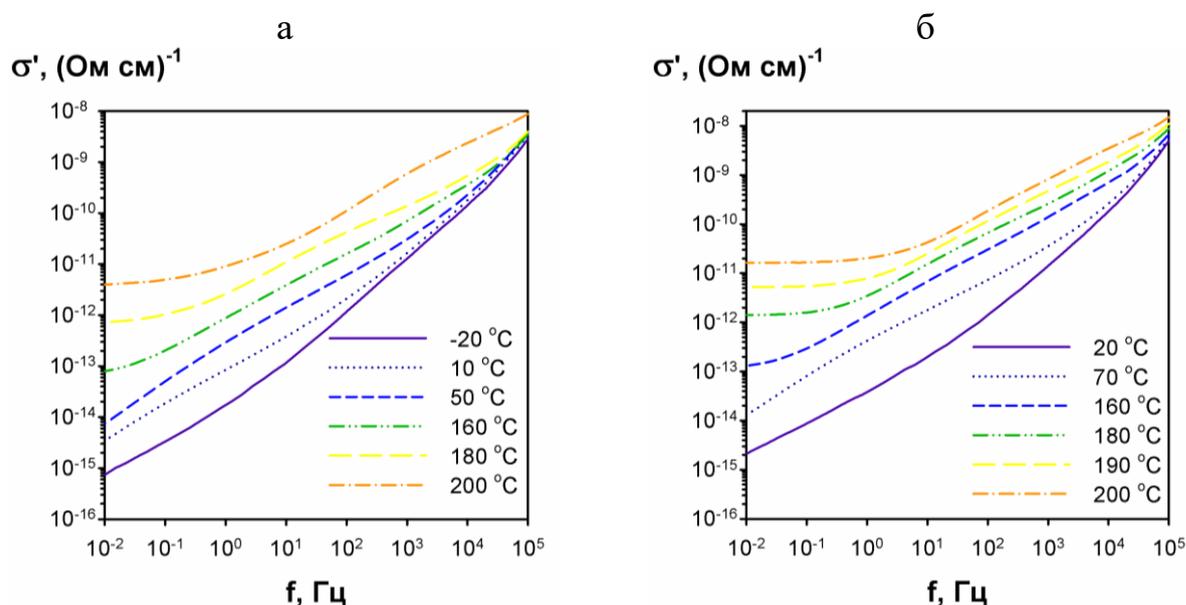


Рисунок 65 – Зависимость σ' от частоты при разных температурах для ПИ (а) и $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокомпозитов (б), содержащего 0.99 об. % TiO_2

Плато, проявляющееся при высоких (более 160°C) температурах и низких частотах (менее 10 Гц), может указывать на наличие сквозной проводимости в этих режимах, а такое поведение типично для релаксации проводимости [239,240]. Кроме того этот эффект может быть обусловлен релаксацией проводимости и

поляризацией пространственного заряда [232] в результате миграции зарядов между поверхностью электродов и изучаемым образцом. Тем не менее, значения σ' малы и находятся в пределах 10^{-8} (Ом/см) $^{-1}$, что указывает на низкие значения проводимости материала, т.е. материал может быть классифицирован как диэлектрик. Переход от области плато к зависимости от частоты σ' (на частоте f^*) соответствует изменению механизма электрической проводимости. В этом случае область плато в области низких частот зависимости σ' (f) отражает движение зарядов на длинные расстояния, а в области высоких частот σ' увеличивается с увеличением частоты, при этом движение зарядов ограничивается.

Температурные зависимости обратного времени релаксации пика Π_2 в ПИ и $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозитах с различным содержанием TiO_2 (рис. 6б) представляют собой сумму двух аррениусовских кривых с разной энергией активации, что может говорить о том, что максимум Π_2 обусловлен процессами β -релаксации. В таблице (табл. 13) приведены данные для энергии активации процессов β -релаксации, рассчитанные из зависимостей (рис. 6б). Видно, что, как и для случая процессов γ -релаксации, наблюдаемых при низких температурах, при введении TiO_2 энергия активации процесса β -релаксации сначала падает, а затем увеличивается. Минимальное значение энергии активации наблюдается в $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ композитах, содержащих 0.33 об. % TiO_2 , а также имеет место не монотонное смещение времен релаксации при увеличении содержания TiO_2 с максимумом при 0.33 об. % TiO_2 .

Таблица 13 – Энергия активации в области пика Π_2 для ПИ и $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозитов с различным содержанием TiO_2

Образец	ΔE_1 , эВ	ΔE_2 , эВ
ПИ	2.9	1.4
$\text{TiO}_2/\text{ПИ}$ 0.33 об. % НЧ TiO_2	2.1	0.6
$\text{TiO}_2/\text{ПИ}$ 0.99 об. % НЧ TiO_2	2.7	1.6
$\text{TiO}_2/\text{ПИ}$ 3.3 об. % НЧ TiO_2	3	1.6

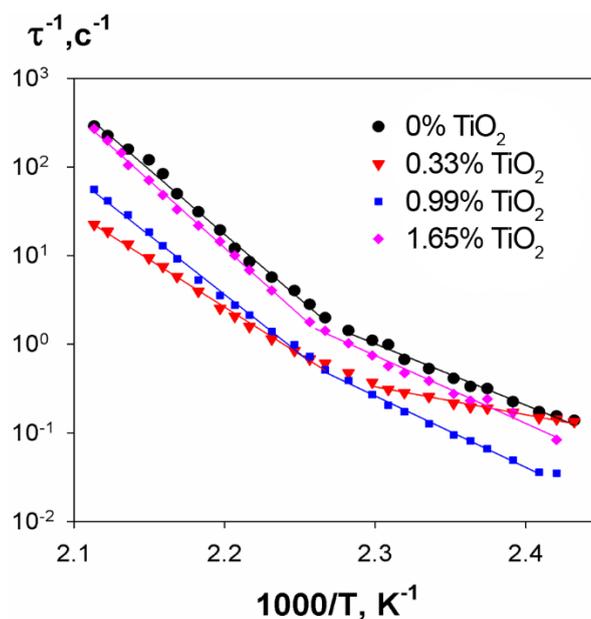


Рисунок 66 – Температурная зависимость обратного времени релаксации в области пика P_2 в ПИ и $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозитах с различным содержанием TiO_2

Изучение непосредственно сквозной проводимости (σ_{dc}) в области пика P_2 (рис. 67) показывает, что при увеличении температуры сквозная проводимость ПИ и $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозитов увеличивается, однако значения σ_{dc} находятся ниже 10^{-10} $(\text{Ом}/\text{см})^{-1}$, что позволяет судить о практически отсутствии проводимости в материале даже при высоких температурах до 200°C .

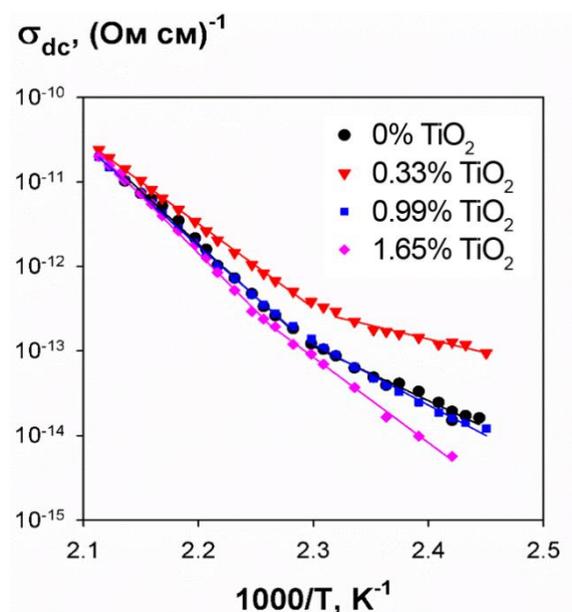


Рисунок 67 – Температурная зависимость сквозной проводимости в области пика P_2 в ПИ и $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозитах с различным содержанием TiO_2

В области пиков релаксации материалы ведут себя особым образом, отличающимся от его свойств в обычных условиях. Электрореологические жидкости зачастую используются при комнатных и близких к ним температурах, поэтому важным является понимание свойств материала в условиях эксплуатации. Исследование зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) от частоты в условиях комнатной температуры, условно принятой за 25 °С, показало зависимость, схожую с зависимостью энергии активации при увеличении содержания TiO_2 (рис. 68): при 0.33 об. % TiO_2 наблюдаются максимальные значения $\text{tg}\delta$, при дальнейшем увеличении содержания происходит уменьшение до минимума, наблюдаемого при 3.3 об. % TiO_2 .

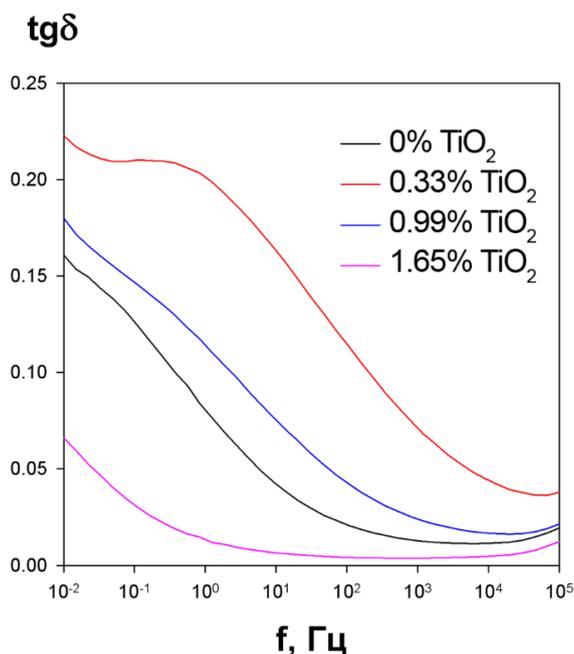


Рисунок 68 – График зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от частоты при комнатной температуре (25 °С) для ПИ и $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозитов при различном содержании TiO_2

При малом содержании TiO_2 (до 0.33 об. %) диэлектрические потери повышаются на 30% до значений 0.225, при этом с дальнейшим увеличением содержания до 3.3 об. % уменьшаются на 60% до 0.06. Такое поведение может быть связано с изменением толщины полиимидной оболочки наночастиц при увеличении их содержания в $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозитах. Уменьшение

величины $\text{tg}\delta$ указывает на уменьшение энергетических потерь в композите при воздействии переменного электрического поля, что говорит о повышении эффективности материала с точки зрения изоляционных характеристик и, соответственно, об улучшении диэлектрических свойств.

4.4. Реологические свойства нанокомпозитов TiO_2 /полиимид

Использование полученных TiO_2 /ПИ нанокомпозитов в качестве твёрдой фазы электрореологических жидкостей требует исследования реологических свойств. Реологические исследования проводились для суспензий в среде полиметилсилоксанового масла марки ПМС-400, наполняемого TiO_2 , ПИ и $\text{TiO}_2(46)$ /ПИ композитами на установке конус-плоскость при температуре 20 ± 5 °С в диапазоне скоростей сдвига $0-600$ c^{-1} . Содержание твердой фазы в дисперсионной среде составляло 5 об. % [241].

Исследование кривых зависимости вязкости от напряжения сдвига и кривых течения (рис. 69а) показали, что образцы с ПИ обладают наименьшим углом наклона, и, соответственно, обладают наиболее высокой вязкостью среди исследуемых систем. Угол наклона кривых течения последовательно уменьшается в следующем порядке: ПИ, $\text{TiO}_2(46)$ /ПИ (1.65 об. % TiO_2), наночастицы TiO_2 и $\text{TiO}_2(46)$ /ПИ (3.3 об. % TiO_2).

