

06

## Механизм диспергирования частиц оксида меди (II) в растворе полиметилметакрилата

© М.П. Данилаев<sup>1</sup>, С.В. Дробышев<sup>1</sup>, С.А. Карандашов<sup>1</sup>, В.А. Куклин<sup>1,2</sup>, К.А. Липатников<sup>1</sup>, И.В. Лунев<sup>2</sup>, К.В. Файзуллин<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> 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 окружающей 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. Продемонстрировано, 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 удается [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 удается [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 мини-реакторов с окружающей средой может инициировать процессы диспергирования агломератов этих частиц [14].

Примером образования мини-реакторов 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) ( $\text{CuO}$ ) 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 мини-реакторы, имеющие полимерную оболочку и содержащие внутри частицы оксида меди (II) и воду (после полного перехода гидроксида меди в оксид). Нагревание таких мини-реакторов приведет к росту давления паров воды и в конечном итоге к разрыву полимерной оболочки, что обеспечит разрушение агломератов частиц  $\text{CuO}$ . Несмотря на то что мини-реакторы 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 мини-реакторов, 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 ( $\sim 0.17$ ), частиц оксида меди (0.1–0.3) и гидроксида меди ( $\sim 0.01$ –0.06) на частоте 2.45 GHz [18]; температура кипения толуола ( $110.6^\circ\text{C}$ ) [19] больше, чем у воды. Это позволяет целенаправленно осуществлять нагрев внутренних объемов мини-реакторов, уменьшить интенсивность испарения толуола из раствора, тем самым снизить скорость увеличения вязкости раствора в ходе эксперимента. Навеску ПММА массой ( $13.0 \pm 0.5$ ) g растворяли в ( $150 \pm 10$ ) mL толуола при нагревании до ( $50 \pm 1$ )  $^\circ\text{C}$  и перемешивании на магнитной мешалке с подогревом (производства фирмы Экрос, модель ES-6120) в течение ( $2.0 \pm 0.3$ ) 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 ( $2 \pm 0.2$ )%. 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 ( $290^\circ\text{C}$ ) разложения [21,22] с образованием оксида меди (II), чем гидроксид меди ( $50^\circ\text{C}$ ) [10]. В экспериментах использовали навеску гидроксида меди массой ( $2.0 \pm 0.2$ ) 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 ( $720 \pm 10$ ) W. В резонансной камере СВЧ генератора размещали плоскодонную кювету из термостойкого полимера, нерастворимого в толуоле, с объемом раствора ( $50 \pm 5$ ) mL заданной концентрации (C) ПММА и навеской гидроксида меди ( $2.0 \pm 0.2$ ) 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 мини-реакторы, размер которых постепенно уменьшался (рис. 1, b–d). Время нагрева образцов с различной концентрацией ПММА в растворе было одинаковым и составляло ( $600 \pm 5$ ) s. Динамику изменения температуры раствора можно условно разделить на три области (рис. 2). В областях I и II наблюдается постепенное уменьшение размеров мини-реакторов (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 мини-реакторов, расположенных напротив датчика температуры на дне кюветы. Пока мини-реактор находится над датчиком температуры на дне кюветы, показания датчика увеличиваются, при всплывании мини-реактора — показания датчика начинают уменьшаться. Это косвенно свидетельствует о большем значении температуры внутри мини-реакторов, относительно температуры суспензии: суспензия нагревается в основном за счет передачи тепла от нагретых мини-реакторов. В области III интенсивность нагрева суспензии за счет

