

УДК 66.018

<https://doi.org/10.47533/2020.1606-146X.61>

***А. А. АГИШЕВА, Л. К. ТАСТАНОВА, А. З. БЕКЕШЕВ, М. Н. УМУРЗАКОВ***

*Актюбинский региональный университет имени К. Жубанова, Казахстан*

### **ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Вольфрамсодержащие частицы в качестве функциональных добавок обладают высоким потенциалом для упрочнения различных материалов, таких как смолы на полимерной основе. Исследованы термические и механические свойства полимерных композитов с добавками оксида вольфрама. Включение 1% наночастиц  $WO_3$  увеличивает модуль Юнга. Наблюдается увеличение стабильности материалов при повышенных температурах и улучшение механических свойств смол. Вольфрамсодержащие наночастицы повышают качество продукции для промышленного применения.

**Ключевые слова:** композитные материалы, оксид вольфрама (VI), промышленные смолы, динамический механический анализ, термостойкость, механические свойства.

Композитные материалы на основе крупнотоннажных полимеров со включенными в полимерную матрицу наноразмерными частицами металлов, их оксидов, сульфидов, глины и т.д. находят все большее применение в различных областях техники и производства в связи с улучшенными физико-механическими, термическими и другими свойствами исходных материалов [1-3]. При этом свойства композитного материала зависят как от свойств самой полимерной матрицы, так и от свойств используемого наполнителя, характера его распределения и размеров частиц, а также природы взаимодействия на границе раздела полимер-наполнитель [4-6].

В результате взаимодействия частиц с полимерной матрицей, уменьшается подвижность макромолекул, большая площадь контакта между матрицей и частицами приводит к тому, что поверхностные эффекты начинают доминировать над свойствами. При этом меняются реологические свойства системы в целом [7,8]. Проведение целенаправленных исследований по разработке новых композитов с заданными свойствами при использовании экономичных и/или экологичных добавок является важной задачей материаловедения.

В настоящей работе приводятся результаты исследований по разработке композиционных материалов, допированных порошкообразным оксидом вольфрама (VI). Выбор объекта исследования обусловлен исключительными свойствами  $WO_3$ : высокой

температурой плавления, низким коэффициентом теплового расширения, высокой твердостью частиц и высокой химической стойкостью. Известно, что добавки оксида вольфрама (VI) улучшают теплофизические и механические свойства материалов [9,10], в связи с чем существует необходимость разработки новых материалов для высокотемпературных и механических применений.

Целью работы являлось определение механических и термических характеристик композитных материалов, полученных включением нанопорошка оксида вольфрама  $WO_3$  в отдельные системы смол.

В ходе эксперимента был использован порошок оксида вольфрама (VI) производства компании «GS Bavaria», а также промышленные смолы для механических/термических применений: изофталевая полиэфирная смола Arapol IS-4650 (Ashland), ортофталевая полиэфирная смола PolyLite PO-4672 (Reichhold), эпоксивинилэфирная смола Derakane 411-45 (Ashland).

Морфология и химический состав порошкового материала установлены методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 1) и соответствуют содержанию по массе оксида вольфрама  $WO_3$  96,32%, оксида тантала  $Ta_2O_5$  1,36%, оксида титана  $TiO_2$  1,29% и плотности 7,16 г/см<sup>3</sup>.

