

**ФНСКС-2020**

**28-30 сентября 2020 года**

**Минск, Беларусь**



**О роли взаимодействия  
наноструктурных вискерсов  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  с макромолекулами  
полимеров в композиционных  
материалах**

**Ульянова Т.М.<sup>1</sup>, Витязь П.А.<sup>2</sup> Овсеенко Л.В.<sup>1</sup>,  
Крутько Н.П.<sup>1</sup>**

*1–Институт общей и неорганической  
химии НАН Беларуси,*

*2–Президиум НАН Беларуси*

- Постоянно возрастающие требования к экологической чистоте и снижению энергоемкости технологических процессов заставляют создавать новые композиционные полимерные материалы с минеральными и органическими компонентами. Универсальный принцип разработки полимерных композиционных материалов предусматривает использование различных, в том числе гибридных, наполнителей и модификаторов.
- В последнее время для повышения эксплуатационных характеристик композитов вводят небольшие добавки наноструктурированных веществ.

### **Цель НИР**

**Изучение влияния наноструктурных вискерсов оксида алюминия на структуру и свойства композиционных материалов с различными полимерными матрицами.**

# Наноструктурные вискерсы (микронные волокна) оксида алюминия

**Получение:** Наноструктурные волокна  $\text{Al}_2\text{O}_3$  различной кристаллической структуры синтезировали методом, включающим насыщение раствором соли алюминия капиллярное и внутримолекулярное пространство макромолекул волокнистой целлюлозы с последующей ее термообработкой по специальному режиму. В результате сложных процессов термолиза целлюлозы, удаления воды, легколетучих продуктов и окисления углерода формировались волокна оксида алюминия, состоящие из нанозерен. При 650-700°C формировалась кристаллическая структура  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в **у-фазе**, с повышением температуры до 900°C она превращалась в **θ-фазу**, а при 1100°C - в **α-фазу** [1].

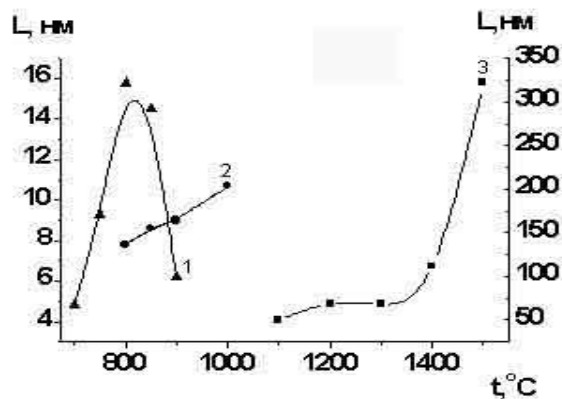
**Рис. 1** целлюлозные волокна – (1),  
наноструктурные волокна  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - (2),  
измельченные наноструктурные вискерсы  
оксида алюминия - (3)



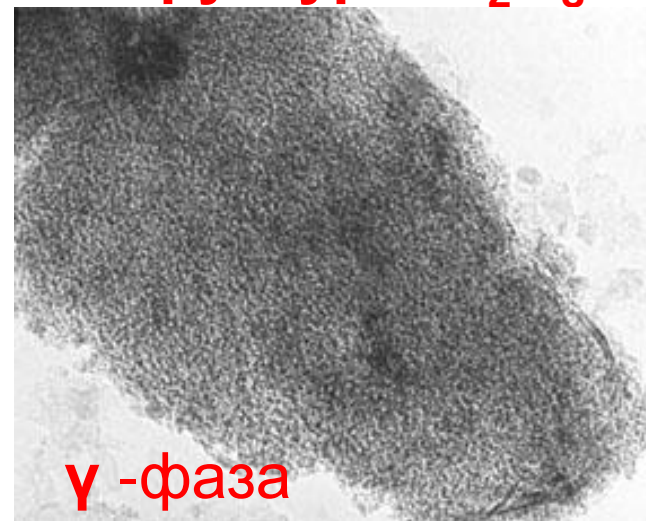
# Рис. 2. Структура и свойства вискерсов

$\text{Al}_2\text{O}_3$  (самая активная  $\gamma$ -фаза, самая прочная -  $\alpha$ -фаза)  
наноструктура  $\text{Al}_2\text{O}_3$

