

Механизм диспергирования частиц оксида меди (II) в растворе полиметилметакрилата

© М.П. Данилаев¹, С.В. Дробышев¹, С.А. Карандашов¹, В.А. Куклин^{1,2}, К.А. Липатников¹,
И.В. Лунев², К.В. Файзуллин¹

¹ Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева — КАИ,
420111 Казань, Россия

² Казанский федеральный университет,
420008 Казань, Россия
e-mail: danilaev@mail.ru

Поступило в Редакцию 30 сентября 2025 г.

В окончательной редакции 11 ноября 2025 г.

Принято к публикации 17 ноября 2025 г.

Один из эффективных методов получения дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с малой долей агломератов основан на использовании технологии *in situ* — технологии формирования частиц наполнителя в полимерной матрице в процессе получения дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов. Особый интерес представляет синтез дисперсных частиц из прекурсоров в миниреакторах, условия синтеза в которых отличаются от условий окружающих их среды. Взаимодействие таких миниреакторов с окружающей средой может инициировать процессы диспергирования дисперсных частиц, синтезированных *in situ*. Предложен метод формирования пленок дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов из раствора полиметилметакрилата в толуоле с получением *in situ* дисперсных частиц оксида меди (II) в миниреакторах. Показано, что образование миниреакторов в растворе полиметилметакрилата обусловлено формированием полимерной оболочки вокруг навески прекурсора (гидроксида меди) в процессе реакции его термического разложения. Продemonстрировано, что нагревание таких миниреакторов в СВЧ поле приводит к образованию внутри них паров воды, повышению давления и разрыву оболочки с диспергированием из миниреакторов частиц оксида меди (II). Показано, что наилучшая эффективность диспергирования происходит в насыщенном растворе полиметилметакрилата в толуоле. Приведены результаты исследования полимерных пленок, полученных из растворов при разной концентрации дисперсных частиц.

Ключевые слова: раствор полимера, миниреакторы, метод *in situ*, дисперсные частицы, полимерный композиционный материал.

DOI: 10.61011/JTF.2026.04.62663.276-25

Введение

Проблема агломерации субмикронных частиц существенно ограничивает области применения дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДПКМ). Агломерация частиц наполнителя в ДПКМ приводит к ухудшению характеристик композита: снижению прочности и модуля упругости [1,2], изменению планируемых показателей функциональных свойств материалов [3]. В особенности важно отметить снижение воспроизводимости всех характеристик ДПКМ [4] даже при обеспечении технологических режимов получения композиционных материалов. Анализ работ по агломерации частиц наполнителя в полимерах, например, [5–7] показывает наличие двух стадий агломерации: агломерация частиц в порошке до их введения в полимер и агломерация частиц в полимере в процессе получения ДПКМ. Использование различных методов диспергирования и модификации поверхности частиц в порошках позволяет только снизить концентрацию агломератов, но избавиться от агломератов полностью не удастся [8].

Один из эффективных методов уменьшения количества агломератов в ДПКМ, исключающий процесс агломерирования в исходном порошке, основан на формировании (синтезе) дисперсных частиц в полимерной матрице непосредственно в процессе получения композита (метод *in situ*) [9,10]. Это позволяет снизить агломерацию частиц [11] и обеспечить более однородное их распределение, например, частиц целлюлозы в растворе полиметилметакрилат (ПММА) [12], что приводит к повышению воспроизводимости характеристик ДПКМ. Однако полностью избавиться от агломератов с использованием метода *in situ*, как правило, не удастся [10].

Формирование дисперсных частиц методом *in situ* в растворах полимеров, на наш взгляд, позволяет использовать дополнительные механизмы диспергирования, например, за счет образования миниреакторов [13,14]. Под миниреакторами далее будем понимать аналогично работе [13] пространственно-ограниченные образования (капли, мицеллы и др.), изолированные от окружающей среды, например, раствора полимера. Условия синтеза дисперсных частиц в миниреакторах отличаются от

условий окружающей среды, а взаимодействия миниреакторов с окружающей средой может инициировать процессы диспергирования агломератов этих частиц [14].

Примером образования миниреакторов может быть процесс получения частиц оксида меди (II) из гидроксида меди в растворе полимера [15]. Известно, что при нагревании происходит реакция разложения гидроксида меди с образованием частиц оксида меди (II) (CuO) и выделением воды [10]. Можно предположить [15], что реализация этого процесса в растворе полимера приведет к образованию полимерной пленки на границе вода–раствор [16,17]. В результате в растворе полимера будут образованы миниреакторы, имеющие полимерную оболочку и содержащие внутри частицы оксида меди (II) и воду (после полного перехода гидроксида меди в оксид). Нагревание таких миниреакторов приведет к росту давления паров воды и в конечном итоге к разрыву полимерной оболочки, что обеспечит разрушение агломератов частиц CuO . Несмотря на то что миниреакторы используют в том числе для синтеза наночастиц [13], вопросы механизмов их формирования в растворах полимеров для получения *in situ* и диспергирования дисперсных частиц до сих пор остаются открытыми.

Цель настоящей работы состоит в уточнении предполагаемого механизма диспергирования частиц оксида меди (II) из миниреакторов, образованных в растворе ПММА в толуоле и определения концентрации ПММА в растворе, при которой достигается наиболее эффективное диспергирование частиц.

1. Материалы и методы

1.1. Подготовка исходных компонентов

Для получения раствора использовали полимер — ПММА (ТУ 2216-055-55856863-2009), растворитель — толуол (марка х.ч. ГОСТ 5789-78). Выбор толуола в качестве растворителя обусловлен: низким значением тангенса его диэлектрических потерь (0.01–0.03) относительно воды (~ 0.17), частиц оксида меди (0.1–0.3) и гидроксида меди (~ 0.01 –0.06) на частоте 2.45 GHz [18]; температура кипения толуола (110.6°C) [19] больше, чем у воды. Это позволяет целенаправленно осуществлять нагрев внутренних объемов миниреакторов, уменьшить интенсивность испарения толуола из раствора, тем самым снизить скорость увеличения вязкости раствора в ходе эксперимента. Навеску ПММА массой (13.0 ± 0.5) g растворяли в (150 ± 10) mL толуола при нагревании до (50 ± 1) $^\circ\text{C}$ и перемешивании на магнитной мешалке с подогревом (производства фирмы Экрос, модель ES-6120) в течение (2.0 ± 0.3) h. После растворения ПММА в толуоле получали вязкий прозрачный раствор. Для достижения цели работы получали разные концентрации (C) растворов ПММА путем разбавления полученного раствора толуолом. Таким образом получали 6 образцов растворов с концентрациями ПММА от 2% до 10% с шагом (2 ± 0.2)%. Концентрация

насыщенного раствора ПММА в толуоле в экспериментах составляла 10% [20]. Следует отметить, что вода не растворяется в толуоле и способствует вытеснению полимера из соответствующего раствора [16].