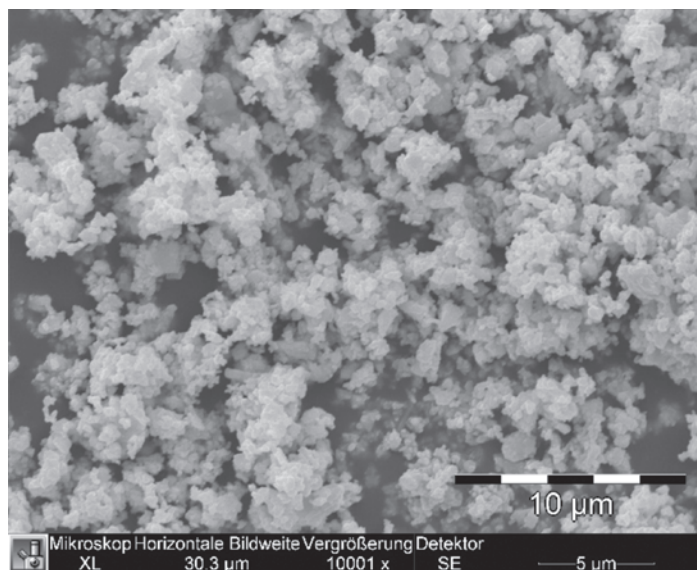
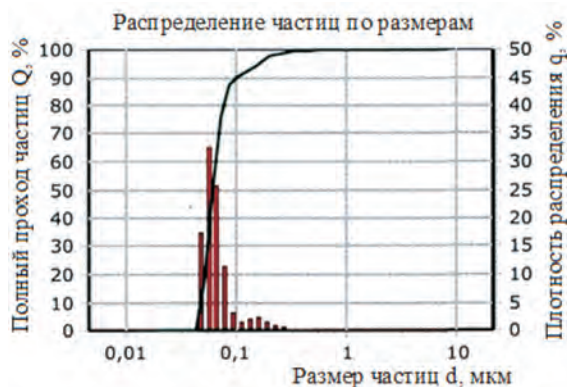


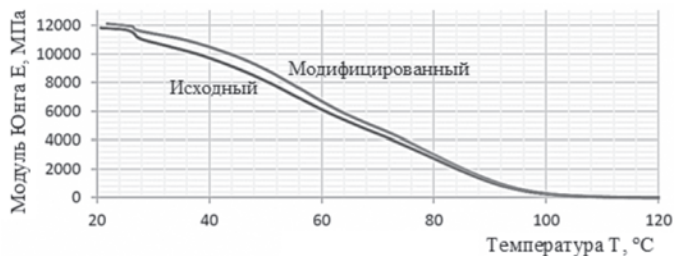
Рисунок 1 – Исходный порошок  $WO_3$  при увеличении в 10000 раз

Дисперсионный анализ образцов высушенного порошка оксида вольфрама  $WO_3$  проводился на анализаторе размера частиц Microtrac Tri-Blue. Результаты лазерного дифракционного анализа порошкового материала представлены интегральной кривой распределения частиц по размерам  $Q = f(d)$ , а также дифференциальной гистограммой распределения  $q = f(d)$  в логарифмическом масштабе оси абсцисс (рисунок 2). Данные гранулометрического анализа показали, что 10% частиц не превышают размер 0,048 мкм, 50% частиц – размер 0,061 мкм и 90% частиц не превышают 0,099 мкм.

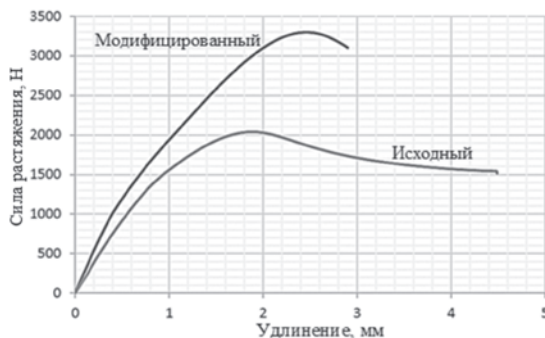


**Рисунок 2** – Распределение частиц порошка  $WO_3$  по размерам

Полимерные композиции, состоящие из рассчитанных количеств промышленных смол (Aropol IS 4650, Polylyte PO-4672, Derakane 411-45) и порошкообразного оксида вольфрама  $WO_3$  (1% по массе), готовились путем распределения нанопорошка в смоле, тонкодисперсная суспензия формировалась на трехвалковом станке-диспергаторе (EXAKT Advanced Technologies GmbH). Отвердитель подбирался согласно техническому паспорту смолы. Из полученной пасты выливался стандартный образец – пластина для проведения динамического механического анализа на DMA- анализаторе фирмы Netsch. На разрывной машине определяли предел прочности на разрыв и абсолютное удлинение.