**А**



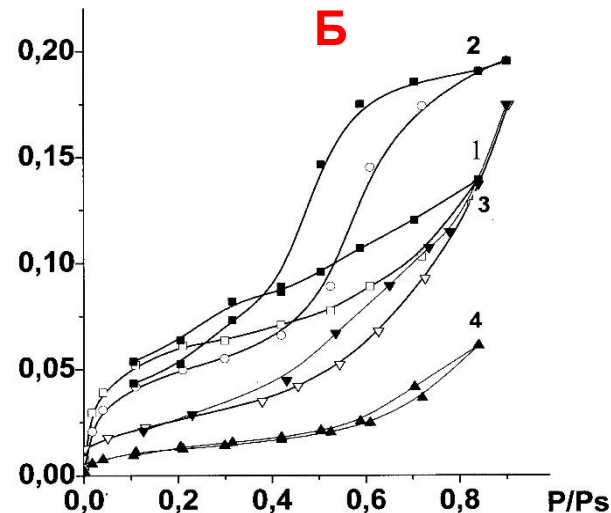
Изменения размеров наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от температуры отжига- **А**:  
(1- $\gamma$ ), (2- $\theta$ ), (3- $\alpha$ );



$\gamma$ -фаза

V, cm<sup>3</sup>/g

**Б**



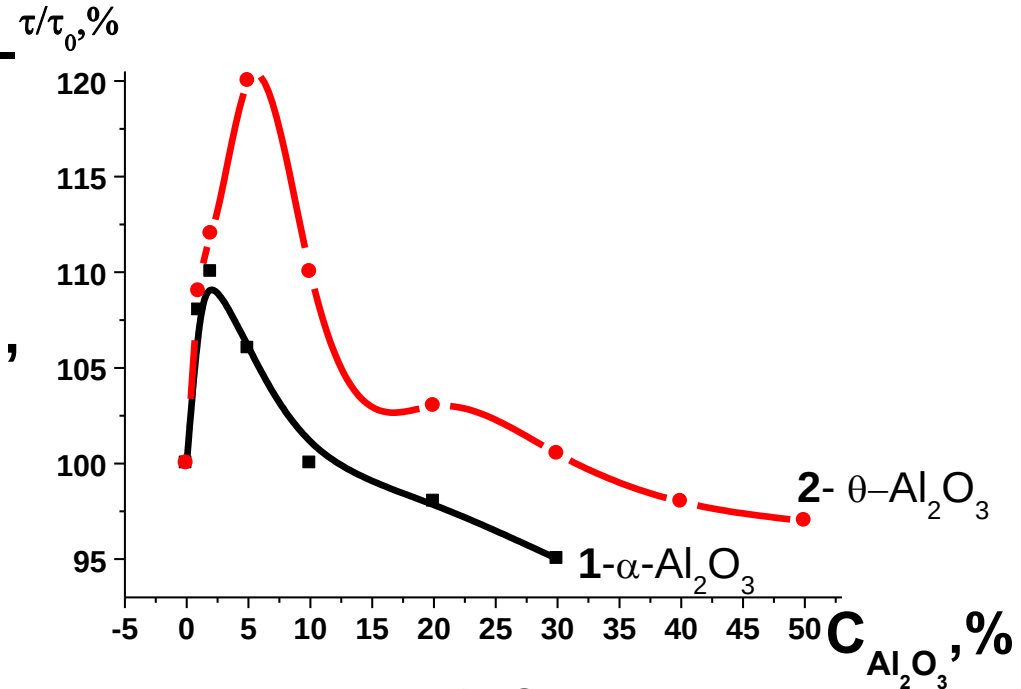
Изменение пористых характеристик вискерсов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (метод БЭТ) от температуры-**Б**:  
1-600, 2-750, 3-900 и 4-1100 °C



$\alpha$ -фаза

# Наноструктурный $\text{Al}_2\text{O}_3$ + Эпоксидиановая матрица ЭД-20

- 1. Матрица: ЭД-20 с отвердителем (ТЭАТ) -10%,
- Армирующий элемент – стальная проволока,
- Наполнитель:  $\theta$ - и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , его содержание изменялось: 0-50 и 0-30 мас%., отверждение  $160^\circ\text{C}$ .
- Изучалась адгезионная прочность стальной проволоки к чистой матрице ЭД-20 и в композитах.
- Модифицирование матрицы ЭД-20 наноструктурными вискерсами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1-  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2-  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) повышает адгезионную прочность высокомодульного армирующего компонента к матрице на 35% [2]

