

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 621.7:621.217:678.033:537

**Михайлова  
Лилия Владимировна**

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МАТРИЦ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

по специальности 05.16.09 – материаловедение (химическая промышленность)

Минск 2011

Работа выполнена в учреждении образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы»

Научный руководитель

**Липко Валерий Александрович**,  
доктор физико-математических наук,  
профессор, профессор кафедры  
теоретической физики УО  
«Гродненский государственный  
университет имени Янки Купалы», г.  
Гродно

Официальные оппоненты

**Иванов Александр Сергеевич**,  
доктор технических наук, профессор,  
заведующий кафедрой химии УО  
«Белорусский государственный  
университет транспорта», г. Гомель;  
**Крутько Эльвира Тихоновна**,  
доктор технических наук, профессор  
кафедры технологии  
нефтехимического синтеза и  
переработки полимерных материалов  
УО «Белорусский государственный  
технологический университет»,  
г. Минск

Оппонирующая организация

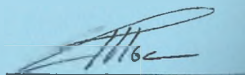
ЗАО «Солнгорский институт проблем  
ресурсосбережения в опытным  
производством»

Защита состоится 6 декабря 2011 в 12.30 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04, УО «Белорусский государственный технологический университет», Республика Беларусь, 220006, г. Минск, ул. Сурдолова, 13а, зал заседаний ученого совета, ауд. 240, корп. 4.  
E-mail: [mtaf@bgtu.unibel.by](mailto:mtaf@bgtu.unibel.by), факс 80173276317

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УО «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан \_\_\_\_ ноября 2011 г.

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций  
кандидат технических наук, доцент



Гончар О.Я.

## ВВЕДЕНИЕ

Различные отрасли промышленности, определяющие устойчивое развитие Республики Беларусь увеличивают объемы потребления функциональных материалов нового поколения – нанокompозитов на основе полимерных, металлических, керамических и совмещенных матриц.

Обоснование выбора компонентов функциональных материалов и технологии их изготовления и переработки базируется на установлении основных закономерностей влияния низкоразмерных частиц различного состава и строения на механизм формирования структуры нанокompозита. Несмотря на многочисленные литературные источники, посвященные анализу физико-химических, теплофизических, технологических особенностей образования и взаимодействия низкоразмерных частиц (НРЧ) с матрицами различного состава и строения, в настоящее время отсутствуют устоявшиеся методологические подходы к созданию нанокompозиционных материалов с заданными параметрами служебных характеристик. Особый интерес представляют функциональные наноматериалы на основе полимерных и олигомерных матриц, обладающие преимуществами перед другими видами композитов вследствие высокопроизводительной технологии изготовления изделий, возможности переработки отходов, широкого диапазона варьирования служебных характеристик.

В связи с изложенным актуальной является разработка теоретических предпосылок для обоснованного выбора компонентов функциональных наноматериалов на основе полимерных матриц для применения их в отечественной промышленности.

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами.** Диссертационная работа выполнена на кафедре теоретической физики и кафедре материаловедения и ресурсосберегающих технологий учреждения образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы» в рамках ГКПН программ: А-15-06 «Наноматериалы и нанотехнологии» (№ госрегистрации 200754, срок исполнения 03.04.2006 – 31.12.2010) задание № 5.17 «Исследование влияния размера и формы наночастиц на их модифицирующие свойства при создании композитов на основе полимеров»; А-16-06 «Кристаллохимические и молекулярные структуры 06» (№ госрегистрации 2007514, срок исполнения 03.04.2006 – 31.12.2010) задание «Изучение влияния дефектов и состава кристаллов на динамические процессы на их ювенильных поверхностях» и научного задания «Разработать технологию получения наномодификаторов на основе природных силикатов, активированных в условиях высокоэнергетического воздействия (№ госрегистрации 20091287, срок исполнения 01.01.2009 – 30.06.2010).

**Цель и задачи исследования.** Целью работы является исследование влияния особенностей кристаллохимического строения и энергетического

состояния наноразмерных частиц на структуру и служебные характеристики полимерных матриц.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

1. Исследовать влияние кристаллохимических параметров на габитус и энергетическое состояние наноразмерных частиц и их модифицирующее действие в полимерных матрицах.

2. Осуществить анализ размерных параметров наночастиц с применением рентгеноструктурного метода.

3. Провести оценку размерных факторов наночастиц различных технологий получения.

4. Разработать составы наноконпозиционных функциональных материалов на основе полимерных, олигомерных и соицененных матриц и осуществить их опытно-промышленную проверку.

*Объект исследования* – наноразмерные углеродсодержащие, силикатсодержащие, фторсодержащие, металлические и оксидные частицы, наноконпозиционные материалы на основе термопластичных полимерных матриц и полимер-олигомерных смесей.

*Предмет исследования* – механизмы формирования наносостояния низкоразмерных частиц и их модифицирующего действия в полимерных матрицах.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Структурно-химические принципы анализа влияния габитуса наноразмерных частиц, полученных по различным технологиям, на их активность при применении в качестве модификаторов высокомолекулярных матриц.

2. Методика оценки размерных параметров наночастиц с применением рентгеноструктурного анализа.

3. Структурно-химические модели формирования особого энергетического состояния низкоразмерных частиц и поверхностных слоев твердых субстратов металлополимерных систем.

4. Разработанные составы наноконпозиционных функциональных материалов на основе термопластичных и смесевых матриц с повышенными показателями триботехнических и гидрофобных характеристик.

*Личный вклад соискателя* состоит в формировании цели и задач исследования, разработке физическо-химических представлений о механизмах образования активного состояния низкоразмерных частиц различного состава, структуры и технологии получения и их модифицирующего действия в высокомолекулярных матрицах. Соискатель осуществлял проведение экспериментальных исследований, участвовал в обсуждении результатов и формировании основных выводов. Изданы две статьи без соавторов в научных журналах, включенных в перечень изданий РБ для опубликования результатов диссертационных исследований. Исследования эксплуатационных характеристик разработанных наноконпозиционных функциональных материалов в виде гидрофобных и триботехнических покрытий проводились на промышленных предприятиях (ОАО «Белкард», ОАО «БелТАПАЗ») совместно



с сотрудниками учебно-методического центра «Промагроماش» ОАО «Белкард».

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты научных исследований и их инженерных приложений были доложены и обсуждены на профильных научных, научно-технических конференциях, симпозиумах и семинарах: Республиканской научно-технической конференции «Промышленность региона: проблемы и перспективы инновационного развития» (г. Гродно, 2011г.), Международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология. Поликомтриб – 2009», (г. Гомель, 2009г.), Двадцать девятой международной конференции и семинаре «Композиционные материалы в промышленности. Трубопроводы из полимерных композиционных материалов: изготовление, проектирование, строительство, эксплуатация» (г. Ялта, Украина, 2009 г.), Девятой ежегодной международной промышленной конференции «Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях» (п. Славское, Украина, 2009 г.), Международной научно-технической конференции «Современные проблемы механики» (г. Ташкент, Узбекистан, 2009), Международной научно-технической школе-конференции «Молодые ученые – 2008» (г. Москва, Россия, 2008 г.), XVI Международной научно-технической конференции «Машиностроение и техносфера XXI века» (г. Севастополь, Украина, 2009 г.), VIII<sup>th</sup> International Symposium “Intertribo – 2002” Tribological problems in exposed friction systems proceeding. (The High Tatras, 2002), 1<sup>ой</sup> Международной научно-практической конференции «Композиционные материалы в промышленности» «Славполиком» (г. Ялта, Украина, 2001 г.), Международной научной конференции «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах» (г. Минск, 2000 г.), IX, X, XI Республиканских научных конференциях студентов и аспирантов «Физика конденсированного состояния» (г. Гродно, 1999 г.).

**Опубликованность результатов диссертации.** По результатам выполненных исследований опубликовано 46 печатных работ, в т.ч.: 1 монография (в соавторстве: Л.В. Ахмадиева, А.С. Воронцов, В.В. Клецко, В.А.Струк), 12 статей в научных журналах, включенных в перечень научных изданий Республики Беларусь для опубликования результатов диссертационных исследований (3,1 авторских листа), 24 – материалы профильных научных конференций, 8 – тезисов докладов, 2 патента на изобретение Республики Беларусь.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, библиографического списка, приложения. Полный объем диссертации составляет 185 страниц: 127 страниц занимает текст диссертации (содержит 37 рисунков на 14 страницах и 23 таблицы, расположенных на 12 страницах), 26 страниц – библиографический список: включает 309 позиций, в том числе 45– собственные публикации соискателя и 2 патента на изобретение РБ.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Первая глава** диссертационной работы содержит анализ современных исследований, посвященных особенностям структуры и технологии наноразмерных объектов и нанокomпозиционных материалов на полимерных матрицах.