**Рисунок 3** – Результаты ДМА исходного и модифицированного (1%  $WO_3$ ) материала смолы Aropol IS 4650



**Рисунок 4** – Диаграмма растяжения образца из исходного и модифицированного (1%  $WO_3$ ) материала смолы Aropol IS 4650

Исследована зависимость механических свойств образцов из исходных и допированных оксидом вольфрама (VI) материалов (Agorol IS 4650) от температуры при воздействии периодических нагрузок (рисунок 3). Можно видеть улучшенную способность модифицированного материала сопротивляться растяжению, сохраняющуюся при повышенных температурах 60-90°C. Диаграмма растяжения (рисунок 4) показывает, что модифицированный материал выдерживает 170% силы растяжения, разрушающей образец из исходного материала. Одинаковое значение продольной растягивающей силы в случае исходного материала дает вдвое большее абсолютное удлинение, чем в случае модифицированного материала.

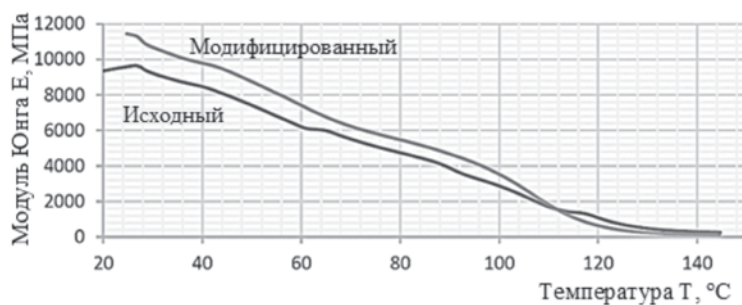


Рисунок 5 – Результаты ДМА исходного и модифицированного (1% WO<sub>3</sub>) материала смолы PolyLite PO-4672

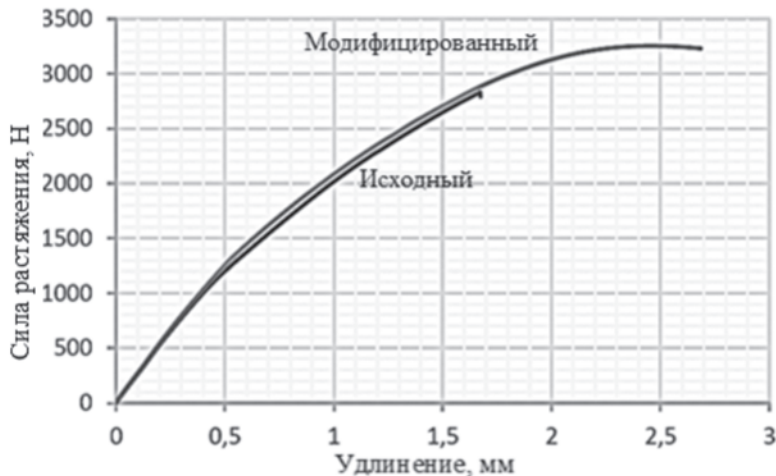
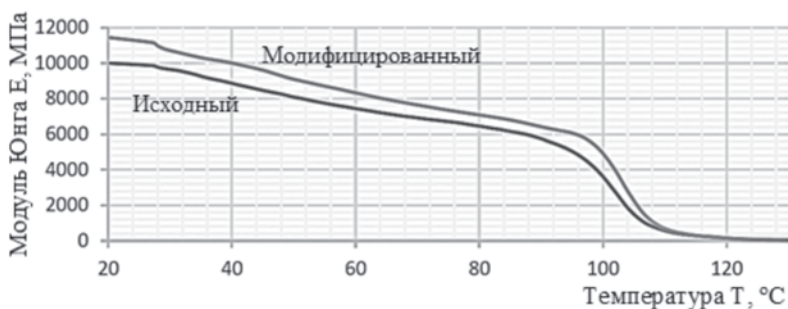
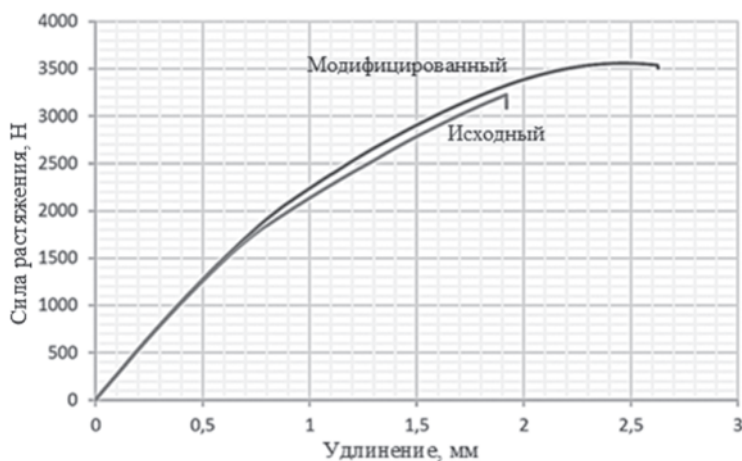