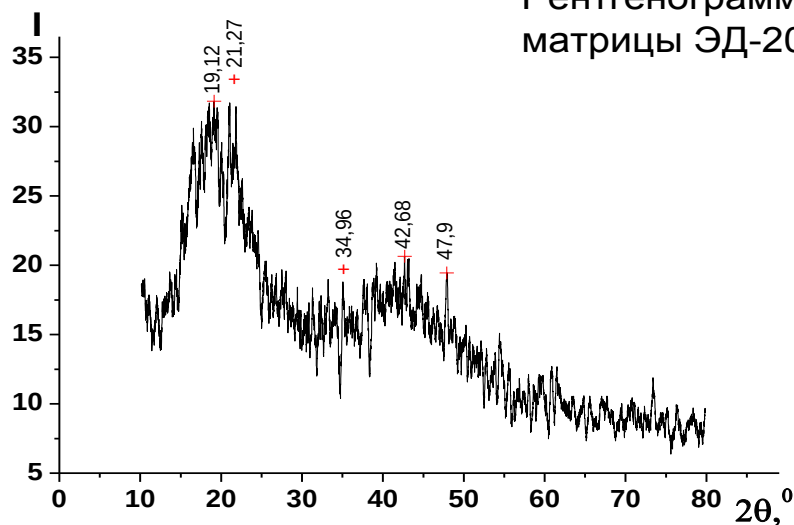


**Рис. 3** Зависимость адгезионной прочности армирующего компонента к матрице ЭД-20 от содержания вискерсов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  :  
1 -  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2 -  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

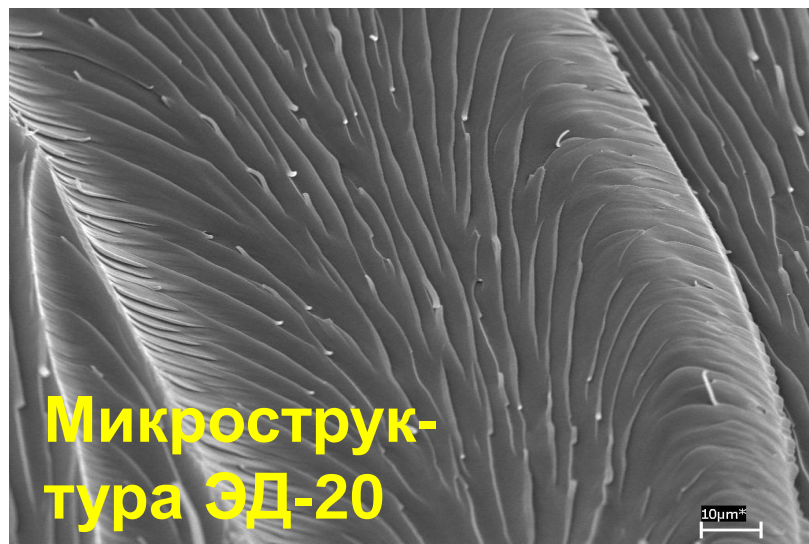
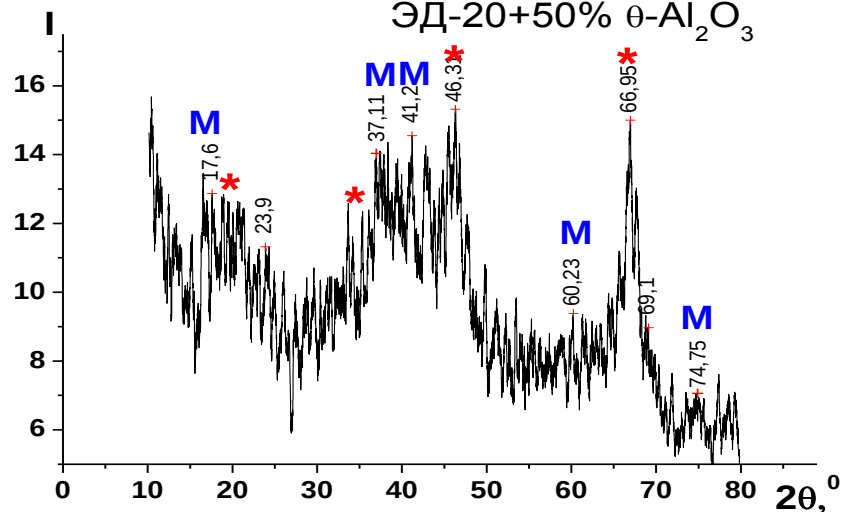


