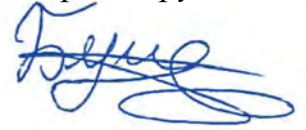


*На правах рукописи*



**БУКИЧЕВ ЮРИЙ СЕРГЕЕВИЧ**

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

Научная специальность

2.6.17. Материаловедение (технические науки)

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Москва – 2024

Работа выполнена на кафедре 903 «Перспективные материалы и технологии аэрокосмического назначения» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» и в лаборатории металлополимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук.

Научный руководитель: – доктор химических наук, профессор  
**Джардималиева Гульжиан Исаковна**

Официальные оппоненты: – **Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич**,  
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», заведующий кафедрой

– **Зезин Алексей Александрович**,  
доктор химических наук, ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, заведующий лабораторией

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук

Защита диссертации состоится «05» декабря 2024 г. в 16 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 (Д 212.125.15) в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: г. Москва, ул. Оршанская, 3, ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Сковрцовой Светлане Владимировне и по электронной почте: skvortsovasv@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте: <https://mai.ru/upload/iblock/840/gbcvc16002m4aexpd2uyxcguq3mks2as/Dissertatsiya-Bukichev-final.pdf>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного Совета

Сковрцова С.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы и степень ее разработанности.** 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 заданной структурой, адаптированных к определенным 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 термореактивных 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 в полимерную матрицу нанонаполнителей, обладающих развитой поверхностью, обеспечивающей их эффективную связь с матрицей и, как следствие, улучшенные механические свойства.

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 нанокомпозитах 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 работы.** Установление влияния размера и содержания наночастиц  $\text{TiO}_2$  и их агрегации на микроструктуру, комплекс физико-механических и функциональных свойств полимерных композитов и разработка на этой основе нанокomпозиционных 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) ( $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ ) различного размера с варьированием содержания наночастиц и режимов их диспергирования.

2. Изучение влияния размера и содержания наночастиц  $\text{TiO}_2$  на скорость отверждения эпоксидного олигомера (ЭО).

3. Оценка влияния размера и содержания наночастиц  $\text{TiO}_2$  на микроструктуру, термические, диэлектрические и физико-механические свойства  $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$  нанокomпозитов.

4. Анализ устойчивости к ионизирующему излучению  $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$  композиционных материалов посредством изучения микроструктуры, термических и физико-механических свойств  $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$  композитов с варьированием накопленной дозы  $\gamma$ -облучения.

5. Получение композиционных материалов на основе полиимидной матрицы с использованием наночастиц диоксида титана (IV) ( $\text{TiO}_2/\text{ПИ}$ ) различного размера с варьированием содержания наночастиц.

6. Определение влияния размера и содержания наночастиц  $\text{TiO}_2$  на микроструктуру, термические, реологические и электрореологические свойства полученных  $\text{TiO}_2/\text{ПИ}$  композиционных материалов.

### **Научная новизна**

1. Установлены закономерности изменения скорости отверждения ЭО в присутствии наночастиц  $\text{TiO}_2$  в зависимости от их размера и содержания. Показано, что введение 1.38 об. % наночастиц  $\text{TiO}_2$  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 нанокomпозитов в присутствии наночастиц  $\text{TiO}_2$  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 нанокomпозитов; 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 нанокomпозитов, используя наночастицы разного размера.

3. Установлено, что вследствие участия наночастиц  $\text{TiO}_2$  в процессе отверждения ЭО полученные нанокomпозиты с содержанием  $\text{TiO}_2$  0.53 об. % (46 нм) в условиях

длительного  $\gamma$ -облучения (накопленная доза 300 кГр) демонстрируют стабильность предела прочности (69 МПа) и относительного удлинения (4-5%); в ненаполненном 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  $\text{TiO}_2$  (46 нм) обладают управляемыми реологическими характеристиками в результате изменения структуры при воздействии электрического поля. Установлено критическое содержание  $\text{TiO}_2$  (1.65 об. %) в полиимидных нанокомпозитах, при котором проявляется электрореологический эффект, вследствие уменьшения диэлектрических потерь полиимидных нанокомпозитов на 25-30%.

#### **Теоретическая и практическая значимость**

Показано, что наночастицы  $\text{TiO}_2$  являются ускорителем реакции отверждения ЭО. Установлено, что изменения кинетики отверждения ЭО в присутствии наночастиц  $\text{TiO}_2$  зависят от размера (5-100 нм) 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  $\text{TiO}_2$ . Предложены оптимальные составы эпоксидных нанокомпозитов, наполненных наночастицами  $\text{TiO}_2$ , 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. %); с 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 нанокомпозиционных материалов. Разработанные эпоксидные связующие были внедрены ОАО «Биохиммаш» при производстве армированных пленок, ламинатов, композиционных формованных изделий, что подтверждено соответствующим актом.

Предложен состав эпоксидных нанокомпозитов (46 нм, 0.53 об. %), проявляющих в условиях длительного  $\gamma$ -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 нанокомпозитов на основе полиимидной матрицы, наполненной наночастицами диоксида титана, с однородным распределением наночастиц размером 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.

#### **Положения, 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  $\gamma$ -облучения дозами до 300 кГр.

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

**Степень достоверности 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.

**Апробация 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).

**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.

**Структура и объем диссертации.** 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.

### **Основное содержание работы**

**Введение** содержит обоснование актуальности темы, сформулированные цель и задачи исследования, раскрытие степени новизны, основные положения и описание практической и теоретической значимости полученных результатов.

#### **Глава 1. Состояние вопроса и постановка задач исследований.**

Проведен анализ и систематизация литературы, посвященной синтезу и свойствам полимерных композиционных материалов с наночастицами  $TiO_2$ . Кратко описано развитие области эпоксидных и полиимидных полимеров и композиционных материалов на их основе, рассмотрены проблемы получения нанокомпозитов. Проанализированы исследования, направленные на изучение их физико-механических, термических, теплофизических, реологических, диэлектрических свойств, а также влияния различных видов радиационного излучения на свойства нанокомпозитов, наполненных неорганическими наночастицами. На основе анализа литературных данных поставлена цель работы и сформулированы конкретные задачи исследований.

#### **Глава 2. Объекты и методы исследования**

##### **Объекты исследования**

**Эпоксидная матрица.** В работе использовали эпоксидный диановый олигомер отечественной марки ЭД-20 (АО "РЕАХИМ") с содержанием эпоксидных групп 22.6 масс. %. В качестве отвердителя выбран 4,4'-диаминодифенилметан (ДДМ) (Sigma-Aldrich). Соотношение эпоксидных групп и аминных групп составляло 1:1.

**Полиимидная матрица.** Образцы полиимида и полиимидных нанокомпозитов получали на основе 4,4'-оксидианилина (ОДА) и пиромеллитового диангидрида (ПМДА) в эквимолярном соотношении компонентов.

**Нанонаполнители.** Для получения дисперсно-наполненных нанокомпозитов использованы наночастицы диоксида титана (IV), полученные с применением золь-гель

синтеза, плазмохимического метода, а также наночастицы Hombikat UV100 (Sachtleben Chemie GmbH). Выбранные нанонаполнители различаются размером, удельной площадью поверхности и фазовым составом.

### **Методы исследования**

Содержание элементов С, Н, N определяли с помощью элементного анализатора Vario EL cube (Elementar GmbH); Ti – методом атомно-адсорбционной спектроскопии (AAS-3, Zeiss). Удельную поверхность образцов определяли на сорбционном анализаторе Quadasorb SI-MP (Quantachrome) статическим объеметрическим методом. Фазовый состав образцов исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Aeris X-ray с излучением –  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda_{\text{Cu}} = 1.54060\text{\AA}$  (Malvern PANalytical B.V., Великобритания). Идентификацию функциональных групп проводили на ИК-спектрометре ALPHA (Bruker Optik GmbH, Германия) методом пропускания в таблетках с KBr для наночастиц и НПВО для образцов композитов. Теплофизические свойства изучали методами ДСК (Mettler Toledo DSC822e, Mettler Toledo) и ТГА (TGA/SDTA851e, Mettler Toledo). Морфологию наночастиц и распределение их в матрице исследовали с использованием СЭМ (Zeiss LEO SUPRA 25) и ПЭМ (JEOL JEM-1400 PLUS, Япония). Физико-механические испытания на растяжение проводили на универсальной испытательной машине Z010 (Zwick/Roel, Германия) по ГОСТ 11262-2017 (ASTM D882-10), испытания на ударную вязкость – на маятниковом копре по Шарпи (Zwick, Германия) согласно ГОСТ 4647-2015 (ISO 179-1:2010). Диэлектрические измерения проводили на широкополосном диэлектрическом спектрометре Novocontrol (Novocontrol Technologies GmbH, Германия). Динамический механический анализ проводили с использованием анализатора DMA 242 C (Netzsch-Gerätebau GmbH, Германия) в режиме растяжения.  $\gamma$ -Облучение образцов проводилось с использованием УНУ «Гамма-100» ФИЦ ПХФ и МХ РАН с мощностью дозы 7 кГр/ч. Реологические и электрореологические исследования суспензий полиимидных композитов проводили на реовискозиметре Rheostress RS150 (НААКЕ, Германия) с блоком измерения конус-плоскость. Реокинетику отверждения эпоксидного олигомера изучали на реометре MCR 702 Twin Drive (Anton Paar GmbH, Австрия) с блоком измерения плоскость-плоскость.

