

на правах рукописи

Семенуха Оксана Викторовна

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕНЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

2.6.11. — Технология и переработка синтетических и природных
полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева» (ФГБОУ ВО «СибГУ им. М. Ф. Решетнева»)

Научный руководитель: **Воронина Светлана Юрьевна**, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева», старший научный сотрудник лаборатории «Высокомолекулярные соединения»

Официальные оппоненты: **Соколова Марина Дмитриевна**, доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»» обособленное подразделение Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории геологии месторождений нефти и газа

Кобычно Илья Александрович, кандидат технических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», заведующий лабораторией «Полимерные композиционные материалы» передовой инженерной школы «Цифровой инжиниринг»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова», г. Нальчик

Защита диссертации состоится «23» декабря 2025 г. в «14» часов «30» минут на заседании диссертационного совета 24.2.385.01 на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: 191186, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18, аудитория 437.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» и в библиотеке по адресу: 190068, г. Санкт-Петербург, Вознесенский пр., д. 46, <https://sutd.ru/nauka/dissertacii/>.

Отзывы об автореферате (в двух экземплярах), заверенные печатью учреждения, просим направлять в адрес диссертационного совета университета.

Автореферат разослан « » _____ 2025 года.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.2.385.01,
доктор технических наук, профессор

Р.Ф. Витковская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Создание высокотехнологичной продукции на основе новых материалов является приоритетом, указанным в Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации. В первую очередь такая продукция востребована в аэрокосмических, транспортных, электротехнических и медицинских видах техники, где существует множество трансформируемых конструкций и элементов.

Для определения геометрических характеристик и мониторинга состояния трансформируемых конструкций используют сенсорные системы с тензочувствительными материалами. Традиционные тензорезисторы для мониторинга, которые изготавливаются из металлической фольги и полупроводников различного типа, из-за ограниченной способности к растяжению могут регистрировать только малые деформации (~5%). Однако многие конструкции в процессе эксплуатации претерпевают более значительные деформации. При этом наиболее характерными деформациями для трансформируемых конструкций являются растяжение, сжатие и изгиб.

Использование в качестве тензочувствительных элементов полимерных композиционных материалов (ПКМ) имеет ряд преимуществ перед традиционными: они оказывают минимальное воздействие на конструкцию, способны к значительным растяжениям и обеспечивают широкий диапазон рабочих температур.

Одним из эффективных материалов для изготовления ПКМ является полидиметилсилоксан (ПДМС), который обеспечивает им высокую эластичность, инертность к агрессивным воздействиям окружающей среды и работоспособность в широком диапазоне температур. Модификация ПДМС электропроводящими углеродными наноструктурами обеспечивает появление функционального свойства полимерных композитов – тензочувствительности – вследствие формирования проводящих структур внутри полимерной матрицы.

Степень разработанности темы. Большой вклад в исследование структуры и свойств функциональных материалов, модифицированных углеродными наноструктурами, внесли ученые: Ткачев А.Г., Кондрашов С.В., Баннов А.Г., Елецкий А.В., Дьячкова Т. П., Цобкалло Е.С., Толочко О.В., Бурмистров И.Н., Насибулин А.Г., Долбин И.В., Celzard A., Kumar V., Del Bosque A., Sánchez-Romate X. F. и другие. Исследованию структуры и деформационных свойств ПКМ посвящены работы Журкова С.Н., Каргина В.А., Бартенева Г.Н. и других ученых. В то же время тензочувствительные характеристики ПКМ, которые представляют сочетание деформационных и проводящих свойств, до сих пор недостаточно изучены.

Учитывая, что процессы структурообразования в матрице тензочувствительного материала определяют его базовые эксплуатационные свойства, актуальным является проведение исследований по выбору проводящего наполнителя для модификации полимерной матрицы ПДМС. Это обеспечит решение актуальной научной проблемы создания новых материалов для перехода к передовым технологиям производства высокотехнологичной продукции, имеющей важное значение для экономики РФ в разрезе развития приоритетных направлений проектов технологического суверенитета.

Целью работы является разработка и исследование тензочувствительных композитов на основе ПДМС, модифицированного углеродными наноструктурами, способных эффективно использоваться для мониторинга состояния конструкций.

Для достижения поставленной цели были решены задачи:

1. Разработка способа диспергирования углеродных наноструктур в ПДМС, обеспечивающего получение композита с высоким значением электропроводности.
2. Исследование реологических и электропроводящих свойств композиций на основе ПДМС в зависимости от концентрации и типа углеродных наноструктур.

3. Разработка методик определения коэффициента тензочувствительности композитов на основе ПДМС, модифицированных углеродными наноструктурами, в режимах циклической деформации «нагружение-разгрузка» при больших упругих деформациях и изгибающих напряжениях;

4. Разработка рецептурных составов композитов на основе ПДМС и углеродных наноструктур, характеризующихся электропроводящими, улучшенными механическими и тензочувствительными свойствами.

5. Исследование механических и тензочувствительных свойств композитов на основе ПДМС в зависимости от типа углеродных наноструктур.

6. Оценка возможности применения разработанных материалов в сенсорных системах мониторинга состояния конструкций.

Научная новизна

1. Выявлены и количественно описаны взаимосвязи между способами диспергирования углеродных наноструктур в ПДМС и изменением электропроводности композитов. Установлено, что применение двухстадийного способа диспергирования для изготовления композита на основе ПДМС, модифицированного углеродными наноструктурами, обеспечивает увеличение электропроводности материала в 7 раз.

2. Установлены закономерности влияния исходных (ОУНТ, МУНТ, Matrix) и гибридных углеродных наноструктур (графен/ОУНТ, графен/МУНТ) на электропроводящие свойства композита, полученного двухстадийным способом.

3. Установлены закономерности влияния углеродных наноструктур различного типа на электропроводящие, реологические, механические, тензочувствительные свойства композита на основе ПДМС.

Тема, цель и содержание работы соответствуют паспорту специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов» в части п. 2 «Полимерные материалы и изделия: композиты и прочие композиционные материалы, включая наноматериалы; свойства синтетических и природных каучуков; технологии изготовления изделий и процессы, протекающие при этом; процессы и технологии модификации...», п. 4 «Физические, химико-физические и биотехнологические методы модификации синтетических и природных полимеров...», п. 6 «Полимерное материаловедение; ...разработка принципов и условий направленного и контролируемого регулирования состава и структуры синтетических и природных полимерных материалов для обеспечения заданных технологических и эксплуатационных свойств...».

Теоретическая значимость работы состоит

- в расширении знаний о влиянии способов диспергирования углеродных наноструктур в полимере на электропроводящие свойства ПКМ на основе ПДМС;
- в расширении знаний о взаимосвязи структуры углеродных наполнителей и тензочувствительных свойств разработанного ПКМ на основе ПДМС и углеродных наноструктур в режимах изгибающих напряжений и циклической деформации «нагружение-разгрузка».