# Изменение кристаллической и микроструктуры матрицы ЭД-20 и композита

Рентгенограмма матрицы ЭД-20



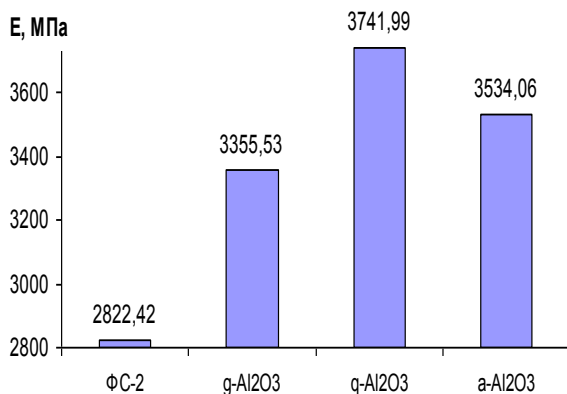
Рентгенограмма композита ЭД-20+50%  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$



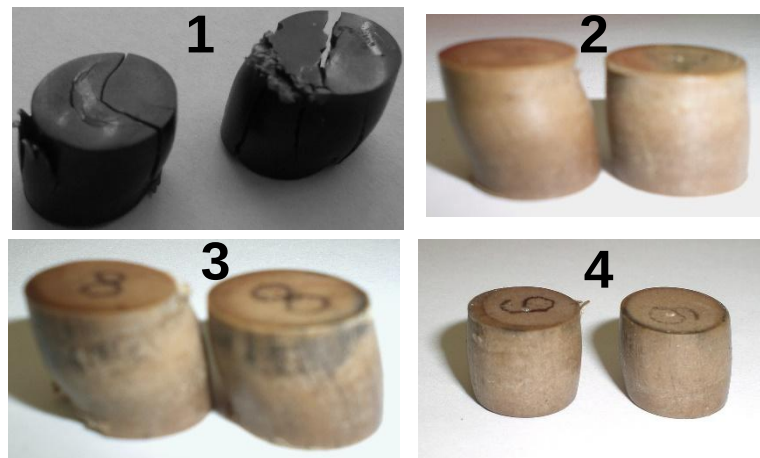
# Влияние наноструктурного $\text{Al}_2\text{O}_3$ на свойства композитов на основе ароматического полиамида С-2

Ароматический полиамид С-2 - фенилон, сополимер изофталевой кислоты с мета- и парафенилениамином характеризуется высокими прочностными характеристиками и хорошей термостойкостью, а потому может быть перспективным для создания композитных материалов. Образцы композитов приготавливали на основе матрицы С-2 с добавкой 17 мас. % наноструктурных вискерсов:  $\gamma$ - ,  $\theta$ - и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Модуль упругости