Среди применяемых в настоящее время методов формирования композиционных материалов на основе полимерных, олигомерных и полимер-олигомерных матриц особую актуальность имеют направления, связанные с модифицированием промышленно выпускаемых связующих с помощью функциональных наполнителей и модификаторов, а также энергетических воздействий, направленных на изменение молекулярной, надмолекулярной структуры и межмолекулярного взаимодействия. Это обусловлено возможностью использования традиционного технологического оборудования для изготовления и переработки композитов и регулирования показателей их служебных характеристик в заданном диапазоне.

В связи с развитием промышленных технологий получения НРЧ различного состава существенно расширилась гамма нанокomпозитов, однако общие методологические подходы к их созданию в настоящее время отсутствуют. В значительной степени сложившаяся негативная ситуация обусловлена недостатком физически обоснованных модельных представлений, которые бы устанавливали и объясняли связь между размерным фактором и параметрами активности НРЧ в процессах взаимодействия с полимерной матрицей. На основании аналитического обзора сформулированы цель и задачи исследования.

**Во второй главе** диссертационной работы описаны методики исследования физико-химических и структурных особенностей низкоразмерных частиц различного состава и технологии получения и механизма их взаимодействия с матрицами.

В качестве матричных связующих использовали термопластичные полимеры: полиамид ПА6, полиамид ПА11, полиэтилен низкого давления (ПЭНД), полиэтилен высокого давления (ПЭВД), сополимеры этилена и винилацетата (СЭВА), полипропилен (ПП), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), которые производят на ОАО «ХимволокноГродно», ОАО «ХимволокноМогилев», ОАО «Полимир», а также на предприятиях РФ. Термопластичные полимерные материалы использовали в состоянии промышленной поставки в соответствии с нормативной документацией в гранулированном виде.

Совмещенные полимер-олигомерные связующие представляют собой основу лакокрасочных материалов (ЛКМ) – эмалей холодного отверждения марки ЭП-1236 и ЭП-1267 (ТУ 2313-122.00209711-02) и горячего отверждения ПФ-266 (ТУ РБ 500021625.095-2001) и МЛ-12 (ТУ РБ 002004547.089-2000).

Наноразмерные модификаторы представляют собой продукты различного состава и технологии получения: ультрадисперсные углеродсодержащие продукты дегидроационного синтеза (УДАГ, УДА), силикатсодержащие

продукты (слоды, глины, кремьнь, шунгит). Металлические низкоразмерные частицы получали разложением солей-прекурсоров (формиатов и оксалатов) в расплаве термопластичной матрицы.

Для модифицирования полимерных и совмещенных матриц использовали также оксидные соединения (ОМ), образующиеся в процессе производства металлических полуфабрикатов на ЗАО «Северсталь» (РФ) и продукты термогазодинамического синтеза (ТГД) политетрафторэтилена, выпускаемые под торговой маркой «ФОРУМ» (Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, РФ).

Физико-химические процессы, протекающие при взаимодействии наноразмерных частиц с полимерными и совмещенными матрицами, исследовали с применением методов ИК-спектроскопии (Tensor 27), ТСТ-анализа (ST-1), рентгеновской дифрактометрии (ДРОН 2,0), ЭПР-спектроскопии, ДТА (Thermoscan-2), атомной силовой микроскопии (НАНОТОП-III) и электронной микроскопии (Mira Teskan) по общепринятым методикам.

Анализ морфологии, строения и габитуса наночастиц осуществляли методами АСМ и рентгеноструктурного анализа (ДРОН 2,0, ДРОН 3,0). Для оценки размеров НРЧ использовали метод рентгендифрактометрического анализа с применением формулы Шеррера.

Зарядовое состояние наночастиц и нанокмполитов исследовали методом термостимулированных токов (ТСТ-анализа), на установке, разработанной ОДО «Микротестмашины».

Физико-механические, адгезионные и триботехнические характеристики нанокмполитов и изделий из них определяли по стандартным методикам.

**В третьей главе** диссертационной работы рассмотрены физико-химические принципы анализа особенностей строения наноразмерных частиц и механизма их модифицирующего действия в полимерных матрицах.

Применяемые в настоящее время наноразмерные модификаторы полимерных связующих существенно отличаются не только по составу и строению, но и по размерному фактору, при котором проявляется их комплексное действие на структуру высокомолекулярной матрицы. Для обоснованного определения размерной границы, ниже которой дисперсные частицы вещества переходят в наносостояние, необходимо установление основных критериев наноразмерности на основе анализа структурных, энергетических факторов во взаимосвязи с размерным.

На основании критерия меры дисперсности  $\delta$ , равной  $\delta = -\ln d$ , где  $d$  – поперечный размер частицы, предложена классификация вещественных объектов, включающая 10 классов.

К числу основных факторов, определяющих модифицирующие свойства дисперсных частиц, относятся химический состав, структурная модель («идеальный структурный мотив» по Н.В. Белову), которые объединяются понятием «структурно-химическая модель» для некристаллических веществ и «идеальная кристаллохимическая модель» – для кристаллов. Третьим



важнейшим фактором являются тип и наличие дефектов строения, четвертым – характеристики окружающей среды.

Анализ свидетельствует о том, что существенное влияние на эти факторы оказывает метод получения наноразмерного объекта. В зависимости от использованной технологии получения НРЧ обладают при одном и том же составе различным габитусом и энергетическим состоянием.

С применением теории групп и матричного описания точечных симметрий систематизированы НРЧ, получаемые методом диспергирования полуфабрикатов. Приведены изображения многогранников общей правильной формы для всех 32 точечных групп.

При диспергировании кристаллического полуфабриката, пока поверхностная энергия не играет существенной роли, образуются частицы, имеющие форму полиэдров. Кристалл при механическом дроблении ограничивается плоскостями с наибольшей ретикулярной плотностью. Увеличение степени диспергирования повышает поверхностную энергию и в соответствии с принципом наименьшей энергии образуются микрочастицы с формой, близкой к сферической или эллипсоидной. Точечные группы позволяют предсказать форму наночастиц, получаемых диспергированием: для наночастиц на основе кристаллов кубической сингонии наиболее вероятной формой является сфера; для средних сингоний – эллипсоид вращения; для кристаллов со спайностью – частица будет иметь чешуйчатую форму. У наночастиц, полученных диспергированием полуфабрикатов низших сингоний, наиболее вероятной формой является трехосный эллипсоид, который в предельных случаях приобретает форму чешуйки, или вискера.

Наночастицы получают не только диспергированием, но и конденсированием из жидкой или газообразной среды. Рассмотрены физические принципы формирования частиц с различной кристаллической решеткой (ОЦК, ГЦК, ГПУ) в рамках модели шаровых упаковок. Показано, что метод плотнейших упаковок позволяет определить форму наночастицы.

Для оценки активности наночастицы необходимо не только определение габитуса, но и размерных параметров. Разработана методика оценки размеров НРЧ на основании дифракционного метода.

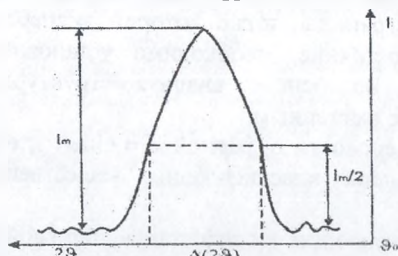


Рисунок 1 – Характеристики рефлекса

Параметрами рентгеновского рефлекса являются: максимальная интенсивность ( $I_m$ ), полуширина ( $\Delta 2\vartheta$ ) и интегральная интенсивность  $I$  ( $\vartheta$  – брегговский угол,  $2\vartheta$  – угол дифракции). Так как рентгеновские рефлексы в большинстве случаев имеют форму, близкую к  $\Delta$ -образной, то  $I = I_m \cdot (\Delta 2\vartheta)$  (рисунок 1).

На полуширину и интенсивность рентгеновского рефлекса оказывают влияние различные факторы, в том числе размер кристаллов в



поликристаллическом образце, температура образца и его дефектность как нарушение идеальной структурной модели изучаемого кристалла. Связь между размерами кристаллов ( $L$ ) и полушириной рентгеновского рефлекса ( $\Delta 2\vartheta$ ) определяется условием (1).

$$L = \frac{c \cdot \lambda}{\Delta(\alpha\vartheta) \cdot \cos \vartheta} \quad (1)$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения.

Формула (1) известна как формула Шеррера. Выполненный в работе анализ вывода этой формулы в условиях различных моделей показал, что константа  $c$  принимает значения 0,8; 1,0 и 2,0. При расчете относительных изменений размера в зависимости от степени дисперсности значение  $c$  роли не играет.