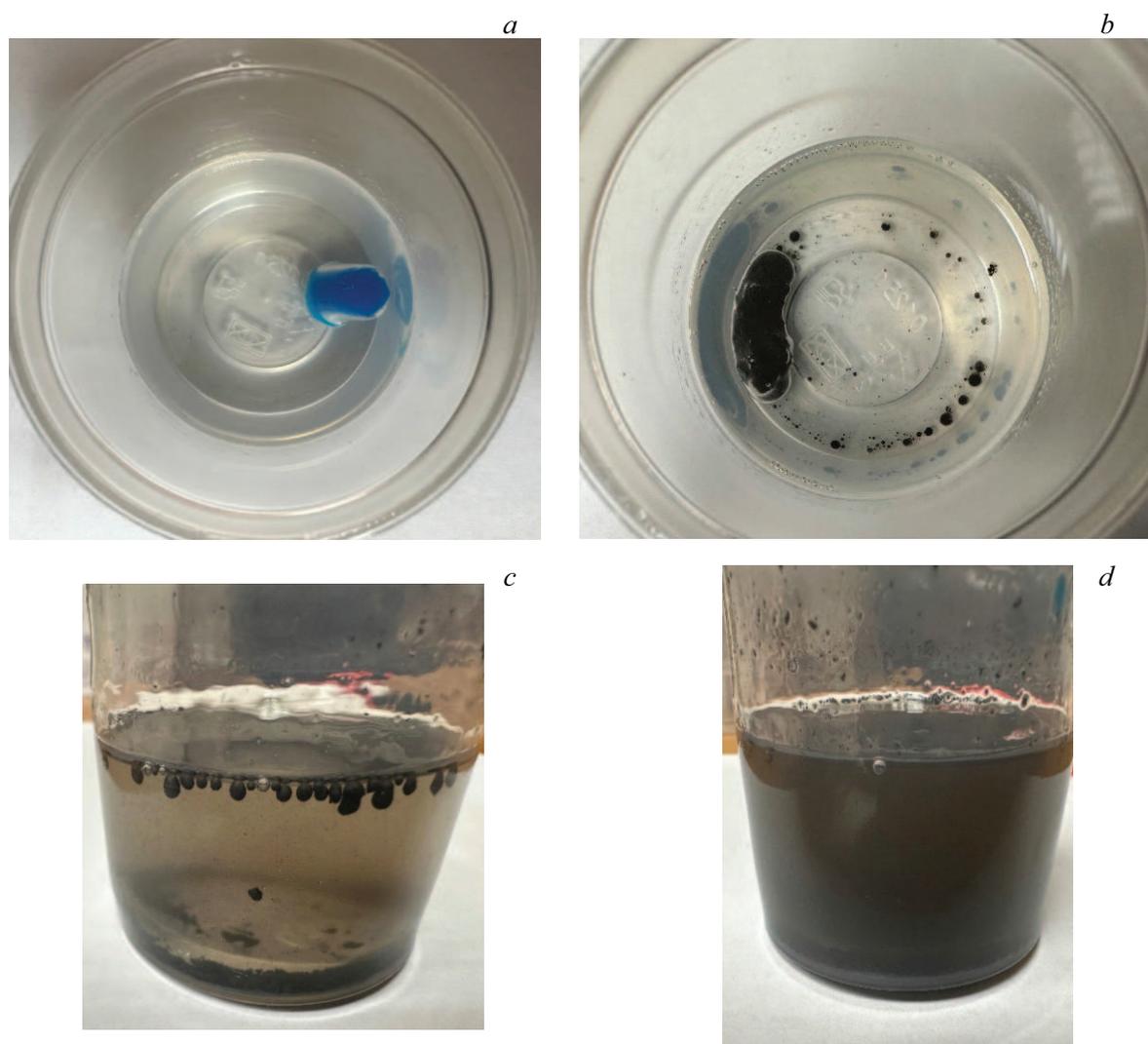


Рис. 1. Схема трансформации гидроксида меди в оксид меди (II) в миниреакторах (раствор полимера насыщенный).