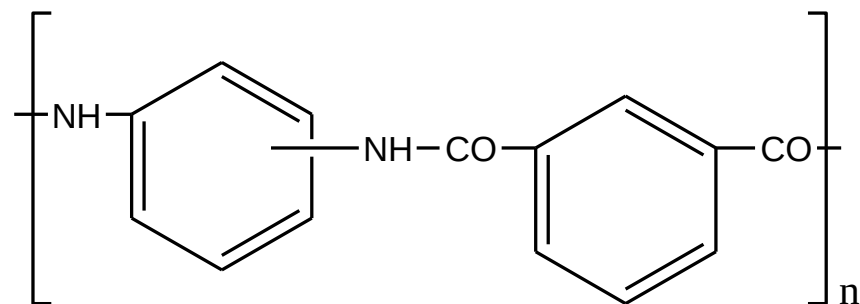
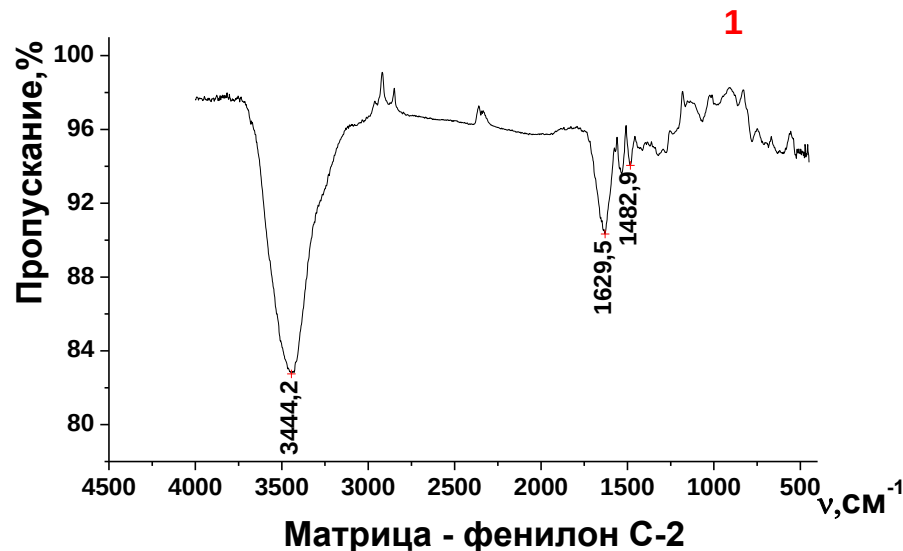


Изменение механических свойств композита по сравнению с чистым фенилоном: модуль упругости увеличился на 919 Мпа, предел текучести при сжатии увеличился на 32 МПа.[3]

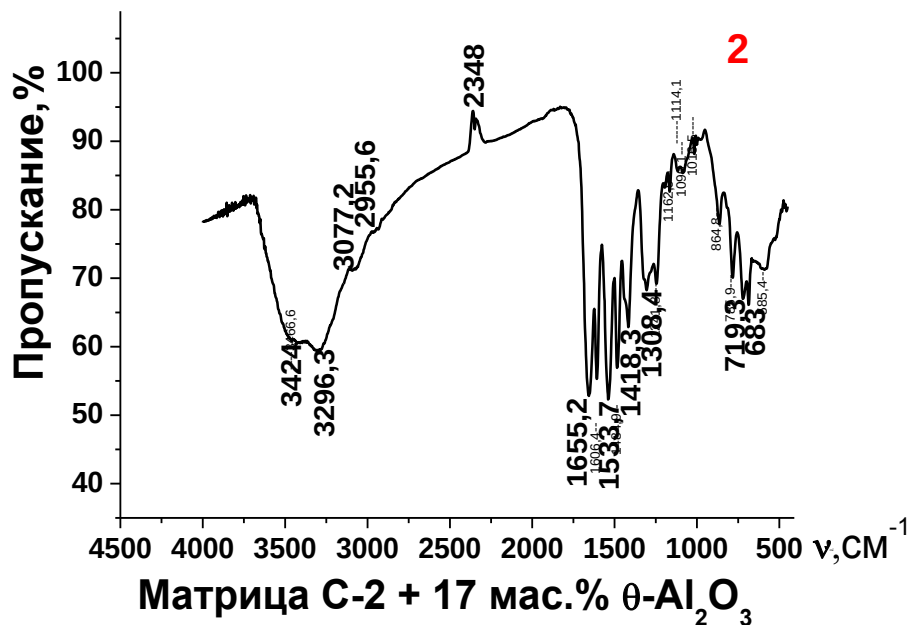


Разрушение С2-(1) и композитов, содержащих 17 мас.% :  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2),  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3) и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4)