Гидроксид меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ получали по методике, приведенной в работе [10], непосредственно перед проведением экспериментов. Таким образом, минимизировали время взаимодействия гидроксида меди с углекислым газом атмосферного воздуха. Такое взаимодействие приводит к образованию карбонатов меди, обладающих более высокой температурой (290°C) разложения [21,22] с образованием оксида меди (II), чем гидроксид меди (50°C) [10]. В экспериментах использовали навеску гидроксида меди массой (2.0 ± 0.2) g, которую помещали в кювету с заданной концентрацией раствора.

1.2. Методика проведения эксперимента

В экспериментах реакцию разложения гидроксида меди инициировали нагревом в СВЧ поле с использованием магнетронного СВЧ генератора с регулируемой выходной мощностью в диапазоне 80–800 W, работающего на частоте 2.45 GHz. Устанавливали выходную мощность (720 ± 10) W. В резонансной камере СВЧ генератора размещали плоскодонную кювету из термостойкого полимера, нерастворимого в толуоле, с объемом раствора (50 ± 5) mL заданной концентрации (C) ПММА и навеской гидроксида меди (2.0 ± 0.2) g. Температуру раствора в процессе нагревания контролировали волоконно-оптическим датчиком с решеткой Брэгга [23,24], расположенным на дне кюветы с наружной ее стороны. Погрешность измерения температуры составляла $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

Переход гидроксида меди в оксид определяли визуально по изменению цвета навески с небесно-голубого (рис. 1, a) на черный (рис. 1, b–d). В процессе синтеза при нагревании гидроксида меди на дне кюветы образовывались миниреакторы, размер которых постепенно уменьшался (рис. 1, b–d). Время нагрева образцов с различной концентрацией ПММА в растворе было одинаковым и составляло (600 ± 5) s. Динамику изменения температуры раствора можно условно разделить на три области (рис. 2). В областях I и II наблюдается постепенное уменьшение размеров миниреакторов (рис. 1, b, c), в области III — завершается формирование суспензии частиц, сопровождающееся существенным повышением ее оптической плотности (рис. 1, d). Колебания температуры в области II обусловлены всплыванием большого количества миниреакторов, расположенных напротив датчика температуры на дне кюветы. Пока миниреактор находится над датчиком температуры на дне кюветы, показания датчика увеличиваются, при всплывании миниреактора — показания датчика начинают уменьшаться. Это косвенно свидетельствует о большем значении температуры внутри миниреакторов, относительно температуры суспензии: суспензия нагревается в основном за счет передачи тепла от нагретых миниреакторов. В области III интенсивность нагрева суспензии за счет