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

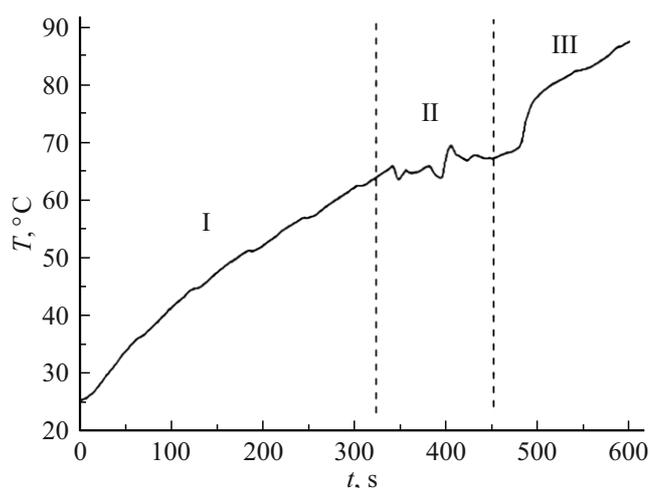
Для анализа размеров частиц, их агломератов и получения пленок ДПКМ из растворов, использовали раствор, полученный после синтеза частиц в объеме кюветы. Осадок, представляющей собой не продиспергированные миниреакторы, оставляли на дне кюветы. В процессе проведения экспериментов поддерживали концентрацию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

Полимерные пленки получали из соответствующих растворов путем испарения растворителя в вакуумном шкафу при давлении около  $(10 \pm 5)$  кПа в течение  $(24 \pm 1)$  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  $80 \text{ mm}^2$ . 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  $0^\circ\text{C}$  до  $80^\circ\text{C}$  с шагом  $5^\circ\text{C}$ . Точность поддержания температуры составила  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ . Амплитуда зондирующего колебания составляла 3V; относительная погрешность измерения диэлектрической проницаемости — 1%.

Сопоставительную оценку содержания агломератов частиц оксида меди (II) в растворах проводили 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 —  $1 \text{ mm/min}$ ; 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

