

## СТРУКТУРА, СОСТАВЫ И СОЗДАНИЕ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ КАРБИДА КРЕМНИЯ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ И КИНЕТИКОЙ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ

© Т. А. Шалыгина<sup>1</sup>, И. Д. Симонов-Емельянов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> СибГУ науки и технологии им. М. Ф. Решетнева,  
660037, г. Красноярск, пр. им. газ. «Красноярский рабочий», д. 31

<sup>2</sup> МИРЭА — Российский технологический университет  
(Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова),  
119571, г. Москва, ул. Вернадского, д. 86  
E-mail: Leonova.ta@inbox.ru

Поступила в Редакцию 23 ноября 2023 г.

После доработки 29 декабря 2023 г.

Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

*В работе впервые приведены данные о влиянии различных типов структур интеллектуальных дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) на такие параметры эффекта памяти формы (ЭПФ), как коэффициенты фиксации и восстановления формы ( $R_f$  и  $R_r$ ), а также на кинетику ЭПФ, характеризующуюся скоростью восстановления исходной формы ( $v_r$ ), на примере системы полиуретан + модифицированные частицы карбида кремния (SiC). Установлены основные зависимости, описывающие связь коэффициентов фиксации и восстановления формы ( $R_f$  и  $R_r$ ), а также скорости восстановления формы ( $v_r$ ) с обобщенным параметром  $\Theta$ , типом структуры ДНПКМ и морфологией поверхности частиц SiC. Впервые показан вклад удельной поверхности дисперсных частиц SiC ( $S_{\text{ВЕТ}}$  — от 3 до 45 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>) в интеллектуальные свойства дисперсных систем.*

*Ключевые слова: полимерные композиционные материалы; модификация; морфология поверхности; теплопроводность; коэффициент фиксации; коэффициент восстановления; скорость восстановления формы; удельная поверхность; обобщенные параметры структуры; эффект памяти формы; полиуретан*

DOI: 10.31857/S0044461823090050; EDN: XGNHRV

В настоящее время полимерные и полимерные композиционные материалы (ПКМ), проявляющие интеллектуальные свойства, например обладающие эффектом памяти формы (ЭПФ), по праву занимают самостоятельное место в современном материаловедении [1, 2]. Уникальность поведения полимерных материалов с ЭПФ позволяет создавать инновационные технологии и изделия, которые успешно используются в авиакосмической технике при изготовлении интеллектуальных шарнирных элементов для плавного и управляемого раскрытия трансформируемых конструкций космического назначения [3–5]. Использование материалов с ЭПФ в интеллектуальных шарнирных элементах позволяет перевести

трансформируемую конструкцию в компактную временную форму на Земле, а в космическом пространстве плавно и контролируемо восстановить развернутую (рабочую) форму при некотором внешнем воздействии.

Заданное поведение интеллектуального материала при раскрытии шарнирных элементов зависит от процесса инициации ЭПФ. Инициацию ЭПФ посредством теплового воздействия (наиболее реализуемое в космическом пространстве) можно осуществить двумя методами, одним из которых является раскрытие трансформируемой конструкции непосредственно от солнечной энергии. В этом случае появляется ряд сложных задач, например, обеспечение равно-

мерности воздействия солнечной энергией на интеллектуальный материал шарнирных элементов, число которых может варьироваться от 6 до 36, невозможность управления интенсивностью данного воздействия, а также составление предварительной циклограммы выведения трансформируемой конструкции на геостационарную орбиту, предотвращающей попадание в тень при ее раскрытии. Применение внешних нагревательных элементов для инициации ЭПФ позволяет избежать данных недостатков [4]. Одной из основных проблем интеллектуальных материалов с ЭПФ, инициация восстановления исходной формы которых осуществляется под действием тепла, является их низкая теплопроводность. В свою очередь повышение теплопроводности позволит снизить инерционность нагрева, повысить управляемость нагревательных элементов, а также снизить полезную нагрузку с источников тока панелей солнечных батарей. Поэтому при разработке полимерных материалов с ЭПФ, применяемых в космических приложениях, особое внимание нужно уделять достижению не только высоких характеристик ЭПФ (коэффициенты фиксации и восстановления формы), но и скорости восстановления, а также реактивных напряжений, вырабатываемых в процессе восстановления формы.

В основе ЭПФ положены фундаментальные закономерности перехода структуры ПКМ в новое состояние, связанное с обратимыми и необратимыми деформациями, теплопроводностью, релаксацией напряжений под воздействием температуры (тепловых потоков) [6]. Реакция ПКМ на внешнее воздействие и проявление ЭПФ обусловлена комплексом технологических и эксплуатационных свойств исходных компонентов, типом и параметрами гетерогенной гетерофазной структуры, а также формированием границы раздела фаз, силоскоростными и температурно-временными условиями процесса.