## **Глава 3. Композиты на основе эпоксидной смолы с наночастицами $\text{TiO}_2$**

### **3.1. Состав и структура наночастиц диоксида титана (IV)**

Используемые в работе наночастицы всесторонне охарактеризованы с применением ряда физико-химических методов исследования (электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, анализа удельной поверхности и плотности наночастиц, по уравнению Шерера рассчитаны средние размеры кристаллитов, рассчитан PDI – коэффициент полидисперсности). Результаты исследований представлены в табл. 1.

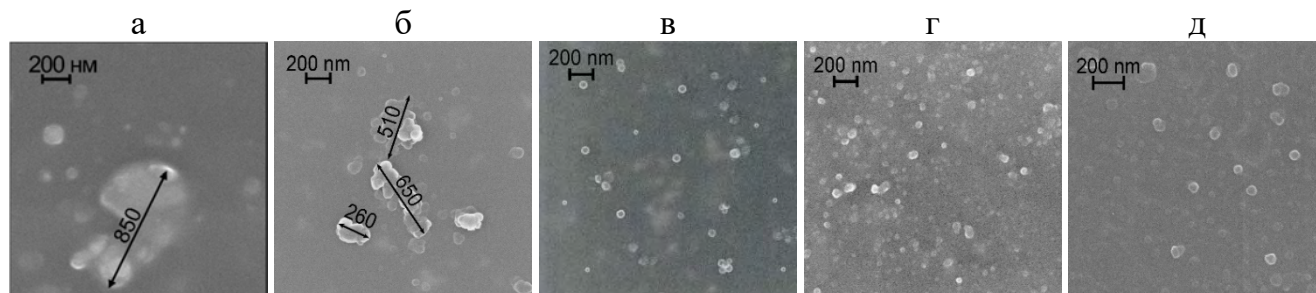


**Таблица 1** – Характеристики полученных наночастиц TiO<sub>2</sub>

TiO <sub>2</sub>	d <sub>ср</sub> TiO <sub>2</sub> (по ПЭМ), нм	d <sub>ср</sub> TiO <sub>2</sub> (по РФА), нм	PDI	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	ρ, г/см <sup>3</sup>	Фазовый состав	
						Анализ, %	Рутил, %
TiO <sub>2</sub> (5)	5	-	0.04	273.1	–	100	0
TiO <sub>2</sub> (10)	10	8	0.09	114.3	4.23	100	0
TiO <sub>2</sub> (46)	46	36	0.13	42.5	4.25	75	25
TiO <sub>2</sub> (100)	100	95	0.14	13.3	4.27	54	46

### 3.2. Влияние режима диспергирования наночастиц на их агрегацию

Среди подходов диспергирования частиц в полимерной матрице наиболее доступными, технологичными и интегрируемыми в производственные процессы получения и переработки полимеров являются ультразвуковая (УЗ) обработка и использование поверхностно-активных веществ (ПАВ). Оценено влияние УЗ обработки (20, 40 и 60 мин) и использования ПАВ (Pluronic L61) на распределение наночастиц в эпоксидной матрице. С помощью СЭМ (рис. 1) показано, что TiO<sub>2</sub>(5) и TiO<sub>2</sub>(10) образуют агрегаты при УЗ-обработке и использовании ПАВ; TiO<sub>2</sub>(46) – диспергируются с использованием обоих способов, а TiO<sub>2</sub>(100) – не подвергаются агрегации ввиду их низкой поверхностной энергии.

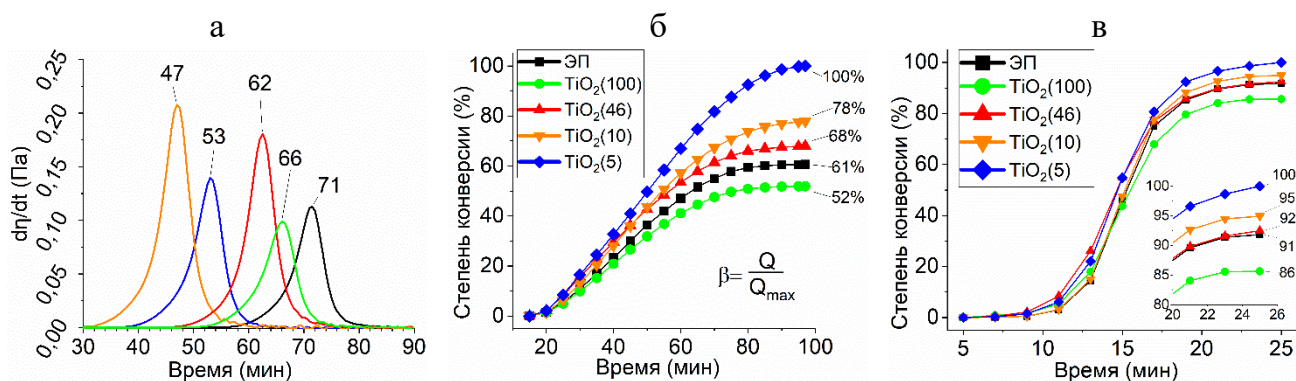


**Рисунок 1** – Результаты СЭМ композитов с содержанием TiO<sub>2</sub> 0.27 об. %: а – TiO<sub>2</sub>(10)/ЭП, б – TiO<sub>2</sub>(46)/ЭП без УЗ, в – TiO<sub>2</sub>(46)/ЭП, г – TiO<sub>2</sub>(46)/ЭП/L61, д – TiO<sub>2</sub>(100)/ЭП

### 3.3. Кинетика отверждения нанокомпозитов TiO<sub>2</sub>/эпоксидный полимер

Знание кинетических закономерностей отверждения ЭО позволяет обосновать технологические режимы процесса получения эпоксидных нанокомпозитов. С этой целью изучено влияние размера и содержания наночастиц TiO<sub>2</sub> на кинетику отверждения ЭО. Реологические исследования (рис. 2а) свидетельствуют, что введение наночастиц позволяет изменить скорость отверждения ЭО. Так, при содержании TiO<sub>2</sub> 1.38 об. % максимум скорости отверждения достигается на 25-45% быстрее при использовании TiO<sub>2</sub>(10) и TiO<sub>2</sub>(5) нм. Время достижения точки кроссовера, также сокращается на 30-40 % при использовании TiO<sub>2</sub>(10) и TiO<sub>2</sub>(5) нм. Вероятно, за счет наличия ОН групп на поверхности TiO<sub>2</sub> частицы могут участвовать в процессе отверждения матрицы, встраиваясь в сетку полимера с образованием сложных структур. Полученные данные согласуются с результатами calorimetric measurements процесса отверждения в изотермическом режиме. Так, при добавлении TiO<sub>2</sub>(46), TiO<sub>2</sub>(10) и TiO<sub>2</sub>(5) наблюдается изменение степени превращения: в системе TiO<sub>2</sub>(5)/ЭП (1.38 об. %) степень конверсии

выше, чем для ЭП на 60 % и 10 % при температурах отверждения 90 и 170 °С, соответственно.



**Рисунок 2** – Кинетика отверждения ЭО в зависимости от размера и содержания  $TiO_2$ : (а) реологические исследования (производная вязкости) и дифференциальная сканирующая калориметрия при (б) 90°С (3ч) и (в) 170 °С (3ч)

### 3.4. Состав и микроструктура нанокомпозитов $TiO_2$ /эпоксидный полимер

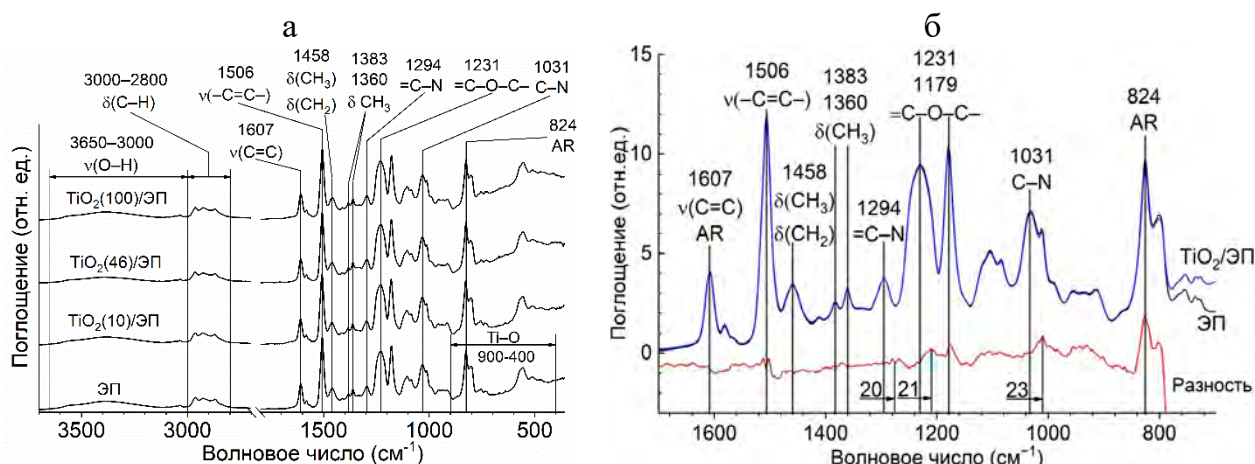
Образцы  $TiO_2$ /ЭП нанокомпозитов в виде пленок толщиной 80-100 мкм получали методом *ex situ* (рис. 3а) добавлением  $TiO_2$  в систему эпоксидного олигомера ЭД-20 (78.74%) и отвердителя 4,4'-диаминодифенилметана (ДДМ – 21.26%). Полученные композиты обозначены следующим образом:  $TiO_2(5)$ /ЭП,  $TiO_2(10)$ /ЭП,  $TiO_2(46)$ /ЭП и  $TiO_2(100)$ /ЭП, где цифры в скобках означают средние диаметры добавленных наночастиц  $TiO_2$ . Для улучшения диспергирования наночастиц получали композиты с использованием поверхностно-активного вещества (Pluronic L61) со следующими обозначениями:  $TiO_2(10)$ /ЭП/L61,  $TiO_2(46)$ /ЭП/L61 и  $TiO_2(100)$ /ЭП/L61 (рис. 3б).