Практическая значимость результатов диссертационной работы заключается в том, что впервые разработан гибкий нанокомпозиционный материал на основе ПДМС со значением коэффициента тензочувствительности для эксплуатации при комнатной температуре:

- в режиме циклической деформации «нагружение-разгрузка» на 25% около 0,4 и 1,0 для ОУНТ и МУНТ, соответственно;
- в режиме циклической деформации «нагружение-разгрузка» на 25% около 1,0 и 0,7 для графен/ОУНТ и графен/МУНТ, соответственно;
- в режиме изгибающих напряжений около 2 для ОУНТ в виде мастербатча.

Разработанный двухстадийный способ диспергирования углеродных наноструктур перспективен для использования при создании композитов на основе полимерных матриц с аналогичными реологическими свойствами.

В результате физической модификации получены гибридные углеродные наноструктуры для изготовления электропроводящих и тензочувствительных композитов.

Разработанные методики определения коэффициента тензочувствительности в режимах циклической деформации «нагружение-разгрузка» при больших упругих деформациях и изгибающих напряжений расширяют возможности оценки функциональных свойств композитов при их эксплуатации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при разработке технологических процессов изготовления композитов на основе ПДМС, модифицированных углеродными наноструктурами, с требуемыми функциональными свойствами.

Разработанный материал в качестве тензочувствительного элемента цифровой сенсорной системы для мониторинга напряженно-деформированного состояния конструкций прошел промышленные испытания в Красноярском отделении ОАО «РЖД». Результаты диссертационной работы прошли промышленную апробацию на АО «РЕШЕТНЁВ».

Результаты диссертационной работы использованы в учебном процессе подготовки студентов института химических технологий СибГУ им. М.Ф. Решетнева по направлению 18.04.01 Химическая технология профиль «Инжиниринг полимерных материалов» (дисциплина «Перспективные материалы»).

Техническая новизна подтверждена патентом Российской Федерации № 2810692 от 28.12.2023 на изобретение «Тензочувствительный силиконовый сенсор и способ его крепления» и свидетельством о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023682354 Российской Федерации «Разработка цифровой сенсорной системы для мониторинга предотказного состояния рельсовых плетей с использованием наномодифицированных композиционных материалов».

Методология и методы исследования

При выполнении работы применены современные методы исследования: КР-спектроскопия; микроскопия (сканирующая, просвечивающая, оптическая); метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота; динамический механический анализ; ротационная вискозиметрия, направленные на установление закономерностей между структурой, технологией и свойствами исследуемого материала.

Положения, выносимые на защиту:

1. Зависимости электропроводящих, реологических, механических, тензочувствительных свойств новых рецептурных составов композитов на основе ПДМС, наполненного исходными и гибридными углеродными наноструктурами. Наличие зоны перколяционного перехода у образцов композитов на основе ПДМС, модифицированных углеродными наноструктурами различного типа.

2. Эффективность технологического решения двухстадийного способа диспергирования, включающего механическое и ультразвуковое перемешивание углеродных наноструктур в ПДМС и обеспечивающего комплексное улучшение механических и тензочувствительных характеристик композитов.

3. Способ диспергирования композиции на основе ПДМС и углеродных наноструктур, обеспечивающий тензочувствительные свойства сенсора в режиме изгибающих напряжений и циклической деформации «нагружение-разгрузка» при больших упругих деформациях.

4. Методики определения тензочувствительных свойств ПКМ на основе ПДМС с углеродными наноструктурами в режимах изгибающих напряжений и циклической деформации «нагружение-разгружение» при больших упругих деформациях.

Достоверность результатов работы обеспечена применением современных методов анализа и стандартизованных методик измерения механических свойств материала.

При выполнении диссертационной работы использовано аналитическое оборудование ресурсного центра коллективного пользования «Космические аппараты и системы».

Апробация работы. Результаты работы были представлены и обсуждены на международных и российских научных конференциях (НК): НПК «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» (2020г.); МНПК «Решетневские чтения» (2020-2024гг.); Всероссийская молодежная НК «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (2020г.); МНК «Туполевские чтения» (2021г.); МНК «Advanced Carbon Nanostructures» (2021г.); Международная молодежная НК: «Физика. Технологии. Инновации» (2021-2022 гг.); МНПК «Новые полимерные композиционные материалы» Микитаевские чтения (2022-2024 гг.); Всероссийская молодежная НПК «Орбита молодежи» (2022-2024 гг.); МНК «Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах» (2024 г.). Результаты работы были выполнены в рамках госзаданий Минобрнауки России (темы FEFE-2020-0015 и FEFE-2024-0027); соглашения № 075-15-2019-1855 "Исследование модифицированных интеллектуальных полимерных материалов, разработка на их основе армированных ультрагибких и упругих конструкций мембранных антенн космических аппаратов" в рамках ФЦП; программы УМНИК № 74732 «Разработка технологии производства силиконового композиционного материала с тензорезистивными свойствами и повышенной адгезией к углеткани»; по гранту Красноярского краевого фонда науки, направленного на развитие сферы ж/д транспорта на территории Красноярского края «Разработка цифровой сенсорной системы для мониторинга предотказного состояния рельсовых плетей с использованием наномодифицированных композиционных материалов».

Личный вклад. В диссертации все исследования получены автором лично или при его непосредственном руководстве и участии. Цели и задачи работы определены совместно с научным руководителем. Автору принадлежит ключевая роль в выборе методов исследования, описании и интерпретации представленных результатов, формулировке выводов. Результаты, представленные в диссертации, докладывались автором лично.

Публикации. Опубликовано 29 печатных научных работ, в т. ч. 3 – в изданиях из перечня ВАК, 2 – в изданиях, входящих в международную базу данных Scopus, 2 – патента РФ на изобретение, 1 – свидетельство на программу для ЭВМ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованных источников из 169 наименований и содержит 121 страницу, 36 рисунков, 7 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** отражена актуальность проведенных исследований, обозначены цель и задачи, научная новизна и практическая значимость диссертации.

В **первой главе** приведен обзор научной, технической и патентной литературы в области электропроводящих и тензочувствительных свойств композитов с углеродными наноструктурами.

Во **второй главе** описаны объекты и методы исследований. В качестве полимерной матрицы был выбран ПДМС (Германия). В качестве углеродных наноструктур выбраны одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) и мастербатч Matrix на их основе

производства компании «OCSiAl» (Россия), многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) и графен производства ООО «НаноТехЦентр» (Россия) для создания ПКМ с регулируемыми механическими, электропроводящими и тензочувствительными свойствами.