Для описания структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) разработана [7, 8] обобщенная модель дисперсной структуры, которая объединяет в единое целое построение гетерогенности в пространстве (модель Шкловского–Де Жена) и представление свободного пространства, занимаемое в монолитном материале полимерной матрицей, в виде трех функциональных элементов структуры —  $\Theta$ ,  $B$  и  $M$  (модель И. Д. Симонова-Емельянова). Такой подход позволил провести классификацию ДНПКМ по структурному принципу: разбавленные (РС), низконаполненные (ННС), средненаполненные (СНС) и высоконаполненные (ВНС) структуры — и связать тип дисперсной структуры, ее обобщенные и приведенные параметры

с комплексом физико-механических, электрофизических и других характеристик [9]. Однако связь параметров и типа дисперсной структуры ДНПКМ с ЭПФ пока не установлена. Также в литературе на сегодняшний день наблюдается ограниченное количество работ, посвященных улучшению кинетики ЭПФ полимеров — повышению скорости восстановления исходной формы и реактивных напряжений, вырабатываемых в процессе восстановления исходной формы [10–12].

Цель исследования – разработка технологии получения новых интеллектуальных ДНПКМ на основе полиуретана и модифицированных плазмохимическим способом частиц карбида кремния (SiC) с заданным типом и параметрами дисперсной структуры, а также регулируемые параметрами и кинетикой ЭПФ.

### Экспериментальная часть

Для создания ДНПКМ с разными типами структур использовали: двухкомпонентный полиуретан на основе поликапролактонтриола (компонент А) и ароматического диизоцианата (компонент Б) марки MP5510 производства компании Diaplex (компании Mitsubishi Heavy Industries, Ltd); микрочастицы карбида кремния (SiC) (фракция F800), характеризующиеся размером частиц от 6 до 10 мкм, согласно ГОСТ 26327–84 (СТ СЭВ 4169-83) (ПКФ «Цвет»).

Карбид кремния использовали в качестве теплопроводного наполнителя. Специально для изменения морфологии, удельной поверхности, химического состава и структуры поверхности частиц SiC был разработан плазмохимический способ модификации дисперсного наполнителя с регулируемым соотношением объемной доли плазмообразующего и дополнительного газов, в качестве которых выступали аргон и водород соответственно (Ar/H), с использованием плазмотрона комплекса плазменного напыления марки F4 (Швейцария) [13].

На рис. 1 представлены микрофотографии сканирующей электронной микроскопии модифицированных при различных условиях частиц SiC [13]. Как видно из рис. 1, на поверхности модифицированных частиц SiC сформированы наноструктуры в виде наночастиц и нановолокон (рис. 1, б, в). Диаметр наночастиц составляет от 30 до 60 нм. Нановолокна имеют длину около 300–400 нм и диаметр около 50 нм; в среднем отношение длины к диаметру нановолокон составляет  $l/d = 6–8$ .

Впервые синтезирован новый вид дисперсных наполнителей, уникальность которых заключает-

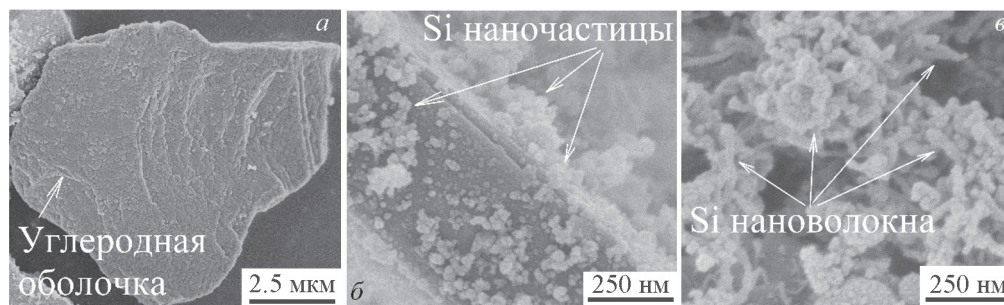


Рис. 1. СЭМ-изображения модифицированных плазмохимическим способом частиц SiC при различном соотношении объемных долей плазмообразующего (Ar) и дополнительного (H) газов: *a* — SiC<sub>Ar</sub>, *б* — SiC<sub>H1</sub>, *в* — SiC<sub>H2</sub>.

ся в высокоразвитой поверхности, образующейся в результате плазмохимического декорирования их поверхности углеродной оболочкой (SiC<sub>Ar</sub>) и кремниевыми наночастицами (SiC<sub>H1</sub>) или нановолокнами (SiC<sub>H2</sub>), что приводит к возрастанию удельной поверхности частиц с 3 до 45 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, повышению маслосъемкости и снижению плотности упаковки ( $\varphi_m$  с 0.39 до 0.21 об. д.) при повышении диаметра частиц с 8 до 28 мкм (табл. 1) [14].

Для получения различных типов структур интеллектуальных ДНПКМ модифицированные частицы SiC вводили в компонент А полиуретана, далее диспергировали с помощью верхнеприводной мешалки (1000 об·мин<sup>-1</sup>) в течение 7 мин, затем вводили компонент Б полиуретана, повторно диспергировали (2 мин), вакуумировали (5 мин) и заливали полученную смесь в технологическую оснастку, геометрией которой обеспечивали толщину образцов ДНПКМ ~0.68 мм. В климатической камере при 80°C в течение 4 ч проводили полимеризацию полиуретана.

Теплопроводность полиуретановой матрицы и ДНПКМ с разными типами и параметрами структур определяли на дифференциальном сканирующем калориметре с температурной модуляцией теплового потока марки DSC25 (TA Instruments) согласно ГОСТ Р 57830–2017 [15].