**Рисунок 3** – Схемы получения нанокомпозитов  $TiO_2$ /ЭП (а) и  $TiO_2$ /ЭП/L61 (б)

ИК-спектры (рис. 4а) отвержденной ЭД-20 и нанокомпозитов практически не различаются в диапазоне 700-1700  $cm^{-1}$  и демонстрируют сложную картину в виде суперпозиции пиков поглощения функциональных групп, основную массу которых составляют колебания фрагментов ароматических колец. В области 900-400  $cm^{-1}$  наблюдается дополнительное поглощение, соответствующее связям O-Ti-O в наночастицах. Более детальное изучение ИК-спектров посредством построения спектров разности (рис. 4б) выявило смещение положения пика полярных групп =C-O-C- (1231  $cm^{-1}$ ), сопряженных и несопряженных C-N (1294 и 1031  $cm^{-1}$ ) на  $\sim 20 cm^{-1}$ , что может быть вызвано диполь-дипольными взаимодействиями на поверхности наночастиц  $TiO_2$ , а

также изменением конформации боковых групп. Подобные изменения могут указывать на формировании химических связей между полимерной матрицей и наночастицами.



**Рисунок 4** – ИК-спектры ЭП и нанокомпозитов  $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$  (а), ИК-спектры в области  $800\text{-}1600\text{ см}^{-1}$  (б). Стрелками указано смещение ( $\text{см}^{-1}$ )

### 3.5. Термические и теплофизические свойства нанокомпозитов $\text{TiO}_2/\text{эпоксидный полимер}$

Сравнительный анализ данных ДСК для образцов ЭП и нанокомпозитов  $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$  с наполнением до 1.38 об. % не выявил значительных изменений температуры стеклования ( $T_g$ ) полимерной матрицы (табл. 2). Поскольку величина  $T_g$  сшитых полимеров связана с плотностью сшивки и подвижностью сегментов полимерной цепи, такое поведение указывает на образование межфазных связей при условии достаточного диспергирования.

**Таблица 2** – Зависимость  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) от содержания наночастиц диоксида титана (IV) в  $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$  нанокомпозитах по результатам ДСК и ДМА (1 Гц, по пику  $\text{tg}\delta$ )

Метод	ДСК						ДМА					
	$\text{TiO}_2$ об. %	0	0.27	0.53	0.8	1.09	1.38	0	0.27	0.53	0.8	1.09
$\text{TiO}_2(10)/\text{ЭП}$	172	168	168	169	170	169	–					
$\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$		168	169	171	171	173	168	–	170	164	–	168
$\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$		168	169	168	168	166		157	150	146	147	145

\* Цифры в скобках указывают средние размеры наночастиц (нм).

Согласно ТГА, термическое разложение образцов происходило в одну стадию, максимальные скорости разложения наблюдали в диапазоне  $386\text{-}387\text{ }^{\circ}\text{C}$  с потерей массы образцов до 85%. Введение наночастиц  $\text{TiO}_2$  повышает температуру начала термического разложения (5% потери массы,  $T_{5\%}$ ) на 9, 22 и  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$  для систем  $\text{TiO}_2(10)/\text{ЭП}$ ,  $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$  и  $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$ , соответственно, при содержании  $\text{TiO}_2$  0.27 об. % (табл. 3). Показано, что

**Таблица 3** – Зависимость температуры 5% потери массы ( $^{\circ}\text{C}$ ) нанокомпозитов  $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$  от содержания  $\text{TiO}_2$

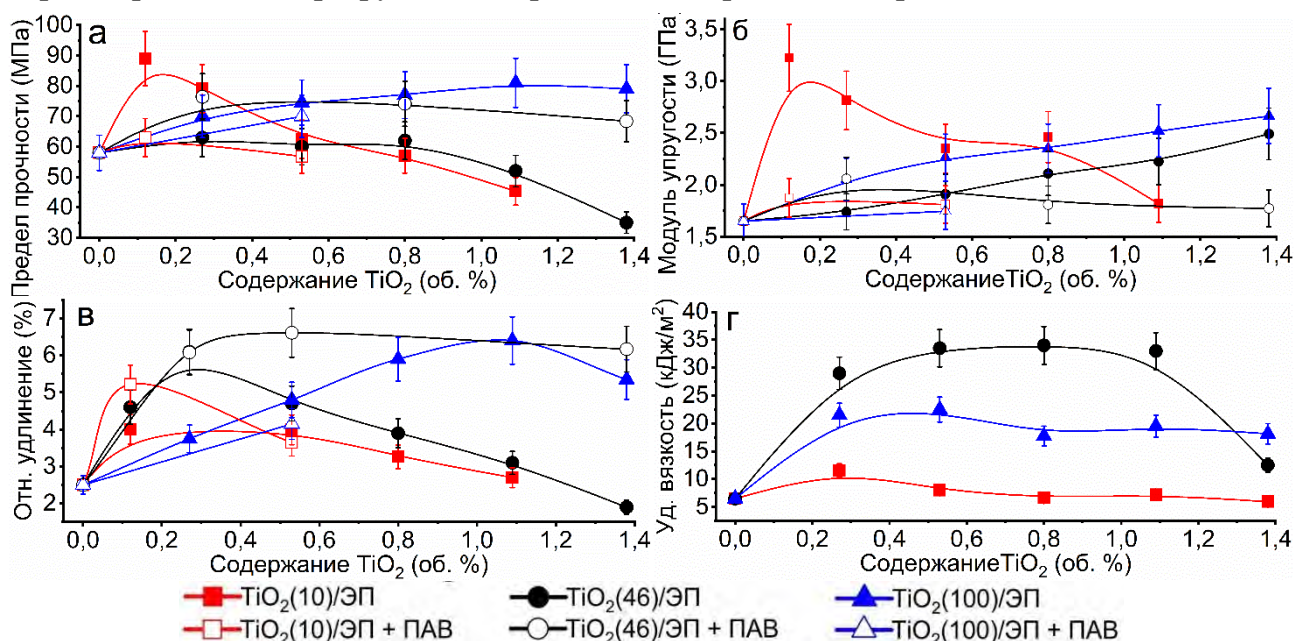
Композит	$\text{TiO}_2$ об. %					
	0	0.27	0.53	0.8	1.09	1.38
$\text{TiO}_2(10)/\text{ЭП}$	347	356	348	351	352	350
$\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$		369	368	367	368	368
$\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$		374	372	372	371	371

\*Цифры в скобках означают средние размеры частиц, нм

$T_{5\%}$  не зависит от содержания  $\text{TiO}_2$  в пределах 1.38 об.%. Полученные результаты свидетельствуют, что введение наночастиц  $\text{TiO}_2$  повышает термическую стабильность нанокомпозитов, при этом для повышения термостойкости целесообразно использовать  $\text{TiO}_2(46)$  и  $\text{TiO}_2(100)$  при содержании  $\text{TiO}_2$  0.27 об. %.

### 3.6. Физико-механические свойства нанокомпозитов TiO<sub>2</sub>/эпоксидный полимер

Установлена зависимость прочностно-деформационных свойств при растяжении и ударной вязкости нанокомпозитов TiO<sub>2</sub>/ЭП (рис. 5) от размера и содержания наночастиц TiO<sub>2</sub>. Для расчета предела прочности ( $\sigma$ ), относительного удлинения ( $\varepsilon$ ) и ударной вязкости ( $a_n$ ), использовали следующие формулы: 1)  $\sigma = F_n/A$ , где  $F_n$  - растягивающее усилие,  $A$  - номинальное поперечное сечение образца; 2)  $\varepsilon = \Delta l/l_0 = (l - l_0)/l_0$ , где  $\Delta l$  - изменение длины,  $l_0$  - начальная длина,  $l$  - конечная длина; 3)  $a_n = A_n/(b \cdot h) \cdot 10^3$ , где  $A_n$  - энергия удара, затраченная на разрушение образца без надреза,  $b$  - ширина,  $h$  - толщина.