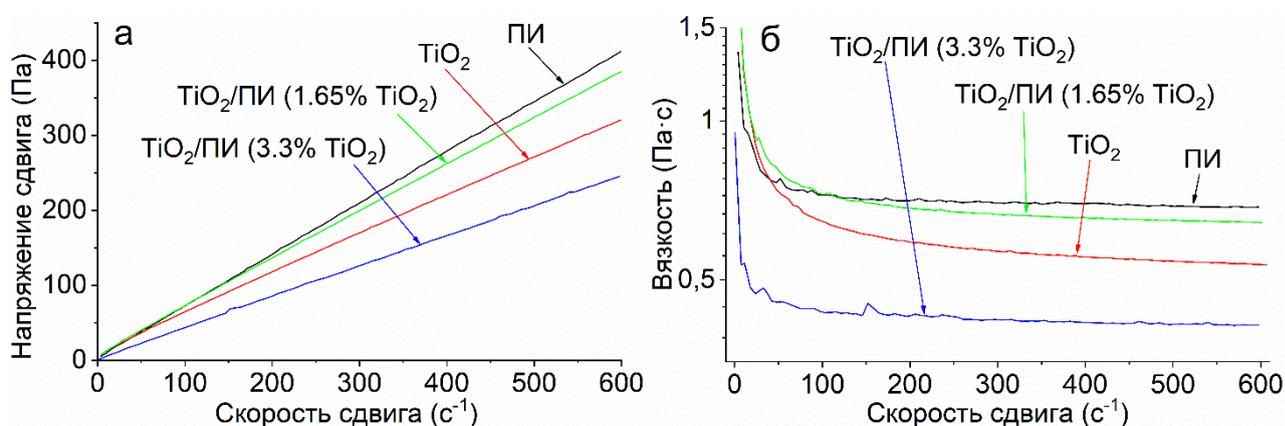


Рисунок 69 – Кривые течения (а) и вязкости (б) для суспензий ПИ, TiO_2 и TiO_2 /ПИ нанокомпозитов (1.65 и 3.3 об. % TiO_2)

Использование $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокомпозитов в качестве дисперсной фазы позволяет снизить напряжение сдвига суспензий, что может быть связано с морфологией полученных композитов. На кривых зависимости вязкости от скорости сдвига (рис. 69б) видно резкое уменьшение вязкости на начальном этапе измерения, характерное для бингамовских (псевдопластичных) жидкостей, что происходит в результате разрушения неустойчивых агрегатов наночастиц TiO_2 и частиц ПИ.

Исследование петель вязкости (при увеличении и уменьшении угловой скорости) позволило установить различия в поведении суспензий ПИ и $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокомпозита с 3.3 об. % TiO_2 (рис. 70).

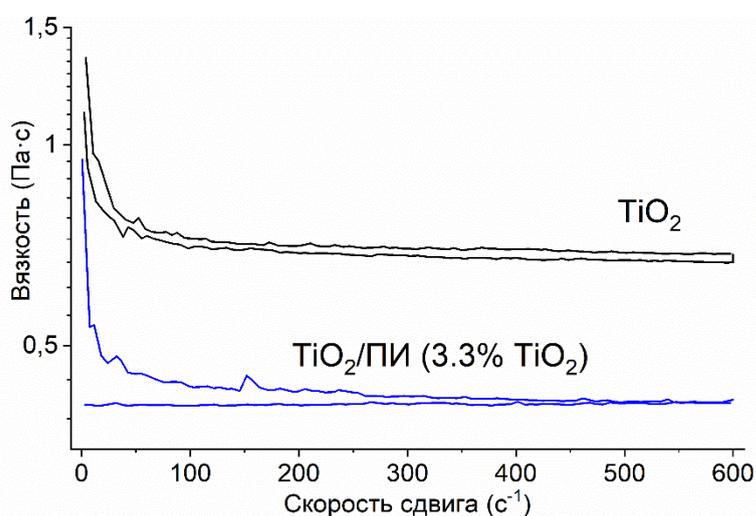


Рисунок 70 – Зависимость вязкости ПИ и $\text{TiO}_2/\text{ПИ}$ нанокомпозита с содержанием 3.3 об. % TiO_2 от угловой скорости

В отличие от суспензии с ПИ кривая вязкости суспензии с $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокомпозитом не проявляет тиксотропию, т.е. при уменьшении нагрузки кривая вязкости не возвращается к исходным значениям. Такое поведение, вероятно, связано с существенными изменениями морфологии в композите, наполненном 3.3 об. % TiO_2 . При увеличении угловой скорости под нагрузкой происходит необратимое разрушение более рыхлой, по сравнению с ПИ, микроструктуры $\text{TiO}_2/\text{ПИ}$ композита с содержанием TiO_2 3.3 об. %. Измеренная площадь между кривыми составила 8.49 Па для ПИ и 11.42 Па для $\text{TiO}_2/\text{ПИ}$

нанокompозита. Эта площадь характеризует затраты энергии, которая была потрачена на разрушение агрегатов частиц и микроструктуры ПИ, что говорит о меньшей стабильности микроструктуры композитов в суспензиях в условиях сдвиговых нагрузок, по сравнению с нативным ПИ.

4.5. Электрореологические свойства нанокompозитов TiO_2 /полиимид

Исследование электрореологических свойств проводилось для суспензий в среде ПМС-400, наполненных полученными TiO_2 /ЭП нанокompозитами с различным содержанием TiO_2 , а также для наночастиц TiO_2 и ПИ. Для управления вязкостью в таких системах обычно используют приложение электрического напряжения. Оценка чувствительности суспензий наночастиц TiO_2 , ПИ и TiO_2 /ПИ нанокompозитов в среде ПМС-400 к электрическому полю показала, что исследуемые композиты их составляющие компоненты обладают мгновенным откликом и при снятии напряжения также быстро возвращаются к исходным параметрам вязкости (рис. 71).

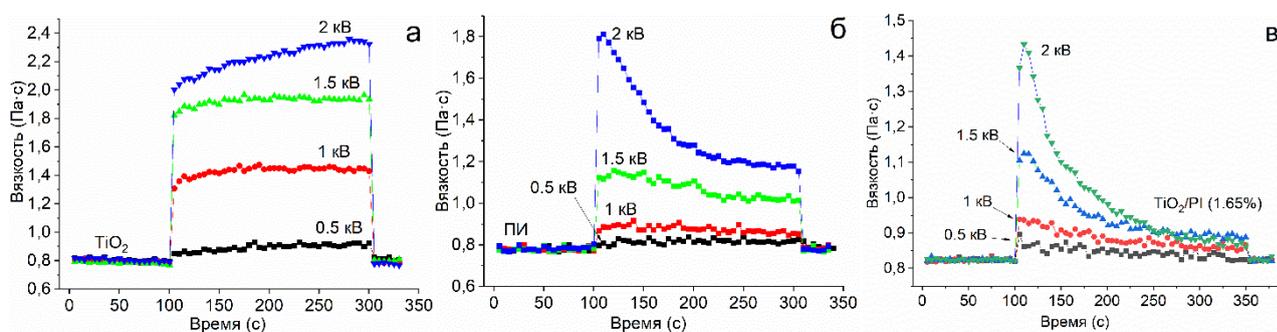


Рисунок 71 – Электрореологические исследования при разной напряженности электрического поля (0.5, 1, 1.5 и 2 кВ): (а) TiO_2 , (б) ПИ, (в) $\text{TiO}_2(46)$ /ПИ (1.65 об. %)

Максимальная вязкость наблюдается сразу после приложения напряжения и находится в соотношении $\text{TiO}_2 > \text{ПИ} > \text{TiO}_2/\text{ПИ}$. Во время длительной выдержки суспензии с TiO_2 сохраняют вязкость практически неизменной или еще немного повышают вязкость, в то время как суспензии,

наполненные нативным ПИ, постепенно теряют вязкость при приложении электрического напряжения практически до начальных значений в течение 300 с, что более заметно при повышении напряжения до 2 кВ. Такое поведение характерно для полиимидных суспензий и, вероятно, связано с высокими диэлектрическими характеристиками полиимидов.

Сравнительный анализ (рис. 72) электрореологических откликов TiO_2 , ПИ и $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ показывает, что TiO_2 проявляет наибольший отклик, однако использование чистого TiO_2 может быть рискованно для механизмов, поскольку возможен абразивный износ жесткими наночастицами. $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозит проявляет средний между ПИ и TiO_2 отклик. Уменьшение величины отклика может быть связано с образованием полиимидной оболочки на поверхности частиц.

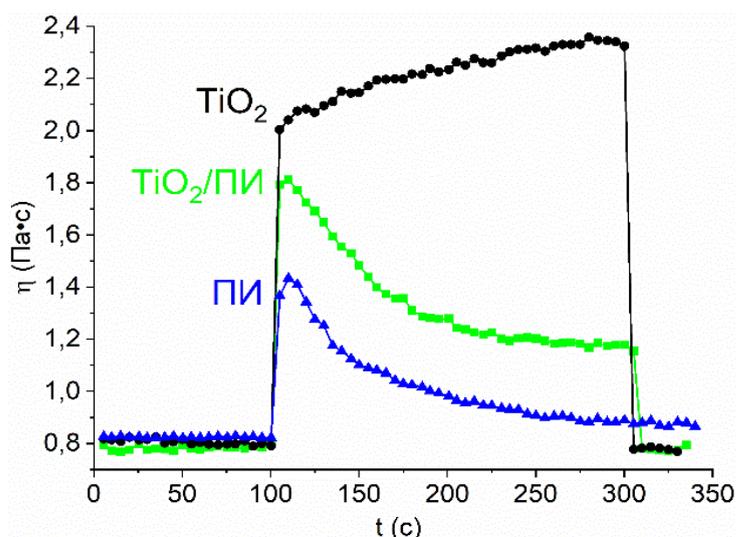


Рисунок 72 – Изменение вязкости суспензий ПИ, TiO_2 и $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ (1.65 об. %) при напряжении 2 кВ

Повышение вязкости суспензий для $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозитов прослеживается в повышении напряжения сдвига при увеличении электрического напряжения (рис. 73). Видно, что с увеличением напряжения электрического поля напряжение сдвига увеличивается, указывая на проявление положительного электрореологического эффекта.

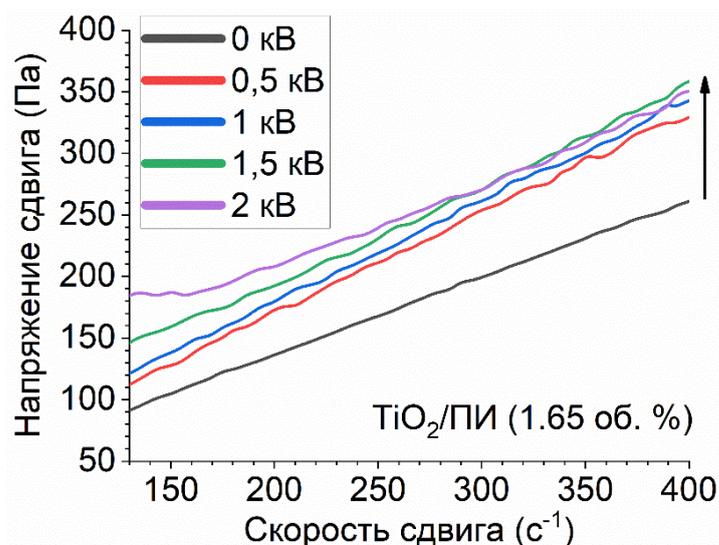


Рисунок 73 – Кривые течения $\text{TiO}_2/\text{ПИ}$ нанокомпозита (1.65 об. %) при разном напряжении электрического поля

Испытания на воспроизводимость свойств при периодическом приложении напряжения (рис. 77) показали, что вязкость суспензий $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ с содержанием 1.65 и 3.3 об. % TiO_2 на первом цикле уменьшается, однако со второй стадии электрореологический отклик воспроизводится. Вероятно, на первой стадии происходит необратимое разрушение сложной рыхлой структуры полиимидной матрицы. Отклик суспензий TiO_2 при повторных приложениях напряжения сохраняется на высоком уровне.

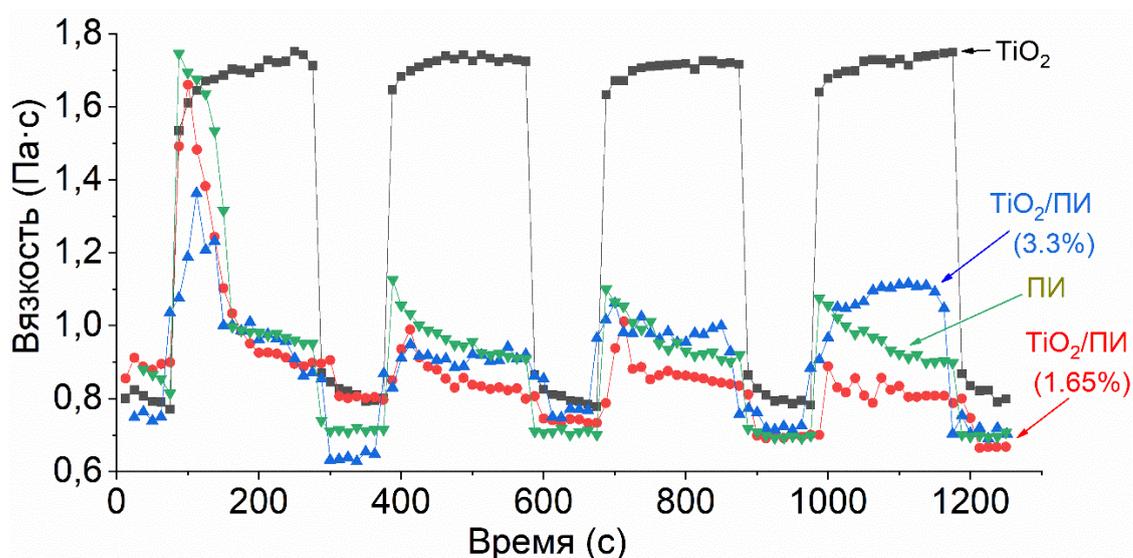


Рисунок 74 – Испытания на воспроизводимость электрореологического отклика для суспензий с TiO_2 , ПИ и $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ (1.65 и 3.3 об. % TiO_2)

О механизме электрореологического отклика можно судить по зависимости предела текучести от напряженности электрического поля. В общем случае зависимость предела текучести (τ) от напряжённости электрического поля (E) коррелирует согласно степенному закону:

$$\tau \sim E^\alpha, \quad (9)$$

где α – показатель степени, обычно принимает значения от 1 до 2.

