**Разработка и исследование свойств полимерных композитов на основе
политетрафторэтилена, модифицированного каолинитом и шпинелью магния**

*Тарасова П.Н., студент, Лаукканен С., аспирант,
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,
г. Якутск
E-mail: pn.tarasova@mail.ru*

*Научный руководитель:
к.т.н., доцент Слепцова С.А.*

Среди полимерных материалов, применяющихся в сложных условиях эксплуатации, наиболее перспективным является политетрафторэтилен (ПТФЭ). Эффективным способом улучшения физико-механических и антифрикционных свойств ПТФЭ является его модификация различными наполнителями. Основным критерием при выборе наполнителя является его способность выдержать температурный режим переработки (375°C), а также стойкость к атмосферной коррозии, химическая стойкость, высокая теплопроводность. Этим и обусловлен повышенный интерес к слоистым силикатам в качестве перспективных наномодификаторов для создания полимерных композиционных материалов (ПКМ), с заданными эксплуатационными свойствами.

Целью работы является разработка и исследование свойств ПКМ на основе ПТФЭ, наполненного каолинитом и шпинелью магния.

В качестве наполнителя ПТФЭ (ПН-90, ООО «Галополимер») был выбран каолинит (К) $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ Глуховецкого месторождения (Украина). Для улучшения совместимости наполнителя с ПТФЭ дополнительно использовали шпинель магния (ШМ), синтезированную в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН.

Композиты получали при сухом смешении компонентов, после механоактивации наполнителей в планетарной мельнице в течение 2 мин, с последующим холодным прессованием (нагрузка 50 МПа) и спеканием до 375°C.

Физико-механические свойства композитов определяли на универсальной испытательной машине «Autograph AGS-J Shimadzu» (Япония). Триботехнические свойства определяли на высокотемпературном универсальном трибометре CETR UMT – 3 (США) по схеме трения «палец-диск», под нагрузкой 160 Н, со скоростью скольжения 0,2 м/с в течение 4 ч, с предварительной приработкой в течение 1,5 ч. Термодинамические характеристики определяли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix «NETZSCH» (погрешность не более +0,1%).

Процентные соотношения наполнителей подбирались таким образом, чтобы суммарные концентрации не превышали т.н. критические концентрации, в пределах которых, как известно, происходит существенное повышение износостойкости и сохраняются высокие физико-механические характеристики полимеров.

Сравнение физико-механических характеристик ПКМ выявило, что дополнительное введение ШМ в ПКМ, содержащих К приводит к их снижению. Такое изменение свойств является характерным для ПТФЭ и зависит от характера влияния наполнителя на гибкость и конформационные изменения макромолекулы полимерной матрицы в зависимости от дисперсности, концентрации и химической природы наполнителя [1].

Таблица 1

Физико-механические и триботехнические характеристики композитов

Композит	$\Delta\epsilon_p$, %	$\Delta\sigma_p$, МПа	E, МПа	I, мг/час (1,5 ч)	f (1,5 ч)	I, мг/час (4 ч)	f (4 ч)
ПТФЭ	320	20,0	479	112,48	0,22	65,61	0,23
+1%К	561	20,7	521	-	-	1,70	0,28
+0,8%К+0,2%ШМ	347	20,5	442	4,02	0,19	0,15	0,23
+0,9%К+0,1%ШМ	316	19,7	589	4,57	0,20	0,31	0,24
+2%К	507	20,9	440	-	-	1,28	0,24
+1,5%К+0,5%ШМ	373	20,9	516	0,98	0,21	0,13	0,24
+1,8%К+0,2%ШМ	378	20,7	505	1,14	0,21	0,18	0,22
+5%К	457	16,0	504	-	-	0,57	0,28
+4,0%К+1,0%ШМ	332	15,8	453	1,56	0,22	0,15	0,27
+4,5%К+0,5%ШМ	395	15,6	536	0,21	0,23	0,13	0,27
+4,8%К+0,2%ШМ	440	14,1	880	0,49	0,22	0,09	0,23

Примечание: $\Delta\epsilon_p$ - относительное удлинение при разрыве, $\Delta\sigma_p$ - предел прочности при растяжении, E - модуль упругости, I - скорость массового изнашивания, f – коэффициент трения.