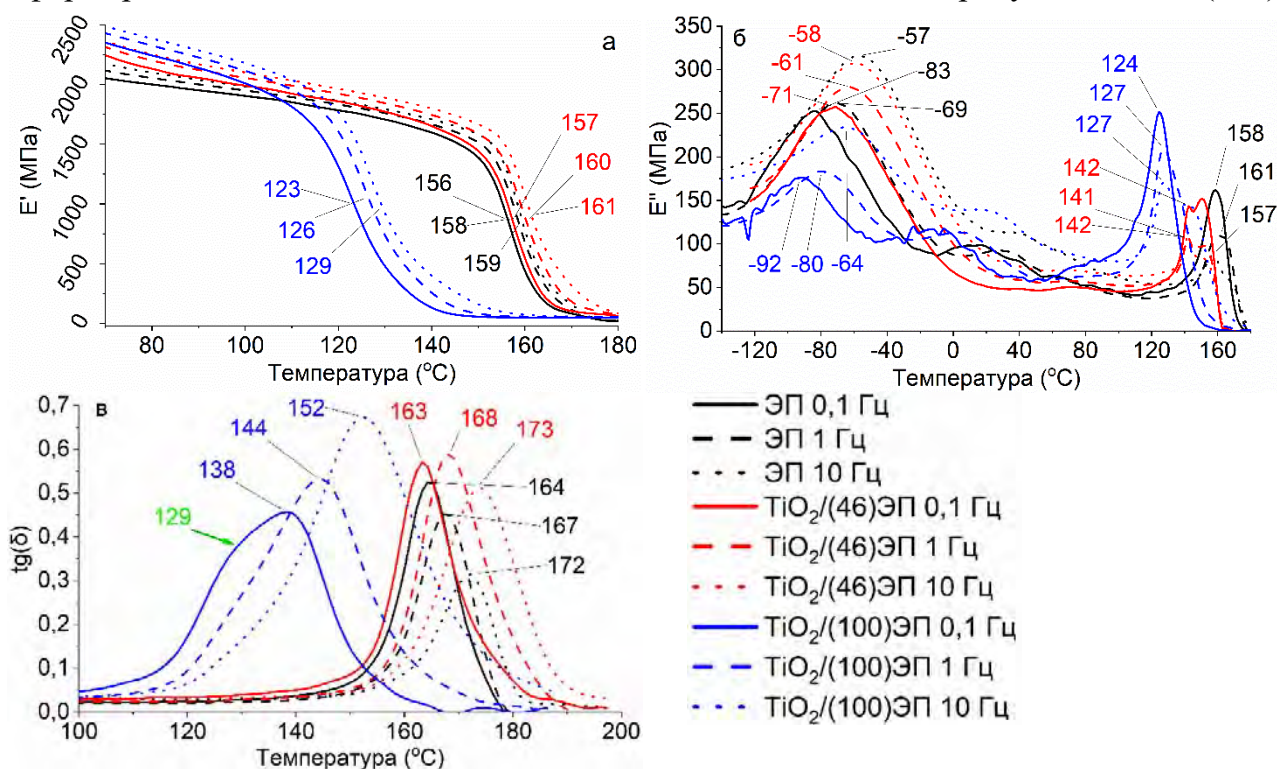
**Рисунок 5** – Физико-механические свойства ЭП, TiO<sub>2</sub>/ЭП и TiO<sub>2</sub>/ЭП/L61 нанокомпозитов: (а) предел прочности, (б) модуль упругости, (в) относительное удлинение и (г) ударная вязкость

Установлены критические содержания наночастиц в зависимости от их размера (рис. 5), позволяющие получать нанокомпозиты с улучшенными параметрами: увеличение предела прочности на 55% и 40% при содержании TiO<sub>2</sub>(10) и TiO<sub>2</sub>(100) 0.12 и 1.09 об. % TiO<sub>2</sub>, соответственно; увеличение ударной вязкости в 1.7, 3.2 и 4.7 раз при содержании TiO<sub>2</sub>(10), TiO<sub>2</sub>(46) и TiO<sub>2</sub>(100) 0.27, 0.53 и 0.8 об. %, соответственно. Показано, что использование ПАВ (Pluronic L61) позволяет добиться увеличения предела прочности на 20-30% при содержании TiO<sub>2</sub>(46) 0.53 об. %, однако при этом наблюдалось снижение модуля упругости в результате пластифицирующего действия ПАВ. Предложены оптимальные составы эпоксидных нанокомпозитов с одновременно улучшенными пределом прочности на 40% и ударной вязкостью в 2.5 раз (TiO<sub>2</sub>(100), 1.09 об. %).

### 3.7. Динамический механический анализ нанокомпозитов TiO<sub>2</sub>/эпоксидный полимер

Анализ модуля накопления ( $E'$ ) и потерь ( $E''$ ) показывает, что с ростом содержания TiO<sub>2</sub> растут потери на диссипацию энергии во внешнюю среду (рис. 6). Изучение поведения тангенса угла механических потерь, как комплексной характеристики демпфирования, показало, что максимальная область поглощения вибрации композитов

находится в диапазоне  $T_g$  и зависит от частоты прилагаемой нагрузки. Обнаружена асимметричность пиков  $\text{tg}(\delta)$  в области ниже  $T_g$  для системы  $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$ , что указывает на формирование областей с пониженной плотностью шивки в присутствии  $\text{TiO}_2(100)$ .



**Рисунок 6** – Зависимости модуля накопления (а), модуля потерь (б) и тангенса угла механических потерь (в) от размера наполнителя для  $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$  нанокомпозитов

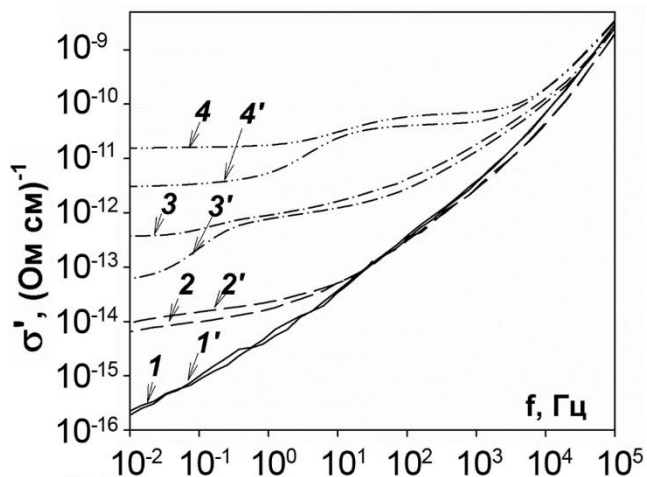
Температура стеклования, оцениваемая по точке перегиба  $E'$  кривой зависимости  $E'=f(T)$ , повышается для  $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$  композитов на 10%, и снижается для  $\text{TiO}_2(100)/\text{ЭП}$  на 18%. Вероятно, наночастицы  $\text{TiO}_2(10)$ , вследствие большей  $S_{\text{уд}}$ , формируют более прочные связи с матрицей, что приводит к изменению  $T_g$  и согласуется с результатами исследования кинетики отверждения ЭО в присутствии  $\text{TiO}_2$ .

### 3.8. Диэлектрические свойства нанокомпозитов $\text{TiO}_2/\text{эпоксидный полимер}$

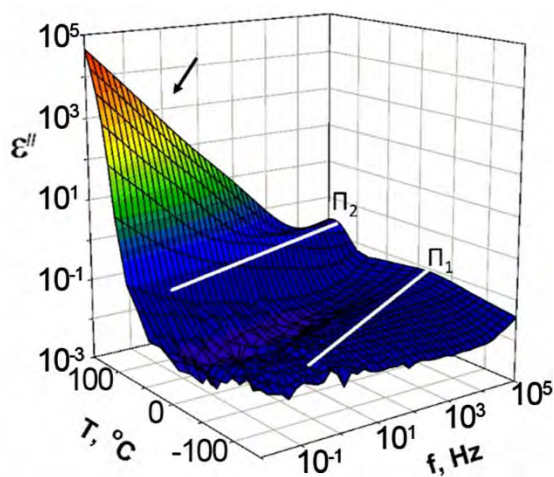
Полимерные нанокомпозиционные материалы с неорганическими нанонаполнителями могут сочетать высокую диэлектрическую проницаемость с улучшенными характеристиками, такими как высокая прочность на пробой и низкие диэлектрические потери. Эти свойства важны для применения в электротехнике и электронике, поэтому представляло интерес изучить влияние  $\text{TiO}_2$  на диэлектрические свойства  $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$  нанокомпозитов.

При исследовании зависимости действительной части  $\sigma'$  комплексной электрической проводимости от частоты в ЭП и нанокомпозите  $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$  (0.12 об. %  $\text{TiO}_2$ ) в области температур выше 100 °С показано наличие двух составляющих: в области высоких частот, где проявляется зависимость от частоты, и область низких частот, где зависимость  $\sigma'$  от частоты не проявляется (рис. 7). Кроме того, на зависимости  $\epsilon''(f)$  в области низких частот при высоких температурах наблюдается резкий рост характеристики на несколько

порядков (рис. 8), что обусловлено релаксацией проводимости и поляризацией пространственного заряда.