Исследование основных характеристик ЭПФ — коэффициентов фиксации временной формы и вос-

становления исходной формы ( $R_f$  и  $R_r$ ), скорости восстановления исходной формы ( $v_r$ ) образцов полиуретана и ДНПКМ с разными типами и параметрами структур — проводили с использованием термомеханического анализатора марки TMAQ400EM (TA Instruments) в режиме трехточечного изгиба.

### Обсуждение результатов

Создание ДНПКМ, обладающих памятью формы, — весьма нетривиальная задача, решение которой связано с построением дисперсной структуры, способной деформироваться при изменении температурно-временных и силоскоростных процессов.

Тип дисперсной структуры, ее обобщенные и приведенные параметры определяют комплекс физико-механических характеристик ДНПКМ, а классификация позволяет на количественном уровне (по обобщенному параметру  $\Theta$ ) проектировать для конкретного наполнителя и полимерной матрицы тип структуры и рассчитывать содержание дисперсной фазы ( $\varphi_n$ ) при известной максимальной упаковке ( $\varphi_m$ ):

$$\varphi_n = (1 - \Theta)\varphi_m, \quad (1)$$

где  $\Theta$  (об. д.) — доля полимерной матрицы для формирования прослоек между частицами в ДНПКМ.

Основным экспериментальным параметром дисперсной фазы для построения монолитной структуры

Таблица 1

Характеристика дисперсных наполнителей на основе SiC

Наполнитель	Характеристики модифицированных частиц SiC								
	$d_{ср}$ , мкм	$\rho_H$ , г·см <sup>-3</sup>	$S_{БЕТ}$ , м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>	состав частиц, ат%			маслосъемкость, г/100 г	плотность упаковки частиц $\varphi_m$ , об. д.
					Si	C	O		
SiC <sub>исх</sub>	8.03	1.26	3	0.02	44	53	3	150	0.39
SiC <sub>Ar</sub>	10.64	0.68	15	0.07	37	54	9	250	0.28
SiC <sub>H1</sub>	17.49	0.59	38.8	0.14	38	48	14	330	0.23
SiC <sub>H2</sub>	28.58	0.48	45	0.16	36	44	20	370	0.21

ДНПКМ является максимальной объемная доля дисперсного наполнителя (параметр  $\varphi_m$ ).

В работе для определения параметра  $\varphi_m$  частиц SiC использовали новую методику по маслосемкости, которая позволяет получать достоверные данные и надежно проектировать составы ДНПКМ с заданными типами дисперсной структуры и свойствами (табл. 1) [16].

В табл. 2 приведены расчетные данные по обобщенным параметрам, типам структуры и составам ДНПКМ на основе полиуретана и модифицированных частиц SiC с разным значением параметра  $\varphi_m$ .

На рис. 2 приведены зависимости содержания ( $\varphi_n$ ) частиц SiC с разной морфологией поверхности и параметром  $\varphi_m$  от обобщенного параметра  $\Theta$  для разных типов дисперсной структуры ДНПКМ. С увеличением удельной поверхности частиц SiC параметр  $\varphi_m$  наполнителя уменьшается, что оказывает существенное влияние на формирование структуры ДНПКМ, изменение ее типа, параметров и содержания дисперсной фазы.

Введение дисперсных теплопроводных наполнителей в полимеры приводит к повышению теплопроводности и комплекса физико-механических характеристик ДНПКМ, что в свою очередь может повысить скорость восстановления исходной формы, однако при этом может наблюдаться снижение интеллектуальных характеристик.

К основным характеристикам ЭПФ можно отнести: коэффициенты фиксации временного деформированного состояния ( $R_f$ ) и восстановления исходной формы ( $R_r$ ), а также скорость восстановления исходной формы ( $v_r$ ), характеризующую кинетику ЭПФ. Для количественного определения характеристик ЭПФ были использованы зависимости относительной деформации от времени при заданной температуре, полученные методом ТМА (рис. 3).

Метод ТМА исследования ЭПФ подразумевает наличие четырех этапов, подробно описанных в работах [17, 18]:

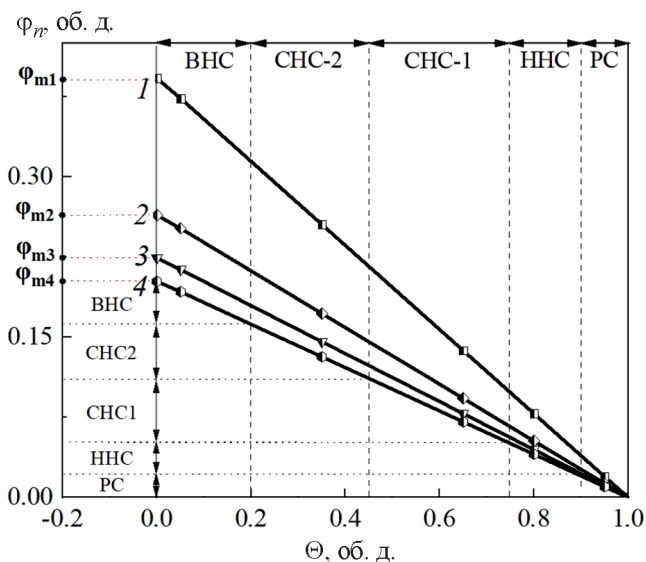


Рис. 2. Зависимость содержания наполнителя  $\varphi_n$  в ДНПКМ с разными типами структур от обобщенного параметра  $\Theta$  для частиц: 1 — SiC<sub>исх</sub> с  $\varphi_m = 0.39$  об. д., 2 — SiC<sub>Ar</sub> с  $\varphi_m = 0.28$  об. д., 3 — SiC<sub>H1</sub> с  $\varphi_m = 0.23$  об. д., 4 — SiC<sub>H2</sub> с  $\varphi_m = 0.21$  об. д.