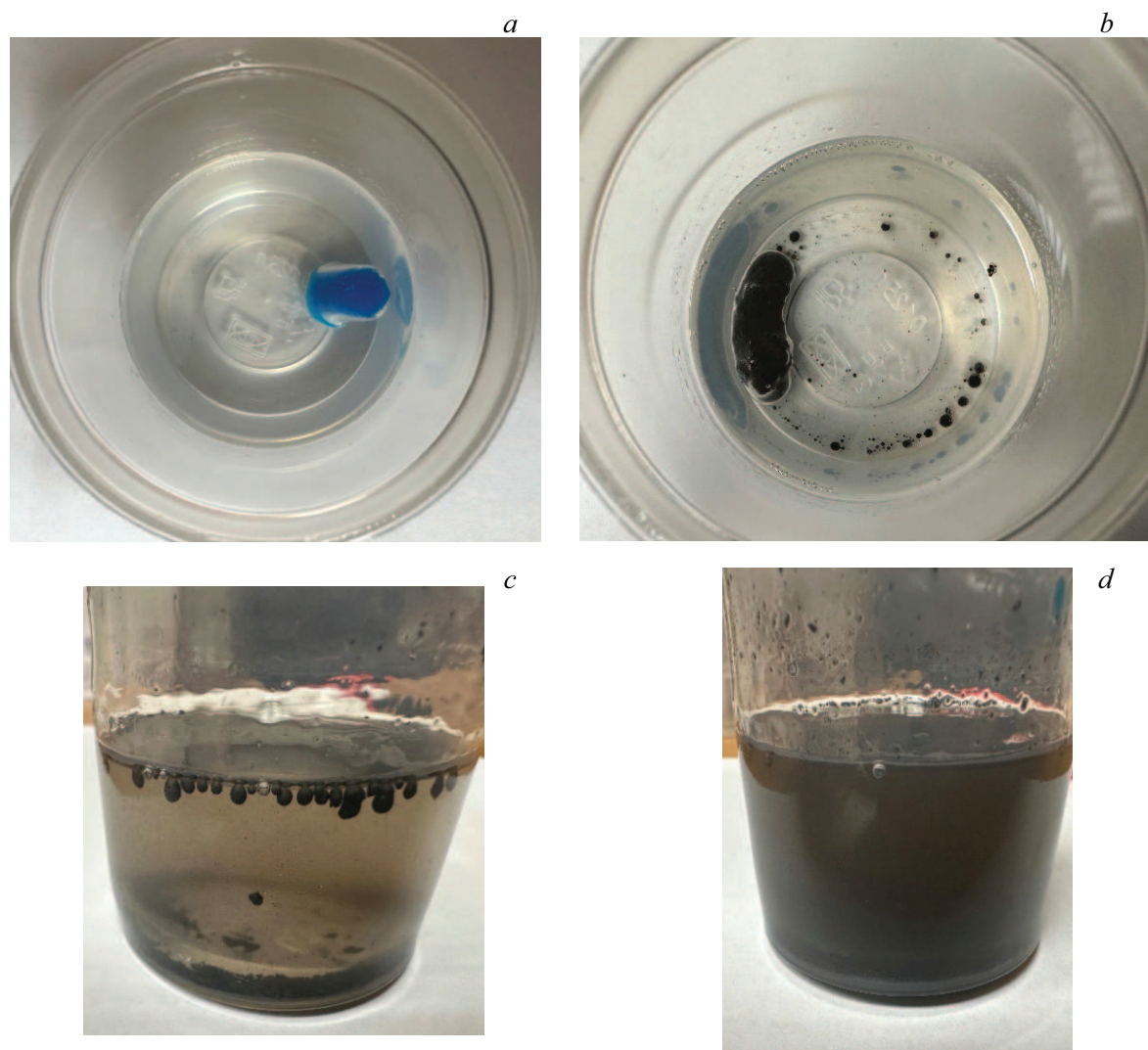


Рис. 1. Схема трансформации гидроксида меди в оксид меди (II) в миниреакторах (раствор полимера насыщенный).

воздействия СВЧ поля дополнительно увеличивается вследствие значительного тангенса диэлектрических потерь частиц оксида меди (II).

Для анализа размеров частиц, их агломератов и получения пленок ДПКМ из растворов, использовали раствор, полученный после синтеза частиц в объеме кюветы. Осадок, представляющей собой не продиспергированные миниреакторы, оставляли на дне кюветы. В процессе проведения экспериментов поддерживали концентрацию полимера в растворе, которая изменяется за счет частичного испарения растворителя. Для чего через каждые (200 ± 10) с нагрева растворов контролировали массу образцов с точностью 10^{-4} g. При необходимости доливали толуол, температура которого соответствовала температуре раствора.

Полимерные пленки получали из соответствующих растворов путем испарения растворителя в вакуумном шкафу при давлении около (10 ± 5) kPa в течение (24 ± 1) h.

1.3. Методы исследования

Определение размеров частиц оксида меди (II) и их агломератов осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа Carl Zeiss AURIGA Cross Beam с ЭДВ Inca X-Max 80 mm^2 . Для этого $2 \mu\text{L}$ раствора с частицами наносился на медную сеточку диаметром 3 mm с подложкой Formvar/Carbon (TedPella). Средние размеры дисперсных частиц и их агломератов определялись с использованием статистической обработки фотографий не менее чем 500 частиц и соответственно их агломератов в программном комплексе ImageJ по методике, предложенной в работе [27].

Определение объемной доли частиц оксида меди (II) в образцах, осуществляли методом диэлектрической спектроскопии в пленках, полученных из растворов. Диэлектрические измерения проводились с помощью из-

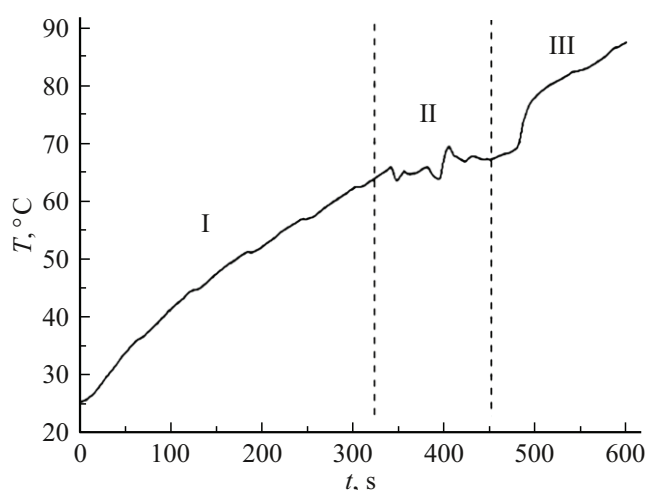


Рис. 2. Динамика изменения температуры в процессе диспергирования частиц оксида меди (II) из миниреакторов в насыщенном растворе ПММА в толуоле.

мерительного комплекса NovocontrolBDS-80 в диапазоне частот от 10^{-3} до 10^4 Hz. Температуру изменяли от 0°C до 80°C с шагом 5°C . Точность поддержания температуры составила $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Амплитуда зондирующего колебания составляла 3 В; относительная погрешность измерения диэлектрической проницаемости — 1%.

Сопоставительную оценку содержания агломератов частиц оксида меди (II) в растворах поводили на основе анализа кривых седиментации, полученных на фотометре, описанном в работах [25,26]. Одинаковые условия седиментации частиц оксид меди (II) и их агломератов, синтезированных в растворах ПММП в толуоле с различной концентрацией ПММА, обеспечивали следующим образом. Седиментацию частиц выполняли в толуоле, добавляя в него соответствующий раствор с диспергированными частицами. При этом обеспечивали одинаковое начальное значение оптической плотности D и вязкости, подготавливаемой таким образом суспензии. Вязкость контролировали вязкозиметром брукфильда BGD 155/4SL (Intelligent Touchscreen Rotary Viscometer), отбирая пробы. Обеспечивали значение вязкости $(0.71 \pm 0.01) \text{ Pa} \cdot \text{s}$ при температуре $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ суспензий для исследования седиментации частиц и их агломератов. Это позволило сравнивать кривые седиментации без необходимости использования дополнительных вычислительных процедур.

Измерение механических характеристик (пределная деформация и прочность) пленок ДПКМ, полученных из растворов, производилось по ГОСТ 11262-80 на испытательной машине Shimadzu AG-X 50 kN. Параметры испытания: скорость нагружения на растяжение — 1 mm/min ; температура окружающей среды — $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$.

2. Результаты и их обсуждения

2.1. Размеры частиц и агломератов

Типовые микрофотографии ПЭМ изображений дисперсных частиц и их агломератов, полученных из образцов с 2% (рис. 3, *a,c*) и 10% (рис. 3, *b*) содержанием ПММА, представлены на рис. 3.