Рисунок 6 – Диаграмма растяжения образца из исходного и модифицированного (1% WO<sub>3</sub>) материала смолы PolyLite PO-4672

Термостойкость образцов на основе ортофталевой полиэфирной смолы PolyLite PO-4672 значительно увеличивается за счет добавления частиц оксида вольфрама WO<sub>3</sub> (рисунок 5). Образец из композитного материала сохраняет улучшенные характеристики при температурах свыше 100°C. Кроме того, значительно улучшаются и механические свойства (рисунок 6).



**Рисунок 7** – Результаты ДМА исходного и модифицированного (1%  $WO_3$ ) материала смолы Derakane 411-45



**Рисунок 8** – Диаграмма растяжения образца из исходного и модифицированного (1%  $WO_3$ ) материала смолы Derakane 411-45

Добавление 1% по массе  $WO_3$  повышает прочность и термостойкость композитного материала и в случае эпоксивинилэфирной смолы Derakane 411-45. Увеличение стабильности модифицированного материала при повышенных температурах (рисунок 7) сохраняется неизменным в диапазоне температур от 75 до 100°C, что очень важно с точки зрения его применения в различных условиях эксплуатации. Улучшение механических свойств смолы за счет добавления 1% по массе  $WO_3$  приводит к удлинению образца в условиях, когда образец материала без добавки уже разрушился (рисунок 8).

Из результатов экспериментов следует, что включение оксида вольфрама  $WO_3$  в межцепные структуры смол повышает их устойчивость к тепловым воздействиям. Использование добавок наноразмерных частиц оксида вольфрама  $WO_3$  в количестве 1%, равномерно диспергированных в объеме матрицы, оказывает положительное влияние на прочность и абсолютное удлинение образцов из композитного материала.



Исходные свойства оксида вольфрама (VI), усиленные наноразмерными эффектами, генерация наночастицами  $WO_3$  дополнительных швов между полимерными цепями позволяет ожидать от новых композиционных материалов такие свойства, как прочность, термостойкость, износостойкость, устойчивость к коррозии. Это значительно улучшает стабильность и долговечность конечных продуктов для высокотемпературных и механических применений.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Шайдурова Г.И., Малышева А.В. Аналитические исследования по реализации наноструктур в полимерных композициях // *Master's Journal*. – 2016. – № 2. – С. 87–92. [Shajdurova G.I., Malysheva A.V. Analiticheskie issledovaniya po realizacii nanostruktur v polimernyh kompozitsiyah // *Master's Journal*. – 2016. – № 2. – С. 87-92.]

2 Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Нанокompозитные органоминеральные гибридные материалы // *Инженерный вестник Дона*. – 2014. – №2 (29). – С. 1-51. [Kudryavcev P.G., Figovskij O.L. Nanokompозитnye organomineral'nye gibridnye materialy // *Inzhenernyj vestnik Dona*. – 2014. – №2 (29). – С. 1-51.]

3 Mostovoy A.S., Kadykova Y.A., Bekeshev A.Z., Tastanova L.K. Epoxy composites modified with microfibers of potassium polytitanates // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2018. – V. 135 (35), doi: 10.1002/app.46651.

4 Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Металлополимерные гибридные нанокompозиты. / Москва. Наука. – 2015. – 489с. [Pomogajlo A.D., Dzhardimalieva G.I. Metallopolimernye gibridnye nanokompозиты. / Moskva. Nauka. – 2015. – 489s.]

5 Yanovsky Yu.G., Kozlov G.V., Karnet Yu.N. Fractal Description of Significant Nano-effects in Polymer Composites with Nanosized Fillers. Aggregation, Phase Interaction, and Reinforcement // *Physical Mesomechanics*. – 2013. – V. 16 (1). – P. 9-22.

6 Драгун В.Л., Евсеева Л.Е., Танаева С.А. Влияние типа и концентрации наполнителя на теплопроводность эпоксидных нанокompозитов при низких температурах // *Вести НАН Беларуси*. – 2010. – №2. – С. 78-85. [Dragun V.L., Evseeva L.E., Tanaeva S.A. Vliyanie tipa i koncentracii napolnatelya na teploprovodnost' epoksidnyh nanokompозитov pri nizkih temperaturah // *Vesti NAN Belarusi*. – 2010. – №2. – С. 78-85.]

7 Li G., Zhao T., Zhu P., He Y., Sun R., Lu D., Wong C. P. Structure-property relationships between microscopic filler surface chemistry and macroscopic rheological, thermo-mechanical, and adhesive performance of SiO<sub>2</sub> filled nanocomposite underfills // *Composites Part A – Applied Science and Manufacturing*. – V. 118. – P. 223-234.

8 Wang K., Jiang G., Liu F., Yang L., Ni, X.X., Wang J. Magnesium aluminum silicate nanoparticles as a high-performance rheological modifier in water-based drilling fluids // *Applied Clay Science*. – 2018. – V. 161. – P. 427-435.

9 Sangprasertsuk T., Phiriyawirut M., Ngaotrankanwivat P., Wootthikanokkhan J. Mechanical, optical, and photochromic properties of polycarbonate composites reinforced with nano-tungsten trioxide particles // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. – 2017. – V. 36 (16). – P. 1168-1182.

10 Sastry D.N., Revanasiddappa M., Basavaraja C., Suresh T., Raghavendra S.C. DC conductivity studies of doped polyaniline tungsten oxide nanocomposites // *Indian Journal of Engineering and Material Sciences*. – 2013. – V. 20 (5). – P. 435-442.

**А. А. АГИШЕВА, Л. К. ТАСТАНОВА, А. З. БЕКЕШЕВ, М. Н. ӨМІРЗАҚОВ**

*Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Қазақстан*

### **ВОЛЬФРАМ ОКСИДИ НАНОБӨЛШЕКТЕРІ ҚОСПАСЫНЫҢ ПОЛИМЕРЛІ КОМПОЗИТТІК МАТЕРИАЛДАРДЫҢ ЖЫЛУ-ФИЗИКАЛЫҚ ЖӘНЕ МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТІНЕ ТИГІЗЕТІН ӘСЕРІ**

Функционалды қоспалар ретінде вольфрамның бөлшектері полимер негізіндегі шайырлар сияқты әртүрлі материалдарды нығайту үшін жоғары әлеуетке ие. Вольфрам оксидінің қосындысы бар полимерлі композиттердің термиялық және механикалық қасиеттері зерттелді. 1%  $WO_3$  нанобөлшектерін енгізу Юнг модулін жоғарылатады. Жоғары температурада материалдардың тұрақтылығының жоғарылауы және шайырлардың механикалық қасиеттерінің жақсаруы байқалады. Құрамында вольфрамы бар нанобөлшектер өнеркәсіптік қолдануға арналған өнімдердің сапасын арттырады.

**Түйін сөздер:** композитті материалдар, вольфрам (VI) оксиді, өнеркәсіптік шайырлар, динамикалық механикалық талдау, термиялық тұрақтылық, механикалық қасиеттер.

**A. A. AGISHEVA, L. K. TASTANOVA, A. Z. BEKESHEV, M. N. UMURZAKOV**

*Aktobe Regional University named after K. Zhubanov, Kazakhstan*

### **INFLUENCE OF ADDITIVES OF TUNGSTEN OXIDE NANOPARTICLES ON THE THERMOPHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS**

Tungsten containing particles as functional additives have high potential for the reinforcement of different materials, such as polymer-based resins. The thermal and mechanical properties of polymer composites with additions of tungsten oxide were investigated. Incorporation of 1%  $WO_3$  nanoparticles increases the Young's modulus. An increase in the stability of the materials at elevated temperatures and an improvement in the mechanical properties of the resins are observed. Tungsten containing nanoparticles increase the quality of products for industrial applications.

**Keywords:** composite materials, tungsten (VI) oxide, industrial resins, dynamic mechanical analysis, heat resistance, mechanical properties.