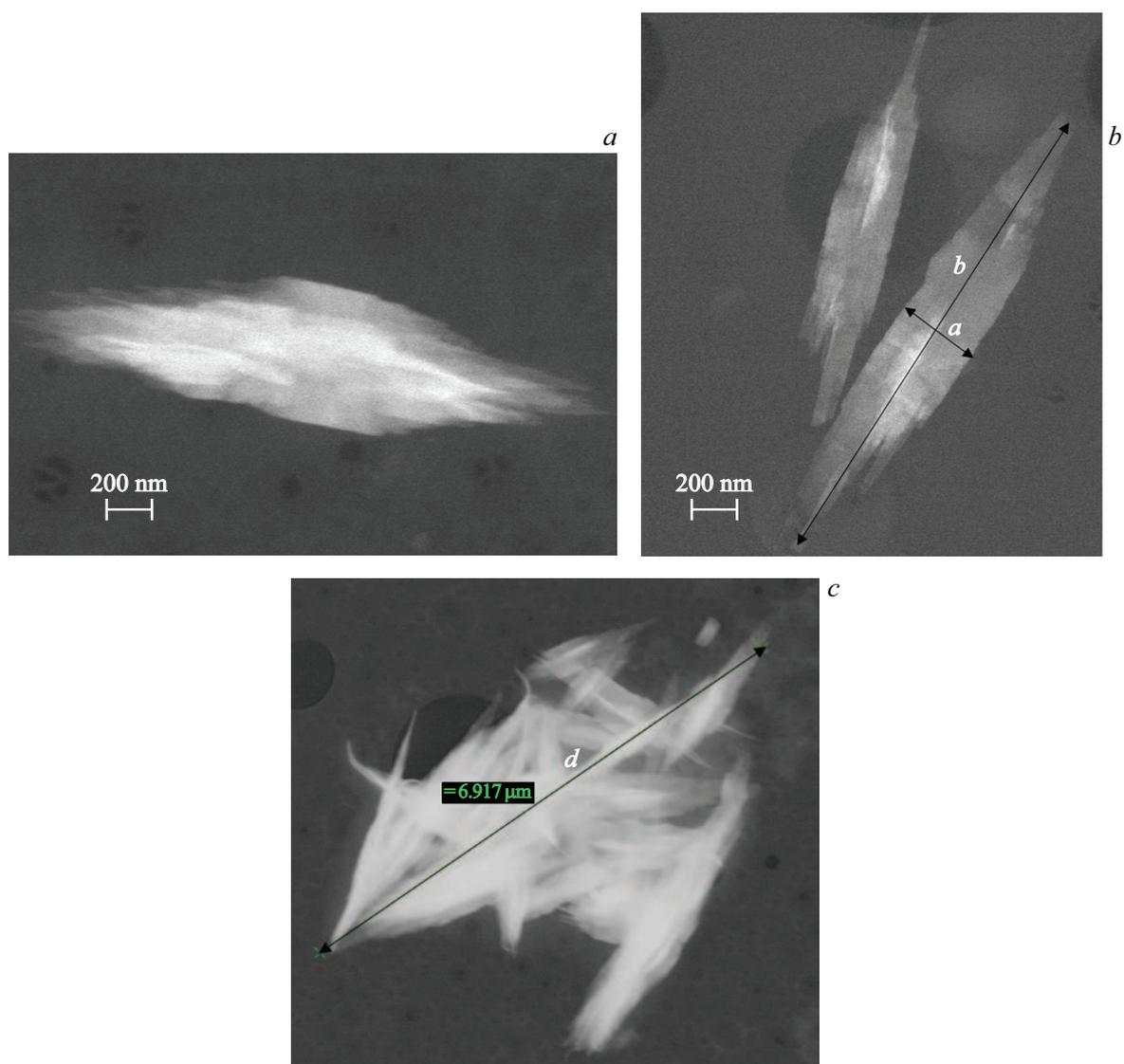


Рис. 3. Типовые ПЭМ микрофотографии: *a, b* — дисперсных частиц оксида меди (II); *c* — агломератов частиц оксида меди (II).

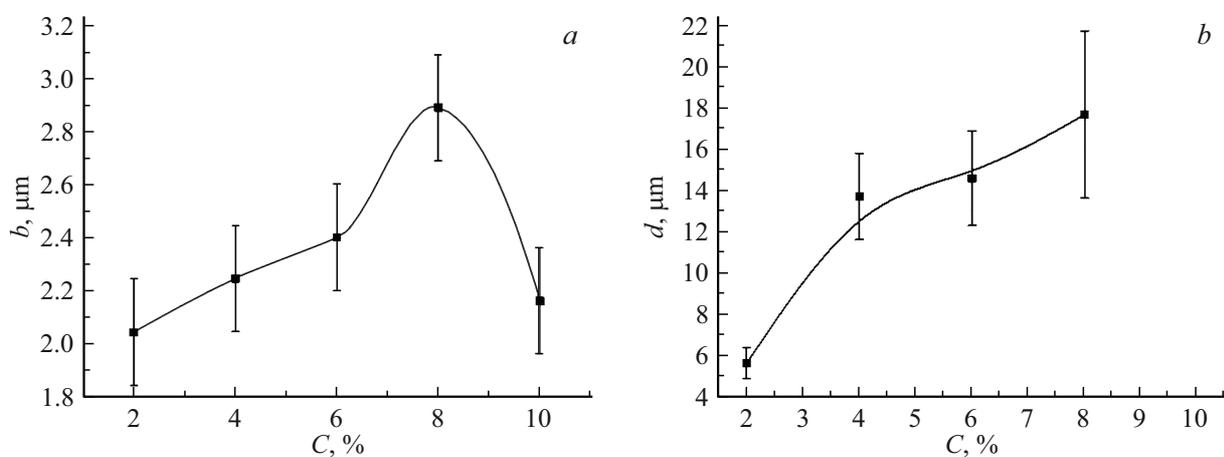
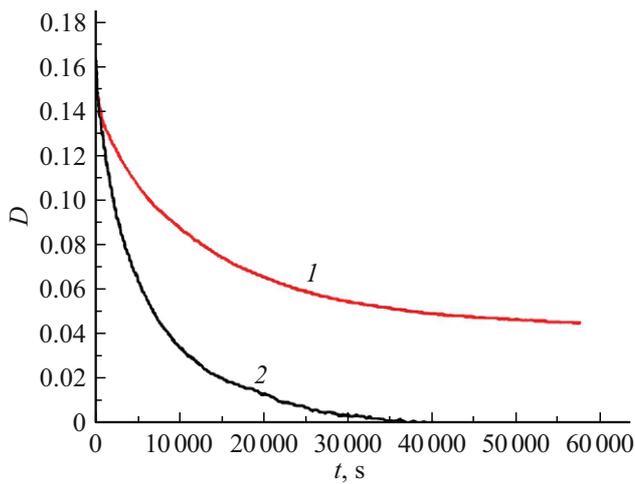