Все частицы имеют форму, близкую к эллиптической, что совпадает с результатами работы [10]. Зависимости средних значений длин больших осей b дисперсных частиц и средних значений размеров d агломератов (рис. 3, *c*) от концентрации ПММА в растворе приведены на рис. 4. Средние значения длин малых осей эллипсов фактически не изменялись для частиц, полученных в растворах с концентрацией ПММА до 8% и составляли $a \approx (0.50 \pm 0.03) \mu\text{m}$. Среднее значение a снижалось для частиц, полученных в растворе с концентрацией ПММА 10% и составило $a \approx (0.40 \pm 0.02) \mu\text{m}$.

В образцах с 10% содержанием ПММА в растворе (насыщенный раствор), отсутствовали агломераты частиц. Можно предположить, что лучшее диспергирование частиц в этом растворе связано с увеличением толщины полимерной оболочки миниреакторов, по сравнению с растворами с меньшей концентрацией C . Это способствует, по всей видимости, увеличению давления внутри миниреакторов, при котором происходит их разрыв. При этом увеличивается и величина кинетической энергии частиц, приводящей к взрывному разлету частиц в вязкой среде, и, как следствие, к диспергированию агломератов частиц оксида меди (II). Косвенным подтверждением роста давления в миниреакторах является уменьшение среднего размера дисперсных частиц (рис. 4, *a*). В работе [28] показана зависимость размеров частиц CuO от давления при их получении из гидроксида традиционным методом термического разложения.

На процесс образования агломератов частиц CuO могут влиять побочные продукты, образующиеся в растворе ПММА в толуоле в процессе эксперимента, например, окисление толуола в присутствии катализатора (частиц оксида меди (II)). Причем побочные продукты могут влиять только на агломерацию частиц, в силу того, что формирование самих частиц происходит внутри миниреакторов в водной среде, изолированной от раствора полимерной оболочкой (рис. 1). Поскольку частицы оксида меди (II) обладают агрегативной устойчивостью в диапазоне pH от 6.8 до 11.98 [29] в процессе экспериментов контролировали значение pH с использованием pH-метра (марка Hanna Instruments HI98130). Значение pH до начала эксперимента составило 7.1, а в конце эксперимента — 7. Таким образом, можно предположить, что побочные продукты, которые могут образовываться в процессе эксперимента, не оказывают существенного влияния на процесс агломерации.

Статистический анализ содержания агломератов в образцах по результатам электронной микроскопии может иметь низкую достоверность по причине недостаточной

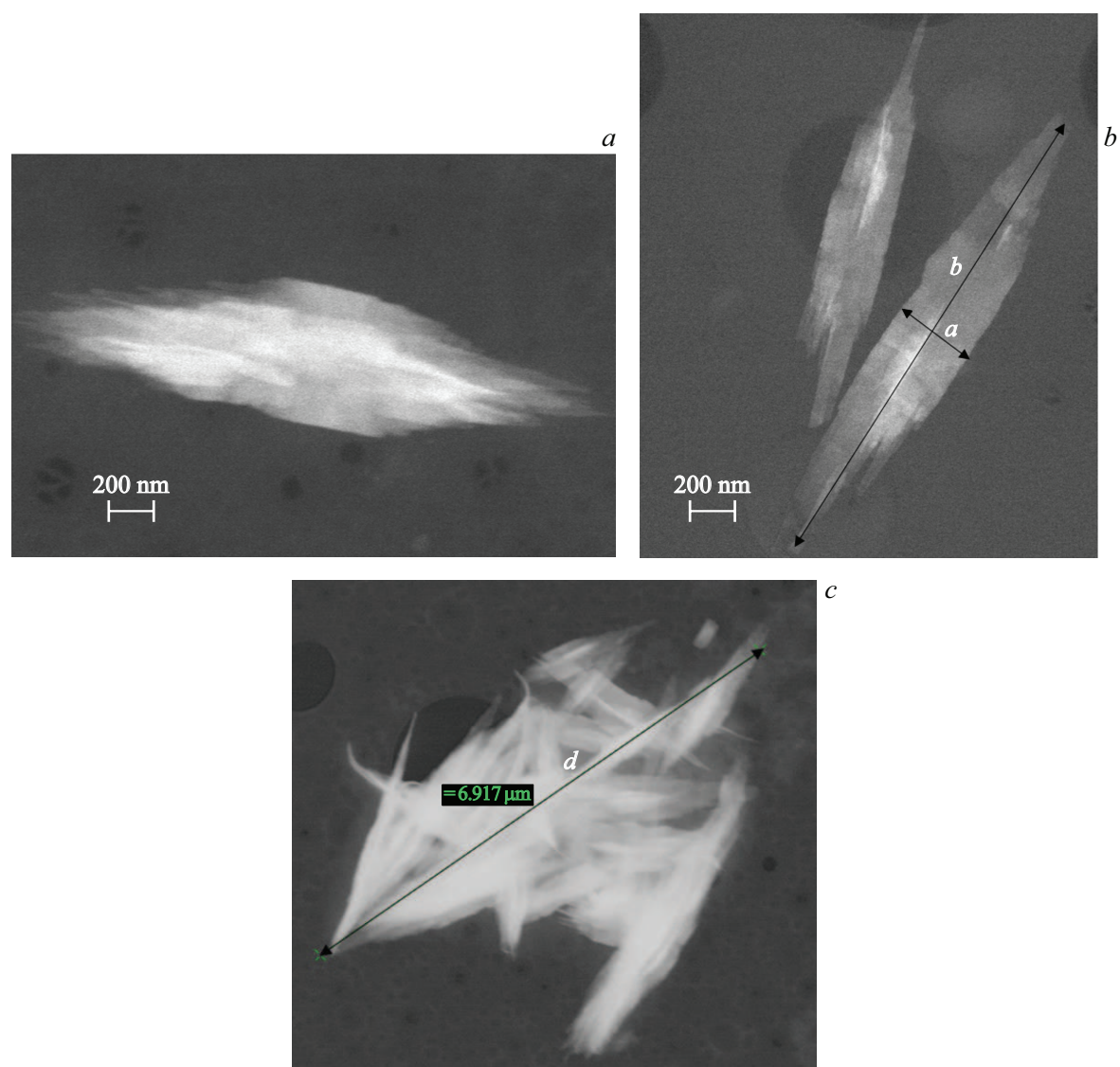


Рис. 3. Типовые ПЭМ микрофотографии: *a, b* — дисперсных частиц оксида меди (II); *c* — агломератов частиц оксида меди (II).