# ИК спектры фенилона С-2(1) и композита (2)



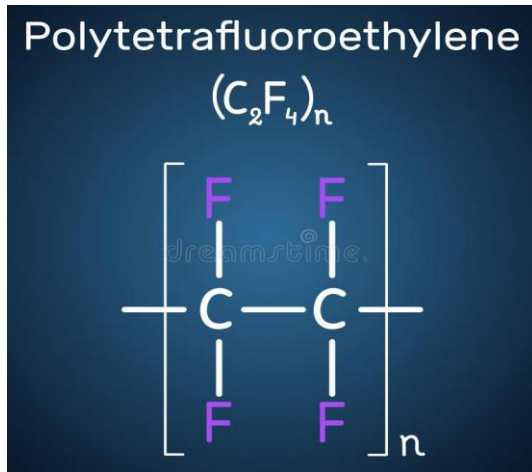
Структурная формула фенилона



Исследование ИК спектров фенилона и композитов показало изменения частот колебаний группы  $\nu$  (N-H) в области частот  $3000\text{--}3600\text{cm}^{-1}$ . Полоса ставится широкой и расщепляется на два пика, что свидетельствует о взаимодействии матрицы и наноструктурного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с помощью водородных связей.



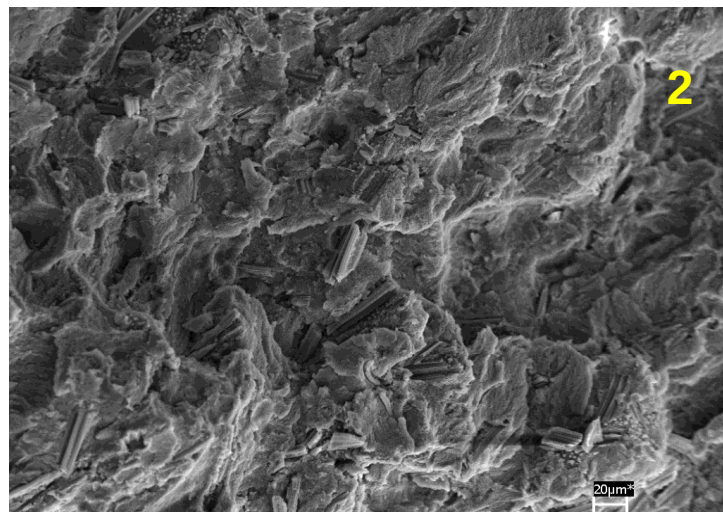
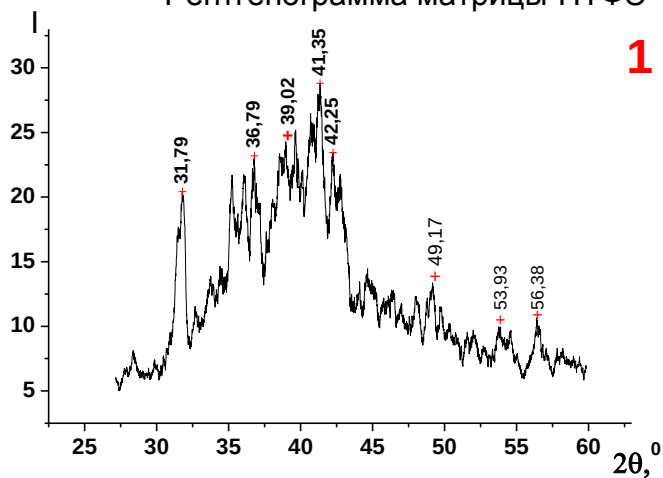
# Структура и свойства композитов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) с наноструктурными вискерсами $\text{Al}_2\text{O}_3$