Значение относительного удлинения ПКМ с ростом содержания К в основном увеличивается, по сравнению с исходным ПТФЭ, максимальное значение которого достигается при малом наполнении К (1 мас. %). При введении ШМ значение предела прочности при растяжении снижается, что обуславливает о несовместимости функциональной добавки с наполнителем.

Анализ триботехнических характеристик показал, что введение ШМ и К способствовало увеличению износостойкости в 1250 раз. Видно, что износостойкость материала существенно зависит от соотношения К с ШМ. При малых концентрациях наполнителей (1% и 2%) с увеличением концентрации ШМ износостойкость композита уменьшается.

Таблица 2

Термодинамические характеристики композитов

Композит		$\Delta H_{пл}$, Дж/г		$\Delta H_{крст.}$, Дж/г		$T_{нач. пл.}$, °C		$T_{пл.}$, °C		$T_{конец пл.}$, °C	
		1 цикл	2 цикл	1 цикл	2 цикл	1 цикл	2 цикл	1 цикл	2 цикл	1 цикл	2 цикл
ПТФЭ		45,09	10,47	13,13	13,56	325	317	331	321	339	323
1% К	без акт	43,45	8,35	9,91	12,35	326	317	332	321	340	324
	акт	48,57	12,31	14,8	13,13	327	317	332	321	341	323
	0,9%К + 0,1%ШМ	40,34	-	11,35	-	326	-	332	-	340	-
2% К	без акт	43,21	10,12	10,41	11,94	326	317	332	322	340	324
	акт	45,18	11,08	11,83	12,50	326	317	331	321	340	324
	1,5%К + 0,5% ШМ	39,79	-	10,25	-	326	-	331	-	340	-
5	без акт	41,64	9,65	10,13	11,94	326	317	332	321	340	323

акт	42,19	11,21	12,71	13,55	326	317	331	321	340	324
3,8%K + 1,2% ШМ	38,46	-	12,40	-	326	-	332	-	340	-

Примечание: $\Delta H_{\text{пл.}}$ – энтальпия плавления, $\Delta H_{\text{крист.}}$ – энтальпия кристаллизации, $T_{\text{нач. пл.}}$ – температура начала плавления, $T_{\text{пл}}$ – температура плавления, $T_{\text{конц пл.}}$ – температура конца плавления.

В данной работе метод дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) использовали с целью исследования термодинамических характеристик ПКМ в процессе формирования, т.е. в процессе спекания отпрессованных порошкообразных образцов композиционных смесей в калориметрической ячейке ДСК (1 цикл), а также процессов плавления и рекристаллизации в композитах, т.е. в спеченных образцах (2 цикл).

Введение наполнителей в кристаллизующийся полимер сопровождается изменением термодинамического состояния системы, что является следствием взаимодействия частиц наполнителя с макромолекулами полимерной цепи в расплаве и его влияния на изменение молекулярной подвижности цепей [2].

Из полученных данных было выявлено, что при введении К в ПТФЭ температура плавления остается на уровне исходного полимера. Также наблюдается смещение начала и конца температуры плавления после спекания в сторону меньших температур. Снижение температуры плавления композитов обусловлено повышением гибкости макромолекул полимера.

Энтальпия плавления характеризует количество энергии, затрачиваемое на переход кристаллической фазы в аморфную. При малом наполнении каолинитом наблюдается увеличение значений энтальпии плавления и энтальпии кристаллизации в сравнении с исходным ПТФЭ. При введении ШМ происходит снижение значений энтальпии плавления и кристаллизации по сравнению с ПКМ, содержащих только К.

Значение энтальпии плавления в процессе спекания (1 цикл) намного выше, чем в процессе перекристаллизации (2 цикл). Отсюда следует, что в процессе формирования (спекания) порошкообразной смеси композитов требуется больше энергии для преодоления межфазного взаимодействия, препятствующего большей подвижности макромолекул для перехода его в расплав.

Выявлено, что одновременное введение ШМ с К способствует увеличению износостойкости в 1250 раз при сохранении и некотором изменении физико-механических характеристик. Наблюдается смещение начала и конца температуры плавления после спекания в сторону меньших температур. Зарегистрировано снижение энтальпии плавления спеченных образцов, которое свидетельствует о протекании менее интенсивных процессов рекристаллизации в уже структурированном композите.

Список литературы:

1. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М., «Химия», 1977.
2. В.С. Миронов, Ю.М. Плескачевский. Электрофизическая активация полимерных материалов. – Гомель: ИММС НАНБ, 1999. - 172 с.