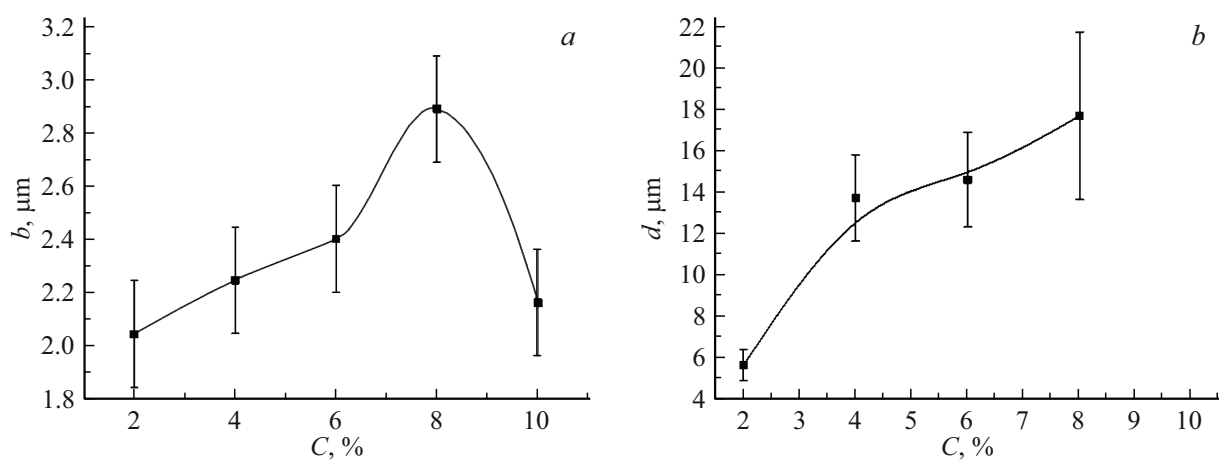


Рис. 4. Концентрационные зависимости: *a* — средние длины (*b*) большой оси эллиптических дисперсных частиц; *b* — линейных размеров (*d*) агломератов.

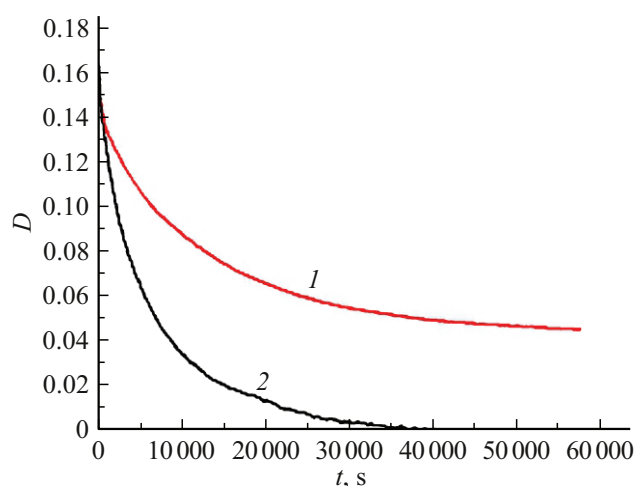


Рис. 5. Кривые изменения оптической плотности образцов: 1 — кривая седиментации для частиц, полученных в растворе с концентрацией ПММА 10%; 2 — кривая седиментации для частиц, полученных в растворе с концентрацией ПММА 8%.

выборки [30]. Поэтому проводились дополнительные качественные исследования агломерации частиц непосредственно в растворах с концентрациями $C = 8\%$ и 10% методом анализа кривых их седиментации [26]. Такой выбор образцов для анализа обусловлен существенным различием содержания в них агломератов по результатам исследований ПЭМ (рис. 4, б). Оптическую плотность (D) определяли по методике, приведенной в работе [26]. Кривые изменения оптической плотности приведены на рис. 5.

Постоянная времени седиментации для кривой 1 (рис. 5) составляет около $25\,000\text{ s}$, для кривой 2 — около 5500 s . Меньшее значение постоянной времени седиментации для частиц, полученных в 8% растворе ПММА, подтверждает содержание в нем агломератов, что совпадает с результатами анализа микроскопических исследований (рис. 4, б). Падение кривой 2 практически до нуля говорит о незначительной доле низкодисперсных частиц, обеспечивающих существенно более медленное изменение оптической плотности, характерное для кривой 1.

Скорость образования дисперсных частиц в растворах образцов в экспериментальных исследованиях существенно зависела от концентрации полимера раствора. Для определения влияния концентрации растворов на эффективность диспергирования частиц из миниреакторов получали пленки из объема растворов, содержащих дисперсную фазу, и определяли в них объемную долю (ϕ) частиц. Объемную долю ϕ определяли методом диэлектрической спектроскопии, пользуясь формулой Брюггемана [31,32]:

$$\frac{\varepsilon_f - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_{\text{eff}}^{1/3}} = \frac{(1 - \phi)(\varepsilon_f - \varepsilon_m)}{\varepsilon_m^{1/3}},$$

Данные аппроксимации диэлектрических спектров

Процесс		$C=2, \%$	$C=4, \%$	$C=6, \%$	$C=8, \%$	$C=10, \%$
1 процесс	$\Delta\varepsilon_1$	0.407	0.418	0.69	0.734	1.02
	$\tau_1, \text{с}$	0.013	0.0109	0.0114	0.0096	0.00493
	α_1	0.33	0.329	0.317	0.338	0.346
	ε_∞	2.56	2.572	2.57	2.517	2.49
2 процесс	$\Delta\varepsilon_2$	0.097	0.103	0.108	0.21	0.31
	$\tau_2, \text{с}$	$8.54\text{e-}7$	$7.632\text{e-}7$	$8.357\text{e-}7$	$5.054\text{e-}7$	$5.85\text{e-}7$
	α_2	0.341	0.373	0.41	0.249	0.219
Функция Джоншера	$B, 1/\text{с}$	0.0125	0.001	0.001	0.0041	0.0421
	N	0.803	0.185	0.188	0.161	0.444