На величину интенсивности рефлекса оказывает влияние и температура кристалла. Чем выше температура, тем меньше максимальная интенсивность и тем больше его полуширина. Зависимость ( $\Delta 2\vartheta$ ) от температуры оценивается на основе фактора Дебая-Валлера. Следовательно, температура  $T_L$ , при которой величина ( $\Delta 2\vartheta$ ) так же, как и для того же диспергированного до размера  $L$  кристалла, является температурным «эквивалентом» дисперсности. Установлена зависимость  $T_L = f(L)$ , которая учитывает свойства кристалла и проведено ее физическое обоснование: чем выше класс крупности кристалла, тем больше его удельная поверхность при той же массе. Следовательно, с увеличением класса дисперсности растет внутренняя энергия, мерой которой является температура. Зависимость  $T_L = f(L)$  начинает заметно проявляться при размерах частиц в нанодиапазоне. В этом кроется одна из причин изменения физических свойств частиц при размерах  $L \rightarrow L_0$ , где  $L_0$  – размерная граница между нано- и макросостояния микристаллов.  $L_0$  связана с дебаевской температурой  $\theta_D$  зависимостью:

$$L_0 = 230(\theta_D)^{-1/2} \quad (2)$$

На основе этого можно сделать вывод, что модифицирующие свойства нанонаполнителей зависят не только от их кристаллохимических свойств, но и от размера их частиц, что подтверждается нашими исследованиями и согласуется с литературными данными.

Предложенная формула при любых значениях  $0,8 \leq c \leq 2$  позволяет определить некоторое эффективное, усредненное значение параметра  $\langle L \rangle$ . Это значение может отличаться от значений  $\langle L \rangle$ , определенных другими методами, однако точности определения параметра методом рентгеновской дифрактометрии достаточно для практического использования в инженерных приложениях. Эффективность предложенного метода возрастает в том случае, если необходимо анализировать не абсолютные, а относительные значения параметра  $\langle L \rangle$  по сравнению с некоторым эталонным образцом.

Проведенный комплексный анализ физических факторов, определяющих наноразмерное состояние дисперсных частиц позволяет проводить оценку метода получения НРЧ и их состава для композитов конкретного функционального назначения.

**Четвертая глава** диссертационной работы посвящена анализу механизма модифицирующего действия наноразмерных частиц в полимерных матрицах.

Проведены исследования энергетических параметров низкоразмерных частиц в зависимости от их габитуса, состава и технологии получения с применением представлений квантовой механики и физики конденсированного состояния.

Квантово-механические сравнения объемного и поверхностного состояний частиц показывают, что потенциалы приповерхностных областей являются не просто обрывком волновых функций потенциала в объеме, но и имеют свои особенности, которые проявляются в появлении работы выхода электрона у металлов и ряде поверхностных эффектов у диэлектриков и полупроводников. Предложен механизм образования особого энергетического состояния металлических и диэлектрических образцов, приводящих к появлению поверхностной мозаики, наблюдаемой экспериментально.

При небольших размерах частиц потенциал в приповерхностных областях не равен нулю. Связи поверхностного слоя становятся нескомпенсированными. Изменение поверхностной конфигурации атома приводит к возникновению поверхностной энергии. Следовательно, вблизи поверхности ячейки кристалла искажаются и становятся отличными от объемных. Может возникнуть отличный от нуля дипольный момент, и искажения в ячейках, согласно Н. Ашкрофту, «могут даже создать не равный нулю суммарный электрический заряд на поверхности».

Распределение зарядов на поверхности кристаллов зависит от множества факторов: морфологии поверхности, блочности кристалла, наличия дефектов, а также от кристаллографической плоскости, которой соответствует поверхность. Если грани кристалла кристаллографически неэквивалентны, то есть не связаны точечной группой симметрии, то на каждой грани помимо двойного слоя – внешнего от поверхности отрицательного и приповерхностного положительного – появляется отличный от нуля макроскопический заряд.

Величина заряда определяется поверхностью Ферми. Для частиц Fe и Al симметрия поверхности Ферми существенно отличается от сферы. Следовательно, у этих металлов в поликристаллическом образце будет проявляться зарядовая мозаика в большей степени, чем, например, у меди, у которой симметрия поверхности Ферми почти сферическая. Если металлы относятся не к кубической, а к средним или низшим сингониям (Cu, Ag, Au), то перераспределение зарядов между контактирующими частицами будет наблюдаться всегда, т.к. кристаллофизические различия граней частиц этих металлов обусловлены самой структурой, а величина зарядов зависит от электронных состояний металлов и их дефектности. Из проведенного анализа следует, что на поверхности поликристаллических металлических образцов будет формироваться зарядовая мозаика, которая определяет адгезионные, триботехнические и коррозионные характеристики металлических поверхностей. Появление такой мозаики было показано Г.И. Дистлером в середине XX века.

Аналогичное явление характерно и для поверхностей диэлектриков, образующихся при расщеплении полуфабрикатов слоистых минералов (слюд,

глин) и минералов каркасного и цепочечного строения (кремьнь). Этот эффект обусловлен переходом зарядов через потенциальный барьер, возникающий при образовании ювенильных поверхностей.

Осуществлена оценка размерного фактора, определяющего максимальный размер, при котором у частицы проявляются наносвойства.

Выполнен расчет характерных размеров наночастиц для простых элементов периодической системы элементов Д.И. Менделеева, а также их соединений (галогенидов, полупроводниковых соединений типа  $A^3B^5$  и  $A^2B^6$  и др.).

Проведенные исследования показали, что размерный фактор, определяющий наносостояние частицы, является анизотропной величиной и для разных направлений величина  $L_0$  не является постоянной. Поэтому  $L_0[uvw]$  должна быть описана характеристической фигурой, симметрия которой определяется точечной симметрией кристалла.

Исследован механизм модифицирующего действия наноразмерных частиц в полимерных матрицах различного состава. Установлено существование общих закономерностей влияния наночастиц, обусловленных их специфическим энергетическим состоянием.

Осуществлена оценка содержания наномодификатора, обеспечивающего полное модифицирование связующего. Предложено аналитическое выражение для оценки оптимальной концентрации наномодификатора  $L$ :

$$L = r_1 \left[ 1 + \frac{\rho_f}{\rho_r} \left( \frac{1}{N_r} - 1 \right) \right]^{1/3}. \quad (3)$$

Полученное выражение позволяет осуществить выбор модификатора при создании функционального композита. При этом, учитывая, что модифицирующее действие наночастицы распространяется не менее чем на 2-3 слоя полимерных молекул, то при создании нанокомпозитов общего назначения влияние ее природы (состава) не оказывает решающей роли. Проведенный системный анализ влияния энергетического состояния наноразмерных объектов позволил установить основные закономерности их модифицирующего действия в полимерных матрицах, состоящие в образовании пространственной сетки адсорбционных связей и упорядочении периферийных областей, прилегающих к наночастице.

**Пятая глава** диссертационной работы содержит сведения об инженерных приложениях разработанных физических моделей структуры, энергетического состояния наноразмерных модификаторов и механизма формирования функциональных нанокомпозитов, в виде функциональных композиционных материалов.

Учитывая многообразие условий эксплуатации изделий из функциональных нанокомпозиционных материалов, осуществлен выбор наноразмерных модификаторов по критериям активности действия, доступности сырьевых источников, технологичности процесса изготовления и введения в полимерную матрицу.

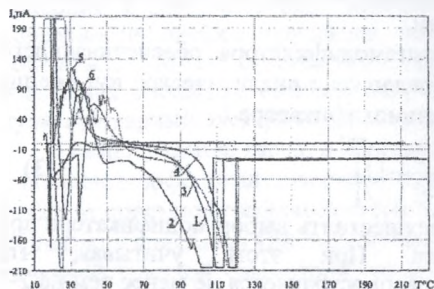
Активность модифицирующего действия наночастиц различного состава, строения и технологии получения предложено оценивать по энергетическому



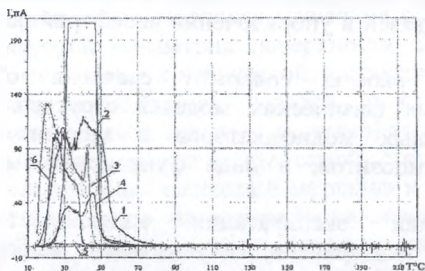
состоянию, которое определяется наличием нескомпенсированного заряда и строением уровней Ферми.

Как показано исследованиями проф. Л.С. Пинчука и сотрудников, характерным признаком активности наночастицы является наличие нескомпенсированного заряда, который может быть обусловлен особенностями синтеза, кристаллохимического и молекулярного строения или технологии обработки полуфабриката. Приведенные на рисунках 2 – 5 спектры ТСТ-анализа наночастиц шунгита, УПТФЭ, трепела, углеродных нанотрубок свидетельствуют о наличии в их структуре носителей заряда различного типа.