Рис. 4. Концентрационные зависимости: *a* — средние длины (*b*) большой оси эллиптических дисперсных частиц; *b* — линейных размеров (*d*) агломератов.



**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 с, для кривой 2 — около 5500 с. 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 ( $\phi$ ) частиц. Объемную долю  $\phi$  определяли методом диэлектрической спектроскопии, пользуясь формулой Брюггемана [31,32]:

$$\frac{\epsilon_f - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_{\text{eff}}^{1/3}} = \frac{(1 - \phi)(\epsilon_f - \epsilon_m)}{\epsilon_m^{1/3}},$$

Данные аппроксимации диэлектрических спектров

Процесс		$C=2, \%$	$C=4, \%$	$C=6, \%$	$C=8, \%$	$C=10, \%$
1 процесс	$\Delta\epsilon_1$	0.407	0.418	0.69	0.734	1.02
	$\tau_1, \text{с}$	0.013	0.0109	0.0114	0.0096	0.00493
	$\alpha_1$	0.33	0.329	0.317	0.338	0.346
	$\epsilon_\infty$	2.56	2.572	2.57	2.517	2.49
2 процесс	$\Delta\epsilon_2$	0.097	0.103	0.108	0.21	0.31
	$\tau_2, \text{с}$	8.54e-7	7.632e-7	8.357e-7	5.054e-7	5.85e-7
	$\alpha_2$	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  $\epsilon_f, \epsilon_{\text{eff}}, \epsilon_m$  — диэлектрические проницаемости полимерной композиции, наполнителя и полимерной матрицы соответственно на нулевой частоте;  $\phi$  — 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]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_1}{1 + (i\omega\tau_1)^{\alpha_1}} + \frac{\Delta\epsilon_2}{1 + (i\omega\tau_2)^{\alpha_2}} + \frac{B}{\omega^n}, \quad (1)$$

где  $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$  — амплитуда релаксационного процесса;  $\omega$  — циклическая частота;  $\tau$  — характерное время релаксации;  $\alpha$  — параметр симметричного уширения спектра;  $\epsilon_\infty$  — предельное значение диэлектрической проницаемости на высоких частотах;  $\epsilon_s$  — 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.