где ε_f , ε_{eff} , ε_m — диэлектрические проницаемости полимерной композиции, наполнителя и полимерной матрицы соответственно на нулевой частоте; ϕ — объемное содержание наполнителя. Значения диэлектрической проницаемости полимерных пленок на нулевой частоте определяли путем аппроксимации диэлектрических спектров функцией, состоящей из суперпозиции функций Коула–Коула и Джоншера [33]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_1}{1 + (i\omega\tau_1)^{\alpha_1}} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1 + (i\omega\tau_2)^{\alpha_2}} + \frac{B}{\omega^n}, \quad (1)$$

где $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ — амплитуда релаксационного процесса; ω — циклическая частота; τ — характерное время релаксации; α — параметр симметричного уширения спектра; ε_∞ — предельное значение диэлектрической проницаемости на высоких частотах; ε_s — статическая диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая проницаемость на частоте $\omega = 0$); B — коэффициент функции Джоншера; n — степенной показатель функции Джоншера. Функция Джоншера учитывает влияние процессов, которые происходят за границей частотного окна измерений. Индексы 1 и 2 обозначают нумерацию релаксационных процессов: индекс 1 соответствует первому процессу, описываемому вторым членом выражения (1), индекс 2 — 2 процессу, который описывается третьим членом выражения (1). Данные аппроксимации диэлектрических спектров для исследуемых образцов, приведены в таблице.

Зависимость объемной доли ϕ от концентрации ПММА в растворах приведена на рис. 6, а. Концентрационные зависимости отношений реальной

$$\alpha = \varepsilon'(80^\circ\text{C})/\varepsilon'(20^\circ\text{C})|_{f=0\text{ Hz}}$$

и мнимой

$$\beta = \varepsilon''(80^\circ\text{C})/\varepsilon''(20^\circ\text{C})|_{f_{\text{max}}}$$

частей диэлектрической проницаемости представлены на рис. 6, б, где f_{max} — значение частоты, соответствующей

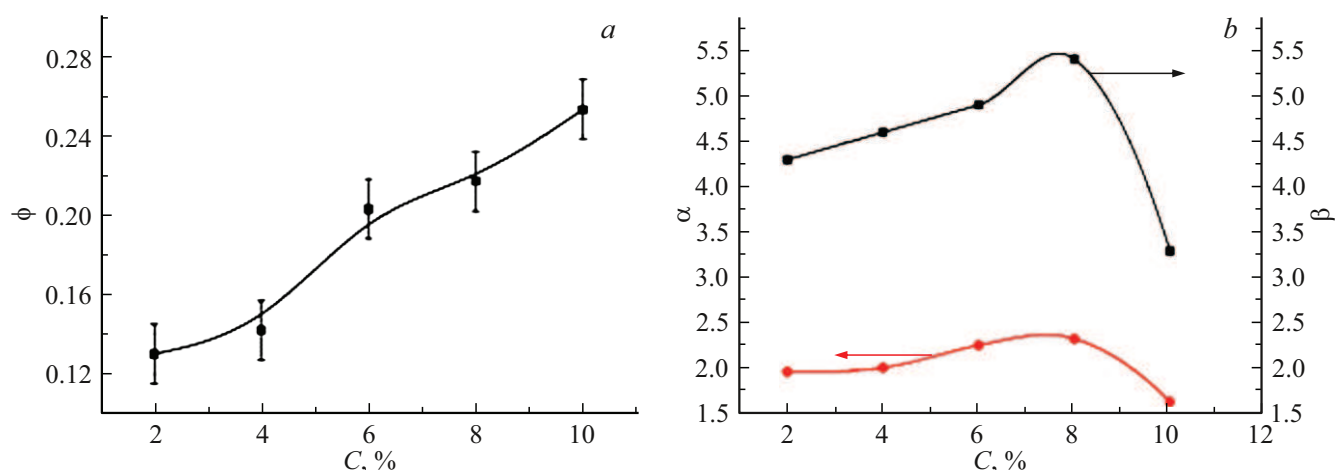


Рис. 6. Результаты исследования образцов полимерных пленок, полученных из растворов, методом диэлектрической спектроскопии: *a* — зависимость объемной доли частиц в пленках от концентрации (C) полимера в растворах; *b* — концентрационные зависимости показателей α и β .

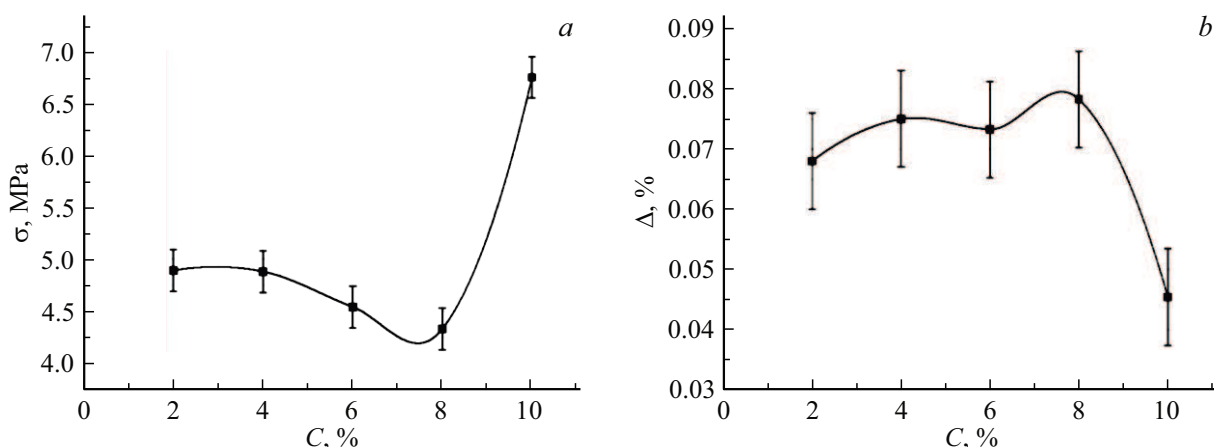


Рис. 7. Механические характеристики пленок в зависимости от концентрации полимера в растворах: *a* — прочность; *b* — предельная деформация.

шее максимуму на частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости [34].