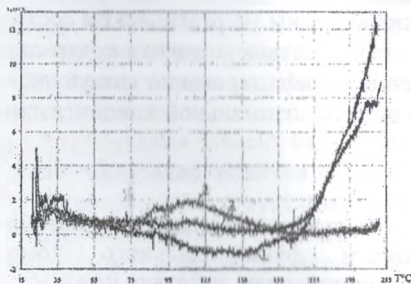
Анализ спектров термостимулированных токов дисперсных частиц свидетельствует о наличии характерных общих и индивидуальных признаков (рисунки 2 – 5). Так, для частиц природного происхождения (трепела, шунгита, кремния, гранитной муки) характерной особенностью является наличие в спектре ТСТ интенсивного эффекта в области температур 15 – 60°C. Положение максимума этого эффекта зависит от кристаллохимического строения и состава частицы, а также от температуры термообработки.



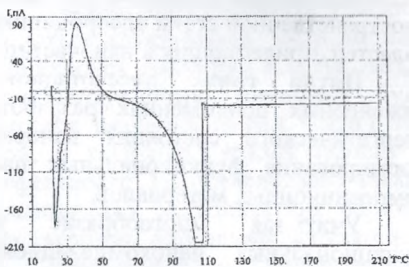
**Рисунок 2 – Характерный вид ТСТ-спектра дисперсных частиц шунгита исходного (1) и термообработанного при 100°C (2), 200°C (3), 400°C (4), 600°C (5), 800°C (6)**



**Рисунок 4 – Характерный вид ТСТ-спектра трепела исходного (1) и термообработанного при 100°C (2), 200°C (3), 400°C (4), 600°C (5), 800°C (6)**



**Рисунок 3 – Трансформирование ТСТ-спектра «Форума» исходного (1) и термообработанного при 100°C (2), 200°C (3), 400°C (4), 600°C (5), 800°C (6)**



**Рисунок 5 – Характерный вид ТСТ-спектра углеродных нанотрубок**



Для частиц шунгита в спектрах ТСТ наблюдается две области протекания нанотоков в диапазоне температур 15 – 40°C и 70 – 120°C (рисунок 2). При повышении температуры обработки дисперсных частиц шунгита в диапазоне 100 – 400°C наблюдается увеличение интенсивности тока в обоих температурных областях. Пористая структура продуктов термообработки шунгита обладает повышенной адсорбционной способностью, поэтому интенсивность тока в образцах, термообработанных при 600°C и 800°C достаточно велика, что свидетельствует о высокой активности такого модификатора в процессах взаимодействия с окружающей средой, в т.ч. с олигомерными и полимерными компонентами, находящимися в растворе или расплаве.

Для наноразмерного высокомолекулярного наполнителя, полученного методом термогазодинамического синтеза, – ультрадисперсного политетрафторэтилена «Форум» – характерными отличиями спектра ТСТ являются изменение интенсивности токопрохождения в диапазоне температур 75 – 155°C и 160 – 215°C в зависимости от температуры предварительной термообработки (рисунок 3). Повышение температуры предварительной обработки приводит к удалению олигомерных фракций с низкой температурой плавления (60 – 80°C, 95 – 120°C, 135 – 160°C) и увеличению вклада радикальных продуктов более высокой молекулярной массы.

Наноразмерные частицы плазмохимического синтеза – углеродные нанотрубки подобно продуктам взрывного синтеза УДА, УДАГ обладают активностью, как в низко-, так и в высокотемпературной области (рис.5).

Таким образом, исследованные низкоразмерные модификаторы различного состава, строения и технологии получения обладают активностью в различных температурных диапазонах. Поэтому при выборе модификатора для конкретного применения с целью достижения оптимального эффекта необходимо учитывать температурный диапазон его активности.

Наноразмерные частицы УПТФЭ могут быть использованы и в качестве наномодификатора термопластичных матриц (в т.ч. политетрафторэтилена), которые перерабатывают в изделия с применением энергетических воздействий: литьем под давлением, прессованием с последующим спеканием, экструзией. При повышении температуры более 160°C активность частиц УПТФЭ увеличивается, что благоприятно сказывается на их комплексном модифицирующем действии.

Дисперсные геосиликатные частицы типа трепела, кремния, мраморной муки, янтара, слюды обладают зарядовым состоянием в диапазоне температур 15 – 70°C, поэтому наиболее эффективны при формировании композитов холодного отверждения на базе олигомеров сшивающих смол.

Углеродсодержащие наномодификаторы (продукты детонационного синтеза УДАГ, нанотрубки, шунгит) характеризуются широким температурным диапазоном зарядовой активности 15 – 130°C и поэтому эффективны к применению как в композитах холодного отверждения, так и в материалах, перерабатываемых с применением энергетических воздействий.

Разработаны наноконпозиционные функциональные материалы на основе алифатических полиамидов ПА6 и ПА11. Эффективным модификатором

полиамидных матриц являются наноразмерные частицы различного состава и габитуса – УПТФЭ и ламеллярные частицы ПА6.

При введении в состав полиамидов продуктов ТГД-синтеза ПТФЭ формируется структура с повышенной пластичностью межмолекулярных водородных связей по месту амидных  $-NHCO-$  групп и групп  $-CF_2-$ ,  $NCF_2$ , входящих в структуру макромолекул различных фракций УПТФЭ. Благодаря этому обеспечивается увеличение показателей деформационно-прочностных, триботехнических характеристик композита, а также его гидрофобности и стойкости к воздействию термоокислительных сред.

Характерной особенностью частиц УПТФЭ является наличие в составе воскоподобной олигомерной фракции, которая позволяет формировать триботехнические покрытия на рабочих поверхностях деталей узлов трения, изготовленных из полимерных композиционных материалов, в т.ч. РТЧ.

Разработанные составы композиционного материала на основе полиамида 6, модифицированного УПТФЭ, использованы при нанесении триботехнических покрытий на шлицевые соединения карданных валов (таблица 1).

Таблица 1 – Служебные характеристики функциональных наноматериалов на основе алифатических полиамидов

Характеристика	Показатель для материала	
	ПА 11 Rilsan	Разработанный состав
Адгезионная прочность в соединениях с металлической подложкой (ст65Г), балл, не менее	1	1
Ударная прочность по методу падающего бойка, см, не менее	50	50
Краевой угол смачивания водой, °	75	106
Коэффициент трения при эксплуатации без смазки, не более	0,22	0,11
Интенсивность изнашивания при трении без смазки ( $p=0,2$ Мпа, $v=0,5$ м/с), $I_{x10}^8$ , не более	0,18	0,10
Влагопоглощение, после экспозиция при 100 °С в течение часа, %, не более	3,0	0,5

Разработанные составы композитов позволили осуществить полноценную замену импортного дорогостоящего аналога ПА11 (Rilsan) на отечественный материал, производимый на ОАО «ГродноХимволокно». Разработана нормативная документация, регламентирующая применение композита.

Применение триботехнических покрытий на основе ПА6 позволило обеспечить заданный ресурс эксплуатации карданных валов и получить экономический эффект не менее 50 тыс. рублей на одно изделие.

Для узлов привода самоцентрирующихся токарных патронов разработан состав композиционного материала, на основе порошкообразных фракций, полученных криогенным диспергированием гранулированного полуфабриката, модифицированного ламеллярными частицами полиамида ПА6.

Различие в размере и активности в процессах термоокисления (рисунок 6) обуславливает образование на базе ламеллярных частиц микрообъемов с повышенным содержанием оксидных соединений.

Сепарирование порошкообразной смеси в процессе формирования покрытия обуславливает преимущественное осаждение окисленной полимерной фракции на поверхность субстрата и формирование подслоя, устанавливающего структурное взаимодействие по механизму праймера.

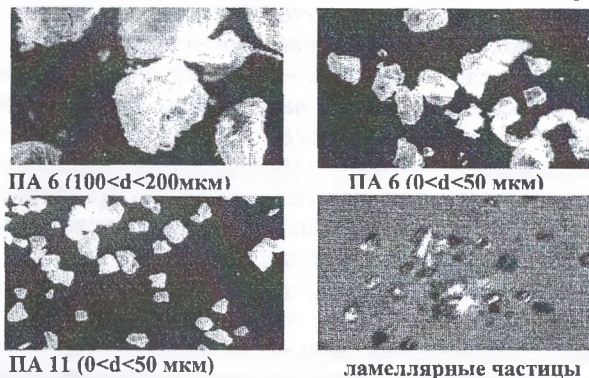
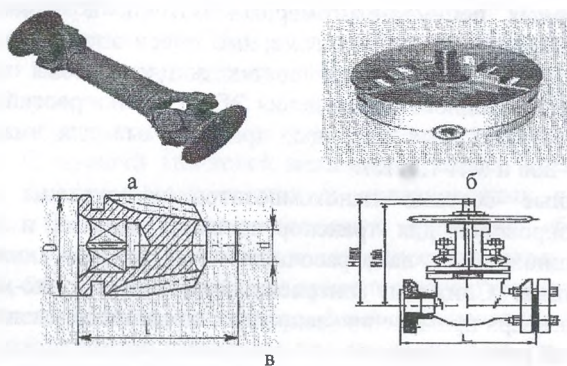


Рисунок 6 – Характерная морфология дисперсных фракций ПА 6 и ПА 11

Триботехнические покрытия на основе смесей порошкообразных компонентов различного габитуса использовали в конструкции узла привода токарного патрона, что позволило предотвратить разрушение контактных элементов из-за процессов заедания. Конструктивное изображение шлицевых соединений и привода токарных патронов представлены на рисунке 7.