Характеристики исходных углеродных наноструктур представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Основные характеристики исходных углеродных наноструктур

Наименование	Графическое изображение	I(D)/I(G)*	Размеры**		Кол-во слоев, ед.	S_{BET} , м ² /г	l/d
			d или s, нм	l, мкм			
ОУНТ		0,57	1,2-2	> 5	1	462±23	~3125
МУНТ		0,96	8-15	> 2	10-25	314±15	~167
Графен		0,29	6-8	2-10	15-25	26±2	~857
* - отношение интенсивностей пиков D и G на КР-спектрах наполнителей; ** - d и l – диаметр и длина нанотрубки, s и l – толщина и размер нанозлемента							

Среди используемых электропроводящих наполнителей ОУНТ обладает самой высокой удельной поверхностью (S_{BET}), самой низкой – графен. Более высокая удельная поверхность, в свою очередь, повышает плотность контактов, что делает проводящую сеть в нанокompозите более разветвленной. Следовательно, применение ОУНТ позволяет создать более электропроводящий материал в сравнении с использованием МУНТ. Однако Ван-дер-Ваальсовы связи, возникающие между наполнителем и полимером, могут снижать чувствительность сети (вследствие неэффективного распределения УНТ), что приведет к снижению коэффициента тензочувствительности. Тогда МУНТ в качестве наполнителя полимерной матрицы может способствовать лучшим тензочувствительным свойствам материала.

Для изучения объектов исследования представлены разработанные методики определения тензочувствительных свойств материала при деформациях «нагружение-разгружение» и «изгибающие напряжения».

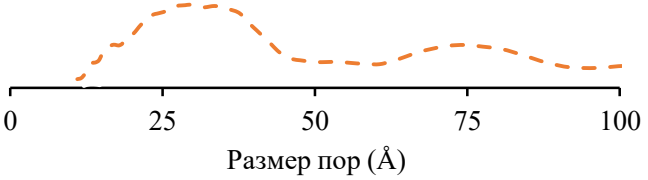
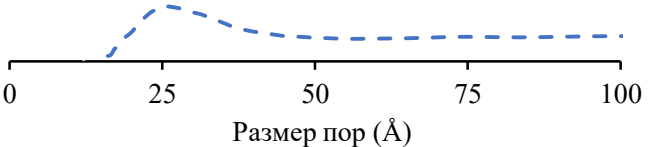
Третья глава посвящена физической модификации и технологии получения гибридных углеродных наноструктур на основе графена и УНТ и исследованию их характеристик. УНТ, обладающие высоким аспектным соотношением, формируют линейные проводящие пути в полимере, в свою очередь, графен благодаря двумерной структуре обеспечивает плоскостной перенос электрического заряда. Сочетание УНТ и графена приводит к образованию эффективной проводящей сети, когда графеновые нанопластинки выступают в качестве диспергатора между зонами агрегации УНТ благодаря их двумерной геометрии, которая, в свою очередь, обеспечивает лучшее формирование проводящих путей внутри матрицы. Добавление графена в состав гибридных углеродных наноструктур позволит снизить склонность МУНТ и ОУНТ к агломерации при добавлении в ПДМС. При этом исходные углеродные наноструктуры МУНТ и ОУНТ с учетом их достаточно высокой S_{BET} будут обладать склонностью к агломерированию в полимере. Гибридные углеродные наноструктуры графен+ОУНТ и графен+МУНТ были получены по технологии, представленной на рисунке 1.



Рисунок 1 – Технология получения гибридных углеродных наноструктур графен/УНТ

Характеристики полученных гибридных углеродных наноструктур (табл. 2) показывают, что удельная поверхность гибридов графен/ОУНТ ожидаемо выше, поскольку исходные ОУНТ обладают более высоким значением S_{BET} . В то же время наноструктуры, состоящие из графена и МУНТ, имеют значение S_{BET} ниже, чем у исходного МУНТ — удельная поверхность которого составляет 314 м²/г.

Таблица 2 – Характеристики гибридных углеродных наноструктур с соотношением 50:50

Состав	S_{BET} , м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Текстурные характеристики
Графен + ОУНТ	196±5	0,586±0,015	
Графен + МУНТ	164±4	0,957±0,024	

В образце графен/ОУНТ, кроме них, зафиксировано достаточно большое количество пор с диаметром около 75 Å (7,5 нм), однако в образце с МУНТ поры такого диаметра отсутствуют. Вероятно, таким образом идентифицируются свернутые листы графена вокруг ОУНТ.

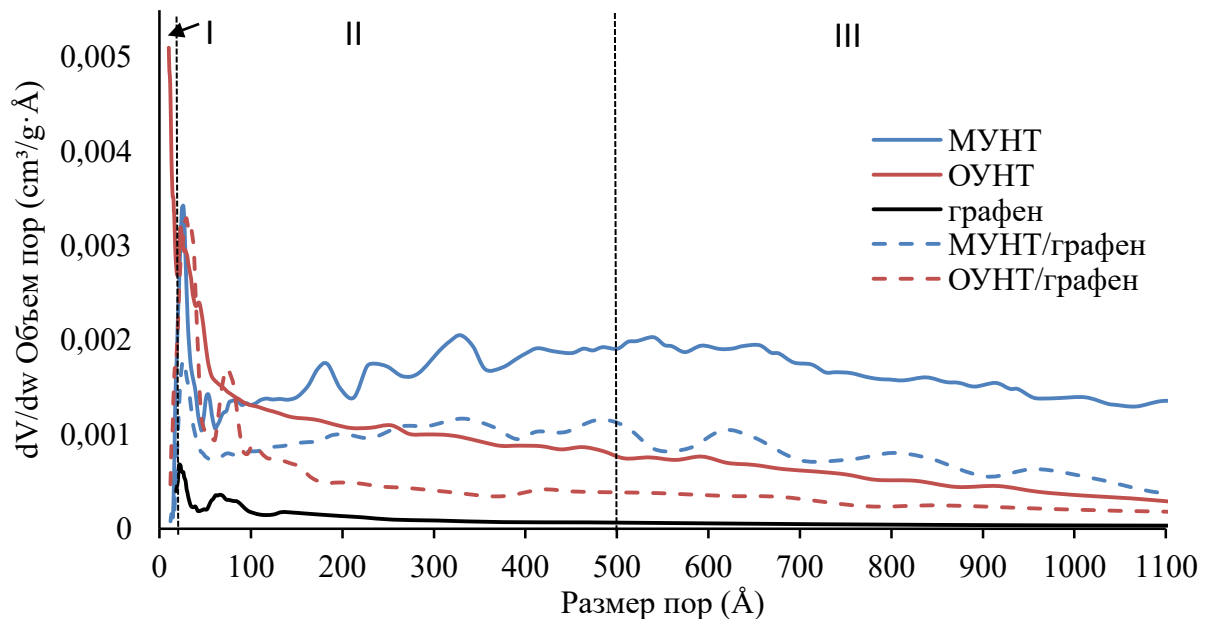


Рисунок 2 – Распределение пор по размерам (по изотерме десорбции) образцов углеродных наноструктур (I – микропоры, II – мезопоры, III – макропоры)

Объем мезо- и макропор в образце с графеном/ОУНТ существенно снижается, что может указывать на уплотненную структуру между этими углеродными наноструктурами, где практически отсутствует межчастичное пространство. Структура образца графен/МУНТ, напротив, характеризуется наличием большого объема мезо- и макропор свыше 100 Å.