Увеличение объемной доли ϕ наполнителя в полимерных пленках с ростом концентрации свидетельствует о повышении эффективности диспергирования. Полученный результат подтверждает большую эффективность диспергирования частиц CuO в образцах с $C = 10\%$. Поскольку пленки отливали только из раствора, находящегося в объеме кюветы, то доля наполнителя в пленках определяется соответствующей долей дисперсных частиц в этом объеме. По всей видимости, повышение эффективности диспергирования частиц обусловлена большей толщиной полимерной оболочки на поверхностях миниреакторов при $C = 10\%$.

Взаимодействие дисперсных частиц с полимерной матрицей ограничивает подвижность макромолекул полимера [35] в том числе и связанную с тепловым движением, что и обуславливает лучшую температурную

стабильность показателей их диэлектрических характеристик. Отсутствие агломератов в образцах с $C = 10\%$ объясняет большую температурную стабильность диэлектрической проницаемости (рис. 6, *b*).

Следует отметить существенное увеличение прочности (σ) пленок, полученных из 10% раствора полимера (рис. 7) с одновременным снижением предельной деформации (Δ).

Значение прочности полимерной пленки, полученной из растворов, примерно на порядок меньше типового значения для ПММА [36,37]. Возможно, это вызвано пористостью пленок, обусловленной испарением растворителя [38], а также не полным испарением растворителя.

Дисперсные частицы оксида меди (II) за счет своей игольчатой формы и взаимодействия с полимерной матрицей ограничивают подвижность макромолекул, связывая их между собой физическими поперечными сшивками [39]. Следует отметить, что в случае агломериро-

вания частиц наполнителя прочностные характеристики соответствующего полимерного композита снижаются [10]. Причем абсолютные значения прочности и предельной деформации зависят от доли агломератов, типа полимерной матрицы и способа получения композита.

Заключение

В работе исследована технология формирования пленок дисперсно-наполненного полимерного композита из раствора ПММА в толуоле с получением *in situ* дисперсных частиц оксида меди (II). Образование частиц оксида меди (II) осуществляли реакцией термического разложения гидроксида меди за счет воздействия СВЧ полем, частотой 2.45 GHz и мощностью (720 ± 10) W. Полученные экспериментальные результаты подтверждают механизм диспергирования частиц за счет взрывного характера разрушения миниреакторов, представляющих собой капли с полимерной оболочкой, внутри которых первоначально находится гидроксид меди. По мере нагрева гидроксид меди сначала переходит в оксид меди (II) и воду, с последующим образованием пузырьков с парами воды. Пузырьки разрывались по мере роста внутреннего давления с диспергированием частиц оксида меди (II). Наилучшая эффективность диспергирования происходит в насыщенном растворе с концентрацией ПММА 10%. Это обусловлено максимальной толщиной оболочки ПММА на поверхностях миниреакторов вследствие вытеснения полимера из насыщенного раствора водой. Отсутствие агломератов дисперсных частиц в соответствующих образцах подтверждается методами электронной микроскопии (ПЭМ) и фотометрии. Постоянная времени осаждения частиц в подготовленных для седиментации растворах в ~ 5 раз выше для частиц, полученных в растворе с концентрацией 10% по сравнению с 8% раствором. Лучшая эффективность диспергирования частиц в насыщенном 10% растворе позволила получить пленки ДПКМ с объемной долей дисперсной фазы ~ 0.25 . Повышение доли дисперсной фазы, а также отсутствие агломератов частиц приводит к существенному повышению прочности таких пленок ДПКМ. Это возможно объяснить увеличением числа поперечных физических сшивок между макромолекулами полимера, что подтверждается повышением температурной стабильности показателей диэлектрических свойств пленок, полученных из 10% раствора ПММА.

Такие пленки могут быть использованы при создании полимерных электретов с повышенной температурной стабильностью их поляризуемости: дисперсные частицы ограничивают подвижность полярных макромолекул полимера, ориентированных во внешнем электрическом поле, что способствует увеличению времени релаксации полимерных электретов.

Благодарности

Авторы благодарят профессоров О.Г. Морозова, А.Р. Насыбуллина и доцента Р.Р. Фархутдинов за предоставление СВЧ генератора для проведения экспериментальных исследований.

Финансирование работы

Научные исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания FZSU-2026-0009.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

Список литературы

- [1] А.Г. Шейнерман, С.А. Красницкий. Письма в ЖТФ, **47**, 37 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.17.51385.18844
- [2] G.E. Rani, R. Murugeswari, S. Siengchin, N. Rajini, M.A. Kumar. J. Mater. Res. Technol., **19**, 1836 (2022). DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.05.147
- [3] A.K. Mazitova, I.I. Zaripov, G.K. Aminova, M.V. Ovod, N.L. Suntsova. Nanotechnologies in Construction, **14**, 294 (2022).
- [4] E.C. Demir, A. Benkaddour, D.R. Aldrich, M.T. McDermott, C.I. Kim, C. Ayraanci. J. Composite Mater., **56**, 1591 (2022). DOI: 10.1177/00219983221076639
- [5] S. Samal. Powder Technol., **366**, 43 (2020). DOI: 10.1016/j.powtec.2020.02.054
- [6] S. Siraj, A.H. Al-Marzouqi, M.Z. Iqbal, W. Ahmed. Polymers, **14**, 4830 (2022). DOI: 10.3390/polym14224830
- [7] J. Zhu, C. Abeykoon, N. Karim. Intern. J. Lightweight Mater. Manufacture, **4**, 370 (2021). DOI: 10.1016/j.ijlmm.2021.04.003
- [8] V. Kuklin, S. Karandashov, E. Bobina, S. Drobyshev, A. Smirnova, O. Morozov, M. Danilaev. Intern. J. Molecular Sci., **24**, 1 (2023). DOI: 10.3390/ijms24032515
- [9] A.R. Singh, P.S. Dhumal, M.A. Bhakare, K.D. Lokhande, M.P. Bondarde, S. Some. Separation and Purification Technol., **286**, 1 (2022). DOI: 10.1016/j.seppur.2021.120380
- [10] E. Bobina, M. Danilaev, S.M.R.H. Hussein, S. Karandashov, V. Kuklin, I. Lounev, K. Faizullin. Karbala Intern. J. Modern Sci., **10**, 277 (2024). DOI: 10.33640/2405-609X.3 357
- [11] A. Kamal, M. Ashmawy, A.M. Algazzar, A.H. Elsheikh. Proceed. Institution Mechan. Engineers, Part C: J. Mechan. Engineering Sci., **236**, 4843 (2022). DOI: 10.1177/09544062211055662
- [12] S. Sain, M. Bose, D. Ray, A. Mukhopadhyay, S. Sengupta, T. Kar, C.J. Ennis, P.K. Rahman, M. Misra. J. Reinforced Plastics Composites, **32**, 147 (2013). DOI: 10.1177/0731684412449699
- [13] Ю.Д. Третьяков, А.В. Лукашин, А.А. Елисеев. Успехи химии, **73**, 974 (2004). DOI: 10.1070/RC2004v073n09ABEH000918
- [14] J.H. Swisher, L. Jibril, S.H. Petrosko, C.A. Mirkin. Nature Rev. Mater., **7**, 428 (2022). DOI: 10.1038/s41578-021-00402-z