а – карданный вал автомобиля, б – токарный патрон, в – герметизирующий узел запорной арматуры

Рисунок 7 – Конструкции узлов трения

Для конструкций герметизирующих узлов запорной арматуры трубопроводов низкого давления (до 5МПа) разработаны составы композиционных материалов на основе политетрафторэтилена, модифицированного дисперсными частицами шунгита и УПТФЭ. Введение в состав матричного полимера наноразмерных модификаторов приводит к



повышении износостойкости композита при сохранении низкого коэффициента трения при эксплуатации узла без подвода внешней смазки. Эффект обусловлен влиянием олигомерных фракций УППФЭ на процессы монолитизации матрицы и формировании границы раздела «нанонаполнитель-ПТФЭ» вследствие поверхностного слоя и активности частиц шунгита.

Для повышения износостойкости герметизирующих узлов запорной арматуры целесообразно использовать ротапринтные слои, сформированные из композиций на основе УППФЭ и ламеллярных частиц силикатоподобных минералов или углеродных нанокomпонентов (графита). Применение разработанных составов в виде уплотнительных элементов, покрытий позволяет увеличить ресурс эксплуатации запорной арматуры, выпускаемой ПЧУП «Цветлит» для трубопроводов, применяемых в системах водо- и газоснабжения жилых и производственных зданиях.

Ротапринтные триботехнические покрытия на основе модифицированных продуктов ТГД-синтеза (УППФЭ) эффективны и при эксплуатации уплотнительных элементов из вулканизированных резин, применяемых в конструкциях технологического оборудования химических производств (ОАО «Белкард», ОАО «Гродно Азот»). Разработанное покрытие толщиной 5-10 мкм увеличивает в 1,5 – 2 раза износостойкость, при этом коэффициент трения не уступает по эффективности действия триботехническим покрытиям, сформированным из растворов фторсодержащих олигомеров.

Для защиты металлоконструкций от коррозионного и коррозионно-механического повреждения под действием эксплуатационных сред разработаны составы гидрофобизированных композиционных материалов на основе совмещенных полимер-олигомерных матриц. В качестве базовых составов были выбраны полимер-олигомерные смеси эпоксидного олигомера ЭД-20 и перхлорвинилового смолы, составляющие основы промышленно выпускаемой эмали холодного отверждения ЭП-1236 (или российского аналога ЭП-1267), а также алкидные матрицы, применяемые для эмалей горячего отверждения ПФ-266 и МЛ-12 «К».

Разработанные составы нанокomпозитов эффективны для защиты элементов трубопроводов для транспортирования жидких и газовых сред взамен традиционных лакокрасочных материалов, строительных металлоконструкций. Снижение интенсивности коррозионно-механического изнашивания благодаря применению защитных композитов увеличивает в 1,5 – 2 раза технический ресурс агрегатов.

На разработанные составы композиционных функциональных материалов, содержащих низкоразмерные модификаторы, способы их формирования и переработки в изделия получено 2 патента РБ на изобретение.

Новые материалы и технологии прошли апробацию на ведущих предприятиях РБ – ОАО «Беларуськалий», ОАО «Белкард», ОАО «БелТАПАЗ». За период с 2008 по 2011 гг. освоено производство карданных валов с защитными покрытиями, которое позволило получить экономический эффект свыше 100 млн. рублей.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации

На основании современных представлений о строении материалов обоснованы особенности энергетического состояния наноразмерных частиц различного состава, строения и технологии получения. Показано наличие взаимосвязи кристаллохимической структуры и энергии наночастиц, обуславливающей ее переход в наносостояние, характеризующее повышенной энергией и нескомпенсированным зарядом [1 – 44].

1. На основании предложенной классификации материальных объектов по критерию меры дисперсности проведен анализ основных методов получения наноразмерных частиц. Полученные результаты позволили обосновать выбор технологии получения наночастиц с заданными параметрами модифицирующего действия [1, 6, 11, 12, 17, 34].

2. С применением матричного метода осуществлена оценка габитуса наночастиц, полученных диспергированием полуфабрикатов [1, 7, 8, 25, 28].

Рассмотрены особенности структуры, габитуса и энергетического состояния наночастиц. Проведенные исследования позволяют осуществлять обоснованный выбор наномодификатора в зависимости от функционального назначения композиционного полимерного материала [1, 12, 29, 35].

Разработана методика оценки размерных параметров наночастиц дифракционным способом с применением формулы Шеррера [10, 18, 33, 25].

3. Рассмотрены физико-химические аспекты механизма модифицирующего действия наночастиц различного состава и строения в высокомолекулярных матрицах. Установлены характерные признаки, определяющие активность НРЧ в процессах трансформирования структуры связующего композиционного материала на молекулярном, межмолекулярном и надмолекулярном уровнях, состоящие в их особом энергетическом состоянии, обусловленном габитусом, размерным фактором и технологией получения. С позиций квантовой механики проведен анализ энергетического состояния низкоразмерных частиц и поверхностных слоев твердофазных субстратов. С применением волновых функций обоснован механизм формирования зарядовой мозаики в поверхностных слоях дисперсных частиц [1, 3, 9, 23, 26]. С использованием критерия характеристической температуры Дебая проведен анализ размерного фактора, определяющего наносостояние низкоразмерных частиц различного состава и строения. Рассчитаны предельные размеры частиц одно- и многоатомных веществ, которые определяют их переход в наносостояние с повышенной модифицирующей активностью [16, 17, 30, 31].

Рассмотрены особенности механизма модифицирующего действия наночастиц разной технологии получения, состава и строения. Показано, что важнейшим критерием активности в процессах адсорбционного взаимодействия наночастицы с макромолекулами полимерной или олигомерной матрицы является ее энергетическое состояние, характеризующее наличием нескомпенсированного заряда и активных носителей заряда различной природы. Наночастицы различного состава обладают общими

закономерностями механизма модифицирующего действия, обусловленными наличием нескомпенсированного заряда [3, 7, 8, 36, 44].

4. Разработаны физические принципы технологии получения наноразмерных частиц заданной активности и композиционных функциональных материалов на основе полимерных и олигомерных матриц [1, 2, 24, 31, 32, 34, 35].

Разработаны составы и технология композиционных функциональных материалов на основе алифатических полиамидов (ПА6, ПА11), политетрафторэтилена (ПТФЭ) и совмещенных полимер-олигомерных матриц, полученных 2 патента РБ на изобретение [1, 4, 5, 30, 35, 41-47].

### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

Разработанные композиционные материалы на основе политетрафторэтилена, модифицированного наноразмерными компонентами (шунгит, глина, УПТФЭ), рекомендованы для применения в герметизирующих подвижных сопряжениях запорной арматуры (кранов), применяемых в трубопроводных системах низкого давления.

Композиционные покрытия на основе полимер-олигомерных продуктов термогазодинамического синтеза политетрафторэтилена (УПТФЭ), модифицированные наноконпонентами, при нанесении на рабочие поверхности деталей узлов трения увеличивают ресурс эксплуатации в 1,3-1,5 раза подвижных сопряжений узлов трения, технологического оборудования химических производств и запорной арматуры.

Разработанные составы триботехнических материалов на основе алифатических полиамидов, модифицированных наноразмерными компонентами, рекомендованы для нанесения противозносных и противозадирных покрытий шлицевых соединений карданных валов, производимых ОАО «Белкард» и приводной шестерни самоцентрирующихся токарных патронов, выпускаемых ОАО «БелТАПАЗ».

Применение наноконпозиционных покрытий обуславливает увеличение технического ресурса и эксплуатационных характеристик автомобильных агрегатов и прецизионной технологической оснастки (токарных патронов) и позволяет заменить дорогостоящий импортный аналог ПА11 (Rilsan) на отечественный полиамид ПА6 (ОАО «ХимволокноГродно»).