Четвертая глава посвящена технологии получения и функциональным свойствам ПКМ. Для диспергирования углеродных наноструктур в полимерной матрице были применены 3 способа диспергирования: одностадийный механический, одностадийный

ультразвуковой и двухстадийный, включающий механическое и ультразвуковое перемешивание.

Эффективность способа диспергирования наполнителя в ПДМС была оценена с помощью значения удельного объемного электросопротивления ρ_v (рисунок 3).

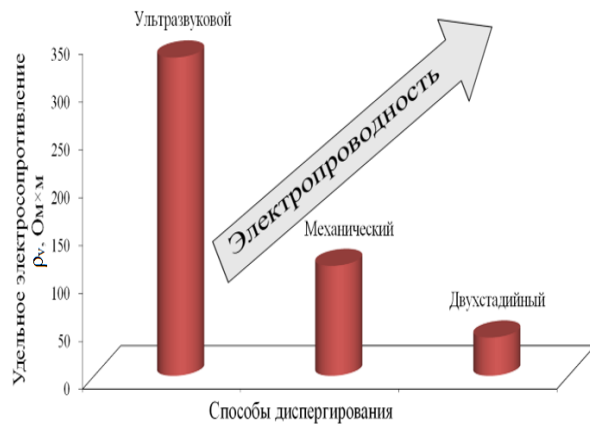


Рисунок 3 – Зависимость электросопротивления ПКМ от способа диспергирования наполненной композиции

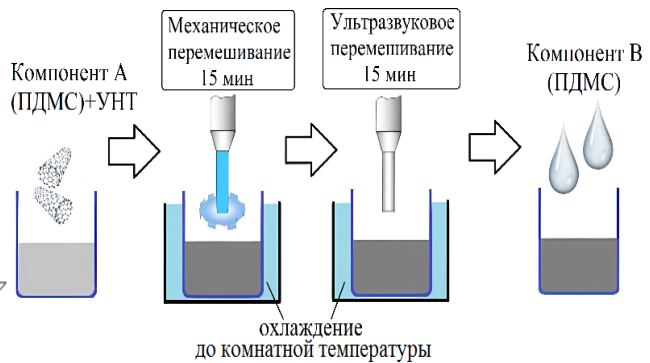


Рисунок 4 – Двухстадийный способ диспергирования наполненной композиции

Установлено, что для получения более высоких значений электропроводности при получении ПКМ необходимо применять двухстадийную обработку (рисунок 4) композиции ПДМС/наполнитель. Вероятно, сочетание механического воздействия, разрушающего агломераты УНТ, и явление кавитации, характерное для ультразвукового воздействия, позволяет расслаивать отдельные пучки УНТ в полимере, что приводит к увеличению контакта между нанотрубками и способствует улучшению электропроводящих свойств ПКМ.

Диспергирование мастербатча Matrix в количестве 1 масс.% двухстадийным способом привело к созданию ПКМ с электросопротивлением около 50 Ом·м (рисунок 3). Это значение было ниже в семь раз, чем у ПКМ, созданного одностадийным ультразвуковым способом диспергирования углеродных наноструктур в ПДМС.

Таблица 3 — Удельное электрическое сопротивление ρ_v образцов ПКМ с содержанием углеродных наноструктур 1 масс. % в матрице ПДМС

Наименование	ПДМС исходный	ПДМС + ОУНТ	ПДМС + МУНТ	ПДМС + Matrix	ПДМС + графен	ПДМС + графен+ ОУНТ	ПДМС + графен+ МУНТ
ρ_v , Ом·м	10^{13}	25	$29,3 \cdot 10^3$	52	10^{11}	910	3804

Наиболее эффективными наполнителями для создания электропроводящего ПДМС являются ОУНТ и Matrix. Очевидно, это связано с образованием большего числа контактов проводящей сети, распределенных по объему диэлектрической матрицы, в сравнении с проводящей сетью, образованной МУНТ, графен/МУНТ и графен/ОУНТ.

Установлено, что применение графена приводит к образованию проводящей сети с меньшим числом контактов и снижению электропроводящих свойств ПКМ. По данной причине наполнитель графен исключен из перечня применяемых наполнителей на последующих этапах работы.

Динамическая вязкость ($\mu_{25^\circ\text{C}}$) композиции ПДМС/ОУНТ при температуре 25°C находится в интервале от 1,51 до 16,00 Па·с (рисунок 5).

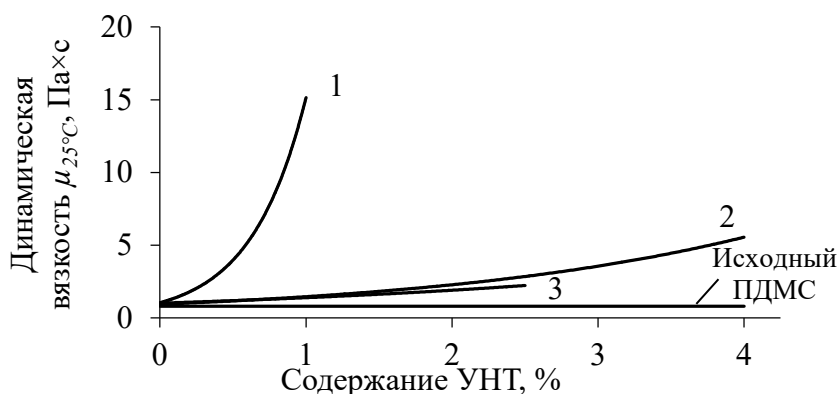


Рисунок 5 –
Зависимость
динамической
вязкости
композиции
ПДМС/углеродные
наноструктуры от
содержания:
1 – ОУНТ,
2 – МУНТ,
3 – Matrix

Динамическая вязкость ($\mu_{25^\circ\text{C}}$) композиции ПДМС/МУНТ – от 1,30 до 5,29 Па·с.

На рисунке 6 показано распределение углеродных наноструктур в полимере. Для состава ПДМС с МУНТ распределение в целом однородное с небольшими включениями добавки (рисунок 6(в)) в отличие от более крупных агломератов ОУНТ, которые визуализируются в полимерной матрице (рисунок 6(б)).