- [15] M.P. Danilaev, N.V. Dorogov, S.V. Drobyshev, S.A. Karandashov, M.A. Klabukov, V.A. Kuklin. *Condens. Matter Interphases*, **25**, 27 (2023). DOI: 10.17308/kcmf.2023.25/10943
- [16] H.F. Huber, C. Thies. *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.*, **8**, 71 (1970). DOI: 10.1002/pol.1970.160080106
- [17] S. Coppola, L. Miccio, Z. Wang, G. Nasti, V. Ferraro, P. Luca Maffettone, V. Vespini, R. Castaldo, G. Gentile, P. Ferraro. *RSC Advances*, **12**, 31215 (2022). DOI: 10.1039/D2RA04300A
- [18] H.S. Nalwa. *Handbook of low and high dielectric constant materials and their applications, two-volume set* (Academic Press, United States, 1999)
- [19] D.W. Scott, G.B. Guthrie, J.F. Messerly, S.S. Todd, W.T. Berg, I.A. Hossenlopp, J.P. McCullough. *J. Phys. Chem.*, **66**, 911 (1962). DOI: 10.1021/j100811a038
- [20] J.C. Salamone. *Polymeric materials encyclopedia, Twelve volume set* (CRC press, United States, 2020)
- [21] B.M. Faroldi, J.M. Conesa, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos. *Appl. Catalysis A: General*, **629**, 118419 (2022). DOI: 10.1016/j.apcata.2021.118419
- [22] I.M. Uzunov, D.G. Klissurski. *Thermochim. Acta*, **81**, 353 (1984). DOI: 10.1016/0040-6031(84)85142-4
- [23] O.G. Morozov. *Sensors*, **21**, 8225 (2021). DOI: 10.3390/s21248225
- [24] A.N. Alhussein, M.R. Qaid, T. Agliullin, B. Valcev, O. Morozov, A. Sakhabutdinov. *Sensors*, **25**, 2289 (2025). DOI: 10.3390/s25072289
- [25] М.П. Данилаев, С.А. Карандашов, В.А. Куклин, А.Ж. Сахабутдинов, С. Хуссейн. *Научное приборостроение*, **31** (2), 35 (2021). DOI: 10.18358/np-31-2-i3543
- [26] A.Z. Sakhabutdinov, S.M.R.H. Hussein, A.R. Ibragimova, V. Kuklin, M.P. Danilaev, L.Y. Zaharova. *Karbala Intern. J. Modern Sci.*, **7** (3), 7 (2021). DOI: 10.33640/2405-609X.3122
- [27] M.P. Danilaev, S.V. Drobyshev, M.A. Klabukov, V.A. Kuklin, D.A. Mironova. *Nanotechnol. Russia*, **16**, 162 (2021). DOI: 10.1134/S263516762102004X
- [28] H. Liu, S. Wang, R. Zhuo, Y. Duan, J. Wang, Y. Li, J. Yang. *Powder Technol.*, **444**, 119803 (2024). DOI: 10.1016/j.powtec.2024.119803
- [29] А.В. Блинов, А.А. Гвозденко, А.Б. Голик, А.А. Блинова, К.С. Сляднева, М.А. Пирогов, Д.Г. Маглакелидзе. *Вестник Московского гос. тех. ун-та им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, **103** (4), 95 (2022). DOI: 10.18698/1812-3368-2022-4-95-109
- [30] H. Bresch, V.-D. Hodoroaba, A. Schmidt, K. Rasmussen, H. Rauscher. *Nanomaterials*, **12**, 2238 (2022). DOI: 10.3390/nano12132238
- [31] Y.M. Poon, F.G. Shin. *J. Mater. Sci.*, **39**, 1277 (2004). DOI: 10.1023/B:JMSC.0000013886.21054.e4
- [32] V. Navarkhele, A. Navarkhele. *Intern. J. Thermodynamics*, **25** (3), 1 (2022). DOI: 10.5541/ijot.1017174
- [33] A. Schönhals, F. Kremer. *Analysis of Dielectric Spectra Broadband Dielectric Spectroscopy* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2003), p. 59–98. DOI: 10.1007/978-3-642-56120-7_3
- [34] A. Van Roggen. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, **25** (1), 95 (2002). DOI: 10.1109/14.45236
- [35] Y. Li, X. Yin, Y. Si, J. Yu, B. Ding. *Chem. Eng. J.*, **398**, 125626 (2020). DOI: 10.1016/j.cej.2020.125626
- [36] S. Chen, D. Wu, C. Xu, M. Ma, Y. Shi, K. Yuan, R. Xu, X. Wang. *Polymers Adv. Tech.*, **32**, 1230 (2021). DOI: 10.1002/pat.5172
- [37] D. Blond, V. Barron, M. Ruether, K.P. Ryan, V. Nicolosi, W.J. Blau, J.N. Coleman. *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 1608 (2006). DOI: 10.1002/adfm.200500855
- [38] R. Pervin, P. Ghosh, M.G. Basavaraj. *RSC Adv.*, **9**, 15593 (2019). DOI: 10.1039/C9RA01331H
- [39] A. Mujtaba, M. Keller, S. Ilisch, H.-J. Radusch, T. Thurn-Albrecht, K. Saalwachter, M. Beiner. *Macromolecules*, **45**, 6504 (2012). DOI: 10.1021/ma300925p