Квадратичная зависимость предела текучести от напряжённости электрического поля характерна для классического механизма поляризации и уменьшается до 1.5 в случае выраженного вклада проводимости ($\tau \sim E^{1.5}$) [242,243]. Дальнейшее уменьшение пропорциональности до линейной ($\tau \sim E$) характерно для механизма насыщенной поляризации и наблюдается в ряде экспериментальных работ [244,245]. Промежуточные значения показателя степени свидетельствуют о более сложном механизме эффекта и определяются влиянием дополнительных факторов, например взаимодействием наполнителя со средой и образованием водородных связей [246].

Сбор и математическая аппроксимация полученных результатов (рис. 75) позволили выполнить расчет коэффициента пропорциональности α , который составил 2.97 для суспензий с нативным ПИ и 1.57 для суспензий с $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ наноккомпозитом (1.65 об. % TiO_2).

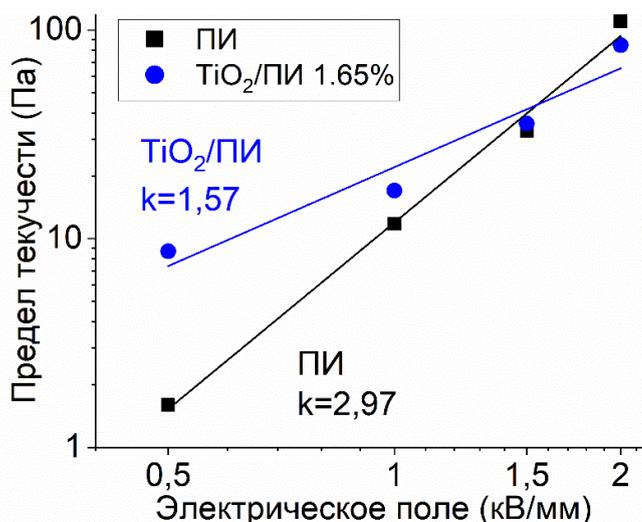


Рисунок 75 – Зависимость предела текучести от напряженности электрического поля для суспензий ПИ и $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ (1.65 об. %)

Полученные коэффициенты позволяют судить об изменении механизма электрореологического эффекта при использовании нативного ПИ и $\text{TiO}_2/\text{ПИ}$ нанокомпозитов: от поляризационного к поляризационному со вкладом проводимости, соответственно. Изменение механизма отклика суспензий связана с введением в полиимид наночастиц TiO_2 , а также изменением морфологии композитов, что прослеживалось при исследовании диэлектрических свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование влияния использования ПАВ и режимов УЗ диспергирования наночастиц $\text{TiO}_2(5)$, $\text{TiO}_2(10)$, $\text{TiO}_2(46)$ и $\text{TiO}_2(100)$ со средними диаметрами частиц 5, 10, 46 и 100 нм, соответственно, в ЭО показало, что для диспергирования $\text{TiO}_2(5)$, $\text{TiO}_2(10)$ необходимы дополнительные способы диспергирования, усложняющие технологию получения эпоксидных нанокомпозитов и использование таких частиц не всегда технологически оправдано.

С использованием реологических и калориметрических исследований продемонстрировано влияние размера и содержания наночастиц TiO_2 на кинетику отверждения ЭО. Включение наночастиц позволяет увеличить скорость отверждения на 8%, 14%, 33% и 51% при использовании $\text{TiO}_2(100)$, $\text{TiO}_2(46)$, $\text{TiO}_2(10)$ и $\text{TiO}_2(5)$, соответственно, при этом наблюдается аналогичное смещение точки кроссовера (точки пересечения модулей сохранения и потерь) на 9%, 15%, 30% и 41%. При этом изменялась и степень превращения ЭО: при 90 °С наблюдалось увеличение на 12%, 28% и 65% при добавлении $\text{TiO}_2(46)$, $\text{TiO}_2(10)$ и $\text{TiO}_2(5)$ и уменьшение на 15% при добавлении $\text{TiO}_2(100)$; при температуре полного отверждения – 170 °С увеличение степени превращения составлял 0.7%, 3.4% и 8.9% при добавлении $\text{TiO}_2(46)$, $\text{TiO}_2(10)$ и $\text{TiO}_2(5)$ и уменьшение на 6.7% при использовании $\text{TiO}_2(100)$, относительно ЭП. Увеличение скорости отверждения ЭО в присутствии наночастиц происходит в результате участия наночастиц в процессе сшивки ЭО за счет поверхностных ОН групп, причем наночастицы $\text{TiO}_2(10)$ и $\text{TiO}_2(5)$

при их малом содержании более эффективно встраиваются в формирующуюся сетку полимера за счет меньшего размера и более высокой удельной площади поверхности, что сказывается на степени превращения. Уменьшение степени превращения в случае использования $\text{TiO}_2(100)$ объясняется барьерным эффектом наночастиц для сшивки матрицы, в результате чего уменьшается количество кросс-связей. Более того, с использованием ИК-спектроскопии показано взаимодействие наночастиц и матрицы: при исследовании полученных спектров было обнаружено смещение положения пика части несопряженных и сопряженных связей C–N с 1031 до 1011 см^{-1} и с 1294 до 1274 см^{-1} , а также смещение =C–O–C– фрагмента при 1231 см^{-1} до 1211 см^{-1} , что может быть вызвано диполь-дипольными взаимодействиями на поверхности наночастиц TiO_2 , а также изменением конформации некоторых групп в присутствии TiO_2 .

При наполнении эпоксидного полимера наночастицами TiO_2 отмечено увеличение температуры начала разложения, определяемой по температуре 5% потери массы, которая увеличивалась с 347 °C для ЭП до 356 °C, 369 °C и 374 °C для систем $\text{TiO}_2(10)/\text{ЭП}$, $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ и $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$, соответственно, при содержании TiO_2 0.27 об. %. Здесь также прослеживается влияние размера вводимых частиц, что согласуется с результатами изучения кинетики отверждения и степени превращения и дополнительно указывает на увеличение жесткости матрицы в присутствии наночастиц.

Согласно результатам физико-механических исследований в системах $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ и $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$ впервые наблюдали одновременное повышение значений предела прочности (на 8.6% и 39.6%) и ударной вязкости (в 3.2 и 4.7 раз), практически линейного роста модуля упругости на 10-15%, относительно нативного ЭП. Кроме того, в зависимости от размера используемых наночастиц изменялось количество вводимых частиц, при котором наблюдался максимум предела прочности: 0.12, 0.27 и 1.09 об. % TiO_2 с ростом на 53.4%, 8.6% и 39.6% для систем $\text{TiO}_2(10)/\text{ЭП}$, $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ и $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$, соответственно, что вызвано разной степенью агрегации наночастиц различного размера. Добавление ПАВ позволяет

добиться увеличения предела прочности на 10-20 МПа (17-31%) при содержании TiO_2 0.27 – 1.38. % в системе $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП/L61}$, при этом наблюдалось уменьшение модуля упругости и увеличение относительного удлинения в результате пластифицирующего действия ПАВ. Несмотря на высокие значения предела прочности при введении $\text{TiO}_2(10)$, использование таких наночастиц для упрочнения не всегда оправдано технологически и гораздо выгоднее использовать $\text{TiO}_2(46)$, применяя для диспергирования частиц более доступные методы УЗ диспергирования.

В результате добавления наночастиц изменяются релаксационные процессы полученных нанокомпозитов, что показано с использованием динамического механического анализа. Вводимые жесткие наночастицы создают помехи для прохождения релаксационных процессов в матрице за счет взаимодействий между матрицей и наночастицами, что проявляется в виде изменения интенсивности релаксационных пиков E'' , а смещение релаксационных пиков $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ в сторону более низких температур дополнительно указывает на повышение жесткости матрицы. Уширение пиков $\text{tg}\delta$ в высокотемпературной области в присутствии TiO_2 свидетельствует об увеличении времени релаксации в этой области за счет уменьшения добавленными TiO_2 подвижности участков полимерной сетки в результате образования межфазных взаимодействий. Температура стеклования, определяемая по точке перегиба E' , как и в случае калориметрических измерений изменялась в зависимости от размера содержания вводимых TiO_2 и находилась в пределах 155-160 °С и 125-138 °С для систем $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ и $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$, соответственно.

При исследовании диэлектрических свойств $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокомпозитов, как и в случае ДМА, обнаружено два релаксационных пика: в области отрицательных температур и в области T_g . При увеличении температуры оба максимума смещаются в сторону более высоких частот в результате увеличения подвижности сегментов цепей и боковых групп матрицы. Введение наночастиц TiO_2 в ЭО практически не изменяет высокие диэлектрические свойства материала, о чем свидетельствуют

низкие (до 10^{-10}) значения сквозной проводимости, что свидетельствует о слабой проводимости материала.

Исследование поведения $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ нанокомпозитов, наполненных 0.53 об. % TiO_2 , после γ -облучения впервые показало возможность использования таких материалов в условиях ионизирующего излучения. Согласно результатам физико-механических испытаний облученных образцов, а также ТГА и ДТА, установлено сохранение стабильности прочностных характеристик (предела прочности до 69 МПа и относительного удлинения до 4%) при дозе облучения до 300 кГр, а также термической стабильности при температурах до 260 °С при дозах до 240 кГр. Предложен механизм стабилизации свойств $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ нанокомпозитов наночастицами TiO_2 , согласно которому добавленные наночастицы выступают в качестве ловушки свободных радикалов, образующихся в процессе облучения, за счет ОН групп на поверхности. Предположение подтверждается результатами ИК-спектроскопии, где наблюдается нелинейное изменение интенсивности полос поглощения в композитах при увеличении дозы облучения, что указывает на рекомбинацию некоторых типов связей.

Полученные дисперсные $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокомпозиты, согласно результатам ПЭМ, представляют собой структуры ядро-оболочка, где вводимые наночастицы выступают в качестве ядра. При увеличении содержания TiO_2 в составе нанокомпозита толщина оболочки закономерно уменьшается с 17-20 нм до 4-9 нм. Кроме того, при повышении содержания наночастиц до 3.3 об. % наблюдается заметное изменение морфологии. Предполагается, что вводимые наночастицы могут выступать в качестве центров начала формирования ПИ, а увеличение количества частиц приводит к постепенному изменению морфологии.

Для полиимидных нанокомпозитов с использованием ДСК показано увеличение T_g при увеличении содержания вводимых наночастиц: согласно результатам T_g увеличивается с 363 °С для ПИ до 370 °С при содержании TiO_2 3.3 об. %. При этом по результатам термогравиметрического анализа установлено, что получаемые $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокомпозиты сохраняют высокие показатели

термической стойкости и термическое разложение, оцениваемое по точке 10% потери массы, происходит при температурах выше 510 °С.

Изучение сквозной проводимости $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокомпозитов в области высокотемпературного пика P_2 показывает, что при увеличении температуры сквозная проводимость как ПИ, так и $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокомпозитов увеличивается, однако значения сквозной проводимости находятся ниже $10^{-10} \text{ (Ом/см)}^{-1}$, следовательно вклад проводимости в диэлектрические потери существует, но не является доминирующим, что позволяет судить о практически отсутствии проводимости в материале даже при высоких температурах до 200 °С. При этом исследование зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от частоты в условиях комнатной температуры показало уменьшение $\text{tg}\delta$ на 60% до 0.06 при увеличении содержания наночастиц до 3.3 об. %.

При использовании полученных $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокомпозитов в качестве дисперсной фазы в среде силиконового масла согласно реологическим измерениям показано резкое уменьшение вязкости на начальном этапе измерения, характерное для бингамовских (псевдопластичных) жидкостей, что происходит в результате разрушения неустойчивых агрегатов наночастиц TiO_2 и частиц ПИ. Исследование петель вязкости позволило установить отсутствие тиксотропии в суспензиях, наполненных $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокомпозитом с 3.3 об. % TiO_2 . Площадь между кривыми петли составила 8.49 Па для ПИ и 11.42 Па для $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокомпозита, что указывает на необратимое разрушение структуры композита в условиях сдвиговых нагрузок, по сравнению с ПИ.