— этап 1 — нагревание образца до температуры  $T_{prog}$ , при которой осуществляется деформирование образца при приложении некоторой внешней нагрузки  $\sigma_m$ ;

— этап 2 — создание «замороженного» деформированного состояния в процессе охлаждения образца до температуры ниже температуры стеклования  $T_{g1}$  гибких блоков  $T_{low} < T_{g1}$  при постоянном значении напряжения  $\sigma_m$  [18];

— этап 3 — полная разгрузка образца;

— этап 4 — последующее восстановление исходной формы при нагревании образца до температуры выше температуры стеклования  $T_{rec} \geq T_{g4}$ .

Анализ структуры ПУ, проведенный в работе [18], методом дифференциальной сканирующей калориметрии с температурной модуляцией теплового потока позволяет предположить, что оптимальным значени-

Таблица 2

Тип структуры и содержание наполнителя  $\varphi_n$  в ДНПКМ на основе полиуретана и частиц SiC с разными значениями параметра  $\varphi_m$

Тип структуры ДНПКМ	Обобщенный параметр $\Theta$ , об. д.	Содержание наполнителя $\varphi_n$ , об. д., для частиц SiC с разными значениями параметра $\varphi_m$ , об. д.			
		SiC <sub>H2</sub> $\varphi_m = 0.21$	SiC <sub>H1</sub> $\varphi_m = 0.23$	SiC <sub>Ar</sub> $\varphi_m = 0.28$	SiC <sub>исх</sub> $\varphi_m = 0.39$
РС	0.99–0.90	0.002–0.021	0.002–0.023	0.003–0.028	0.004–0.039
ННС	0.90–0.75	0.021–0.052	0.023–0.058	0.028–0.07	0.039–0.097
СНС-1	0.75–0.45	0.052–0.12	0.058–0.13	0.07–0.15	0.097–0.21
СНС-2	0.45–0.20	0.12–0.17	0.13–0.19	0.15–0.22	0.21–0.31
ВНС	0.20–0.00	0.17–0.21	0.19–0.23	0.22–0.28	0.31–0.39

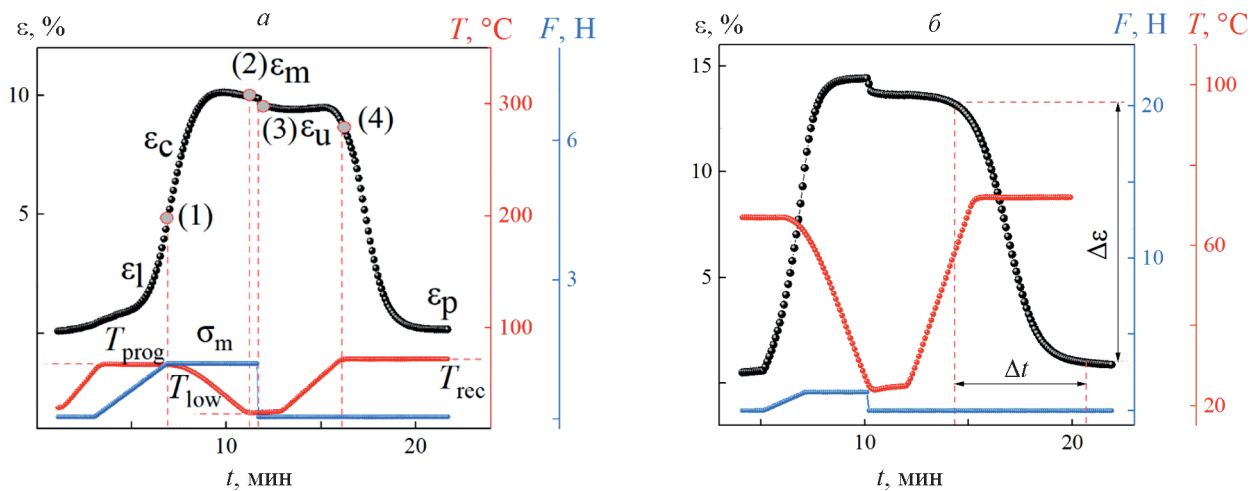


Рис. 3. Кривые зависимости относительной деформации ( $\epsilon$ ), силы ( $F$ ) и температуры ( $T$ ) от времени исходного полиуретана, используемые для расчета:  $a$  —  $R_f$  и  $R_r$ ;  $b$  —  $v_r$ .

ем  $T_{prog}$ , при котором реализуется временная форма, будет являться значение, находящееся выше  $T_{g2}$  гибких блоков и ниже  $T_{g4}$  жестких блоков, равное  $65^\circ\text{C}$ . Фиксация временного деформированного состояния ПУ возможна при охлаждении образца ниже  $T_{g1} \approx 30^\circ$ .

Коэффициент восстановления исходной формы ( $R_r$ ) характеризует долю обратимых деформаций, приобретенных в результате механического воздействия на образец в высокоэластическом состоянии:

$$R_r = [(\epsilon_m - \epsilon_p)/\epsilon_m] \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $\epsilon_m$  — значение общей деформации, определяемой как сумма мгновенной упругой  $\epsilon_I$  и запаздывающей высокоэластической деформации  $\epsilon_c$  ( $\epsilon_m = \epsilon_I + \epsilon_c$ );  $\epsilon_p$  — доля необратимых пластических деформаций.

Коэффициент фиксации временной формы ( $R_f$ ) определяется отношением деформации в ненапряженном состоянии образца ( $\epsilon_u$ ), установившемся после охлаждения и снятия изгибающего напряжения ( $\sigma_m$ ), к максимальной деформации ( $\epsilon_m$ ), установившейся после этапа программирования временной формы образца в высокоэластическом состоянии:

$$R_f = (\epsilon_u/\epsilon_m) \cdot 100\%. \quad (3)$$

Скорость восстановления исходной формы  $v_r$  определяет кинетику ЭПФ интеллектуальных материалов, расчет которой проводили с использованием данных термомеханического анализа (рис. 3, б) по формуле

$$v_r = \Delta\epsilon/\Delta t, \quad (4)$$

где  $\Delta\epsilon$  — изменение относительной деформации образца за промежуток времени  $\Delta t$ , при этом  $\Delta t = t_2 - t_1$ ;

$t_1$  характеризует время, при котором  $T = T_{g2}$ , за  $t_2$  принимали время, при котором зависимость  $\epsilon(t)$  выходит на плато (рис. 3, б).

Впервые получены зависимости характеристик ЭПФ интеллектуальных ДНПКМ на основе ПУ и модифицированных частиц SiC от обобщенного параметра  $\Theta$  и типа структуры частиц SiC. На рис. 4, а, б впервые приведены зависимости коэффициентов восстановления  $R_r$  и фиксации  $R_f$  для ДНПКМ на основе ПУ и модифицированных частиц SiC от обобщенного параметра  $\Theta$ , на которых можно выделить четыре характерные области.

В области РС и ННС, характеризующихся образованием бесконечного кластера (БК) из частиц SiC, наблюдается незначительное снижение значений  $R_r$  и  $R_f$ . Для ПУ + SiC<sub>H2</sub> значение  $R_r$  снижается до 98% и  $R_f$  — до 99%, а для ПУ + SiC<sub>исх</sub>  $R_r$  — до 95% и  $R_f$  — до 97%.

В области СНС-1 наблюдается резкое уменьшение значений  $R_r$  и  $R_f$ . Данные системы характеризуются формированием в объеме первой тетраэдрической решетки (ТР), выполняющей роль жесткого каркаса из частиц SiC, которые препятствуют деформации гибких и жестких блоков и нарушают процесс ориентации и дезориентации макромолекул в объеме ДНПКМ при реализации ЭПФ. Для ПУ + SiC<sub>H2</sub> значение  $R_r$  снижается до 72% и  $R_f$  — до 78, а для ПУ + SiC<sub>исх</sub>  $R_r$  — до 66% и  $R_f$  — до 70%.

В области СНС-2 завершается построение структуры из непрерывных теплопроводящих путей за счет совершенствования трехмерной ТР, что приводит к критическому падению значений  $R_r$  и  $R_f$ . Для ПУ + SiC<sub>H2</sub> значение  $R_r$  снижается до 59% и  $R_f$  — до 64%, а для ПУ + SiC<sub>исх</sub>  $R_r$  — до 55%, и  $R_f$  — до 60%.