На микрофотографии композитов с гибридными наноструктурами графен/ОУНТ визуализируются жгуты ОУНТ с графеновыми пластинами (рисунок 6(г)). Однако в композите с графен/МУНТ сложно идентифицировать короткие МУНТ, встроенные между графеновыми пластинами из-за их меньшей длины, и, вероятно, они образуют менее связанную структуру внутри ПКМ (рисунок 6(д)).

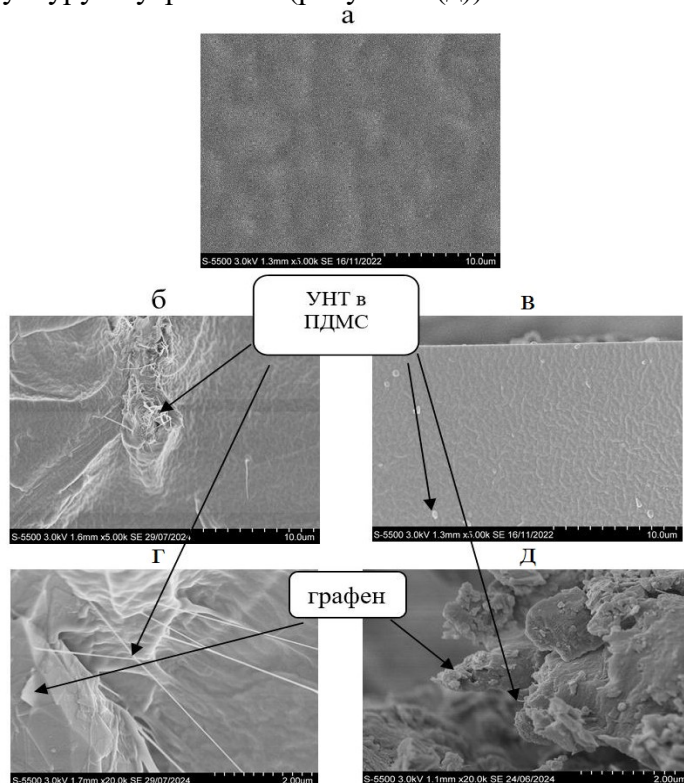


Рисунок 6 – СЭМ исходного ПДМС (а) и композитов ПДМС с ОУНТ (б), МУНТ (в), гибридный графен/ОУНТ (г), гибридный с графен/МУНТ (д); а,б,в – увеличение 5,00к; г,д – увеличение 20,0 к

Для ПДМС с ОУНТ порог перколяции находится в интервале от 0,05 до 0,3 масс.%, для ПДМС с МУНТ – от 1 до 1,5 масс.%, что подтверждается графическим отображением изменения электросопротивления ρ_v образцов ПКМ от содержания соответствующих углеродных наноструктур (рисунок 7). Высокое аспектное соотношение ОУНТ оказывает

положительное влияние на формирование протяжённой сети УНТ. Поэтому добавление всего 0,05 масс.% ОУНТ приводит к созданию электропроводящего материала с удельным сопротивлением ρ_v , равным около 800 Ом·м.

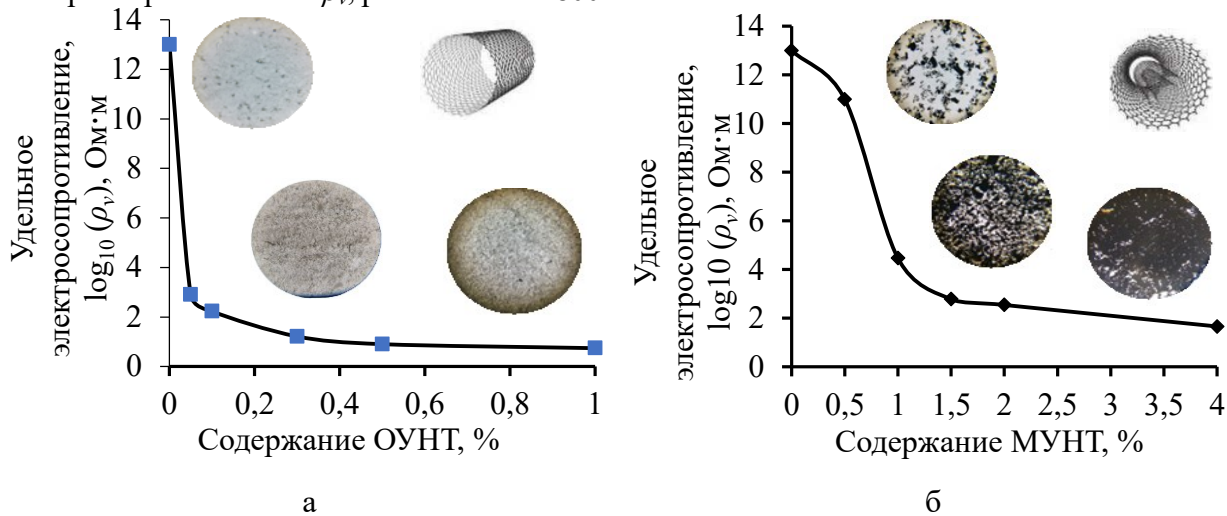


Рисунок 7 – Зависимость удельного электросопротивления образцов ПКМ от концентрации наполнителя ОУНТ(а) и МУНТ(б) в ПДМС

В пятой главе представлено исследование тензочувствительных и физико-механических свойств ПКМ. При растяжении ρ_v материала сенсора претерпевает изменение так называемый тензорезистивный эффект, поэтому такой композит обладает тензочувствительными свойствами. Проводящая сеть углеродных наноструктур в ПДМС, которая изменяется при растяжении, является основным условием возникновения тензочувствительных свойств нанокompозита. Тензочувствительные свойства ПКМ при растяжении охарактеризованы коэффициентом тензочувствительности (GF) по формуле 1:

$$GF = \frac{\Delta R}{R} : \frac{\Delta L}{L},$$

где R и L — соответственно, сопротивление и длина образца материала при отсутствии деформации; ΔR и ΔL — изменение сопротивления и длины образца материала при деформации.

(1)

В образце с МУНТ наблюдается падение сопротивления в первые циклы нагружения, и далее значения сопротивлений в процессе нагружения/разгружения стабилизируются (рисунок 8).