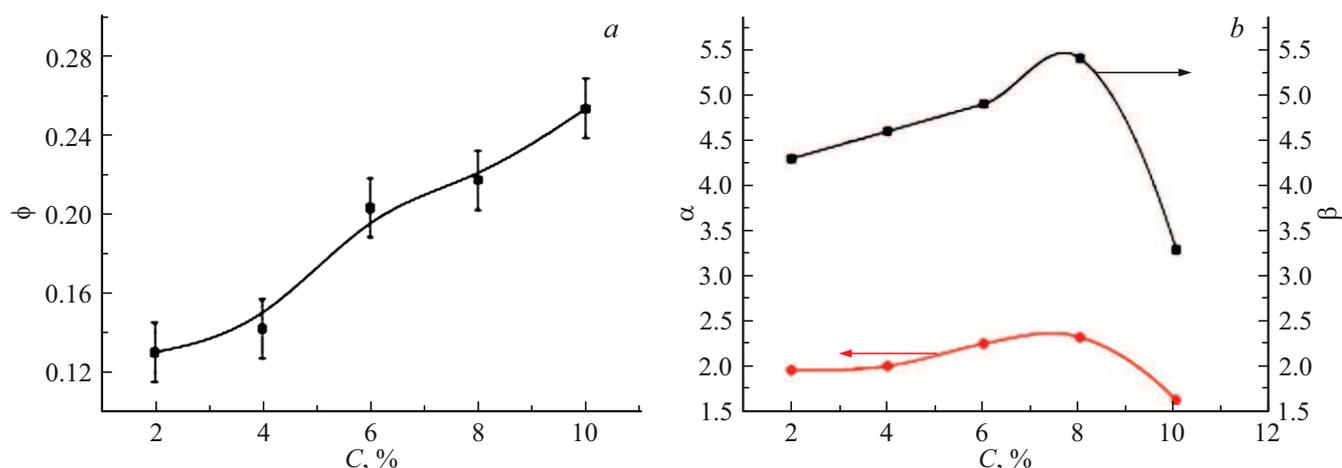
Зависимость объемной доли  $\phi$  от концентрации ПММА в растворах приведена на рис. 6, а. Концентрационные зависимости отношений реальной

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

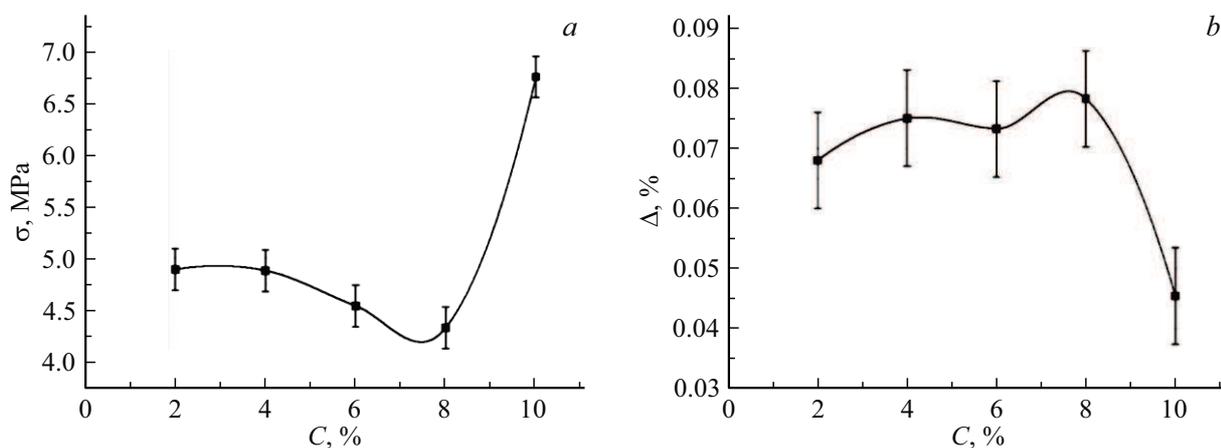
и мнимой

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

частей диэлектрической проницаемости представлены на рис. 6, б, где  $f_{\text{max}}$  — 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  $\alpha$  и  $\beta$ .



**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  $\phi$  наполнителя в полимерных пленках с ростом концентрации свидетельствует о повышении эффективности диспергирования. Полученный результат подтверждает большую эффективность диспергирования частиц  $\text{CuO}$  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 ( $\sigma$ ) пленок, полученных из 10% раствора полимера (рис. 7) с одновременным снижением предельной деформации ( $\Delta$ ).

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  $(720 \pm 10)$  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  $\sim 5$  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  $\sim 0.25$ . 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. Ayranci. 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. Valeev, 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:JMSE.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