Защитные гидрофобизированные покрытия на основе совмещенных матриц, составляющих основу эмалей холодного (ЭП-1236, ЭП-1267) и горячего отверждения (МЛ-12, ПФ-266), модифицированных наноразмерными частицами армирующего и гидрофобизирующего действия, по показателям абразивостойкости, гидрофобности и коррозионной стойкости в 2 – 3 раза превосходят базовые эмали и рекомендованы к использованию для защиты агрегатов и технологического оборудования, применяемого на ОАО «Беларуськалий».

Для практического применения материалов в изделиях различного функционального назначения разработана и утверждена техническая документация (ТУ), регулирующая составы и параметры служебных характеристик.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Монография

1. Композиционные материалы на основе совмещенных матриц для защитных покрытий: монография / Л.В. Ахмадиева, Л.В. Михайлова, А.С. Воронцов, В.В. Клецко; под науч. ред. В.А. Струка. – Гродно: ГГАУ, 2009. – 532с.

### Статьи в рецензируемых журналах, согласно перечню ВАК

2. Лиопо, В.А. Рентгенодифрактометрические исследования структурных особенностей полимерных материалов, модифицированных ультрадисперсными углеродными наполнителями / В.А. Лиопо, Л.В. Михайлова, В.А. Струк // Веснік ГрДУ. Сер. 2. – 1999. – №2. – С. 47-52.

3. Особенности строения полимерных композитов, модифицированных углеродными добавками / В.А. Лиопо, В.А. Струк, Е.В. Овчинников, Л.В. Михайлова, // Веснік ГрДУ. Сер. 2. – 2000. – №1. – С. 47-53.

4. Гидрофобные композиционные покрытия для защиты металлоконструкций от коррозионно-механического повреждения / Л.В. Ахмадиева, Л.В. Михайлова, А.А. Рыскулов, В.В. Андрикевич, В.И.Кравченко // Инженерный вестник.– 2009. – №2(28). – С. 33-39.

5. Триботехнические характеристики газопламенных композиционных покрытий / А.В. Балейко, Л.В. Михайлова, В.В. Андрикевич, А.А. Рыскулов // Инженерный вестник.– 2009.– №2(28). – С. 40-44.

6. Размерная классификация материальных объектов / В.А. Лиопо, Л.В. Михайлова, Л.В. Ахмадиева, С.В.Авдейчик, А.А. Рыскулов, Е.И. Эйсымонт // Инженерный вестник, 2009. – №1(27). – С. 48-54.

7. Особенности кристаллофизического строения наночастиц, полученных диспергированием полуфабрикатов / В.А. Лиопо, Л.В.Михайлова, А.А. Рыскулов, С.В. Авдейчик // Инженерный вестник, 2009, №2(28), – С. 65-73.

8. Кристаллофизические особенности наночастиц, полученных из жидкой или газовой фаз / В.А. Лиопо, А.А. Рыскулов, Л.В.Михайлова, А.В.Сабуть, С.В. Авдейчик // Инженерный вестник, 2009, №2(28), С. 74-84.

9. Особенности зарядового состояния компонентов металлополимерных систем / В.А. Лиопо, Л.В.Михайлова, Л.В. Ахмадиева, В.В.Андрикевич, А.А.Рыскулов //Инженерный вестник, 2009, №2(28), С.55-64.

10. Энергетический критерий наноразмерности / В.А. Лиопо, В.А.Струк, А.А.Рыскулов, С.В. Авдейчик, Л.В. Михайлова//Инженерный вестник, 2009, №2(28), С. 90-94.

11. Методы получения наноразмерных модификаторов функциональных машиностроительных композитов / В.А. Струк, А.А. Рыскулов, Л.В. Михайлова, Л.В. Ахмадиева // Инженерный вестник, 2009, №2(28), С. 140-144.



12. Михайлова, Л.В. Физические принципы создания наноконпозиционных материалов на основе полимерных и олигомерных матриц / Л.В. Михайлова // Весці Нацыянальнай Акадэміі Навук Беларусі. Сер. фізіка-тэхнічных навук, – 2010. – № 2. – С.35 – 42.

13. Михайлова Л.В. Физические принципы формирования функциональных наноконпозиционных материалов на основе термопластичных матриц/ Л.В. Михайлова // Горная механика и машиностроение. №3, 2011 г., С.94 – 100.

### Материалы научных конференций

14. Природные модификаторы полимерных термопластичных матриц / В.А. Лиопо, И.Ю. Ларин, В.А. Струк, Г.А. Кузнецова, Л.В. Михайлова // Молодые ученые – 2002: материалы Междунар. научной конфер., Москва, 2002г. – М., 2002. – С.91-93.

15. Авдейчик, С.В. Размерный фактор наночастиц. Методология оценки/ С.В. Авдейчик, Л.В.Михайлова, А.А. Рыскулов // Молодые ученые – науке, технологиям и профессиональному образованию: материалы Междунар. науч.-технической школы-конф., / под ред. чл.-корр. РАН А.С. Сигова. – М.: Энергоатомиздат, 2008. - Ч. 3. – С. 88-91.

16. Авдейчик, С.В. Соотношение неопределенностей и размерная граница между нано- и макросостояниями / С.В. Авдейчик, Л.В. Михайлова, А.А. Рыскулов // Молодые ученые – науке, технологиям и профессиональному образованию: материалы Междунар. науч.-технической школы-конфер. / под ред. чл.-корр. РАН А.С. Сигова. – М.: Энергоатомиздат, 2008. – Ч. 3. – С. 92-96.

17. Триботехнические покрытия для узлов автотракторной и сельскохозяйственной техники / А.В. Балеико, В.В. Андрикевич, Г.А. Костюкович, Л.В. Михайлова, А.А. Рыскулов // Композиционные материалы в промышленности. Трубопроводы из полимерных композиционных материалов: изготовление, проектирование, строительство, эксплуатация: материалы 29 Междунар. конфер. и семинара. – Киев: УИЦ «Наука. Техника. Технология». 2009. – С. 473 – 476.

18. К методике оценки поликристаллов рентгеновскими методами/ В.А. Лиопо, С.В. Авдейчик, А.М. Борис, Л.В. Михайлова, В.И. Кравченко // Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях: материалы Девятой ежегодной междунар. промышленной конфер. – Киев: УИЦ «Наука. Техника. Технология». 2009. – С. 426 – 430.

19. К определению энергетического критерия геометрических размеров наночастиц / В.А. Лиопо, С.В. Авдейчик, Л.В. Михайлова, А.А. Рыскулов// Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях: материалы Девятой ежегодной междунар. промышленной конфер. – Киев: УИЦ «Наука. Техника. Технология». 2009. – С. 42 – 46.



20. Размерная классификация вещественных объектов / В.А. Лиопо, Е.И. Эйсымонт, С.В. Авдейчик, Л.В. Михайлова, В.И. Кравченко, А.А. Рыскулов // Композиционные материалы в промышленности. Трубопроводы из полимерных композиционных материалов: изготовление, проектирование, строительство, эксплуатация: материалы 29 Междунар. конфер. и семинара. – Киев: УИЦ «Наука. Техника. Технология». 2009. – С. 450 – 456.

21. Соотношение неопределенностей и размерная граница между нано- и макросостояниями / В.А. Лиопо, С.В. Авдейчик, Л.В. Михайлова, А.А. Рыскулов // Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях: материалы Девятой ежегодной междунар. промышленной конфер. – Киев: УИЦ «Наука. Техника. Технология». 2009. – С. 17 – 22.

22. Симметрия и габитус наночастиц, полученных диспергированием полуфабрикатов / В.А. Лиопо, Е.И. Эйсымонт, В.А. Струк, Л.В. Михайлова, С.В. Авдейчик, А.А. Рыскулов // Композиционные материалы в промышленности. Трубопроводы из полимерных композиционных материалов: изготовление, проектирование, строительство, эксплуатация: материалы 29 Междунар. конфер. и семинара. – Киев: УИЦ «Наука. Техника. Технология». 2009. – С. 457 – 465.

23. Температура Дебая как характеристика наноразмерного состояния вещества / В.А. Лиопо, С.В. Авдейчик, Л.В. Михайлова, А.А. Рыскулов // Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях: материалы Девятой ежегодной междунар. промышленной конфер. – Киев: УИЦ «Наука. Техника. Технология». 2009. – С. 27 – 30.

24. Тонкие пленки воды: особенности структуры и диэлектрических характеристик / В.А. Лиопо, С.В. Авдейчик, Л.В. Михайлова, А.С. Воронцов // Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях: материалы Девятой ежегодной междунар. промышленной конфер. – Киев: УИЦ «Наука. Техника. Технология». 2009. – С. 38 – 42.

25. Электретные наномодификаторы полимерных материалов / Е.В. Овчинников, Л.С. Пинчук, А.М. Бандысик, Л.В. Михайлова // Композиционные материалы в промышленности. Трубопроводы из полимерных композиционных материалов: изготовление, проектирование, строительство, эксплуатация: материалы 29 Междунар. конфер. и семинара. – Киев: УИЦ «Наука. Техника. Технология». 2009. – С. 491 – 498.

26. Оценка размерных параметров дисперсных частиц по параметру температуры Дебая / В.А. Лиопо, А.А. Рыскулов, С.В. Авдейчик, Л.В. Михайлова // Машиностроение и техносфера XXI века: сб. трудов XVI междунар. науч.-технической конфер. – Донецк: ДонНТУ, 2009. – Т.2. – С. 102 – 107.

27. Описание структуры дисперсных частиц с применением корреляционных функций / В.А. Лиопо, А.А. Рыскулов, Л.В. Михайлова, С.В. Авдейчик // Машиностроение и техносфера XXI века: сб. трудов XVI междунар. науч.-технической конфер. – Донецк: ДонНТУ, 2009. – Т.2. – С. 107 – 112.

28. Оценка энергетического состояния металлических компонентов металлополимерных статических (адгезионных) и динамических (триботехнических) систем / В.А. Лиопо, А.А. Рыскулов, Л.В. Михайлова, Е.В. Овчинников, Л.В. Ахмадиева // Машиностроение и техносфера XXI века: сб. трудов XVI междунар. науч.-технической конфер. – Донецк: ДонНТУ, 2009. – Т.2. – С. 113 – 125.

29. Модификаторы полимерных наноконпозиционных материалов: ч.2. Размерная классификация: / В.А. Лиопо, А.А. Рыскулов, С.В. Авдейчик, Л.В. Михайлова, Л.В. Ахмадиева, Е. И. Эйсымонт // Машиностроение и техносфера XXI века: сб. трудов XVI междунар. науч.-технической конфер.: – Донецк: ДонНТУ, 2009. – Т.2.– С. 131 – 141.

30. Модификаторы полимерных наноконпозиционных материалов: ч.3. Габитус наночастиц, полученных диспергированием полуфабрикатов/В.А. Лиопо, А.А. Рыскулов, Л.В. Михайлова, Л.В. Ахмадиева, С.В. Авдейчик, Е.И. Эйсымонт // Машиностроение и техносфера XXI века: сб. трудов XVI международной научно-технической конференции. – Донецк: ДонНТУ, 2009. – Т.2. – С. 141 – 154.

31. Модификаторы полимерных наноконпозиционных материалов: ч.4. Структура и габитус наночастиц, полученных конденсированием / В.А. Лиопо, А.А. Рыскулов, С.В. Авдейчик, Л.В. Михайлова, Е.И. Эйсымонт// Машиностроение и техносфера XXI века: сб. трудов XVI международной научно-технической конференции. – Донецк: ДонНТУ, 2009. – Т.2. – С. 154 – 169.

32. Триботехнические покрытия на основе полимерных матриц для автотракторной и сельскохозяйственной техники / А.А. Рыскулов, В.В. Андрикевич, А.В. Балейко, В.И. Кравченко, Л.В. Михайлова // Машиностроение и техносфера XXI века: Сб. трудов XVI междунар. науч.-технической конфер.: в т. 2– Донецк: ДонНТУ, 2009. – Т.3. – С. 67 – 73.

33. Механизм формирования тонкопленочных ингибиторов изнашивания на металлических подложках/ В.А. Лиопо, А.А. Рыскулов, Е.В. Овчинников, Л.В. Михайлова, С.В. Авдейчик // Современные проблемы механики: материалы Междунар. науч.-технической конфер. – Ташкент, 2009. – С.152 – 156.

34. К методологии оценки параметров наночастиц рентгеновским методом/ А.А. Рыскулов, В.А. Лиопо, С.В. Авдейчик, Л.М. Михайлова, В.И. Кравченко// Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях: материалы Девятой ежегодной междунар. промышленной конфер. – Киев: УИЦ «Наука. Техника. Технология». 2009. – С. 419 – 422.

35. Полимерные композиционные покрытия для сельскохозяйственной и автомобильной техники / А.А. Рыскулов, В.В. Андрикевич, А.В. Балейко, В.И. Кравченко, Л.В. Михайлова // Современные проблемы механики: материалы Междунар. науч.-технической конфер. – Ташкент, 2009. – С.249 – 254.

36. Михайлова, Л.В. Физические принципы технологии нанокomпозиционных материалов на основе термопластичных матриц/ Л.В.Михайлова // Промышленность региона: проблемы и перспективы инновационного развития: материалы респуб. науч.-технической конференции. – Гродно, ГрГУ имени Янки Купалы. 2011г.- С.18-25.

37. Углеродсодержащие триботехнические фторкомпозиты /Е.И.Эйсымонт, Д.А. Прушак, В.А.Струк, Л.М. Михайлова и др. // Промышленность региона: проблемы и перспективы инновационного развития: материалы респуб. науч.-технической конференции. – Гродно, ГрГУ имени Янки Купалы. 2011г.- С.256-266.

### **Тезисы докладов научных конференций**

38. Михайлова, Л.В. Исследование структурных особенностей полимерных материалов рентгendifрактометрическим методом / Л.В. Михайлова // Физика конденсированных сред: тезисы докладов IX Респ. науч. конфер. студентов и аспирантов, Гродно, 1999г. / ГрГУ. – Гродно, 1999. – С.162-163.

39. Михайлова, Л.В. Рентгendifрактометрическое изучение композитов на основе полимеров с малыми концентрациями ультрадисперсных наполнителей / Л.В. Михайлова // Физика конденсированных сред: тезисы докладов VIII респ. науч. конфер. студентов и аспирантов, Гродно, 2000г. / ГрГУ.– Гродно:, 2000. – С.231-232.

40. Формирование фуллереноподобных структур в композитах на основе полимеров / В.А. Лиопо, Л.В. Михайлова, А.В. Сабуть, В.А. Струк// Международная научная конференция «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах» Тезисы докладов. Фуллерены и фуллереноподобные структуры. – Минск, 2000г.– Мн., БГУ. 2001г. – С. 64-71.

41. Формирование фуллереноподобных структур в композитах на основе полимеров / В.А. Лиопо, Л.В. Михайлова, А.В. Сабуть, В.А. Струк // Международная научная конференция «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах» Тезисы докладов. Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Минск, 2000г.– Мн., БГУ. 2001г. – С. 175-176.

42. Skaskevich, A.A. Lov-Filled Tribotechnical nocomposites on the base of Thermoplastic Matrixes / A.A. Skaskevich, A.S. Gotsko, L.V. Michailova // In. VIIIth International Symposium Intertribo 2002. "Tribological problems in exposed friction systems. Proceedings" The High Tatras. – 2002, pp. 173-174.



43. Балейко, А.В. Газопламенные триботехнические покрытия на основе модифицированных термопластов / А.В. Балейко, В.В. Андрикевич, Л.В. Михайлова // Поликомтриб – 2009: тезисы докладов междунар. науч.-технической конфер. – Гомель, ИММС НАНБ, 2009. – С. 22.

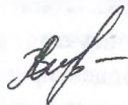
44. Лиопо, В.А. // Низкоразмерные модификаторы функциональных композиционных материалов методология оценки параметров, технология получения, механизм действия / В.А. Лиопо, С.В. Авдейчик, Л.М. Михайлова Поликомтриб – 2009: тезисы докладов междунар. науч.-технической конфер. – Гомель, ИММС НАНБ, 2009. – С. 136.

45. Особенности зарядового состояния металлических компонентов в металлополимерных системах / В.А. Лиопо, А.С. Воронцов, Е.В. Овчинников, Л.В. Михайлова, С.В. Авдейчик // Поликомтриб – 2009: тезисы докладов междунар. науч.-технической конфер. – Гомель: ИММС НАНБ, 2009. – С. 137.

### **Патенты на изобретения**

46. Состав композиционного материала для защитных покрытий: пат.14386 Респ. Беларусь, МПК С08G, С08С, С08D / Л.В. Ахмадиева, Л.В. Михайлова, А.А. Рыскулов; заявитель Закрытое акционерное общество «Солигорский институт проблем ресурсосбережения с опытным производством» – №а 2009114;заявл. 28.07.09, опубл. 07.02.11 // Афіцыйны бюл./ Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2011. – № 3. – С.107 – 108.

47. Способ получения гидрофобного покрытия: пат. 13952 Респ. Беларусь, МПК С08D, В60R, С09С / Л.В. Ахмадиева, Л.В. Михайлова, А.А. Рыскулов; заявитель Закрытое акционерное общество «Солигорский институт проблем ресурсосбережения с опытным производством» – № а 20091141, заявл. 28.07.09, опубл. 07.02.11 // Афіцыйны бюл./ Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2011. – № 3.



## РЭЗІЮМЭ

Міхайлава Лілія Уладзіміраўна

### Структура і ўласцівасці нанакампазіцыйных функцыянальных матэрыялаў на аснове тэрмапластычных матрыц

**Ключавыя словы:** нананапамерныя часцінкі, нанастан, габітус наначасцінак, крышталехімічная будова, энергетычны эквівалент нананапамернасці, зарадавы стан, гідрафабізаваныя нанакампазіты, трыбатэхнічныя і ахоўныя пакрыцці.

**Мэта работы:** даследаванні ўплыву асаблівасцей крышталехімічнай будовы і энергетычнага стану нананапамерных часцінак на структуру і службовыя характарыстыкі палімерных матрыц.

**Аб'екты даследавання:** нананапамерныя вугляродзмяшчальныя, сілікатзмяшчальныя, фторзмяшчальныя, металічныя і вокісныя наначасцінкі, нанакампазіцыйныя матэрыялы на аснове тэрмапластычных палімерных матрыц і палімер-алігамерных сумесей.

**Прадмет даследавання:** фізічныя механізмы фарміравання нанастану нізкапамерных часцінак і іх мадыфікуючага дзеяння ў палімерных матрыцах.

**Метады даследавання:** рэнтгенаўская дыфрактаметрыя, ІЧ-спектраскапія, ДТА, ТСТ-спектраскапія, атамная сілавая мікраскапія (АСМ), метадыкі вызначэння стандартных параметраў дэфармацыйна-трываласных, адгезійных, трыбатэхнічных характарыстык, метады фізічнага мадэлявання.

**Атрыманыя вынікі і іх навізна:** на аснове сучасных уяўленняў фізікі кандэнсаванага стану і квантавай механікі распрацаваны фізічныя мадэлі фармавання габітуса і энергетычнага стану нананапамерных часцінак рознага складу, пабудовы і тэхналогіі атрымання. З прымяненнем матрычнага метаду і кропкавых груп абгрунтаваны асаблівасці габітуса наначасцінак, атрыманых дыспергаваннем паўфабрыкатаў і кандэнсаваннем атамарных і малекулярных кампанентаў. Распрацавана метадыка ацэнкі памерных параметраў наначасцінак дыфракцыйным метадам. Прапанавана ўдасканаленая формула Шэрэра для разліку геаметрычнага памеру наначасцінкі з мінімальным памерам да 6 нм. З пазіцый квантавай механікі з прымяненнем хвалевых функцый абгрунтаваны механізм фармавання зарадавай мазаікі ў паверхневых слаях наначасцінак і металічных субстратаў. Разгледжаны асаблівасці механізму мадыфікуючага дзеяння нананапамерных часцінак рознага складу і пабудовы ў тэрмапластычных палімерных (ПА6, ПА11, ПЭНД, ПТФЭ і інш.) сумесевых (ЭД-20+перхлорвінілавая смала і інш.) матрыцах, якія выяўляюцца ў іх адсарбцыйным узаемадзеянні з палімернымі малекуламі і арыентаваным уплыве сілавога поля, абумоўленага энергетычным станам.

**Рэкамендацыі па выкарыстанні і вобласць прымянення:** распрацаваны саставы функцыянальных нанакампазіцыйных матэрыялаў для абароны металаканструкцый ад каразійнага і каразійна-механічнага зношвання, павелічэння герметычнасці запорнай арматуры і выкарыстання ў вузлах трэння аўтамабільных агрэгатаў, прэцызійнай тэхналагічнай аснашцы на ААТ «Белкард», ААТ «БелТАПАЗ», ПУЧП «Цветліт».

## РЕЗЮМЕ

Михайлова Лилия Владимировна

### Структура и свойства нанокomпозиционных функциональных материалов на основе термопластичных матриц

**Ключевые слова:** наноразмерные частицы, наносостояние, габитус наночастиц, кристаллохимическое строение, энергетический эквивалент наноразмерности, зарядовое состояние, нанокomпозиты, триботехнические и защитные покрытия.

**Цель работы:** исследование влияния особенностей кристаллохимического строения и энергетического состояния наноразмерных частиц на структуру и служебные характеристики полимерных матриц.

**Объекты исследования:** наноразмерные углеродсодержащие, силикатсодержащие, фторсодержащие, металлические и оксидные наночастицы, нанокomпозиционные материалы на основе термопластичных полимерных матриц и полимер-олигомерных смесей.

**Предмет исследования:** механизмы формирования наносостояния низкоразмерных частиц и их модифицирующего действия в полимерных матрицах.

**Методы исследования:** рентгеновская дифрактометрия, ИК-спектроскопия, ДТА, ТСТ-анализ, атомная силовая микроскопия (АСМ), методики определения стандартных параметров деформационно-прочностных, адгезионных, триботехнических характеристик, методы физического моделирования.

**Полученные результаты и их новизна:** на основании современных представлений физики конденсированного состояния и квантовой механики разработаны физические модели формирования габитуса и энергетического состояния наноразмерных частиц различного состава, строения и технологии получения. С применением матричного метода и точечных групп обоснованы особенности габитуса наночастиц, получаемых диспергированием полуфабрикатов и конденсированием атомарных или молекулярных компонентов. Разработана методика оценки размерных параметров наночастиц дифракционным методом. Предложена усовершенствованная формула Шеррера для расчета геометрического размера наночастиц с минимальным размером до бнм. С позиций квантовой механики с применением волновых функций обоснован механизм формирования зарядовой мозаики в поверхностных слоях наночастиц и металлических субстратов. Рассмотрены особенности механизма модифицирующего действия наноразмерных частиц различного состава и строения в термопластичных полимерных (ПА6, ПА11, ПЭНД, ПТФЭ и др.) и совмещенных матрицах (ЭД-20 + перхлорвиниловая смола и др.), состоящие в их адсорбционном взаимодействии с полимерными молекулами и ориентирующем влиянии силового поля, обусловленного энергетическим состоянием.

**Рекомендации по использованию и область применения:** разработаны составы функциональных нанокomпозиционных материалов для защиты металлоконструкций от коррозионного и коррозионно-механического изнашивания, увеличения герметичности запорной арматуры и применения в узлах трения автомобильных агрегатов, прецизионной технологической оснастки на ОАО «Белкард», ОАО «БелТАПАЗ», ПУЧП «Цветлит».



## SUMMARY

Mikhailava Liliya

### Structure and properties of nanocomposite functional materials on the basis of thermoplastic matrixes structure formation

**Keywords:** nanodimension particles, nanostate, nanoparticles habit, crystal-chemical structure, energy equivalent of nanodimension, charge state, hydrophobized nanocomposites, tribotechnical and protecting coatings.

**The work aim:** research of nanodimension particles crystal-chemical structure and charge state features influence on polymeric matrixes structure and service characteristics.

**The research objects:** nanodimension carbon-bearing, silicate-containing, fluorine-containing, metal and oxide nanoparticles, nanocomposite materials on basis of thermoplastic polymeric matrixes and polymer-oligomeric mixtures.

**The research subject:** physical mechanisms of formation of low-dimension particles nanostate and their modifying influence in polymeric matrixes.

**The research methods:** X-ray diffractometry, IR-spectroscopy, differential-thermal analysis, thermostimulated current analysis, atomic-force microscopy (AFM), deformation strength, adhesiveness and tribotechnical characteristics standard parameters determination methods; physical simulation methods.

**The results obtained and their novelty:** on the basis of modern condensed-matter physics and quantum mechanics conceptions the various composition, structure and production techniques nanodimension particles habit and charge state formation physical models are developed. The habit features of nanoparticles received by half-stuff dispersion and atomic or molecular components condensation are proved with application of a matrix method and point groups. The estimation technique of nanoparticles dimensional parameters by diffraction method is developed. Advanced Sherrer formula for calculation of the nanoparticles geometrical size with the minimum size up to 6 nm is offered. From positions of quantum mechanics with application of wave functions the mechanism of formation of a charge mosaic in nanoparticles and metal substrates surface layers is proved.

The mechanism features of modifying action of various composite and structure nanodimension particles in thermoplastic polymeric (PA6, PA11, PTFE, SEVA, etc.) and the combined matrixes (EP-20 + perchlorovinyl resin, etc.) consisting in their adsorption interaction with polymeric molecules and force field orienting effect caused by energy state are considered.

**Recommendations for the use and scope:** functional nanocomposite materials compositions for application in automobile aggregates friction units, precision machining attachments and for metalware protection from corrosion and mechanochemical wear on BELKARD JSC and BelTAPAZ JSC are developed.

Научное издание

**Михайлова** Лилия Владимировна

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МАТРИЦ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук по специальности  
05.16.09 – материаловедение (химическая промышленность)

Ответственный за выпуск Л.В. Михайлова

*Л.В.*  
Подписано в печать 31.10.2011. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.  
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,5.  
Тираж 60 экз. Заказ *446* .

Издатель и полиграфическое исполнение:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.  
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.