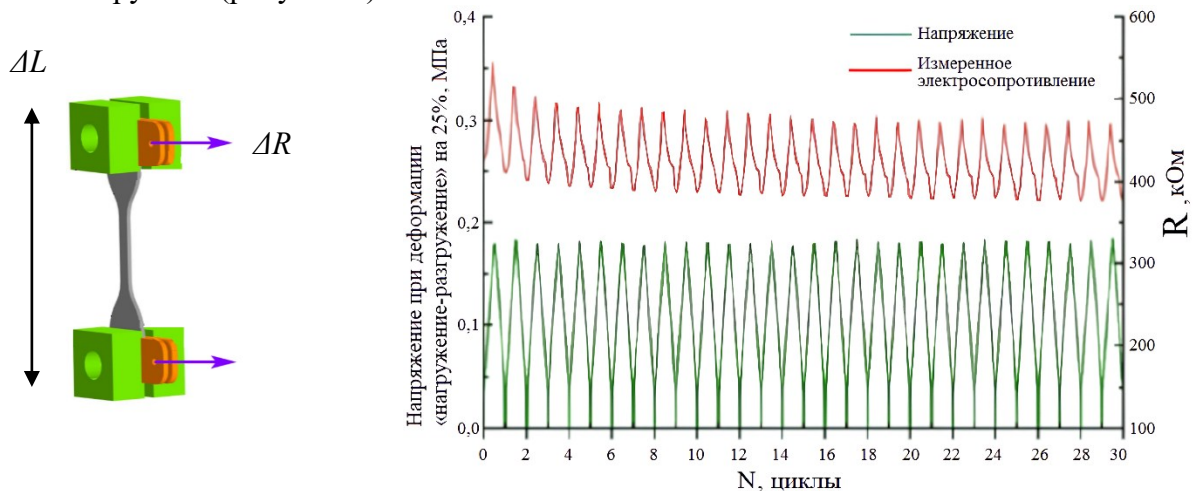


Рисунок 8 – Зависимость сопротивления и напряжения при циклической деформации для композитов с содержанием 1 масс.-%: ПДМС/МУНТ

При частичном размыкании цепей протекания углеродные нанотрубки разъединяются, из-за чего сопротивление композита растёт. Такой материал, ввиду стабильности значений GF, может быть полезен в качестве контактного датчика сигнальной цепи различных устройств. В связи с этим на рисунке 9 представлена зависимость тензочувствительных характеристик в области стабильных значений.

Представлена зависимость относительного изменения электросопротивления ($\Delta R/R$) композита от относительного удлинения при деформации «нагрузка-разгрузка» на 25%. Отмечено, что у композита с МУНТ $\Delta R/R$ увеличивалось до значения 25 на рисунке 9(б). Это связано с тем, что контакты между МУНТ внутри композитов были разорваны во время растяжения в большем количестве, чем у композитов с ОУНТ, которые демонстрировали относительное изменение электросопротивления ПДМС, модифицированного исходными ОУНТ в количестве 1% — 10 единиц (рисунок 9 (а)).

Наибольшим значением GF (около 1) из исследованных углеродных наноструктур в данном диапазоне деформаций образцов обладает ПДМС/МУНТ и ПДМС/графен/ОУНТ (рисунок 10).

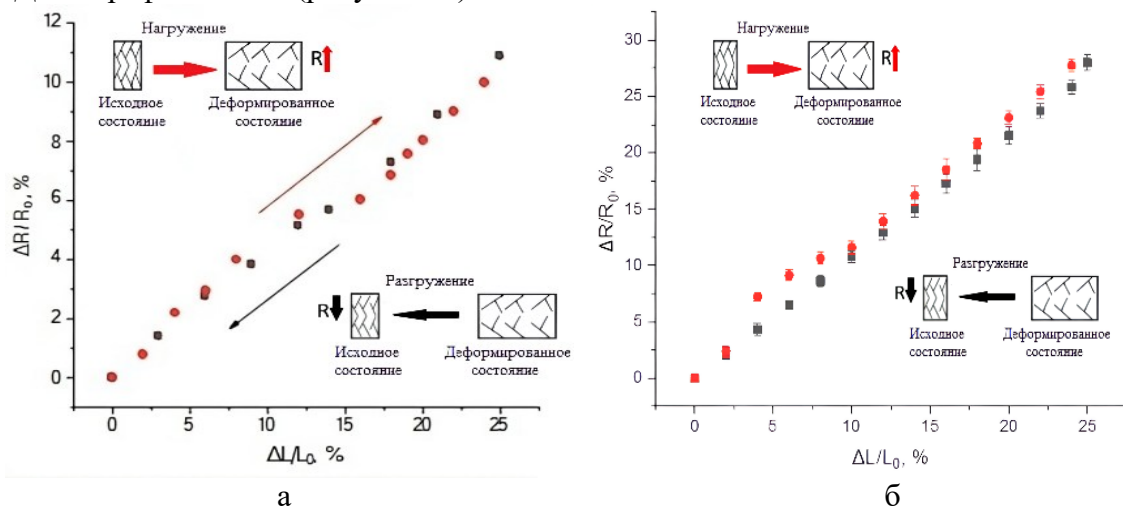


Рисунок 9 — Зависимость относительного изменения электросопротивления от относительного удлинения при растяжении на 25 % композита с содержанием 1 масс.% ОУНТ (а) и МУНТ (б)

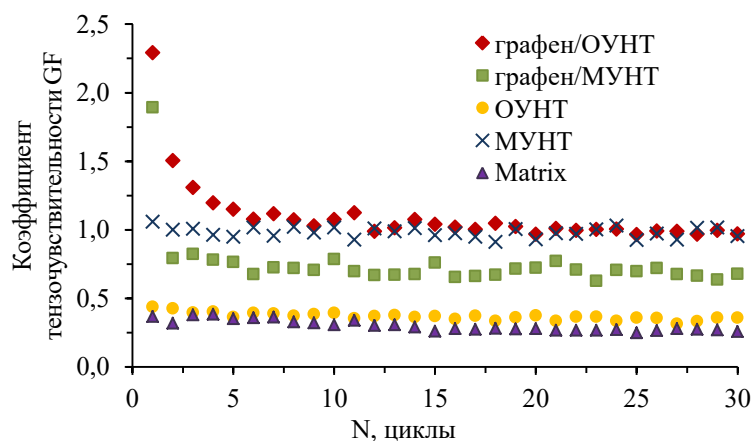


Рисунок 10 — Зависимость GF от количества циклов «нагрузка-разгрузка» материалов с исходными и гибридными углеродными наполнителями. Погрешность 5%.

GF для образцов ПКМ с различным типом УНТ (рисунок 10) составил около 0,4 и 1,0 для ОУНТ и МУНТ соответственно. Вероятно, они создают такую субструктуру, которая проявляет наиболее стабильный отклик по GF. Вероятно, это объясняется тем, что при равной массовой доле добавки МУНТ имеют, очевидно, меньшее число нанотрубок, чем ОУНТ. GF для образцов ПКМ с гибридным наполнителем составил около 1,0 и 0,7 для графен/ОУНТ и графен/МУНТ, соответственно.

Механические свойства композита оценивались в диапазоне обратимых деформаций (табл. 4). Отмечено, что во всех образцах с углеродными наноструктурами наблюдается увеличение предела прочности при разрыве по сравнению с исходным ПДМС. Наибольшее его значение достигается у ПДМС/Matrix — около 0,45 МПа.