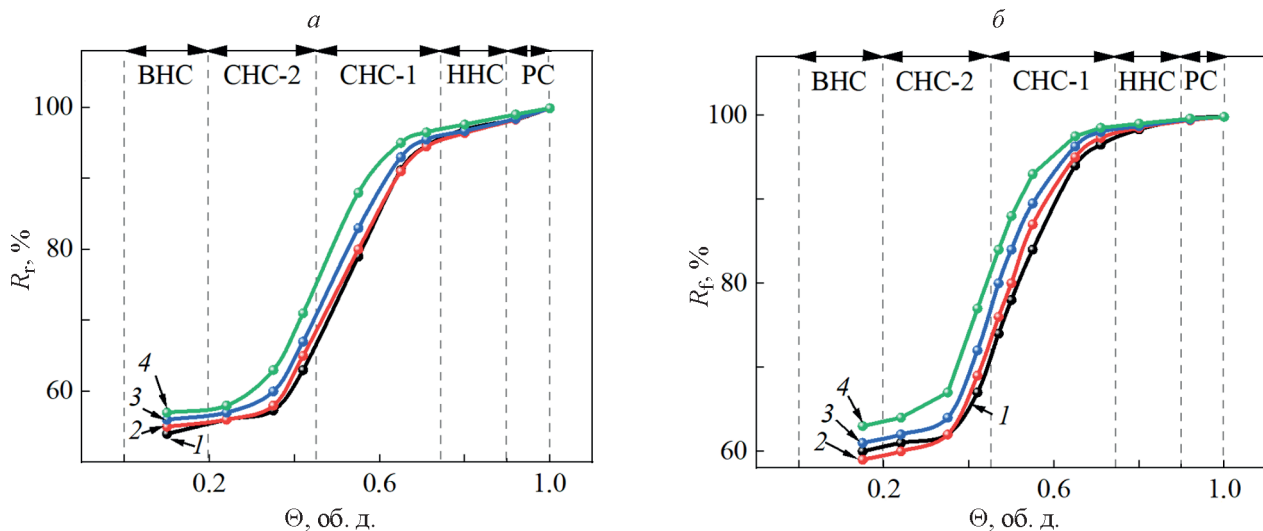


Рис. 4. Зависимости коэффициента восстановления  $R_r$  (а) и коэффициента фиксации  $R_f$  (б) от обобщенного параметра  $\Theta$  для интеллектуальных ДНПКМ: 1 — ПУ +  $\text{SiC}_{\text{исх}}$ , 2 — ПУ +  $\text{SiC}_{\text{Ag}}$ , 3 — ПУ +  $\text{SiC}_{\text{H1}}$ , 4 — ПУ +  $\text{SiC}_{\text{H2}}$ .

В области ВНС осуществляется переход от ТР к кубической решетке (КР) из частиц  $\text{SiC}$  в структуре ДНПКМ, что приводит к еще большему нарушению процесса ориентации и дезориентации макромолекул в объеме ДНПКМ при реализации ЭПФ. Для ПУ +  $\text{SiC}_{\text{H2}}$  значение  $R_r$  снижается до 57% и  $R_f$  — до 62%, а для ПУ +  $\text{SiC}_{\text{исх}}$   $R_r$  — до 53% и  $R_f$  — до 58%.

Критерии выбора оптимального состава ДНПКМ основываются на выборе типа дисперсной структуры, при котором значения характеристик ЭПФ ( $R_r$  и  $R_f$ ) лежат в допустимых пределах, установленной соответствующей областью их применения. Например, для областей применения, в которых «интеллектуальные материалы» используются в качестве исполнительного устройства, главным критерием которого является точность восстановления исходной формы, характеристики ЭПФ интеллектуальных материалов должны лежать в пределах  $R_r$  от 99 до ~100% и  $R_f$  от 98 до ~100%. В случае использования интеллектуальных материалов в качестве «актуатора», инициирующего действие исполнительного устройства, например сдерживающего резкое раскрытие упругого элемента в шарнирных системах трансформируемых конструкций космического назначения, нижний предел значения  $R_r$  может быть снижен до 91% и  $R_f$  — до 97%.

Для космических приложений управление кинетикой ЭПФ, характеризующейся скоростью восстановления исходной формы ( $v_r$ ) под действием температуры, достигается за счет направленного изменения теплопроводности ПУ.

В работе [15] представлены результаты разработки технологии и получения теплопроводных ДНПКМ на основе полиуретана и модифицированных частиц  $\text{SiC}$

с разными типами дисперсной структуры, которые описаны в терминах обобщенных параметров, учитывающих размер, форму, упаковку, состояние и строение поверхности частиц дисперсного наполнителя. Установлена зависимость теплофизических свойств исследуемых ДНПКМ от удельной поверхности модифицированных частиц  $\text{SiC}$  и показано, что при постоянном размере частиц 8–28 мкм с увеличением удельной поверхности наполнителя ( $S_{\text{ВЕТ}}$  с 3 до 45  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) наблюдается увеличение теплопроводности на ~50%.

На рис. 5 представлена зависимость теплопроводности интеллектуальных ДНПКМ на основе полиуретана и модифицированных частиц  $\text{SiC}$  от обобщенного параметра  $\Theta$  и типа структуры частиц  $\text{SiC}$  [15]. На рис. 6 впервые представлены зависимости скорости восстановления исходной формы ( $v_r$ ) от обобщенного параметра  $\Theta$  и морфологии поверхности частиц  $\text{SiC}$ , характеризующие кинетику ЭПФ различных типов дисперсной структуры (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС). Установлено, что максимальное значение  $v_r = 8.3 \text{ \%} \cdot \text{мин}^{-1}$  исходной формы интеллектуальных ДНПКМ достигается для средненаполненного типа структуры (СНС-2, до  $\Theta \geq 0.20$  об. д.) при наполнении ПУ модифицированными частицами  $\text{SiC}_{\text{H2}}$ . Ранее было показано, что для интеллектуальных ДНПКМ такого же состава (ПУ +  $\text{SiC}_{\text{H2}}$ ) и типа структуры (СНС-2) достигается максимальное значение коэффициента теплопроводности, равное 1.01  $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  (рис. 6).

Выбор оптимального состава ДНПКМ, отвечающего требованиям по скорости восстановления формы, должен осуществляться с учетом диапазона допустимых значений количественных характеристик ЭПФ, установленного ранее для структур с

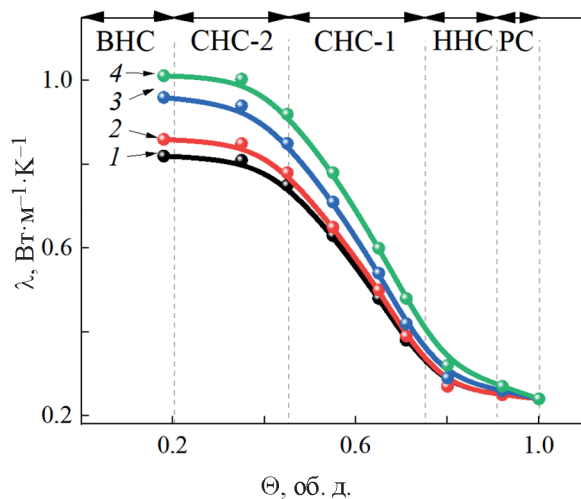


Рис. 5. Зависимость коэффициента теплопроводности  $\lambda$  от обобщенного параметра  $\Theta$  для ДНПКМ на основе ПУ и частиц SiC: 1 — ПУ + SiC<sub>исх</sub>, 2 — ПУ + SiC<sub>Аб</sub>, 3 — ПУ + SiC<sub>Н1</sub>, 4 — ПУ + SiC<sub>Н2</sub>.

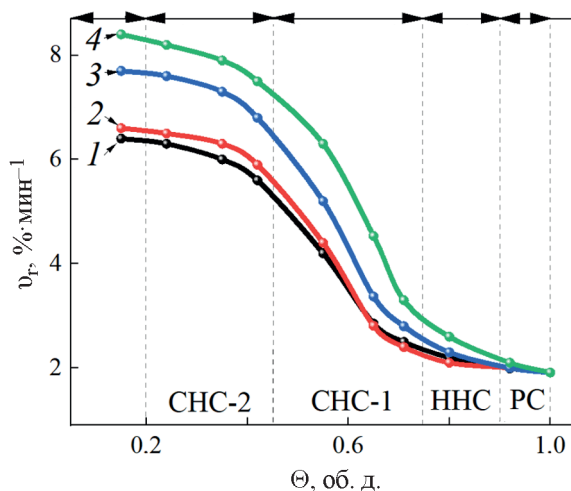


Рис. 6. Зависимость  $v_r$  от обобщенного параметра  $\Theta$  для интеллектуальных ДНПКМ на основе ПУ (ПКЛ/МДИ = 60/40) и частиц SiC: 1 — ПУ + SiC<sub>исх</sub>, 2 — ПУ + SiC<sub>Аб</sub>, 3 — ПУ + SiC<sub>Н1</sub>, 4 — ПУ + SiC<sub>Н2</sub>.

$0.99 < \Theta < 0.6$  об. д. Таким образом, оптимальный тип дисперсной структуры ДНПКМ, характеризующийся высокими показателями ЭПФ ( $R_f = 91\%$  и  $R_f = 97\%$ ) и увеличенной на 75% скоростью восстановления ( $v_r = 6.53 \text{ \%} \cdot \text{мин}^{-1}$ ), соответствует СНС-1 образца полиуретана + SiC<sub>Н2</sub> с обобщенным параметром дисперсной структуры, равным  $\Theta \approx 0.60$  об. д.

### Выводы

Разработана технология получения новых интеллектуальных ДНПКМ на основе ПУ и модифицированных частиц SiC, предложены оптимальные составы с заданным типом и обобщенным параметром

дисперсной структуры ( $\Theta$ ), характеризующейся высокими показателями упругодеформационных свойств ЭПФ, а также высокой скоростью восстановления исходной формы.

Впервые установлена связь параметров ЭПФ ( $R_f$ ,  $R_r$ ,  $v_r$ ) интеллектуальных ДНПКМ на основе полиуретана + SiC с типом (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС), обобщенным параметром дисперсной структуры ( $\Theta$ ), а также морфологией поверхности модифицированных частиц SiC.

Показано, что оптимальный тип структуры ДНПКМ с высокими характеристиками ЭПФ ( $R_r = 92\%$ ,  $R_f = 97\%$ ), удовлетворяющими требованиям области применения, увеличенной на 75% скоростью восстановления ( $v_r = 6.53 \text{ \%} \cdot \text{мин}^{-1}$ ), увеличенной на 70% теплопроводностью ( $\lambda = 0.72 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ) реализуется при введении модифицированных частиц SiC<sub>Н2</sub> с  $S_{\text{ВЕТ}} = 45 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  при формировании средненаполненного типа структуры (СНС-1) с  $\Theta \approx 0.60$  об. д.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» СибГУ им. М. Ф. Решетнева.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Шалыгина Таисия Александровна, к.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1720-1867>

Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич, д.т.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6611-5746>

### Список литературы

- [1] Dayyoub T., Maksimkin A. V., Filippova O. V., Tcherdyntse V. V., Telyshev D. V. Shape memory polymers as smart materials: A review // *Polymers*. 2022. V. 14. N 17. P. 3511. <https://doi.org/10.3390/polym14173511>
- [2] Xia Y., He Y., Zhang F., Liu Y., Leng J. A review of shape memory polymers and composites: Mechanisms, materials, and applications // *Advanced Mater.* 2021. V. 33. N 6. P. 2000713. <https://doi.org/10.1002/adma.202000713>
- [3] Самойлов Н. С., Уханов И. Г., Детенышев Д. С. Применение современных и перспективных механических устройств на основе материалов с эффектом памяти формы в конструкции космических ап-

- паратов // Вестн. НПО им. С. А. Лавочкина. 2020. Т. 4. Вып. 50. С. 69–75.  
<https://doi.org/10.26162/LS.2020.50.4.010>
- [4] *Li F., Liu Y., Leng J.* Progress of shape memory polymers and their composites in aerospace applications // *Smart Materials and Structures*. 2019. V. 28. N 10. P. 103003.  
<https://doi.org/10.1088/1361-665X/ab3d5f>
- [5] *Margoy D., Gouzman I., Grossman E., Bolker A., Eliaz N., Verker R.* Epoxy-based shape memory composite for space applications // *Acta Astronautica*. 2021. V. 178. P. 908–919.  
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.08.026>
- [6] *Yarali E., Taheri A., Baghani M.* A comprehensive review on thermomechanical constitutive models for shape memory polymers // *J. of Intelligent Material Systems and Structures*. 2020. V. 31. N 10. P. 1243–1283. <https://doi.org/10.1177/1045389X20916795>
- [7] *Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.* Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // *Успехи физ. наук*. 1975. Т. 117. Вып. 11. С. 401–435.  
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0117.197511a.0401>
- [8] *Simonov-Emelyanov I. D., Kharlamova K. I.* Filler particle size and packaging and compositions of filled polymer composites with different types of structures and properties // *Theoret. Foundations Chem. Eng.* 2020. V. 54. P. 1290–1296.  
<https://doi.org/10.1134/S0040579520060214>
- [9] *Simonov-Emelyanov I. D., Kharlamova K. I.* Physical and chemical fundamentals of building the structure of dispersed filled polymer composite materials and nanocomposites // *Key Eng. Mater.* 2021. V. 899. P. 694–700. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.899.694>
- [10] *Lu H., Yao Y., Huang W.M., Leng J., Hui D.* Significantly improving infrared light-induced shape recovery behavior of shape memory polymeric nanocomposite via a synergistic effect of carbon nanotube and boron nitride // *Composites Part B: Engineering*. 2014. V. 62. P. 256–261.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.03.007>
- [11] *Ao X., Kong D., Zhang Z., Xiao X.* Enhancing recovery speed and anti-wear capability of high-temperature shape memory polymer with modified boron nitride nanoparticles // *J. Mater. Sci.* 2020. V. 55. N 10. P. 4292–4302. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04319-5>
- [12] *Liu W., Wu N., Pochiraju K.* Shape recovery characteristics of SiC/C/PLA composite filaments and 3D printed parts // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2018. V. 108. P. 1–11.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.02.017>
- [13] *Шалыгина Т. А., Руденко М. С., Немцев И. В., Парфенов В. А., Воронина С. Ю.* Плазмохимический способ модификации карбида кремния для получения частиц с управляемой морфологией поверхности // *Письма в ЖТФ*. 2022. Т. 48. Вып. 4. С. 15–19.  
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2022.04.52078.19042> [*Shalygina T. A., Rudenko M. S., Nemtsev I. V., Parfenov V. A., Voronina S. Y.* Plasma-chemical method of silicon carbide modification to obtain particles with controlled surface morphology // *Techn. Phys. Lett.* 2022. V. 48. N 2. P. 58–61.  
<https://doi.org/10.21883/TPL.2022.02.53582.19042>].
- [14] *Shalygina T. A., Rudenko M. S., Nemtsev I. V., Parfenov V. A., Voronina S. Y., Simonov-Emelyanov I. D., Borisova P. E.* Influence of the filler particles' surface morphology on the polyurethane matrix's structure formation in the composite // *Polymers*. 2021. V. 13. N 22. P. 3864.  
<https://doi.org/10.3390/polym13223864>
- [15] *Шалыгина Т. А., Руденко М. С., Симонов-Емельянов И. Д.* Структура, составы и создание теплопроводных композиционных материалов на основе полиуретана и модифицированных частиц карбида кремния // *Пласт. массы*. 2022. Вып. 9–10. С. 10–13.  
<https://doi.org/10.35164/0554-2901-2022-9-10-10-13>
- [16] *Simonov-Emelyanov I. D., Kharlamova K. I., Dergunova E. R.* Oil absorption of dispersed powders and determination of the maximum amount of fillers in polymer-composite materials // *Polym. Sci. Ser. D*. 2022. V. 15. N 4. P. 503–508.  
<https://doi.org/10.1134/S1995421222040256>
- [17] *Шалыгина Т. А., Воронина С. Ю., Власов А. Ю., Пасечник К. А., Обверткин И. В., Титов М. А.* Термомеханический анализ эффекта памяти формы полиуретанового композита, используемого для создания развертываемых конструкций космического назначения // *Письма в ЖТФ*. 2019. Т. 45. Вып. 9. С. 32–35.  
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.09.47711.17713> [*Shalygina T. A., Voronina S. Yu., Vlasov A. Yu., Pasechnik K. A., Obvertkin I. V., Titov M. A.* Thermomechanical analysis of the shape memory effect of a polyurethane composite used to create deployable space structures // *Techn. Phys. Lett.* 2019. V. 45. N 5. P. 453–456.  
<https://doi.org/10.1134/S1063785019050171>].
- [18] *Шалыгина Т. А., Воронина С. Ю., Власов А. Ю., Пасечник К. А., Обверткин И. В., Титов М. А.* Эффект памяти тройной формы полиуретанового композиционного материала // *Письма в ЖТФ*. 2020. Т. 46. Вып. 20. С. 42–46.  
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.20.50156.18251> [*Shalygina T. A., Voronina S. Yu., Vlasov A. Yu., Pasechnik K. A., Obvertkin I. V., Titov M. A.* The triple-shape memory effect of polyurethane composite material // *Techn. Phys. Lett.* 2020. V. 46. N 10. P. 1036–10410.  
<https://doi.org/10.1134/S1063785020100284>].