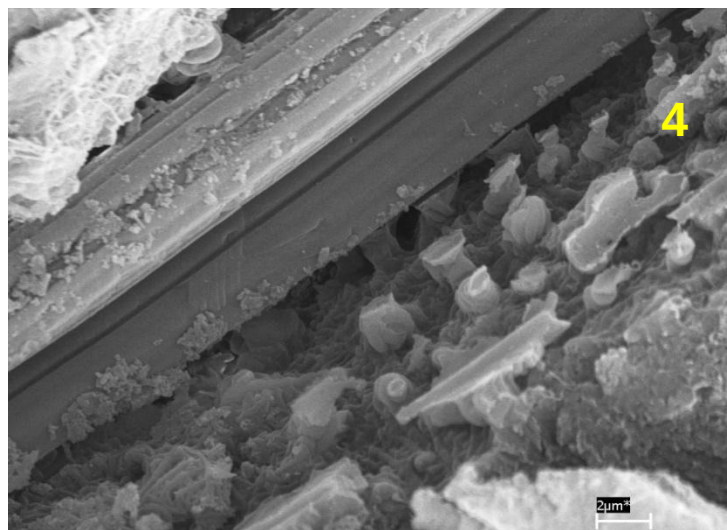
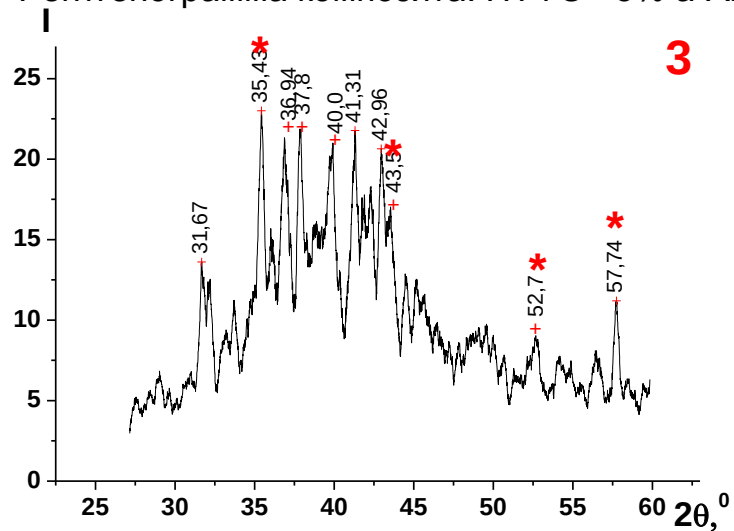
**Матрица ПТФЭ** представляет собой синтетический фтор-полимер, состоящий из углерода и фтора. Он гидрофобен и химически инертен, поэтому его часто используют в контейнерах и трубопроводах для химически активных и агрессивных реагентов, а также в качестве покрытий и имплантатов в медицине, у него низкий коэффициент трения.

В настоящем исследовании для равномерного распределения частиц вискерсов в матрице, а также сохранения дисперсности наполнителя использовался метод совместной активация полимера и наполнителя в планетарной мельнице. Исследования структуры и свойств композитов на основе ПТФЭ показали, что введение активных наноструктурных частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  изменяет процессы рекристаллизации матрицы, повышает степень упорядоченности микроструктуры композитов [4].

Рентгенограмма матрицы-ПТФЭ

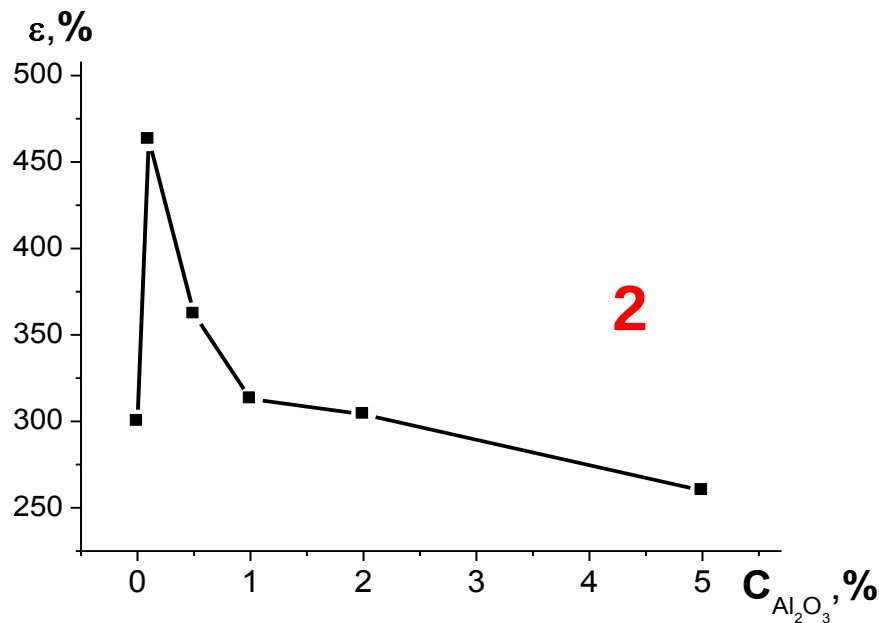
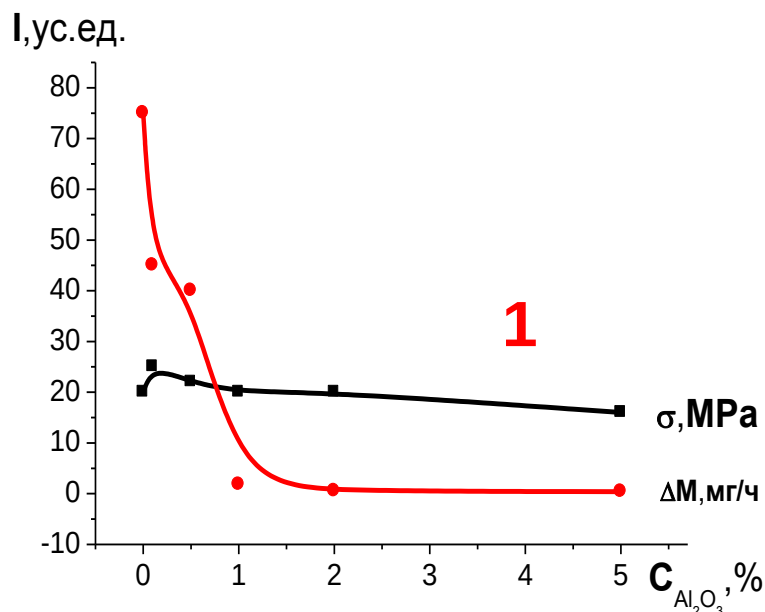


Рентгенограмма композита: ПТФЭ +5% α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Изменение кристаллической и микроструктуры матрицы ПТФЭ - 1 и 2, и композита – 3 и 4**

# Свойства композита на основе матрицы ПТФЭ и наноструктурного наполнителя $\text{Al}_2\text{O}_3$



Изменения прочности при растяжении и потери массы при износе композита – **1**, удлинения при растяжении – **2** от содержания наноструктурного оксида алюминия

Увеличение концентрации наноструктурного наполнителя до **1-2 мас.%** в композите из фторопласта снижает скорость износа деталей в **100-150** раз по сравнению с полимерной матрицей при сохранении деформационно-прочностных характеристик материала.

# ВЫВОДЫ

- **1.** На границе фаз: полимерная матрица – наноструктурный наполнитель происходит физико-химическое взаимодействие компонентов с помощью функциональных:  $\text{CH-}$ ,  $\text{NH-}$ ,  $\text{OH-}$  групп матрицы и водородных связей наполнителя, в результате изменяется упорядоченность макромолекул полимера и его микроструктура.
- **2.** Показано, что введение активных вискерсов оксида алюминия существенно изменяет триботехнические характеристики КМ: снижается и стабилизируется на минимальном уровне износ полимерного материала, снижается и стабилизируется коэффициент трения и температура в зоне трения.
- **3.** Активные наполнители можно использовать для регулирования адгезионных свойств матрицы и армирующего компонента, что важно при получении как высокопрочных жестких, так и эластичных полимерных композиционных материалов.

## Литература:

1. **Ульянова Т.М., Крутько Н.П., Витязь П.А., Титова Л.В., Медиченко С.В.** Особенности формирования структуры тугоплавких соединений на основе  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  // Доклады НАН Беларуси. Т.48. – Минск. 2004, №2, 103 – 108.
2. **Ульянова Т.М., Горбаткина Ю.А, Иванова-Мумжиева В.Г., Калмычкова О.Ю.** Влияние наноструктурных порошков оксида алюминия на структуру и адгезионные свойства эпоксидной смолы // Тезисы докладов Международной конференции Поликомтриб-2007. Гомель: ИММС НАНБ. 2007. С. 25-26.
3. **Ульянова Т.М., Крутько Н.П., Буря А.И., Титова Л.В.** Структура и свойства композитов на основе фенилона с наноструктурным наполнителем  $Al_2O_3$  // Тезисы докладов международной конференции Поликомтриб – 2011. Гомель: ИММС НАНБ. 2011. С.214-215.
4. **Охлопкова А.А., Слепцова С.А., Парникова А.Г., Ульянова Т.М., Калмычкова О.Ю.** Триботехнические и физико-механические свойства нанокompозитов на основе ПТФЭ и оксида алюминия //Трение и износ.-2008.-Т.29, № 6.-С.635-639.