Таблица 4 — Механические свойства ПКМ с содержанием различных электропроводящих наполнителей 1 масс. %.

Материал	Напряжение при растяжении на 25 %, МПа	Предел прочности при разрыве, МПа
ПДМС исходный	0,13±0,01	0,16±0,01
ПДМС/ОУНТ 1 масс. %	0,30±0,01	0,36±0,02
ПДМС/Matrix 1 масс. %	0,16±0,01	0,45±0,02
ПДМС/МУНТ 1 масс. %	0,18±0,01	0,38±0,02

Для получения упрочненных образцов ПКМ была применена углеродная ткань Аспро А-60, поэтому определение коэффициента тензочувствительности GF образцов материала проводили в режиме изгибающих напряжений, т.к. в данном случае удлинение будет небольшое и целесообразно использовать данный материал для диагностики геометрии положения через проявление тензорезистивного эффекта. При сгибе (растяжении) субструктура ПКМ становится разреженной, при сжатии — уплотненной, что обуславливает проявление тензочувствительных свойств. В работе GF упрочненного ПКМ определен вокруг цилиндрического стержня при изгибающих напряжениях (рисунок 11).

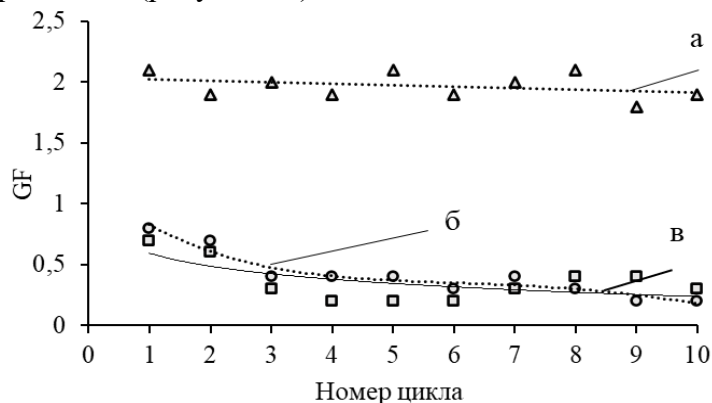


Рисунок 11 — Циклическое изменение GF композита вокруг цилиндрического стержня при изгибающих напряжениях при изгибе на цилиндрическом стержне диаметром 32 мм с содержанием мастербатча в масс. %: 0,5 (а); 1 (б); 2 (в)

Отмечается, что при самой низкой концентрации GF более стабилен на протяжении 10 циклов и его значения выше (около 2), чем у других образцов (рисунок 11). У композитов с более высоким содержанием мастербатча (1 и 2 масс. %) тензочувствительность имеет другой характер изменения: на начальных этапах деформации значение GF снижается, которое после 4 цикла стабилизируется.

Практическая применимость исследований нашла отражение при разработке чувствительных элементов сенсорной системы, обеспечивающих мониторинг напряженно-деформированного состояния и передачу данных на сервер. При работе система циклически опрашивает сенсоры, осуществляет пересчет в усилие, действующее на конструкцию, сравнивает с допустимыми значениями и передает по сети через GPRS на сервер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан двухстадийный способ диспергирования углеродных наноструктур в ПДМС. Предложенный способ, заключающийся в их механическом перемешивании в течение 15 мин при скорости вращения диспергатора 8000 об/мин, затем ультразвуковое перемешивание в течение 15 мин на частоте 22,5 кГц, обеспечивает получение композита с высоким значением электропроводности. Установлено, что разработанный способ обеспечивает увеличение электропроводности материала в 7 раз

в сравнении с композитом, созданным одностадийным ультразвуковым способом диспергирования углеродных наноструктур в ПДМС.

2. Выявлены закономерности изменения реологических свойств системы «полимер/наполнитель»: добавление одностенных углеродных нанотрубок, обладающих большей удельной поверхностью ($462 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с многостенными углеродными нанотрубками ($314 \text{ м}^2/\text{г}$), приводит к высокой динамической вязкости наполненной композиции, сокращая количество технологических способов переработки при получении материала.

3. Выявлены закономерности изменения электропроводящих свойств от концентрации и типа углеродных наноструктур. Определена зона перколяционного перехода образцов композита: для ПДМС с одностенными нанотрубками (ОУНТ) порог перколяции находится в интервале от 0,05 до 0,30 масс. %, для ПДМС с многостенными нанотрубками (МУНТ) – от 1,0 до 1,5 масс.%. При этом использование одностенных углеродных нанотрубок в количестве 0,5 масс.% снижает удельное электросопротивление композита на основе ПДМС на 12 порядков, повышая электропроводящие свойства композита по сравнению с исходным материалом.

4. Выявлены закономерности изменения механических свойств от типа углеродных наноструктур. Показано, что предел прочности при разрыве увеличивается у ПДМС, модифицированного 1 масс.% одностенных нанотрубок – на 225%; 1 масс.% многостенных нанотрубок – на 238%; 1 масс.% мастербатча на основе одностенных нанотрубок – на 281% в сравнении с исходным материалом.

5. Разработаны оригинальные методики определения коэффициента тензочувствительности композитов на основе ПДМС, позволившие исследовать в режиме циклической деформации «нагружение-разгружение» при больших упругих деформациях до 25% и в режиме изгибающих напряжений. Оригинальность методик и определения коэффициента тензочувствительности нанокомпозитов в режиме циклической деформации «нагружение-разгружение» заключается в специальном зажимном креплении, которые были напечатаны на 3D-принтере из пластика PETG и выступали в качестве диэлектрика. Дополнительно на них установлены контактные площадки из текстолита, покрытого медной фольгой, обеспечивающего возможность припаивания контактов измерительной системы. Оригинальность методики определения коэффициента тензочувствительности нанокомпозитов в режиме изгибающих напряжений заключается в том, что установка позволяет фиксировать образец на цилиндрическом стержне и в момент фиксации измерять электросопротивление. Для определения коэффициента тензочувствительности нанокомпозита предложена новая формула, учитывающая толщину образца и диаметр цилиндрического стержня, вокруг которого осуществлены изгибающие напряжения.

6. Выявлены закономерности изменения тензочувствительных свойств композитов на основе ПДМС от типа углеродных наноструктур. Добавление 1 масс.% углеродных нанотрубок при изготовлении тензочувствительного композита приводит к обеспечению значения коэффициента тензочувствительности в режиме циклической деформации «нагружение-разгружение» около 0,4 и 1,0 для ОУНТ и МУНТ, соответственно. Показано, что в режиме изгибающих напряжений добавление 0,5 масс.% углеродных нанотрубок для получения тензочувствительного композита, модифицированного мастербатчем, обеспечивает значение коэффициента тензочувствительности около 2.