Оценка чувствительности суспензий $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокомпозитов в среде силиконового масла к электрическому полю показала, что исследуемые композиты обладают мгновенным положительным электрореологическим откликом в виде повышения вязкости суспензии до 2.2 раз при приложении электрического напряжения 2 кВ. Этот результат прослеживается на зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига при повышении напряжения. Испытания на воспроизводимость свойств при периодическом приложении напряжения демонстрируют

воспроизводимость электрореологического отклика при повторном приложении напряжения. Изучение зависимости предела текучести от напряжённости электрического поля для ПИ и $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозитов позволило установить изменение механизма электрореологического отклика от поляризационного для нативного ПИ к поляризационному со вкладом проводимости для $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ нанокompозита.

Представленные результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, позволяют открыть новые перспективы для использования армированных TiO_2 эпоксидных и полиимидных нанокompозитов в областях, связанных с ионизирующим излучением и в качестве «умных материалов», соответственно, а также повысить технологичность их получения.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы процессы отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20 в присутствии наночастиц TiO_2 разного размера (5-100 нм) с варьированием их содержания. Установлено, что введение наночастиц TiO_2 приводит к изменениям кинетики отверждения эпоксидного олигомера, обусловленных размером и содержанием наночастиц: при содержании 1.38 об. % наночастиц TiO_2 размером 5-100 нм увеличение скорости отверждения эпоксидного связующего составляет 30-50 %. Полученные результаты демонстрируют возможность управления процессом отверждения эпоксидных связующих, а также позволяют обосновать технологические рекомендации по выбору режима отверждения в системе нанонаполнитель-эпоксидный олигомер.

2. Установлены зависимости физико-механических, термических, теплофизических свойств эпоксидных нанокомпозитов от размера и содержания наночастиц TiO_2 . Определены размеры наночастиц и их содержание, обеспечивающие получение эпоксидных нанокомпозитов с улучшенными физико-механическими свойствами: предела прочности (50%; 10 нм, 0.12 об. %); ударной вязкости (4.5 раз; 46 нм, 0.53 об. %); одновременно улучшенными пределом прочности (40%) и ударной вязкостью (2.5 раз; 100 нм, 1.09 об. %). Разработанные составы эпоксидных связующих с улучшенными физико-механическими свойствами были использованы ОАО «Биохиммаш» при производстве композиционных изделий.

3. Впервые установлено, что участие наночастиц TiO_2 в отверждении и обеспечении полноты конверсии эпоксидного связующего позволяет получать нанокомпозиционные материалы, демонстрирующие в условиях длительного ионизирующего излучения стабильность физико-механических и термических свойств. Предложен состав эпоксидных нанокомпозитов (46 нм, 0.53 об. %), обеспечивающих повышенные значения предела прочности (69 МПа) и относительного удлинения (4-5%) при длительном воздействии γ -облучения (накопленная доза 300 кГр).

4. Впервые полиимидные нанокомпозиты с наночастицами TiO_2 (46 нм) исследованы в качестве дисперсной фазы жидкостей с управляемыми реологическими характеристиками. Для полученных суспензий показана возможность управления их течением в результате структурирования частиц полиимидного нанокомпозита в ответ на воздействие электрического напряжения. Установлено критическое содержание TiO_2 (1.65 об. %) в полиимидных нанокомпозитах, при котором проявляется электрореологический эффект, вследствие уменьшения диэлектрических потерь полиимидных нанокомпозитов на 25-30%. Полученные суспензии могут найти применение в качестве «умных» материалов.

5. Разработана технология одностадийного получения полиимидных нанокомпозитов с формированием *in situ* наночастиц TiO_2 размером 3-5 нм и их гомогенным распределением в полимерной матрице. Получаемые дисперсные нанокомпозиты имеют структуру ядро (TiO_2) – оболочка (полиимид). Предложен способ получения суспензий дисперсных полиимидных нанокомпозитов в среде силиконового масла, обладающих управляемыми реологическими характеристиками в результате изменения структуры при воздействии электрического поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Irzhak, T.F. & Irzhak, V.I. Synthesis of Epoxy Nanocomposites / T.F. Irzhak, V.I. Irzhak // *Nanotechnology in Aerospace and Structural Mechanics* / – 2019. -. P. 34–79.
2. Oriakhi, C. Nano sandwiches / C. Oriakhi // *Chemistry in Britain*. – 1998. – Vol. 34, № 11. – P. 59–62.
3. Okada, A. & Usuki, A. The chemistry of polymer-clay hybrids / A. Okada, A. Usuki // *Materials Science and Engineering: C*. – 1995. – Vol. 3, № 2. – P. 109–115.
4. Kojima, Y. et al. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid / Y. Kojima et al. // *Journal of Materials Research*. – 1993. – Vol. 8, № 5. – P. 1185–1189.
5. Usuki, A. et al. Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ω -amino acids by ϵ -caprolactam / A. Usuki et al. // *Journal of Materials Research*. – 1993. – Vol. 8, № 5. – P. 1174–1178.
6. Иржак, В.И. Эпоксидные полимеры и нанокompозиты / В.И. Иржак. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2021. – 319 p.
7. Dzhardimalieva, G. et al. Metallopolymer hybrid nanocomposites: Preparation and structures / G. Dzhardimalieva et al. // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol. 34, – P. 366–369.
8. Irzhak, V.I. Dzhardimalieva, G.I. & Uflyand, I.E. Structure and properties of epoxy polymer nanocomposites reinforced with carbon nanotubes / V.I. Irzhak, G.I. Dzhardimalieva, I.E. Uflyand // *Journal of Polymer Research*. – 2019. – Vol. 26, № 9. – P. 220.
9. Ghamsari, M.S. & Dhara, S. Nanorods and Nanocomposites / M.S. Ghamsari, S. Dhara. BoD – Books on Demand, 2020. – 282 p.
10. Комаров, Б.А. et al. Эпоксиминовые Композиты Со Сверхмалыми Концентрациями Однослойных Углеродных Нанотрубок / Б.А. Комаров et al. // *Высокомолекулярные Соединения. Серия А*. – 2011. – Vol. 53, № 6. – P. 897–905.
11. Molchanov, E.S. et al. Effect of the nanoparticles with various structures and morphologies on the thermo-mechanical properties of epoxy-based carbon fiber-reinforced plastics / E.S. Molchanov et al. // *Nanoscience and Technology: An International Journal*. – 2013. – Vol. 4, № 1.
12. Huttunen-Saarivirta, E. et al. Characterization and corrosion protection properties of epoxy powder coatings containing nanoclays / E. Huttunen-Saarivirta et al. // *Progress in Organic Coatings*. – 2013. – Vol. 76, № 4. – P. 757–767.
13. Nazarychev, V.M. et al. Rheological and Mechanical Properties of Thermoplastic Crystallizable Polyimide-Based Nanocomposites Filled with Carbon Nanotubes: Computer Simulations and Experiments : 15 / V.M. Nazarychev et al. // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, № 15. – P. 3154.
14. Didenko, A. et al. The Thermal Stability and Mechanical Properties of Non-Segregating Blends of Polyimides with Copoly(Urethane-Imide)s / A. Didenko et al. // *Key Engineering Materials*. – 2020. – Vol. 869, – P. 280–295.
15. Yudin, V.E. & Svetlichnyi, V.M. Carbon plastics based on thermoplastic polyimide binders modified with nanoparticles / V.E. Yudin, V.M. Svetlichnyi // *Polymer Science*

- Series C. – 2016. – Vol. 58, № 1. – P. 16–25.
16. Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич et al. Особенности Реокинетики Процесса Отверждения Диановых Эпоксидных Олигомеров Промышленных Марок Аминным Отвердителем / Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич et al. // Вестник Митхт Им. М.в. Ломоносова. – 2010. – Vol. 5, № 3. – P. 102–107.
 17. Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич et al. Обобщенные зависимости влияния молекулярных характеристик и гетерогенности структуры эпоксидных олигомеров и их смесей на вязкостные и реокинетические свойства / Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич et al. // Пластические Массы. – 2010. – № 11. – P. 14–20.
 18. Пыхтин, А.А. et al. Влияние ультрадисперсных наполнителей на свойства низкомолекулярных жидкостей и композиций на основе эпоксидных олигомеров / А.А. Пыхтин et al. // Вестник МИТХТ им. МВ Ломоносова. – 2013. – Vol. 8, № 4. – P. 113–117.
 19. Пыхтин, А.А. Влияние нанонаполнителей на вязкость и кинетику отверждения нанокompозитов на основе эпоксидного олигомера и нанонаполнителей углеродной и кремниевой природы / А.А. Пыхтин // – 2017. – P. 415.
 20. Пыхтин, А.А. & Симонов-Емельянов, И.Д. Технологические свойства нанодисперсий на основе эпоксидного олигомера марки DER-330 и белой сажи марки БС-50 : 4 / А.А. Пыхтин, И.Д. Симонов-Емельянов // Тонкие химические технологии. – 2016. – Vol. 11, № 4. – P. 63–68.
 21. Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич et al. Структурообразование и физико-механические характеристики эпоксидных нанокompозитов / Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич et al. // Все Материалы. Энциклопедический Справочник. – 2017. – № 2. – P. 2–7.
 22. Яновский, Ю.Г. et al. Способ получения электрореологических суспензий : pat. RU2499030C1 USA / Ю.Г. Яновский et al. // – 2013. –
 23. Danilin, A. et al. Electrorheological properties of polyimide nanoparticles suspensions / A. Danilin et al. // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 34, – P. 239–242.
 24. Semenov, N. et al. Electrorheological Behavior of Suspensions of Polyimide-Based on the Sodium Salt of 2,5-Diaminobenzenesulfonic Acid / N. Semenov et al. // Polymers. – 2020. – Vol. 12, № 5. – P. 1015.
 25. Semenov, N.A. et al. Polyimides Exhibiting a Negative Electrorheological Response / N.A. Semenov et al. // Russian Metallurgy (Metally). – 2017. – Vol. 2017, № 13. – P. 1103–1108.
 26. Yanovsky, Y.G. et al. Effect of temperature on the electrorheological effect / Y.G. Yanovsky et al. // Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal. – 2015. – Vol. 6, № 4.
 27. Yanovsky, Y.G. et al. Electrorheological suspension with a nanosized polymeric dispersed phase significance and role of double dielectric layers / Y.G. Yanovsky et al. // Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal. – 2015. – Vol. 6, № 1. – P. 75–86.
 28. Yanovsky, Y.G. et al. Smart materials with electrically controlled properties.

- Electrorheological suspensions with a nanosized polymeric dispersed phase. Part 2. Experimental investigation of electrorheological suspensions based on polyimides / Y.G. Yanovsky et al. // *Nanoscience and Technology: An International Journal*. – 2012. – Vol. 3, № 3.
29. Chang, L. et al. Tribological properties of epoxy nanocomposites: I. Enhancement of the wear resistance by nano-TiO₂ particles / L. Chang et al. // *Wear*. – 2005. – Vol. 258, № 1. – P. 141–148.
 30. Watanabe, M. & Yamaguchi, H. The friction and wear properties of nylon / M. Watanabe, H. Yamaguchi // *Wear*. – 1986. – Vol. 110, № 3. – P. 379–388.
 31. Fu, Y. et al. The preparation and the friction and wear behaviours of TiO₂/CNT/PI composite film / Y. Fu et al. // *Journal of Experimental Nanoscience*. – 2016. – Vol. 11, № 6. – P. 459–469.
 32. Guo, Q. et al. Comparison of in Situ and ex Situ Methods for Synthesis of Two-Photon Polymerization Polymer Nanocomposites / Q. Guo et al. // *Polymers*. – 2014. – Vol. 6, № 7. – P. 2037–2050.
 33. Rozenberg, B.A. & Tenne, R. Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites / B.A. Rozenberg, R. Tenne // *Progress in Polymer Science*. – 2008. – Vol. 33, № 1. – P. 40–112.
 34. Mohr, L.C. et al. Titanium dioxide nanoparticles applied as ultraviolet radiation blocker in the polylactic acid biodegradable polymer / L.C. Mohr et al. // *Polymer Testing*. – 2019. – Vol. 77, – P. 105867.
 35. Lučić, M. et al. The potential application of TiO₂/hydrogel nanocomposite for removal of various textile azo dyes / M. Lučić et al. // *Separation and Purification Technology*. – 2014. – Vol. 122, – P. 206–216.
 36. Sampreeth, T. et al. Synthesis, characterization, thermal properties, conductivity and sensor application study of polyaniline/cerium-doped titanium dioxide nanocomposites / T. Sampreeth et al. // *Journal of Materials Science*. – 2018. – Vol. 53, № 1. – P. 591–603.
 37. Fadl, A.M. et al. Evaluation the anti-corrosion behavior, impact resistance, acids and alkali immovability of nonylphenol ethoxylate/TiO₂ hybrid epoxy nanocomposite coating applied on the carbon steel surface / A.M. Fadl et al. // *Progress in Organic Coatings*. – 2019. – Vol. 136, – P. 105263.
 38. Kiatkittipong, K. et al. Simultaneous Enhancement of Photocatalytic Bactericidal Activity and Strength Properties of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Plastic Via a Facile Preparation with Silane/TiO₂ / K. Kiatkittipong et al. // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12, № 4. – P. 917.
 39. Hong, I.-K. Yoon, Y.S. & Lee, S.-B. Selection of thinner for epoxy type resins for neon transformer housing / I.-K. Hong, Y.S. Yoon, S.-B. Lee // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2012. – Vol. 18, № 6. – P. 1997–2003.
 40. Kawahara, T. et al. Immobilization of flame-retardant onto silica nanoparticle surface and properties of epoxy resin filled with the flame-retardant-immobilized silica (2) / T. Kawahara et al. // *Reactive and Functional Polymers*. – 2013. – Vol. 73, № 3. – P. 613–618.

41. Jin, F.-L. Lee, S.-Y. & Park, S.-J. Polymer matrices for carbon fiber-reinforced polymer composites / F.-L. Jin, S.-Y. Lee, S.-J. Park // *Carbon letters*. – 2013. – Vol. 14, № 2. – P. 76–88.
42. Park, S.-J. & Park, B.-J. Electrochemically Modified PAN Carbon Fibers and Interfacial Adhesion in Epoxy-resin Composites / S.-J. Park, B.-J. Park // *Journal of Materials Science Letters*. – 1999. – Vol. 18, № 1. – P. 47–49.
43. Lee, S.B. Lee, H.J. & Hong, I.K. Diluent filler particle size effect for thermal stability of epoxy type resin / S.B. Lee, H.J. Lee, I.K. Hong // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2012. – Vol. 18, № 2. – P. 635–641.
44. Kalita, R.D. Biodegradation, cytocompatibility and performance studies of vegetable oil based hyperbranched polyurethane modified biocompatible sulfonated epoxy resin/clay nanocomposites, / R.D. Kalita // – 2013. –
45. Ferdosian, F. Ebrahimi, M. & Jannesari, A. Curing kinetics of solid epoxy/DDM/nanoclay: Isoconversional models versus fitting model / F. Ferdosian, M. Ebrahimi, A. Jannesari // *Thermochimica Acta*. – 2013. – Vol. 568, – P. 67–73.
46. Frank, K. et al. Fluid uptake behavior of multifunctional epoxy blends / K. Frank et al. // *Polymer*. – 2013. – Vol. 54, № 1. – P. 403–410.
47. Jiang, W. Jin, F.-L. & Park, S.-J. Thermo-mechanical behaviors of epoxy resins reinforced with nano-Al₂O₃ particles / W. Jiang, F.-L. Jin, S.-J. Park // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2012. – Vol. 18, № 2. – P. 594–596.
48. Li, Y. Badrinarayanan, P. & Kessler, M.R. Liquid crystalline epoxy resin based on biphenyl mesogen: Thermal characterization / Y. Li, P. Badrinarayanan, M.R. Kessler // *Polymer*. – 2013. – Vol. 54, № 12. – P. 3017–3025.
49. Al-Turaif, H.A. Relationship between tensile properties and film formation kinetics of epoxy resin reinforced with nanofibrillated cellulose / H.A. Al-Turaif // *Progress in Organic Coatings*. – 2013. – Vol. 76, № 2. – P. 477–481.
50. Ebrahimi Jahromi, A. et al. Morphology and mechanical properties of polyamide/clay nanocomposites toughened with NBR/NBR-g-GMA: A comparative study / A. Ebrahimi Jahromi et al. // *Composites Part B: Engineering*. – 2016. – Vol. 90, – P. 478–484.
51. Paran, S.M.R. et al. Thermal decomposition kinetics of dynamically vulcanized polyamide 6–acrylonitrile butadiene rubber–halloysite nanotube nanocomposites / S.M.R. Paran et al. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2019. – Vol. 136, № 20. – P. 47483.
52. Karami, Z. et al. State of cure in silicone/clay nanocomposite coatings: The puzzle and the solution / Z. Karami et al. // *Progress in Organic Coatings*. – 2018. – Vol. 125, – P. 222–233.
53. Jouyandeh, M. et al. Curing behavior of epoxy/Fe₃O₄ nanocomposites: A comparison between the effects of bare Fe₃O₄, Fe₃O₄/SiO₂/chitosan and Fe₃O₄/SiO₂/chitosan/imide/phenylalanine-modified nanofillers / M. Jouyandeh et al. // *Progress in Organic Coatings*. – 2018. – Vol. 123, – P. 10–19.
54. Ghosh, P.K. & Nukala, S.K. Characteristics of adhesive joints of metals using inorganic particulate composite adhesives / P.K. Ghosh, S.K. Nukala // *Transactions of*

- the Indian Institute of Metals. – 2008. – Vol. 61, № 4. – P. 307–317.
55. Carballeira, P. & Hauptert, F. Toughening effects of titanium dioxide nanoparticles on TiO₂/epoxy resin nanocomposites / P. Carballeira, F. Hauptert // *Polymer Composites*. – 2010. – Vol. 31, № 7. – P. 1241–1246.
 56. Rong, M.Z. et al. Structure–property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites / M.Z. Rong et al. // *Polymer*. – 2001. – Vol. 42, № 1. – P. 167–183.
 57. Praveenkumar, B. et al. Investigation and characterization of La-doped PZT nanocrystalline ceramic prepared by mechanical activation route / B. Praveenkumar et al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. – Vol. 112, № 1. – P. 31–34.
 58. Roco, M.C. Nanoparticles and Nanotechnology Research / M.C. Roco // *Journal of Nanoparticle Research*. – 1999. – Vol. 1, № 1. – P. 1–6.
 59. Wernik, J.M. & Meguid, S.A. On the mechanical characterization of carbon nanotube reinforced epoxy adhesives / J.M. Wernik, S.A. Meguid // *Materials & Design*. – 2014. – Vol. 59, – P. 19–32.
 60. Sancaktar, E. & Kuznicki, J. Nanocomposite adhesives: Mechanical behavior with nanoclay / E. Sancaktar, J. Kuznicki // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. – 2011. – Vol. 31, № 5. – P. 286–300.
 61. Aradhana, R. Mohanty, S. & Nayak, S.K. High performance epoxy nanocomposite adhesive: Effect of nanofillers on adhesive strength, curing and degradation kinetics / R. Aradhana, S. Mohanty, S.K. Nayak // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. – 2018. – Vol. 84, – P. 238–249.
 62. Wang, Q. et al. The effects of CNT alignment on electrical conductivity and mechanical properties of SWNT/epoxy nanocomposites / Q. Wang et al. // *Composites Science and Technology*. – 2008. – Vol. 68, № 7. – P. 1644–1648.
 63. Tang, G. et al. Electrically conductive rubbery epoxy/diamine-functionalized graphene nanocomposites with improved mechanical properties / G. Tang et al. // *Composites Part B: Engineering*. – 2014. – Vol. 67, – P. 564–570.
 64. Tuncer, E. et al. Electrical properties of epoxy resin based nano-composites / E. Tuncer et al. // *Nanotechnology*. – 2007. – Vol. 18, № 2. – P. 025703.
 65. Azeez, A.A. et al. Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: A review / A.A. Azeez et al. // *Composites Part B: Engineering*. – 2013. – Vol. 45, № 1. – P. 308–320.
 66. Njuguna, J. Pielichowski, K. & Alcock, J.R. Epoxy-Based Fibre Reinforced Nanocomposites / J. Njuguna, K. Pielichowski, J.R. Alcock // *Advanced Engineering Materials*. – 2007. – Vol. 9, № 10. – P. 835–847.
 67. Yang, J.M. et al. Preparation of epoxy–SiO₂ hybrid sol–gel material for bone cement / J.M. Yang et al. // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. – 2003. – Vol. 64A, № 1. – P. 138–146.
 68. Guo, H. et al. Preparation and mechanical properties of epoxy/diamond nanocomposites / H. Guo et al. // *Polymer Composites*. – 2014. – Vol. 35, № 11. – P. 2144–2149.
 69. Jin, F.-L. Li, X. & Park, S.-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review / F.-

- L. Jin, X. Li, S.-J. Park // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2015. – Vol. 29, – P. 1–11.
70. Rosso, P. & Ye, L. Epoxy/Silica Nanocomposites: Nanoparticle-Induced Cure Kinetics and Microstructure / P. Rosso, L. Ye // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2007. – Vol. 28, № 1. – P. 121–126.
71. Bignotti, F. et al. Effect of the resin/hardener ratio on curing, structure and glass transition temperature of nanofilled epoxies / F. Bignotti et al. // *Polymer Composites*. – 2011. – Vol. 32, № 7. – P. 1034–1048.
72. Zabihi, O. et al. Isothermal curing behavior and thermo-physical properties of epoxy-based thermoset nanocomposites reinforced with Fe₂O₃ nanoparticles / O. Zabihi et al. // *Thermochimica Acta*. – 2012. – Vol. 527, – P. 190–198.
73. Hong, S.-G. & Tsai, J.-S. The Adsorption and Curing Behaviors of the Epoxy/Amidoamine System in the Presence of Metal Oxides / S.-G. Hong, J.-S. Tsai // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2001. – Vol. 63, № 1. – P. 31–46.
74. Choi, W.J. Powell, R.L. & Kim, D.S. Curing behavior and properties of epoxy nanocomposites with amine functionalized multiwall carbon nanotubes / W.J. Choi, R.L. Powell, D.S. Kim // *Polymer Composites*. – 2009. – Vol. 30, № 4. – P. 415–421.
75. Hussain, F. Chen, J. & Hojjati, M. Epoxy-silicate nanocomposites: Cure monitoring and characterization / F. Hussain, J. Chen, M. Hojjati // *Materials Science and Engineering: A*. – 2007. – Vol. 445–446, – P. 467–476.
76. Jouyandeh, M. et al. Curing epoxy resin with anhydride in the presence of halloysite nanotubes: the contradictory effects of filler concentration / M. Jouyandeh et al. // *Progress in Organic Coatings*. – 2019. – Vol. 126, – P. 129–135.
77. Borrego, L.P. et al. Fatigue behaviour of glass fibre reinforced epoxy composites enhanced with nanoparticles / L.P. Borrego et al. // *Composites Part B: Engineering*. – 2014. – Vol. 62, – P. 65–72.
78. Gojny, F. et al. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study / F. Gojny et al. // *Composites Science and Technology*. – 2005. – Vol. 65, № 15–16. – P. 2300–2313.
79. Huang, M. & Wen, X. Experimental Study on Photocatalytic Effect of Nano TiO₂ Epoxy Emulsified Asphalt Mixture / M. Huang, X. Wen // *Applied Sciences*. – 2019. – Vol. 9, № 12. – P. 2464.
80. Al-Turaif, H. Surface coating properties of different shape and size pigment blends / H. Al-Turaif // *Progress in Organic Coatings*. – 2009. – Vol. 65, № 3. – P. 322–327.
81. Rubab, Z. et al. Preparation, Characterization, and Enhanced Thermal and Mechanical Properties of Epoxy-Titania Composites / Z. Rubab et al. // *The Scientific World Journal*. – 2014. – Vol. 2014, – P. 1–7.
82. Bhushan, B. et al. *Handbook of Nanomaterials Properties* / B. Bhushan et al. Springer Science & Business Media, 2014. – 1467 p.
83. Rafiee, M.A. et al. Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content / M.A. Rafiee et al. // *ACS Nano*. – 2009. – Vol. 3, № 12. – P. 3884–3890.
84. Rafiee, M.A. et al. Fracture and fatigue in graphene nanocomposites / M.A. Rafiee et

- al. // Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany). – 2010. – Vol. 6, № 2. – P. 179–183.
85. Zhang, X.C. et al. Viscoelastic damping behaviour of cup stacked carbon nanotube modified epoxy nanocomposites with tailored interfacial condition and re-agglomeration / X.C. Zhang et al. // *Composites Science and Technology*. – 2014. – Vol. 105, – P. 66–72.
86. Sahoo, N.G. et al. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes / N.G. Sahoo et al. // *Progress in Polymer Science*. – 2010. – Vol. 35, № 7. – P. 837–867.
87. Špitalský, Z. et al. Effect of oxidation treatment of multiwalled carbon nanotubes on the mechanical and electrical properties of their epoxy composites / Z. Špitalský et al. // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2009. – Vol. 40, № 6. – P. 778–783.
88. Liu, L. et al. Comparison of Covalently and Noncovalently Functionalized Carbon Nanotubes in Epoxy / L. Liu et al. // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2009. – Vol. 30, № 8. – P. 627–632.
89. Wang, Q. Song, C. & Lin, W. Study of the exfoliation process of epoxy–clay nanocomposites by different curing agents / Q. Wang, C. Song, W. Lin // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2003. – Vol. 90, № 2. – P. 511–517.
90. Lan, T. Kaviratna, P.D. & Pinnavaia, T.J. Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites / T. Lan, P.D. Kaviratna, T.J. Pinnavaia // *Chemistry of Materials*. – 1995. – Vol. 7, № 11. – P. 2144–2150.
91. Wang, L. & Ni, X. The effect of the inorganic nanomaterials on the UV-absorption, rheological and mechanical properties of the rapid prototyping epoxy-based composites / L. Wang, X. Ni // *Polymer Bulletin*. – 2017. – Vol. 74, № 6. – P. 2063–2079.
92. Wang, Y. et al. Enhanced mechanical and damping properties of epoxy using aggregated nanoparticles organic-inorganic hybrid as a filler / Y. Wang et al. // *Composite Interfaces*. – 2022. – Vol. 29, № 5. – P. 523–536.
93. Hardoň, Š. et al. Influence of Nanoparticles on the Dielectric Response of a Single Component Resin Based on Polyesterimide / Š. Hardoň et al. // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, № 11. – P. 2202.
94. Kudelcik, J. et al. Study of the Complex Permittivity of a Polyurethane Matrix Modified by Nanoparticles / J. Kudelcik et al. // *IEEE Access*. – 2021. – Vol. 9, – P. 49547–49556.
95. Wetzel, B. et al. Epoxy nanocomposites – fracture and toughening mechanisms / B. Wetzel et al. // *Engineering Fracture Mechanics*. – 2006. – Vol. 73, № 16. – P. 2375–2398.
96. Erkendirici, Ö.F. & Avcı, A. Effects of nanomaterials on the mechanical properties of epoxy hybrid composites / Ö.F. Erkendirici, A. Avcı // *SN Applied Sciences*. – 2020. – Vol. 2, № 5. – P. 826.
97. Al-Turaif, H.A. Effect of nano TiO₂ particle size on mechanical properties of cured epoxy resin / H.A. Al-Turaif // *Progress in Organic Coatings*. – 2010. – Vol. 69, № 3.

- P. 241–246.
98. Kusiak-Nejman, E. & Morawski, A.W. TiO₂/graphene-based nanocomposites for water treatment: A brief overview of charge carrier transfer, antimicrobial and photocatalytic performance / E. Kusiak-Nejman, A.W. Morawski // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2019. – Vol. 253, – P. 179–186.
 99. A. Al-Ajaj, I. M. Abd, M. & I. Jaffer, H. Mechanical Properties of Micro and Nano TiO₂/Epoxy Composites / I. A. Al-Ajaj, M. M. Abd, H. I. Jaffer // – 2013. – Vol. 1, № 2. – P. 93–97.
 100. Bittmann, B. Hauptert, F. & Schlarb, A.K. Preparation of TiO₂/epoxy nanocomposites by ultrasonic dispersion and their structure property relationship / B. Bittmann, F. Hauptert, A.K. Schlarb // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2011. – Vol. 18, № 1. – P. 120–126.
 101. Kumar, K. Ghosh, P.K. & Kumar, A. Improving mechanical and thermal properties of TiO₂-epoxy nanocomposite / K. Kumar, P.K. Ghosh, A. Kumar // *Composites Part B: Engineering*. – 2016. – Vol. 97, – P. 353–360.
 102. Goyat, M.S. et al. Facile fabrication of epoxy-TiO₂ nanocomposites: A critical analysis of TiO₂ impact on mechanical properties and toughening mechanisms / M.S. Goyat et al. // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2018. – Vol. 40, – P. 861–873.
 103. Goyat, M.S. & Ghosh, P.K. Impact of ultrasonic assisted triangular lattice like arranged dispersion of nanoparticles on physical and mechanical properties of epoxy-TiO₂ nanocomposites / M.S. Goyat, P.K. Ghosh // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2018. – Vol. 42, – P. 141–154.
 104. Lee, H. et al. Rapid degradation of methyl orange using hybrid advanced oxidation process and its synergistic effect / H. Lee et al. // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2016. – Vol. 35, – P. 205–210.
 105. Arzhakova, O.V. et al. Controlled green synthesis of hybrid organo-inorganic nanomaterials based on poly (ethylene terephthalate) and silver nanoparticles by X-ray radiolysis. / O.V. Arzhakova et al. // *Express Polymer Letters*. – 2021. – Vol. 15, № 6.
 106. Mkrtchyan, K.V. et al. Preparation of Biocidal Nanocomposites in X-ray Irradiated Interpolyelectrolyte Complexes of Polyacrylic Acid and Polyethylenimine with Ag-Ions : 20 / K.V. Mkrtchyan et al. // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, № 20. – P. 4417.
 107. Zharikov, A.A. et al. Assembling of Metal-Polymer Nanocomposites in Irradiated Solutions of 1-Vinyl-1,2,4-triazole and Au(III) Ions: Features of Polymerization and Nanoparticles Formation : 21 / A.A. Zharikov et al. // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, № 21. – P. 4601.
 108. Arzhakova, O.V. et al. Radiation-Chemical Reduction of Copper Ions in Nanoporous Matrices Based on High-Density Polyethylene / O.V. Arzhakova et al. // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2019. – Vol. 89, № 1. – P. 111–116.
 109. Bakar, A. et al. Controlling the size and distribution of copper nanoparticles in double and triple polymer metal complexes by X-ray irradiation / A. Bakar et al. // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2014. – Vol. 94, – P. 62–65.
 110. Ji, Z. et al. Study on the species and stability of free radicals in bisphenol-A based epoxy resin induced by γ irradiation up to 1000 kGy / Z. Ji et al. // *Radiation Physics*

- and Chemistry. – 2022. – Vol. 197, – P. 110220.
111. Zhang, Y. et al. A survey of space radiation damage to DAMPE-PSD / Y. Zhang et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2020. – Vol. 971, – P. 164112.
 112. Yu, Q. et al. Effects of electron irradiation in space environment on thermal and mechanical properties of carbon fiber/bismaleimide composite / Q. Yu et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2014. – Vol. 336, – P. 158–162.
 113. Liu, Y. et al. Free radical scavenging behavior of multidimensional nanomaterials in γ -irradiated epoxy resin and mechanical and thermal performance of γ -irradiated composites / Y. Liu et al. // *Composites Part C: Open Access*. – 2021. – Vol. 4, – P. 100095.
 114. Idesaki, A. et al. Effects of gamma-ray irradiation on a cyanate ester/epoxy resin / A. Idesaki et al. // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2014. – Vol. 98, – P. 1–6.
 115. Zuxiong, P. a. N. et al. Radiation effects of epoxy resin and h-BN/epoxy resin composites / P. a. N. Zuxiong et al. // *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*. – 2023. – Vol. 41, № 5. – P. 50202.
 116. Xia, W. et al. Functionized graphene serving as free radical scavenger and corrosion protection in gamma-irradiated epoxy composites / W. Xia et al. // *Carbon*. – 2016. – Vol. 101, – P. 315–323.
 117. Li, R. et al. Effect of γ irradiation on the properties of basalt fiber reinforced epoxy resin matrix composite / R. Li et al. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2015. – Vol. 466, – P. 100–107.
 118. Abdelmalik, A.A. et al. Influence of neutron irradiation on the mechanical and dielectric properties of epoxy/ titanium oxide nanocomposite / A.A. Abdelmalik et al. // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2022. – Vol. 198, – P. 110230.
 119. Gu, H. et al. An overview of multifunctional epoxy nanocomposites / H. Gu et al. // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – Vol. 4, № 25. – P. 5890–5906.
 120. Paipetis, A. & Kostopoulos, V. Carbon Nanotube Enhanced Aerospace Composite Materials: A New Generation of Multifunctional Hybrid Structural Composites / A. Paipetis, V. Kostopoulos. Springer Science & Business Media, 2012. – 381 p.
 121. Monetta, T. Acquesta, A. & Bellucci, F. Graphene/Epoxy Coating as Multifunctional Material for Aircraft Structures : 3 / T. Monetta, A. Acquesta, F. Bellucci // *Aerospace*. – 2015. – Vol. 2, № 3. – P. 423–434.
 122. Atta, A.M. et al. Application of magnetite nano-hybrid epoxy as protective marine coatings for steel / A.M. Atta et al. // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5, № 123. – P. 101923–101931.
 123. Yeh, J.-M. et al. Siloxane-modified epoxy resin–clay nanocomposite coatings with advanced anticorrosive properties prepared by a solution dispersion approach / J.-M. Yeh et al. // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 200, № 8. – P. 2753–2763.
 124. Mostafaei, A. & Nasirpouri, F. Preparation and characterization of a novel conducting nanocomposite blended with epoxy coating for antifouling and

- antibacterial applications / A. Mostafaei, F. Nasirpouri // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2013. – Vol. 10, № 5. – P. 679–694.
125. Liu, S. et al. Effect of graphene nanosheets on morphology, thermal stability and flame retardancy of epoxy resin / S. Liu et al. // *Composites Science and Technology*. – 2014. – Vol. 90, – P. 40–47.
126. Hong, N. et al. Enhanced mechanical, thermal and flame retardant properties by combining graphene nanosheets and metal hydroxide nanorods for Acrylonitrile–Butadiene–Styrene copolymer composite / N. Hong et al. // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2014. – Vol. 64, – P. 203–210.
127. Vahabi, H. et al. Flame retardant epoxy/halloysite nanotubes nanocomposite coatings: Exploring low-concentration threshold for flammability compared to expandable graphite as superior fire retardant / H. Vahabi et al. // *Progress in Organic Coatings*. – 2018. – Vol. 119, – P. 8–14.
128. Vahabi, H. et al. Short-lasting fire in partially and completely cured epoxy coatings containing expandable graphite and halloysite nanotube additives / H. Vahabi et al. // *Progress in Organic Coatings*. – 2018. – Vol. 123, – P. 160–167.
129. Vahabi, H. et al. Novel nanocomposites based on poly(ethylene-*co*-vinyl acetate) for coating applications: The complementary actions of hydroxyapatite, MWCNTs and ammonium polyphosphate on flame retardancy / H. Vahabi et al. // *Progress in Organic Coatings*. – 2017. – Vol. 113, – P. 207–217.
130. Qu, C. et al. Morphology and Mechanical Properties of Polyimide Films: The Effects of UV Irradiation on Microscale Surface / C. Qu et al. // *Materials*. – 2017. – Vol. 10, № 11. – P. 1329.
131. Huo, H. et al. Synthesis of phthalic end-capped copolyimides and their adhesive properties / H. Huo et al. // *High Performance Polymers*. – 2011. – Vol. 23, № 5. – P. 374–383.
132. Thiruvassagam, P. Synthesis and characterization of AB-type monomers and polyimides: a review / P. Thiruvassagam // *Designed Monomers and Polymers*. – 2013. – Vol. 16, № 3. – P. 197–221.
133. Yeganeh, H. Tamami, B. & Ghazi, I. Synthesis and properties of novel diisocyanate based optically active polyimides / H. Yeganeh, B. Tamami, I. Ghazi // *European Polymer Journal*. – 2002. – Vol. 38, № 11. – P. 2179–2185.
134. Ghaemy, M. Alizadeh, R. & Behmadi, H. Synthesis of soluble and thermally stable polyimide from new diamine bearing *N*-[4-(9*H*-carbazol-9-yl)phenyl] formamide pendent group / M. Ghaemy, R. Alizadeh, H. Behmadi // *European Polymer Journal*. – 2009. – Vol. 45, № 11. – P. 3108–3115.
135. Li, M.K. et al. A Novel Design of Insulated Core Transformer High Voltage Power Supply / M.K. Li et al. // *St. Petersburg*. – 2017. –
136. Ohya, H. Kudryavtsev, V.V. & Semenova, S.I. Polyimide membranes. Applications, fabrications, and properties / H. Ohya, V.V. Kudryavtsev, S.I. Semenova // *Desalination*. – 1997. – Vol. 109, № 2. – P. 225–225.
137. Platzer, N. *Spezialplaste*, Konrad-Ulrich Buhler, Akademie-Verlag, Berlin, 1978, 1015 pp. / N. Platzer // *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*. – 1979. –

- Vol. 17, № 1. – P. 40–40.
138. Ghosh, M. *Polyimides: Fundamentals and Applications* / M. Ghosh. CRC Press, 1996. – 920 p.
 139. Yokota, R. *Recent Trends and Space Applications of Polyimides* / R. Yokota // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. – 1999. – Vol. 12, № 2. – P. 209–216.
 140. Chen, W. et al. Thermal imidization process of polyimide film: Interplay between solvent evaporation and imidization / W. Chen et al. // *Polymer*. – 2017. – Vol. 109, – P. 205–215.
 141. Aguilar-Lugo, C. et al. *Polyimides Based on 4-4'-Diaminotriphenylmethane (DATPM)* / C. Aguilar-Lugo et al. // *High Performance Polymers - Polyimides Based - From Chemistry to Applications* / ;Abadie, M., ed. – 2012. - . .
 142. Yang, W. et al. Comparison of different methods for determining the imidization degree of polyimide fibers / W. Yang et al. // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2016. – Vol. 34, № 2. – P. 209–220.
 143. Choi, Y.-J. et al. *Transparent Self-Cleaning Coatings Based on Colorless Polyimide/Silica Sol Nanocomposite* / Y.-J. Choi et al. // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13, № 23. – P. 4100.
 144. Hergenrother, P.M. *The Use, Design, Synthesis, and Properties of High Performance/High Temperature Polymers: An Overview* / P.M. Hergenrother // *High Performance Polymers*. – 2003. – Vol. 15, № 1. – P. 3–45.
 145. Demian, C. et al. Investigation of surface properties and mechanical and tribological behaviors of polyimide based composite coatings / C. Demian et al. // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 235, – P. 603–610.
 146. Zhang, X. Yan, X. & Shi, M. The flame retardancy and pyrolysis mechanism of polyimide fibers investigated by cone calorimeter and pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry / X. Zhang, X. Yan, M. Shi // *Journal of Industrial Textiles*. – 2018. – Vol. 48, № 2. – P. 465–481.
 147. Liaw, D.-J. et al. *Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications* / D.-J. Liaw et al. // *Progress in Polymer Science*. – 2012. – Vol. 37, № 7. – P. 907–974.
 148. Chen, K.-M. et al. Studies on the adhesion of polyimide coatings on copper foil / K.-M. Chen et al. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1992. – Vol. 45, № 6. – P. 947–956.
 149. Yun, C. et al. Polyimide-based solution and polyimide-based film produced using same : pat. US10144847B2 USA / C. Yun et al. // – 2018. –
 150. Yun, C. et al. Polyimide precursor solution and method for producing same : pat. US10899886B2 USA / C. Yun et al. // – 2021. –
 151. *Electronic Materials Handbook: Packaging* ASM International, 1989. – 1234 p.
 152. Qu, L. et al. Flexible Multifunctional Aromatic Polyimide Film: Highly Efficient Photoluminescence, Resistive Switching Characteristic, and Electroluminescence / L. Qu et al. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – Vol. 10, № 14. – P. 11430–11435.

153. Chang, C.-H. et al. Novel rapid switching and bleaching electrochromic polyimides containing triarylamine with 2-phenyl-2-isopropyl groups / C.-H. Chang et al. // *Polymer*. – 2010. – Vol. 51, № 20. – P. 4493–4502.
154. Xiao, X. et al. Shape memory polymers with high and low temperature resistant properties / X. Xiao et al. // *Scientific Reports*. – 2015. – Vol. 5, № 1. – P. 14137.
155. Chung, I.S. & Kim, S.Y. Soluble Polyimides from Unsymmetrical Diamine with Trifluoromethyl Pendent Group / I.S. Chung, S.Y. Kim // *Macromolecules*. – 2000. – Vol. 33, № 9. – P. 3190–3193.
156. Chen, Y. et al. Synthesis and properties of highly soluble branched polyimide based on 2,4,6-triaminopyrimidine / Y. Chen et al. // *High Performance Polymers*. – 2017. – Vol. 29, № 1. – P. 68–76.
157. Hu, J. et al. Thermoplastic and soluble co-polyimide resins fabricated via the incorporation of 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride / J. Hu et al. // *High Performance Polymers*. – 2019. – Vol. 31, № 9–10. – P. 1272–1279.
158. M, V.P. & O, S.A. *High Performance Polymers and Their Nanocomposites* / V.P. M, S.A. O. John Wiley & Sons, 2018. – 402 p.
159. Mihailov, S. Grating-inscription technique eliminates need for fiber stripping and recoating / S. Mihailov // *SPIE Newsroom*. – 2009. –.
160. Uyor, U.O. et al. Polymeric cladding materials under high temperature from optical fibre perspective: a review / U.O. Uyor et al. // *Polymer Bulletin*. – 2020. – Vol. 77, № 4. – P. 2155–2177.
161. Pasahan, A. *Sensor Applications of Polyimides* / A. Pasahan // *High Performance Polymers - Polyimides Based - From Chemistry to Applications* / ;Abadie, M., ed. – 2012. – . .
162. Abadie, M. *High Performance Polymers - Polyimides Based: From Chemistry to Applications* / M. Abadie. BoD – Books on Demand, 2012. – 260 p.
163. Song, J. et al. Comparative study of tribological properties of insulated and conductive polyimide composites / J. Song et al. // *Friction*. – 2020. – Vol. 8, № 3. – P. 507–516.
164. Choudhury, A. et al. Effect of various nanofillers on thermal stability and degradation kinetics of polymer nanocomposites / A. Choudhury et al. // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2010. – Vol. 10, № 8. – P. 5056–5071.
165. Ashish Sharad, P. & Kumar, K.S. Application of surface-modified XLPE nanocomposites for electrical insulation- partial discharge and morphological study / P. Ashish Sharad, K.S. Kumar // *Nanocomposites*. – 2017. – Vol. 3, № 1. – P. 30–41.
166. Tao, Y. et al. Comparison of hybrid polyimide films with silica and organosilica obtained via sol–gel process / Y. Tao et al. // *High Performance Polymers*. – 2017. – Vol. 29, № 9. – P. 1049–1057.
167. Zhang, T. et al. Enhancement of dielectric constant of polyimide by doping with modified silicon dioxide@titanium carbide nanoparticles / T. Zhang et al. // *RSC Advances*. – 2018. – Vol. 8, № 30. – P. 16696–16702.
168. Liang, M. et al. Effect of nanosilica with different interfacial structures on mechanical properties of polyimide/SiO₂ composites / M. Liang et al. // *Journal of*

- Applied Polymer Science. – 2020. – Vol. 137, № 16. – P. 48595.
169. Lu, H. et al. Effect of nano-TiO₂ surface modification on polarization characteristics and corona aging performance of polyimide nano-composites / H. Lu et al. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2017. – Vol. 134, № 29. – P. 45101.
 170. Asif, M. et al. Effect of TiO₂ nanoparticle on partial discharge characteristics and lifetime of polyimide films under high frequency voltage / M. Asif et al. // *2018 12th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM)*. – 2018. – P. 948–951.
 171. Feng, Y. et al. Effect of nano-TiO₂ on the polarization process of polyimide/TiO₂ composites / Y. Feng et al. // *Materials Letters*. – 2013. – Vol. 96, – P. 113–116.
 172. Dong, X. Huo, S. & Qi, M. Comparison of electrorheological performance between urea-coated and graphene oxide-wrapped core-shell structured amorphous TiO₂ nanoparticles / X. Dong, S. Huo, M. Qi // *Smart Materials and Structures*. – 2016. – Vol. 25, № 1. – P. 015033.
 173. Liu, X. et al. Synthesis and electrorheological properties of polar molecule-dominated TiO₂ particles with high yield stress / X. Liu et al. // *Rheologica Acta*. – 2010. – Vol. 49, № 8. – P. 837–843.
 174. Havelka, K.O. & Filisko, F.E. (Eds.) *Progress in Electrorheology* Boston, MA: Springer US, 1995. –
 175. Hao, T. Electrorheological suspensions / T. Hao // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2002. – Vol. 97, № 1. – P. 1–35.
 176. Wen, W. Tam, W.Y. & Sheng, P. Electrorheological fluids using bidispersed particles / W. Wen, W.Y. Tam, P. Sheng // *Journal of Materials Research*. – 1998. – Vol. 13, № 10. – P. 2783–2786.
 177. Liu, B. & Shaw, M.T. Electrorheology of filled silicone elastomers / B. Liu, M.T. Shaw // *Journal of Rheology*. – 2001. – Vol. 45, № 3. – P. 641–657.
 178. Wang, B. et al. Wide angle scattering study of nanolayered clay/gelatin electrorheological elastomer / B. Wang et al. // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2009. – Vol. 149, – P. 012032.
 179. Kossi, A. Bossis, G. & Persello, J. Electro-active elastomer composites based on doped titanium dioxide / A. Kossi, G. Bossis, J. Persello // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2015. – Vol. 3, № 7. – P. 1546–1556.
 180. Li, R. et al. Preparation and electric-field response of novel tetragonal barium titanate / R. Li et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 574, – P. 212–216.
 181. Gao, L. & Zhao, X. Electrorheological behaviors of barium titanate/gelatin composite hydrogel elastomers / L. Gao, X. Zhao // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2004. – Vol. 94, № 6. – P. 2517–2521.
 182. Mitsumata, T. Sugitani, K. & Koyama, K. Electrorheological response of swollen silicone gels containing barium titanate / T. Mitsumata, K. Sugitani, K. Koyama // *Polymer*. – 2004. – Vol. 45, № 11. – P. 3811–3817.
 183. Kwon, S.H. Piao, S.H. & Choi, H.J. Electric Field-Responsive Mesoporous Suspensions: A Review : 4 / S.H. Kwon, S.H. Piao, H.J. Choi // *Nanomaterials*. – 2015. – Vol. 5, № 4. – P. 2249–2267.

184. Karabko, A. et al. Electrorheological fluids based on the modified aromatic polyimides / A. Karabko et al. // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2009. – Vol. 149, – P. 012014.
185. Воробьев, Д.Н. Макагун, В.Н. & Гулякевич, Л.В. Электрореологическая жидкость и способ ее получения : pat. RU2077546C1 USA / Д.Н. Воробьев, В.Н. Макагун, Л.В. Гулякевич // – 1997. –.
186. Gao, L. et al. Enhancement on electric responses of BaTiO₃ particles with polymer-coating / L. Gao et al. // *Polymer Composites*. – 2013. – Vol. 34, № 6. – P. 897–903.
187. Hoffmann, M.R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis / M.R. Hoffmann et al. // *Chemical Reviews*. – 1995. – Vol. 95, № 1. – P. 69–96.
188. Su, C. et al. Sol–hydrothermal preparation and photocatalysis of titanium dioxide / C. Su et al. // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 498, № 1. – P. 259–265.
189. Thomas, R. et al. In-situ Cure and Cure Kinetic Analysis of a Liquid Rubber Modified Epoxy Resin / R. Thomas et al. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2012. – P. 120913092228002.
190. Thomas, R. et al. Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of a DGEBA based epoxy resin toughened with a liquid rubber / R. Thomas et al. // *Polymer*. – 2008. – Vol. 49, № 1. – P. 278–294.
191. Vijayan, P.P. et al. Liquid-rubber-modified epoxy/clay nanocomposites: effect of dispersion methods on morphology and ultimate properties / P.P. Vijayan et al. // *Polymer Bulletin*. – 2015. – Vol. 72, № 7. – P. 1703–1722.
192. Dai, J. et al. Development of a novel toughener for epoxy resins / J. Dai et al. // *Polymer International*. – 2009. – Vol. 58, № 7. – P. 838–845.
193. Dagani, R. Nanostructured Materials Promise To Advance Range of Technologies: Novel materials made from ultrasmall building blocks offer unusual mechanical, optical, magnetic properties / R. Dagani // *Chemical & Engineering News Archive*. – 1992. – Vol. 70, № 47. – P. 18–24.
194. Mondal, A. Al³⁺-stabilized c-ZrO₂ nanoparticles at low temperature by forced hydrolysis of dispersed metal cations in water / A. Mondal // *Solid State Ionics*. – 2003. – Vol. 160, № 1–2. – P. 169–181.
195. Jouyandeh, M. et al. ‘*Cure Index*’ for thermoset composites / M. Jouyandeh et al. // *Progress in Organic Coatings*. – 2019. – Vol. 127, – P. 429–434.
196. Sinapius, M. & Ziegmann, G. (Eds.) *Acting Principles of Nano-Scaled Matrix Additives for Composite Structures* Cham: Springer International Publishing, 2021. –.
197. Wetzel, B. Hauptert, F. & Qiu Zhang, M. Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance / B. Wetzel, F. Hauptert, M. Qiu Zhang // *Composites Science and Technology*. – 2003. – Vol. 63, № 14. – P. 2055–2067.
198. Imanaka, M. et al. Fracture toughness of spherical silica-filled epoxy adhesives / M. Imanaka et al. // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. – 2001. – Vol. 21, № 5. – P. 389–396.
199. Zheng, Y. Zheng, Y. & Ning, R. Effects of nanoparticles SiO₂ on the performance of nanocomposites / Y. Zheng, Y. Zheng, R. Ning // *Materials Letters*. – 2003. – Vol. 57, № 19. – P. 2940–2944.

200. Das, G. & Karak, N. Epoxidized Mesua ferrea L. seed oil-based reactive diluent for BPA epoxy resin and their green nanocomposites / G. Das, N. Karak // *Progress in Organic Coatings*. – 2009. – Vol. 66, № 1. – P. 59–64.
201. Olad, A. Barati, M. & Behboudi, S. Preparation of PANI/epoxy/Zn nanocomposite using Zn nanoparticles and epoxy resin as additives and investigation of its corrosion protection behavior on iron / A. Olad, M. Barati, S. Behboudi // *Progress in Organic Coatings*. – 2012. – Vol. 74, № 1. – P. 221–227.
202. Medina, R. Hauptert, F. & Schlarb, A.K. Improvement of tensile properties and toughness of an epoxy resin by nanozirconium-dioxide reinforcement / R. Medina, F. Hauptert, A.K. Schlarb // *Journal of Materials Science*. – 2008. – Vol. 43, № 9. – P. 3245–3252.
203. Liu, Y. et al. Preparation and its cavitation performance of nickel foam/epoxy/SiC co-continuous composites / Y. Liu et al. // *Wear*. – 2015. – Vol. 332–333, – P. 979–987.
204. Goyat, M.S. Ray, S. & Ghosh, P.K. Innovative application of ultrasonic mixing to produce homogeneously mixed nanoparticulate-epoxy composite of improved physical properties / M.S. Goyat, S. Ray, P.K. Ghosh // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2011. – Vol. 42, № 10. – P. 1421–1431.
205. Берестенко, В.И. et al. Микроволновой хлоридный процесс получения диоксида титана / В.И. Берестенко et al. // *Плазмохимия*. – 2011. – Vol. 45, № 5. – P. 468–472.
206. Torbov, V.I. et al. Microwave plasmachemical synthesis of nanopowders in the system Pb-Zr-Ti-O / V.I. Torbov et al. // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2008. – Vol. 78, № 3. – P. 341–346.
207. Bukichev, Y. et al. Composite materials based on epoxy matrix and titanium dioxide (IV) nanoparticles: synthesis, microstructure and properties / Y. Bukichev et al. // *Vestnik Moskovskogo aviatsionnogo instituta*. – 2021. – Vol. 28, № 2. – P. 224–237.
208. Gao, L. et al. Facile Synthesis of the Composites of Polyaniline and TiO₂ Nanoparticles Using Self-Assembly Method and Their Application in Gas Sensing / L. Gao et al. // *Nanomaterials*. – 2019. – Vol. 9, № 4. – P. 493.
209. Chukanov, N.V. Infrared spectra of mineral species: Extended library / N.V. Chukanov. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. –.
210. Грищенко, А.Е. et al. Исследование структуры поверхностных слоёв пленок из эпоксидных смол / А.Е. Грищенко et al. // Vol. 269, № 6. – P. 1384–1386.
211. Елисеевич, Г.А. Игоревич, К.А. & Алексеевна, М.Н. Исследование масштабного эффекта методом двойного лучепреломления : 12 / Г.А. Елисеевич, К.А. Игоревич, М.Н. Алексеевна // *Вестник Сыктывкарского университета. Серия 1. Математика. Механика. Информатика*. – 2010. – № 12. – P. 34–44.
212. Dan, S. et al. Transparent epoxy/TiO₂ optical hybrid films with tunable refractive index prepared via a simple and efficient way / S. Dan et al. // *Progress in Organic Coatings*. – 2018. – Vol. 120, – P. 252–259.
213. Kunnamareddy, M. et al. Synthesis of silver and sulphur codoped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue / M. Kunnamareddy et al. // *Journal*

- of Materials Science: Materials in Electronics. – 2018. – Vol. 29, № 21. – P. 18111–18119.
214. Menard, S.W. Longitudinal Research / S.W. Menard. SAGE, 2002. – 106 p.
215. Bukichev, Y.S. et al. Mechanical and Thermophysical Properties of Epoxy Nanocomposites with Titanium Dioxide Nanoparticles : 7 / Y.S. Bukichev et al. // Applied Sciences. – 2023. – Vol. 13, № 7. – P. 4488.
216. Sagar, J.S. et al. Studies on thermal and mechanical behavior of nano TiO₂ - epoxy polymer composite / J.S. Sagar et al. // Communications in Science and Technology. – 2022. – Vol. 7, № 1. – P. 38–44.
217. Parameswaranpillai, J. et al. Investigation of Cure Reaction, Rheology, Volume Shrinkage and Thermomechanical Properties of Nano-TiO₂ Filled Epoxy/DDS Composites / J. Parameswaranpillai et al. // Journal of Polymers. – 2013. – Vol. 2013, – P. 1–17.
218. Bogdanova, L.M. et al. Epoxy/TiO₂ composite materials and their mechanical properties / L.M. Bogdanova et al. // Bulletin of the Karaganda University. “Chemistry” series. – 2020. – Vol. 99, № 3. – P. 80–87.
219. Ayatollahi, M.R. et al. Effect of multi-walled carbon nanotube aspect ratio on mechanical and electrical properties of epoxy-based nanocomposites / M.R. Ayatollahi et al. // Polymer Testing. – 2011. – Vol. 30, № 5. – P. 548–556.
220. Chatterjee, A. & Islam, M.S. Fabrication and characterization of TiO₂–epoxy nanocomposite / A. Chatterjee, M.S. Islam // Materials Science and Engineering: A. – 2008. – Vol. 487, № 1–2. – P. 574–585.
221. Sagar, J.S. et al. Investigation of mechanical, thermal and electrical parameters of gel combustion-derived cubic zirconia/epoxy resin composites for high-voltage insulation / J.S. Sagar et al. // Cerâmica. – 2020. – Vol. 66, № 378. – P. 186–196.
222. Zunjarrao, S.C. Sriraman, R. & Singh, R.P. Effect of processing parameters and clay volume fraction on the mechanical properties of epoxy-clay nanocomposites / S.C. Zunjarrao, R. Sriraman, R.P. Singh // Journal of Materials Science. – 2006. – Vol. 41, № 8. – P. 2219–2228.
223. Pasbakhsh, P. et al. EPDM/modified halloysite nanocomposites / P. Pasbakhsh et al. // Applied Clay Science. – 2010. – Vol. 48, № 3. – P. 405–413.
224. Liu, X. & Wu, Q. PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation / X. Liu, Q. Wu // Polymer. – 2001. – Vol. 42, № 25. – P. 10013–10019.
225. Shelley, J.S. Mather, P.T. & DeVries, K.L. Reinforcement and environmental degradation of nylon-6/clay nanocomposites / J.S. Shelley, P.T. Mather, K.L. DeVries // Polymer. – 2001. – Vol. 42, № 13. – P. 5849–5858.
226. Preghenella, M. Pegoretti, A. & Migliaresi, C. Thermo-mechanical characterization of fumed silica-epoxy nanocomposites / M. Preghenella, A. Pegoretti, C. Migliaresi // Polymer. – 2005. – Vol. 46, № 26. – P. 12065–12072.
227. Hazarika, A. Mandal, M. & Maji, T.K. Dynamic mechanical analysis, biodegradability and thermal stability of wood polymer nanocomposites / A. Hazarika, M. Mandal, T.K. Maji // Composites Part B: Engineering. – 2014. – Vol. 60, – P. 568–576.

228. Gabr, M.H. et al. Mechanical and thermal properties of carbon fiber/polypropylene composite filled with nano-clay / M.H. Gabr et al. // *Composites Part B: Engineering*. – 2015. – Vol. 69, – P. 94–100.
229. Корнеева (Проскурякова) Анастасия Олеговна Корнеев, А.Д. & Шаталов, Г.А. Композиционные Материалы На Основе Пенополиуретана С Использованием Кремнеземсодержащих Наполнителей / Корнеева (Проскурякова) Анастасия Олеговна, А.Д. Корнеев, Г.А. Шаталов // *Вестник Волгоградского Государственного Архитектурно-Строительного Университета. Серия: Строительство И Архитектура*. – 2012. – № 27 (46). – P. 73–77.
230. Дудкин, Б.Н. & Васютин, О.А. Синтез силиката магния термообработкой золой и механической активацией твердых компонентов / Б.Н. Дудкин, О.А. Васютин // *Журнал Прикладной Химии*. – 2011. – Vol. 84, № 5. – P. 721–725.
231. Rabenok, E.V. et al. Temperature Dependence of Direct Current Conductivity in TiO₂/Epoxy Polymer Dielectric Nanocomposites / E.V. Rabenok et al. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2023. – Vol. 97, № 1. – P. 186–192.
232. Nikonorova, N.A. et al. Electrical Properties of Nanocomposites Based on Comb-Shaped Nematic Polymer and Silver Nanoparticles / N.A. Nikonorova et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – Vol. 111, № 24. – P. 8451–8458.
233. Новиков, Г.Ф. et al. Диэлектрические свойства пленок эпоксидного Ag-ЭД20 нанокompозита, синтезированного in situ. Температурная зависимость сквозной проводимости, “Высокомолекулярные соединения. Серия А” / Г.Ф. Новиков et al. // *Высокомолекулярные соединения А*. – 2017. – № 5. – P. 447–456.
234. Новиков, Г.Ф. et al. Влияние малых добавок углеродных нанотрубок на электропроводность полиуретанового эластомера / Г.Ф. Новиков et al. // *Журнал физической химии*. – 2014. – Vol. 88, № 10. – P. 1605–1609.
235. Bukichev, Yu.S. et al. Radiation Stability of Epoxy Nanocomposites with Titanium(IV) Dioxide Nanoparticles / Yu.S. Bukichev et al. // *High Energy Chemistry*. – 2023. – Vol. 57, № 2. – P. S284–S291.
236. Zegaoui, A. et al. Effects of gamma irradiation on the mechanical and thermal properties of cyanate ester/benzoxazine resin / A. Zegaoui et al. // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2017. – Vol. 141, – P. 110–117.
237. Djouani, F. et al. Degradation of epoxy coatings under gamma irradiation / F. Djouani et al. // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2013. – Vol. 82, – P. 54–62.
238. Davenas, J. et al. Stability of polymers under ionising radiation: the many faces of radiation interactions with polymers / J. Davenas et al. // *Nuclear instruments and methods in physics research section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2002. – Vol. 191, № 1–4. – P. 653–661.
239. Hedvig, P. Dielectric spectroscopy of polymers / P. Hedvig. New York : Wiley, 1977. – 442 p.
240. Новиков, Г.Ф. et al. Температурная зависимость сквозной проводимости в пленках нанокompозита Ag-ЭД20, “Журнал физической химии” / Г.Ф. Новиков et al. // *Журнал физической химии*. – 2017. – № 10. – P. 1760–1764.
241. Bondarenko, R. et al. Micropolar effects on the effective shear viscosity of nanofluids

- / R. Bondarenko et al. // *Physics of Fluids*. – 2024. – Vol. 36, № 6. – P. 062004.
242. Davis, L.C. Time-dependent and nonlinear effects in electrorheological fluids / L.C. Davis // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – Vol. 81, № 4. – P. 1985–1991.
243. Davis, L.C. Polarization forces and conductivity effects in electrorheological fluids / L.C. Davis // *Journal of Applied Physics*. – 1992. – Vol. 72, № 4. – P. 1334–1340.
244. Liu, Y.D. et al. Yield stress analysis of 1D calcium and titanium precipitate-based giant electrorheological fluids / Y.D. Liu et al. // *Colloid and Polymer Science*. – 2013. – Vol. 291, № 5. – P. 1267–1270.
245. Jang, D.S. Zhang, W.L. & Choi, H.J. Polypyrrole-wrapped halloysite nanocomposite and its rheological response under electric fields / D.S. Jang, W.L. Zhang, H.J. Choi // *Journal of Materials Science*. – 2014. – Vol. 49, № 20. – P. 7309–7316.
246. Ramos-Tejada, M.M. et al. Electrorheology of suspensions of elongated goethite particles / M.M. Ramos-Tejada et al. // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. – 2009. – Vol. 159, № 1–3. – P. 34–40.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. АКТ О ВНЕДРЕНИИ

Открытое акционерное общество
Институт «Прикладной биохимии
и машиностроения»
ОАО «БИОХИММАШ»
<ИНН 7711055120>
ул. Клары Цеткин, 4
г. Москва, 127299
Тел. (499)159-3170 Факс (499)156-
2897
E-mail: s@biochimash.ru
Web: www.bioplaneta.ru
от 04.06.2024 г.
№ 3-06/24

Акт о внедрении
результатов научно-исследовательских разработок
в практическую деятельность

Настоящим подтверждаем, что предложенное в диссертационной работе Букичева Юрия Сергеевича «Композиционные материалы на основе сшитых полимерных матриц с наночастицами диоксида титана (IV)» эпоксидное связующее на основе отечественной компонентной базы с улучшенными физико-механическими и термическими характеристиками приняты к внедрению в опытно-промышленное производство следующих продуктов:

- армированные пленки;
- ламинаты;
- композиционные формованные изделия.

Представленный в диссертации Букичева Ю.С. состав связующего прошёл опытно-технологическую апробацию в производственном цикле и оказался пригоден для использования.

Генеральный директор ОАО «Биохимаш»



Карташов М.С.