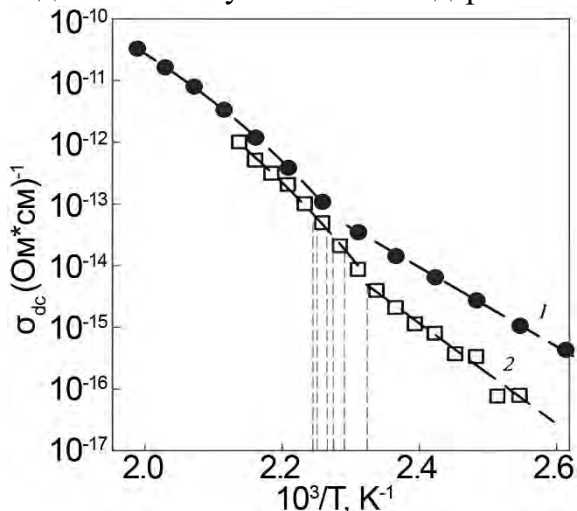


**Рисунок 7** – Зависимости  $\sigma'$  от частоты в ЭП (1–4) и нанокompозите  $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$  (0.12 об. %) (1'–4') для разных температур: 1, 1' – 100 °С; 2, 2' – 140 °С; 3, 3' – 180 °С; 4, 4' – 220 °С



**Рисунок 8** – Зависимости  $\epsilon''$  от частоты и температуры для  $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$  нанокompозита (стрелкой указана область высоких значений  $\epsilon''$ )

На зависимости сквозной проводимости ( $\sigma_{dc}$ ) от температуры обнаружены две характерные области (рис. 9). В области ниже  $T_g$  температурная зависимость  $\sigma_{dc}$  представляет собой аррениусовскую. Рассчитанная энергия активации процесса ( $\Delta E$ ) монотонно увеличивается с 0.5 до 1.5 эВ с ростом содержания  $\text{TiO}_2$  до 0.66 об. %. При дальнейшем увеличении содержания наночастиц энергия активации уменьшается до 1.2 эВ



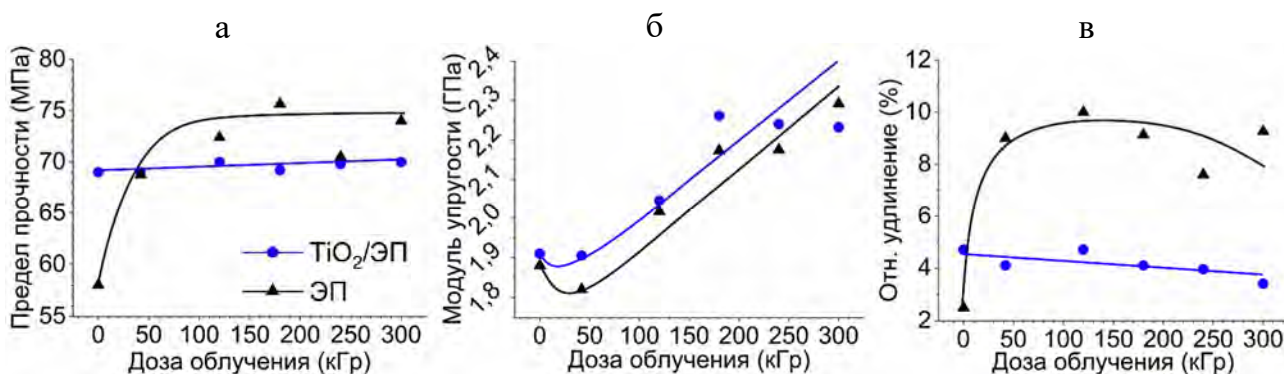
**Рисунок 9** – Зависимости  $\sigma_{dc}$  от температуры в нанокompозитах  $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ : 1 – 0 об. %; 2 – 0.12 об. %. Пунктирными линиями показаны  $T_g$ , полученные по результатам ДСК

при 1.38 об. %  $\text{TiO}_2$ . Для области выше  $T_g$  наблюдаются неаррениусовские зависимости, для описания которых используют эмпирическую формулу Фогеля–Фулчера–Таммана:  $\eta = A_{\text{exp}} \cdot (B / (T - T_0))$ , где  $\eta$  - вязкость материала,  $A$ ,  $B$  и  $T_0$  – эмпирические постоянные. Этот факт свидетельствует, что на свойства материала при переходе  $T_g$  существенное влияние оказывают кооперативные движения. Исследования диэлектрических свойств  $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$  нанокompозитов позволили установить температурно-частотный диапазон, в котором в образцах наблюдается сквозная проводимость: при температурах выше  $T_g$  и низких частотах ( $10^2$  Гц и меньше).

### 3.9. Влияние $\gamma$ -облучения на свойства нанокompозитов $\text{TiO}_2/\text{эпоксидный полимер}$

Образцы композитов  $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$  с содержанием  $\text{TiO}_2$  0.53 об. % и ЭП подвергали  $\gamma$ - облучению (7 кГр/час) с накопленными дозами 14, 28, 42, 120, 180, 240, 300 кГр. Согласно результатам физико-механических испытаний на растяжение облученных образцов (рис. 10)

для  $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$  показана стабильность модуля упругости (69 МПа) и относительного удлинения (4%) в пределах накопленной дозы облучения до 300 кГр, в то время как для ЭП наблюдали увеличение предела прочности на разрыв на 30% и относительного удлинения в 3.5 раза при дозах до 180 кГр, в результате доотверждения системы при  $\gamma$ -облучении и последующей пластификации продуктами деструкции, образующимися в процессе  $\gamma$ -облучения. Полученные результаты подтверждаются данными ИК-спектроскопии. При исследовании ЭП установлено снижение интенсивности полос, связанных с валентными колебаниями С–О групп и деформационными колебаниями С–Н связей при повышении дозы облучения. Однако для  $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$  наблюдается непоследовательное изменение интенсивности колебаний, что может быть связано с рекомбинацией оборванных при облучении связей в присутствии  $\text{TiO}_2$ , а также дезактивацией наночастицами образующихся в процессе  $\gamma$ -облучения свободных радикалов.



**Рисунок 10** – Зависимость механических свойств ЭП и  $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$  нанокompозитов от дозы  $\gamma$ -облучения

Термическая стабильность, оцениваемая по точке 5% потери массы, значительно уменьшается после  $\gamma$ -облучения дозами выше 42 кГр (табл. 4): на 64% для ЭП и на 7% для  $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ , в результате разрушения химических связей матрицы при облучении. Однако более показательными являются значения температуры 10% потери массы ( $T_{10\%}$ ), которые нелинейно снижаются для  $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$  и ЭП, с минимумами при дозах 240 кГр и 180 кГр соответственно, ввиду обрыва и рекомбинации разных типов связей. При этом важно отметить, что  $T_{10\%}$  для  $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$  на  $\sim 20$  °С выше при дозах облучения до 120 кГр.

**Таблица 4** – Зависимость термических свойств ЭП и нанокompозитов  $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$  (0.53 об. %) от дозы  $\gamma$ -облучения

Образец	Эпоксидный полимер						$\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$ (0.53 об. %)					
	0	42	120	180	240	300	0	42	120	180	240	300
Доза облучения, кГр	0	42	120	180	240	300	0	42	120	180	240	300
$T_{5\%}$ , °С	347	125	153	132	147	195	368	345	194	165	147	182
$T_{10\%}$ , °С	<b>355</b>	<b>308</b>	<b>339</b>	<b>249</b>	<b>262</b>	<b>344</b>	<b>373</b>	<b>367</b>	<b>331</b>	<b>339</b>	<b>262</b>	<b>331</b>
$T_{50\%}$ , °С	392	390	393	385	387	393	397	398	409	391	386	403
$T_{\max}$ , °С	386	387	386	384	384	385	387	387	390	383	383	389

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

Полученные результаты указывают, что введение  $\text{TiO}_2(46)$  повышает механическую и термическую стабильность  $\text{TiO}_2(46)/\text{ЭП}$  нанокompозитов в условиях длительного  $\gamma$ -облучения с накопленной дозой облучения до 300 кГр.

## ГЛАВА 4. КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДНОЙ МАТРИЦЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ TiO<sub>2</sub>

Известно, что полиимиды применяются для управления реологическими процессами суспензий. В данной работе впервые в качестве дисперсной фазы электрореологических жидкостей (ЭРЖ) рассматриваются нанокомпозиты на основе полиимидной матрицы и наночастиц TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>/ПИ) с целью исследования их влияния на вязкость ЭРЖ и определения их электрореологического отклика.

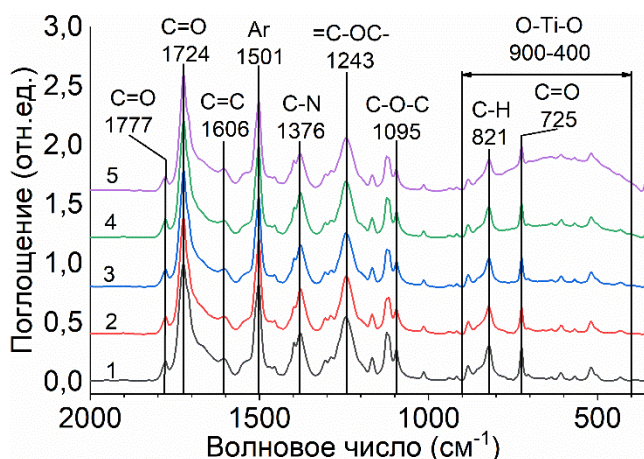
### 4.1. Получение, состав и микроструктура TiO<sub>2</sub>/полиимид нанокомпозитов



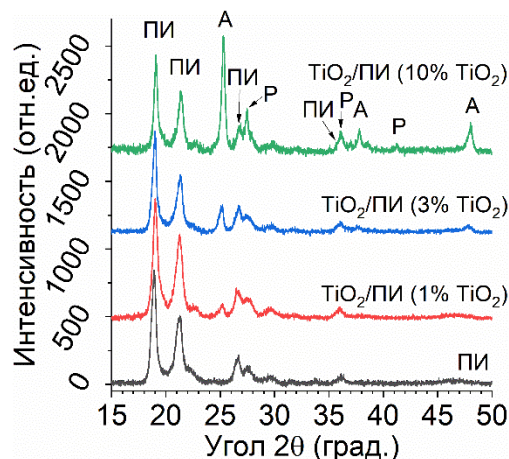
**Рисунок 11** – Схема получения TiO<sub>2</sub>/ПИ нанокомпозитов

Для получения TiO<sub>2</sub>/ПИ нанокомпозитов использовали два подхода: 1) представленный в литературе метод *ex situ* (рис. 11) – путем добавления наночастиц TiO<sub>2</sub> в раствор прекурсоров для получения полиимида последовательными реакциями поликонденсации и имидизации; 2) разработанный метод с *in situ* формированием наночастиц TiO<sub>2</sub> в полиимидной матрице. Таким образом получали TiO<sub>2</sub>(46)/ПИ нанокомпозиты с содержанием TiO<sub>2</sub>(46) 0.33, 0.66, 0.99, 1.65 и 3.3 об. %, а также полиимид (ПИ) без наночастиц.

О прохождении реакции имидизации свидетельствует присутствие на ИК-спектрах (рис. 12) полос поглощения 1724 и 1777 см<sup>-1</sup> – валентных колебаний групп C=O; 1376 см<sup>-1</sup> – валентных колебаний связей C–N и деформационных колебаний при 1113 и 725 см<sup>-1</sup>. Наличие TiO<sub>2</sub> на ИК-спектре нанокомпозитов проявляется в виде усиления поглощения в области 900-400 см<sup>-1</sup>, соответствующему области поглощения колебаний Ti–O–Ti связей наночастиц.



**Рисунок 12** – ИК-спектры ПИ (1), TiO<sub>2</sub>/ПИ *in situ* (2) и TiO<sub>2</sub>(46)/ПИ с содержанием TiO<sub>2</sub>: 0.99 (3), 1.65 (4) и 3.3 об. % (5)



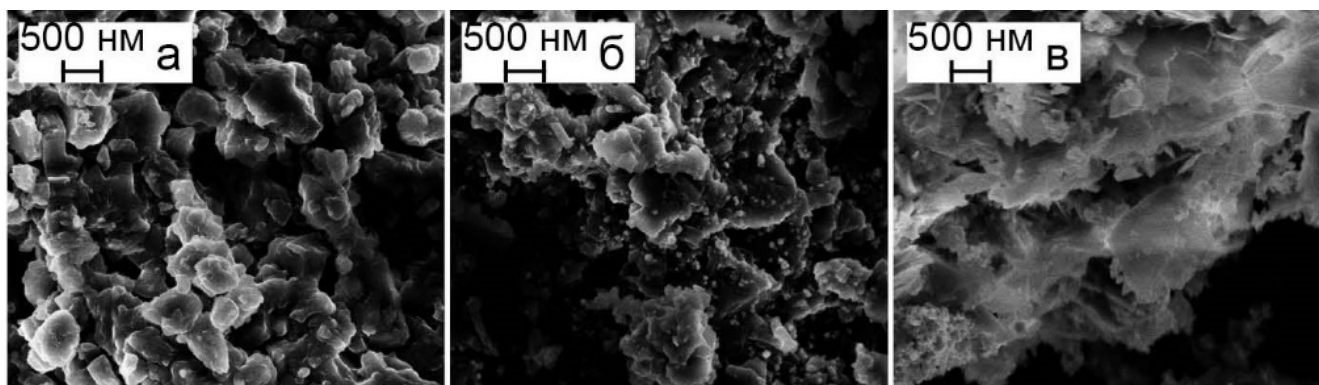
**Рисунок 13** – Дифрактограммы ПИ и TiO<sub>2</sub>/ПИ нанокомпозитов. Обозначения: А – анатаз, Р – рутил, ПИ – полиимид

На дифрактограммах ПИ (рис. 13) проявляются рефлексы при углах 2θ = 19.1, 21.2, 26.7, 27.7 град., свидетельствующие о кристаллической структуре ПИ. Подтверждено, что



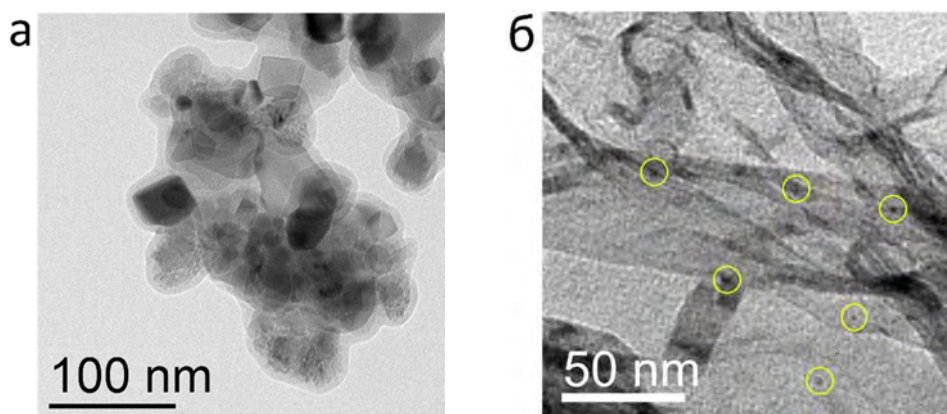
выбранный метод получения композитов не оказывает влияния на микроструктуру полиимида и фазовый состав вводимых наночастиц.

С использованием СЭМ (рис. 14) показано, что введение наночастиц  $TiO_2(46)$  оказывает влияние на морфологию ПИ: с увеличением содержания форма частиц ПИ изменяется от компактных частиц нерегулярной формы до хлопьеобразных структур, при этом изменяется и удельная площадь поверхности нанокompозитов (табл. 5): при содержании 0.33 и 0.99 об. % наблюдается снижение  $S_{уд}$ ; при дальнейшем увеличении содержания  $TiO_2$  – увеличивается, за счет образования более сложных структур.



**Рисунок 14** – СЭМ изображения полиимида (а) и  $TiO_2(46)$ /ПИ нанокompозитов с содержанием  $TiO_2$  1.65 (б) и 3.3 (в) об. %

Согласно результатам ПЭМ установлено, что получаемые  $TiO_2(46)$ /ПИ нанокompозиты представляют собой структуру ядро-оболочка ( $TiO_2$  – ПИ), при этом наночастицы образуют агрегаты (рис. 15а). Установлено, что с увеличением содержания  $TiO_2(46)$  до 3.3 об. % толщина оболочки уменьшается с 17-20 нм до 4-9 нм. В полученных по разработанной технологии  $TiO_2$ /ПИ *in situ* нанокompозитах наночастицы  $TiO_2$  размером 3-5 нм равномерно распределены в матрице (рис. 15б).



**Рисунок 15** – Изображения ПЭМ  $TiO_2$ /ПИ нанокompозитов: (а)  $TiO_2(46)$ /ПИ (0.99 об. %) и (б)  $TiO_2$ /ПИ *in situ* (0.66 об. %)

**Таблица 5** –  
Удельная площадь  
поверхности  
 $TiO_2(46)$ /ПИ  
нанокompозитов

$TiO_2$ , об. %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
0	23.2
0.33	16.2
0.99	12.9
1.65	34.3

#### 4.2. Термические и теплофизические свойства $TiO_2$ /полиимид нанокompозитов

С использованием ТГА установлено, что композиты сохраняют высокие показатели термической стабильности. Так, начало термического разложения  $TiO_2(46)$ /ПИ нанокompозита с содержанием  $TiO_2(46)$  1.65 об. %, оцениваемое по температуре

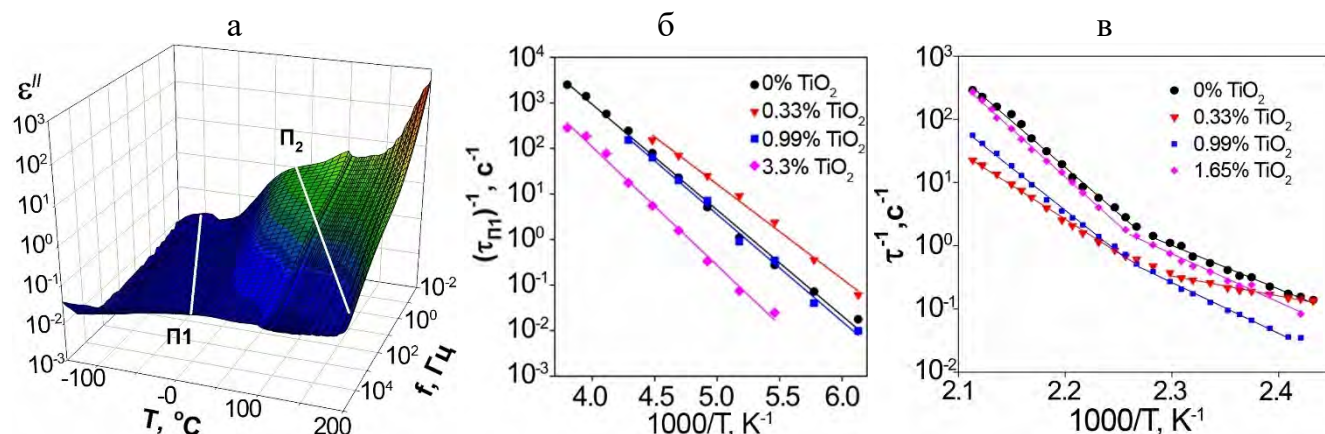
**Таблица 6** – Зависимость  $T_g$  (°C) от содержания наночастиц  $TiO_2$  в  $TiO_2$ /ПИ нанокompозитах

$TiO_2$ , об. %	0	0.33	0.66	0.99	3.3
$TiO_2(46)$ /ПИ	363	363.5	–	365	370
$TiO_2$ /ПИ <i>in situ</i>		–	372	–	–

10% потери массы, приходится на 510 °C. Установлено, что полученные по разработанной технологии  $TiO_2$ /ПИ нанокompозиты демонстрируют более высокие значения  $T_g$ , по сравнению с полученными *ex situ* нанокompозитами (табл. 6).

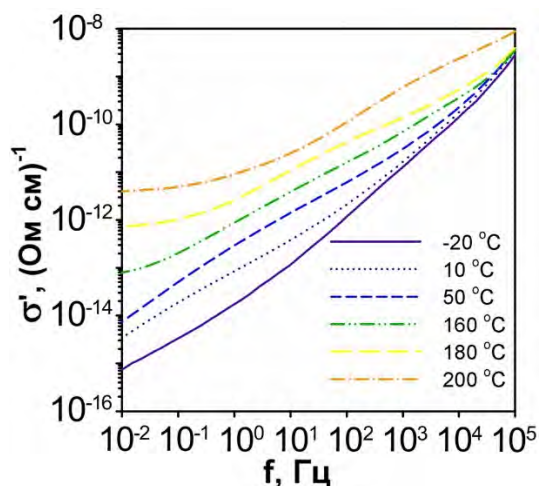
### 4.3. Диэлектрические свойства $TiO_2$ /полиимид нанокompозитов

При исследовании диэлектрических свойств  $TiO_2(46)$ /ПИ нанокompозитов в измеренном диапазоне частот и температур было обнаружено два релаксационных пика  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$ , относящихся к  $\gamma$ - и  $\beta$ -релаксации (рис. 16а).



**Рисунок 16** – Зависимость  $\epsilon''$  от частоты и температуры для  $TiO_2(46)$ /ПИ нанокompозита (1.65 об. %  $TiO_2$ ) – а; зависимость обратного времени релаксации от температуры в аррениусовских координатах пика  $\Pi_1$  – б и  $\Pi_2$  – в

С ростом температуры оба максимума смещаются в область высоких частот, что может указывать на изменение динамики поляризации материала. Значения  $\epsilon''$  в области  $\Pi_1$  находятся ниже  $10^{-1}$ , что свидетельствует о присутствии как диэлектрических потерь, так и вклада проводимости. Для высоких температур в области пика  $\Pi_2$  наблюдается наложение электрической дипольной релаксации и сквозной проводимости, что типично для релаксации проводимости.

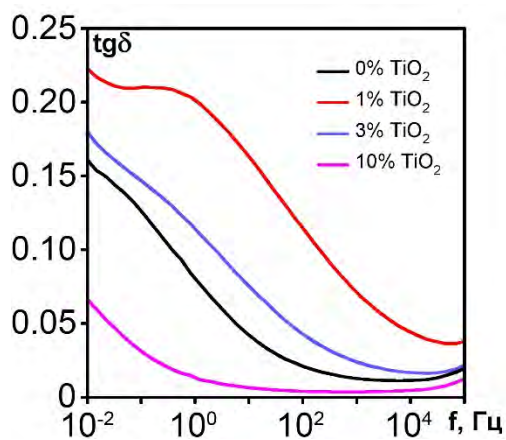


**Рисунок 17** – Зависимость  $\sigma'$  от частоты в области  $\Pi_2$  для  $TiO_2$ /ПИ при разных температурах

**Таблица 7** – Энергия активации в области пиков  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$  для ПИ и  $TiO_2(46)$ /ПИ нанокompозитов

Образец	$\Delta E \Pi_1$ , эВ	$\Delta E \Pi_2$ , эВ	$\Delta E \Pi_2$ , эВ
ПИ	0.44	2.9	1.4
$TiO_2(46)$ /ПИ 0.33 об. %	0.39	2.1	0.6
$TiO_2(46)$ /ПИ 0.99 об. %	0.45	2.7	1.6
$TiO_2(46)$ /ПИ 3.3 об. %	0.5	3	1.6

Температурные зависимости обратного времени релаксации пика  $\Pi_2$  в  $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$  нанокompозитах представляют собой сумму двух аррениусовских кривых с разной энергией активации (рис. 16в), а соответственно эффект обусловлен процессами  $\beta$ -релаксации. При этом величины проводимости  $\sigma'$  в области плато соответствуют

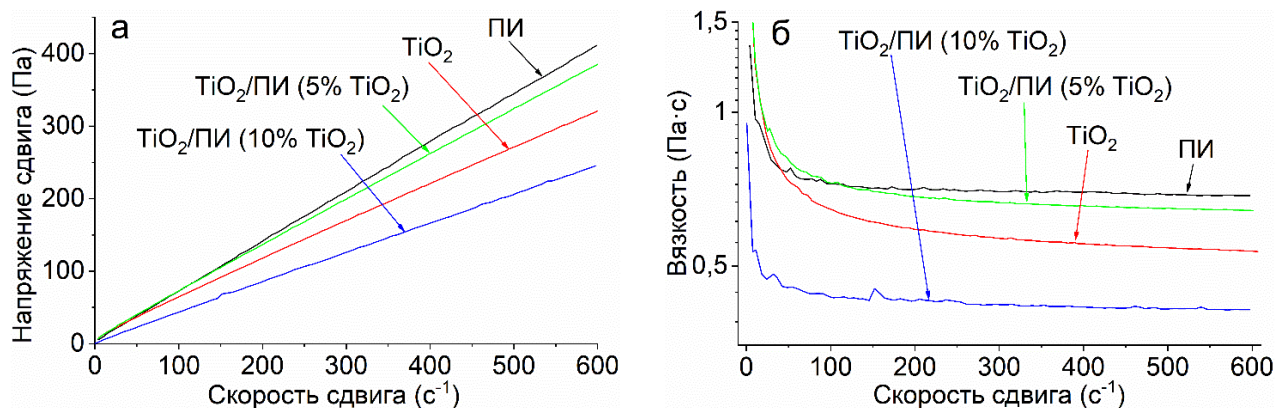


**Рисунок 18** – Зависимость  $\text{tg}\delta$  от частоты при температуре 25 °С для ПИ и  $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$  при различном содержании  $\text{TiO}_2$

сквозной проводимости  $\sigma_{\text{dc}}$  (рис. 17). В табл. 7 приведены значения энергии активации процессов. Зависимость  $\text{tg}\delta$  от частоты при температуре 25 °С (рис. 18) проявляет схожее поведение: при содержании  $\text{TiO}_2(46)$  до 0.33 об. % диэлектрические потери возрастают на 30%, при этом с дальнейшим увеличением содержания до 3.3 об. % снижаются на 60%, по сравнению с ЭП. Снижение величины  $\text{tg}\delta$  указывает на снижение энергетических потерь в нанокompозите при воздействии переменного электрического поля, что позволяет судить об улучшении диэлектрических свойств.

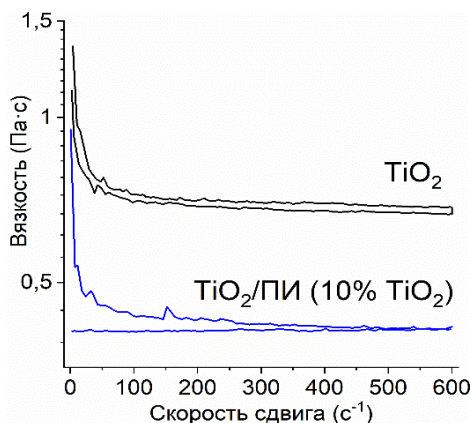
#### 4.4. Реологические свойства $\text{TiO}_2/\text{полиимид}$ нанокompозитов

Реологические исследования проводились для суспензий ПИ и  $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$  композитов на его основе (1.65 об. %) в среде полиметилсилоксанового масла марки ПМС-400 с измерительным узлом конус-плоскость при температуре  $20 \pm 5$  °С в диапазоне скоростей сдвига 0-600  $\text{c}^{-1}$ . Кривая течения для образца с ПИ имеет наибольший угол наклона (рис. 19а), с последовательным снижением для  $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$  (1.65 об. %  $\text{TiO}_2$ ), наночастиц  $\text{TiO}_2(46)$  и  $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$  (3.3 об. %  $\text{TiO}_2$ ).



**Рисунок 19** – Кривые течения (а) и вязкости (б) для суспензий ПИ,  $\text{TiO}_2(46)$  и  $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$  нанокompозитов (1.65 и 3.3 об. %  $\text{TiO}_2$ )

Вязкость суспензий, наполненных полиимидными нанокompозитами меньше до 50% по сравнению с ненаполненным ПИ, что может быть связано с изменениями морфологии. На зависимости вязкости от скорости сдвига (рис. 19б) видно резкое снижение вязкости на начальном этапе измерения в результате разрушения неустойчивых агрегатов наночастиц и частиц ПИ, что характерно для псевдопластичных (бингамовских) жидкостей.

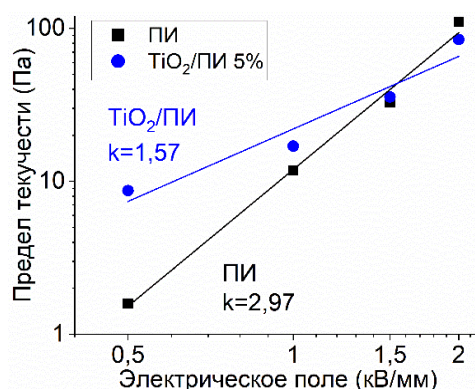


**Рисунок 20** – Зависимость вязкости ПИ и  $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$  нанокompозита с содержанием 3.3 об. %  $\text{TiO}_2$  от скорости сдвига

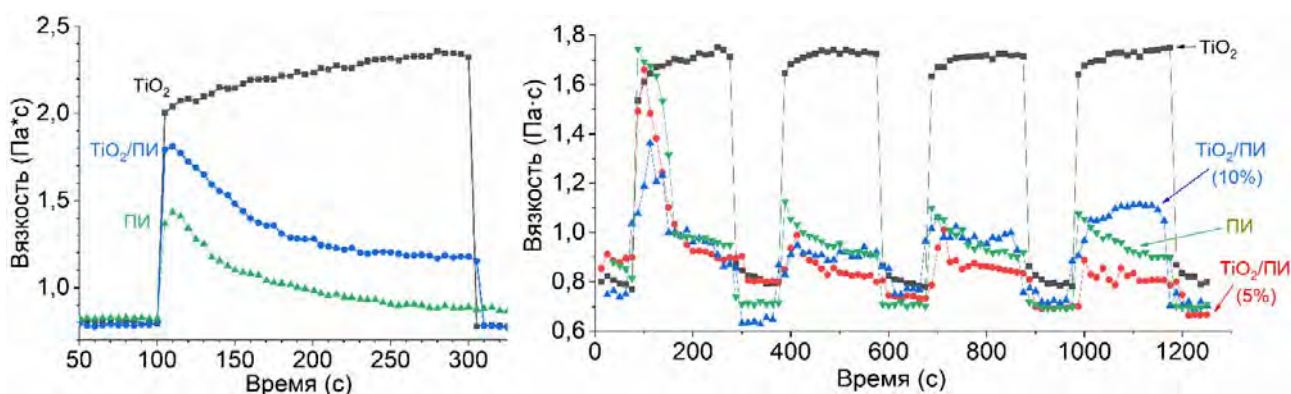
Исследование петель вязкости позволило установить различия в поведении суспензий ПИ и нанокompозита  $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$  (3.3 об. %) (рис. 20). Площадь между кривыми составила 8.49 Па для ПИ и 11.42 Па для нанокompозита  $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$ . Эта площадь характеризует затраты энергии, которая была потрачена на разрушение агрегатов наночастиц и частиц ПИ. Важно отметить, что кривая вязкости суспензии с нанокompозитом не возвращается к исходным значениям, что обусловлено необратимым разрушением более рыхлых частиц нанокompозита при приложении сдвиговых нагрузок.

#### 4.5. Электрореологические свойства $\text{TiO}_2/\text{полиимид}$ нанокompозитов

Оценка чувствительности суспензий  $\text{TiO}_2(46)$ , ПИ и нанокompозитов  $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$  к воздействию электрического поля показала, что предел текучести возрастает с увеличением напряжения электрического поля (рис. 21), что говорит о положительном электрореологическом (ЭР) эффекте. Разность наклона прямых указывает на изменение механизма ЭР эффекта с поляризационного для ПИ на поляризационный со вкладом проводимости для нанокompозитов. Показано, что полученные суспензии ПИ и  $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$  мгновенно проявляют реакцию на приложение и снятие электрического поля (рис. 22а).



**Рисунок 21** – Зависимость предела текучести от напряженности эл. поля для ПИ и  $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$  (1.65 об. %)



**Рисунок 22** – Электрореологические исследования суспензий с  $\text{TiO}_2(46)$ , ПИ,  $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$  (1.65 об. %) при напряженности электрического поля 2 кВ (а); испытания на воспроизводимость при напряжении 2 кВ (б)

Во время длительной выдержки под воздействием электрического напряжения течение суспензий с ПИ и нанокompозитами  $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$  постепенно восстанавливается

практически до начальных значений, что может быть связано с их высокими диэлектрическими характеристиками.

Циклические испытания (рис. 22б) показали, что суспензии  $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$  с содержанием 1.65 и 3.3 об. %  $\text{TiO}_2(46)$  на первом цикле при приложении электрического поля восстанавливают свою текучесть, однако в последующих циклах ЭР эффект суспензий становится стабильным, что, вероятно, связано с необратимым разрушением рыхлой микроструктуры ПИ, о чем упоминалось ранее.

Таким образом, полученные суспензии  $\text{TiO}_2(46)/\text{ПИ}$  при содержании  $\text{TiO}_2(46)$  более 1.65 об. % могут найти применение как «умные» материалы с управляемой вязкостью. Важно, что исходная вязкость суспензий нанокompозитов до 50% ниже вязкости суспензий на основе ненаполненного ПИ или  $\text{TiO}_2(46)$ .

## ВЫВОДЫ

1. Исследованы процессы отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20 в присутствии наночастиц  $\text{TiO}_2$  разного размера (5-100 нм) с варьированием их содержания. Установлено, что введение наночастиц  $\text{TiO}_2$  приводит к изменениям кинетики отверждения эпоксидного олигомера, обусловленных размером и содержанием наночастиц: при содержании 1.38 об. % наночастиц  $\text{TiO}_2$  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 нанокompозитов от размера и содержания наночастиц  $\text{TiO}_2$ . Определены размеры наночастиц и их содержание, обеспечивающие получение эпоксидных нанокompозитов 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  $\text{TiO}_2$  в отверждении и обеспечении полноты конверсии эпоксидного связующего позволяет получать нанокompозиционные материалы, демонстрирующие в условиях длительного ионизирующего излучения стабильность физико-механических и термических свойств. Предложен состав эпоксидных нанокompозитов (46 нм, 0.53 об. %), обеспечивающих повышенные значения предела прочности (69 МПа) и относительного удлинения (4-5%) при длительном воздействии  $\gamma$ -облучения (накопленная доза 300 кГр).

4. Впервые полиимидные нанокомпозиты с наночастицами  $\text{TiO}_2$  (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  $\text{TiO}_2$  (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  $\text{TiO}_2$  размером 3-5 нм и их гомогенным распределением в полимерной матрице. Получаемые дисперсные нанокомпозиты имеют структуру ядро ( $\text{TiO}_2$ ) – оболочка (полиимид). Предложен способ получения суспензий дисперсных полиимидных композитов в среде силиконового масла, обладающих управляемыми реологическими характеристиками в результате изменения структуры при воздействии электрического поля.

#### **Список основных публикаций по теме работы в рецензируемых изданиях**

1. **Bondarenko R.** Micropolar effects on the effective shear viscosity of nanofluids / R. Bondarenko, Yu. Bukichev, A. Dzhaga, G. Dzhardimalieva and Y. Solyaev // Physics of Fluids. –2024. –Vol.36. –P. 1-13. DOI: 10.1063/5.0208850 (**Scopus, WoS**)

2. **Bukichev Yu.S.** Radiation Stability of Epoxy Nanocomposites with Titanium (IV) Dioxide Nanoparticles / Yu.S. Bukichev, L.M. Bogdanova, R.K. Baimuratova, P.P. Kushch, D.P. Kiryukhin, V.I. Torbov and G.I. Dzhardimalieva // High Energy Chemistry. 2023. Vol. 57. P. 284-291. DOI: 10.1134/S0018143923080052 (**BAK**)

3. **Bukichev Yu.S.** Mechanical and Thermophysical Properties of Epoxy Nanocomposites with Titanium Dioxide Nanoparticles / Yurii S. Bukichev, Lyudmila M. Bogdanova, Valentina A. Lesnichaya, Nikita V. Chukanov, Nina D. Golubeva and Gulzhian I. Dzhardimalieva // Appl. Sci. 2023. Vol. 13(7). P. 4488. DOI:10.3390/app13074488 (**Scopus, WoS**)

4. **Рабенок Е.В.** Температурная зависимость сквозной проводимости в диэлектрических нанокомпозитах  $\text{TiO}_2$ /эпоксидный полимер / Е. В. Рабенок, Г.Ф. Новиков, Л.М. Богданова, Ю.С. Букичев, Г.И. Джардималиева // Журнал физ. химии. 2023 Т. 97. С. 186-192. DOI: 10.31857/S0044453723010260 (**BAK**)

5. **Букичев Ю.С.** Композиционные материалы на основе эпоксидной матрицы и наночастиц диоксида титана (IV): получение, микроструктура и свойства / Букичев Ю.С., Богданова Л.М., Спирин М.Г., Шершнеv В.А., Шилов Г.В., Джардималиева Г.И. // Вестник Московского авиационного института. 2021. Т. 28(2). С. 224-238. DOI: 10.34759/vst-2021-2-224-237 (**BAK**)

6. **Bogdanova L.M.** Epoxy/ $\text{TiO}_2$  composite materials and their mechanical properties / L.M. Bogdanova, V.A. Lesnichaya, N.N. Volkova, V.A. Shershnev, V.I. Irzhak, G.I. Dzhardimalieva, Yu.S. Bukichev // Bulletin of the Karaganda University. Chemistry series 2020. Vol. 3(99). P. 80-87; DOI: 10.31489/2020ch3/80-87 (**Scopus**)