7. Впервые изготовлены элементы на основе разработанных материалов на основе ПДМС, модифицированного углеродными наноструктурами, сенсорной системы мониторинга напряженно-деформированного состояния конструкций рельсовых плетей. Разработанный материал в качестве тензочувствительного элемента цифровой

сенсорной системы для мониторинга напряженно-деформированного состояния конструкций прошел промышленные испытания в Красноярском отделении ОАО «РЖД».

8. Установлено, что при оценке деформации конструкций в режиме циклических деформаций «нагружение-разгрузка» наиболее эффективно применение тензочувствительного композита на основе ПДМС, модифицированного многостенными углеродными нанотрубками в количестве 1,0 масс.%, с наибольшим коэффициентом тензочувствительности, равным единице; в режиме изгибающих напряжений композита на основе ПДМС, модифицированного мастербатчем в количестве 0,5 масс.%, обеспечивающим коэффициент тензочувствительности, равный двум.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, входящих в базы данных Scopus и Web of Science

1. Voronina S., Vlasov V., Simunin M., **Semenukha O.**, Shalygina T. The influence of the carbon nanofiller in the PDMS-based composites on the strain resistive effect // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2025. PP. 1-12.
2. **Semenukha O.V.**, Voronina S. Yu. Creation of reinforced strain-sensitive fibrous nanocomposite material // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2023. №6 (408). PP. 241-246. DOI 10.47367/0021-3497_2023_6_241.

Публикации в научных журналах, входящих в перечень ВАК

3. **Семену́ха О. В.**, Воронина С. Ю., Воронин И. А. Влияние технологических параметров на свойства электропроводящих материалов // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. 2024. № 6. С. 45-50. DOI: 10.46418/0021-3489_2024_70_06_08.
4. Flerko M.Yu., Voronina S.Yu., Antishin D.V., Shalygina T.A., **Semenukha O.V.** A method for modifying the surface of silicon carbide with a controlled number of functional groups on surface. Journal of Advanced Materials and Technologies. 2022. №7. PP. 281-289. DOI:10.17277/jamt.2022.04.pp.281-289.

Материалы конференций

5. **Семену́ха, О. В.** Влияние углеродных наполнителей на электрофизические свойства эластомеров / **О. В. Семену́ха**, Т. А. Шалыгина // Химия и химическая технология в XXI веке : Материалы XXI Междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых им. Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвящ. 110-летию проф. А.Г. Стромберга, Томск, 21–24 сент. 2020 г. – Томск : Нац. исслед. Томский политехн. ун-т, 2020. – С. 663–664.
6. **Semenukha, O. V.** Rheological evaluation of silicone nanocomposites modified with carbon additives for technological processing / **O. V. Semenukha**, Т. А. Shalygina, М. Yu. Flerko, М. G. Barsukov // Молодежь. Общество. Современная наука, техника и инновации. – 2022. – No. 21. – P. 302-303.
7. **Семену́ха, О. В.** Наноконпозиционный тензочувствительный материал для гибкого элемента трансформируемых конструкций / **О. В. Семену́ха** // Молодёжь и будущее авиации и космонавтики : сб. аннотаций конкурс. работ XV Всероссийского межотрасл. молодеж. конкурса науч.-техн. работ и проектов, М., 20–24 нояб. 2023 г. – М.: Перо, 2023. – С. 171–172.
8. **Семену́ха, О. В.** Возможность применения тензочувствительного наноконпозиционного материала для мониторинга состояния трансформируемых конструкций / **О. В. Семену́ха**, С. Ю. Воронина, С. А. Фесик // Решетневские чтения :

материалы XXVII Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. памяти акад. М.Ф. Решетнева. В 2 ч., Красноярск, 08–10 нояб. 2023 г. – Красноярск: Сибирский гос. ун-т науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнева, 2023. – С. 601–603.

9. **Семенуха, О. В.** Разработка гибкого тензочувствительного материала для больших деформаций при мониторинге состояния трансформируемых конструкций / **О. В. Семенуха** // Молодёжь и будущее авиации и космонавтики: сб. аннотаций конкурс. работ XVI Всероссийского межотраслевого молодежного конкурса, М., 18–22 нояб. 2024 г. – М. : Изд-во Перо, 2024. – С. 187.

10. **Семенуха, О. В.** Технология изготовления нанокompозиционного материала на основе полидиметилсилоксана, модифицированного гибридным наполнителем / **О. В. Семенуха, С. Ю. Воронина** // Новые полимерные композиционные материалы : материалы XX Междунар. науч.-практ. конф., Нальчик, 04–10 июля 2024 г. – Нальчик : Кабардино-Балкарский гос. ун-т им. Х.М. Бербекова, 2024. – С. 278.

11. Воронина, С. Ю. Влияние модификаторов эпоксидного связующего на тензочувствительность композита при мониторинге состояния конструкции / С. Ю. Воронина, С. А. Фесик, **О. В. Семенуха, Н. В. Еремин** // Полимеры - 2024 : сб. тез. 9-й Всероссийской Каргинской конф., Москва, 1–3 июля 2024 г. — М.: ООО «Месол», 2024. — С. 302.

12. **Семенуха, О. В.** Исследование влияния технологических параметров на свойства электропроводящих материалов: роль вязкости, концентрации и способов диспергирования / **О. В. Семенуха, С. Ю. Воронина** // Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах : тез. докл. V Междунар. науч. конф., Санкт-Петербург, 09–10 дек. 2024 г. – СПб.: СПбГУПТД, 2024. – С. 45–50.

Патенты:

1. Патент № 2800738 С2 РФ, МПК G01L 1/22, B82Y 30/00. Способ изготовления тензорезистивного датчика, выполненного в виде тканого полотна из проводящих углеродных волокон и диэлектрических волокон: № 2021139582: заявл. 27.12.2021 : опубл. 27.07.2023 / М. М. Симунин, С. Ю. Воронина, **О. В. Семенуха**.

2. Патент № 2810692 РФ, МПК G01L 1/22. Тензочувствительный силиконовый сенсор и способ его крепления: № 2022130205: заявл. 21.11.2022: опубл. 28.12.2023 / М. М. Симунин, С. Ю. Воронина, **О. В. Семенуха**.

3. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023682354 РФ. Разработка цифровой сенсорной системы для мониторинга предотказного состояния рельсовых плетей с использованием наномодифицированных композиционных материалов: № 2023681784 : заявл. 24.10.2023: опубл. 24.10.2023 / Т. Г. Орешенко, А. В. Смирнов, И. В. Назаров, **О. В. Семенуха**.

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю к.х.н. Ворониной С.Ю., д.т.н. Ворончихину В.Д. и к.т.н. Власову В.В. за помощь при выполнении работ в ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева».