ВЛИЯНИЕ БИНАРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Рахмонкулов Аликул Амирович

канд. физ. - мат. наук,
доц. кафедры «Общей физики»
Каршинский инженерно-экономический институт,
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: r.alikul.0406@mail.ru

Хайдаров Туймурод Зойирович

ассистент кафедры «Общей физики»
Каршинский инженерно-экономический институт,
Республика Узбекистан, г. Карши

Рузиев Руфат Тошбоевич

ассистент кафедры «Общей физики»
Каршинский инженерно-экономический институт,
Республика Узбекистан, г. Карши

INFLUENCE OF BINARY FILLERS ON THERMAL PROPERTIES OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE

Alikul Rakhmonkulov

Cand. physical - mat. Sciences, Associate Professor
Department of "General Physics"
Karshi Engineering and Economic Institute,
Uzbekistan, Karshi

Tuimurod Khaidarov

Assistant
Department of "General Physics"
Karshi Engineering and Economic Institute,
Uzbekistan, Karshi

Rufat Ruziev

Assistant
Department of "General Physics"
Karshi Engineering and Economic Institute,
Uzbekistan, Karshi

АННОТАЦИЯ

В качестве объектов исследования использовали композиции на основе ПТФЭ, наполненные дисперсным нитридом бора гексагональной модификации, оксидом титана и карбонильным железом. Образцы для испытаний изготавливали прямым прессованием в соответствии с техническими условиями на полимер. Теплофизические и структурные характеристики полученных композиций определяли в интервале температур 130-650 К. При взаимодействии ПТФЭ с дисперсными наполнителями макроскопические свойства полимера определяются количеством и, вероятно, размерами кристаллических надмолекулярных образований при малой дозировке наполнителя и молекулярной подвижностью в граничных слоях полимера при среднем содержании наполнителя.

ABSTRACT

As objects of research, compositions based on PTFE filled with dispersed boron nitride of hexagonal modification, titanium oxide and carbonyl iron were used. The test samples were made by direct pressing in accordance with the specifications for the polymer. The thermophysical and structural characteristics of the obtained compositions were determined in the range of 130-650 K. In the interaction of PTFE with dispersed fillers, the macroscopic properties of the polymer are determined by the number and, probably, the size of crystalline supramolecular formations at a low dosage of the filler and the molecular mobility in the boundary layers of the polymer at an average content of the filler.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, полимерный композиционный материал, ПТФЭ, нитрид бор, оксид титан, карбонильная железа, теплоемкость, энтальпии плавления, прямая прессования, теплофизическая свойства, граничный слой, степень кристалличности, размеры кристаллиты, молекулярной подвижность, дисперсные наполнители, зародышей структурообразования.

Keywords: polytetrafluoroethylene, polymer composite material, PTFE, boron nitride, titanium oxide, carbonyl iron, heat capacity, melting enthalpy, direct pressing, thermophysical properties, boundary layer, degree of crystallinity, crystallite size, molecular mobility, dispersed fillers, nuclei of structure formation.

В настоящее время все более широкое применение находят полимерные композиционные материалы на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), обладающие оптимальными свойствами исходных компонентов [1-5]. Однако в процессе совмещения компонентов изменяются свойства полимерного связующего.

Прогнозирование свойств полимерного композиционного материала и оптимизация его состава возможны с использованием известного метода [2], который в целом не всегда пригоден из-за несоответствия реальной композиции и модели, обусловленного

в основном изменениями в полимере под влиянием поверхности наполнителя. Представляло интерес исследовать зависимость макроскопических свойств полимерного композиционного материала на основе ПТФЭ от его состава.

В качестве объектов исследования использовали композиции на основе ПТФЭ, наполненные дисперсным нитридом бора гексагональной модификации, оксидом титана и карбонильным железом [2, 4, 5], а также композиции, содержащие два неполимерных компонента ПТФЭ.

Таблица 1.

Свойства дисперсных наполнителей				
Наполнитель	Форма частиц	Размер частиц, (мкм.)	Скелетная теплопроводность. ($\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$)	Плотность, $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$
Нитрид бора	Примерно сферическая	5-10	200	2186
Оксид титана	Изоdiamетрическая	3-8	6,53	4260
Карбонильное железо	Сферическая	3-5	12	7800

Образцы для испытаний изготавливали прямым прессованием в соответствии с техническими условиями на полимер. Теплофизические и структурные характеристики полученных композиций определяли по известным методикам [4] в интервале 130-650 К.

Для анализа взаимодействия полимер-наполнитель в полимерном композиционном материале примем, что свойства неполимерного компонента композиции неизменны [3], и определим вклад полимера в свойства композиции. Наиболее просто это осуществить для аддитивных свойств композиции:

теплоемкости (энтальпии плавления), массы и объема. Возможен также расчет свойств полимерной части композиции на основании экспериментальных данных о свойствах композиционного материала в целом. Для оценки вклада наполнителя в свойства полимерного композиционного материала в первом приближении исследовали зависимость теплофизических свойств полимерной матрицы композиции от объемного содержания наполнителя (рис. 1). Дальнейшая обработка данных по известной методике [3] позволяет выделить вклад граничного слоя.

Рисунок 1. Зависимость относительной энтальпии плавления H_m (1), степени кристалличности $\chi_{отн}$ (2) и относительной удельной теплоемкости $C_{отн}$ (3) полимерной матрицы композиции на основе ПТФЭ от содержания оксида титана

При введении нитрида бора и оксида титана в ПТФЭ на кривой зависимости свойств композиции от содержания наполнителя наблюдаются две области,

соответствующие наибольшему влиянию наполнителя на свойства полимера (см.рис.2).

Рисунок 2. Зависимость относительной энтальпии плавления H_m (1), степени кристалличности χ_m (2) и относительной удельной теплоемкости- $C_{отн}$ (3) полимерной матрицы композиции на основе ПТФЭ от содержания нитрида бора при 310 К

Свойства частично кристаллического ПТФЭ (степень кристалличности -50-90%) определяются в большей степени степенью кристалличности и размерами кристаллитов, чем молекулярной подвижностью в аморфной фазе полимера. С введением $\varphi_{об} < 1\%$ дисперсных нитрида бора и оксида титана степень кристалличности полимера повышается примерно одинаково. Большая активность нитрида бора объясняется, по-видимому, тем, что гексагональная кристаллическая модификация этого наполнителя является активным инициатором зародышеобразования [2,4]. Образование множества мелких кристаллитов при содержании оксида титана ~12 объемн. %, может снижать температуру плавления, увеличивать энтальпию плавления и степень кристалличности полимера. Отсутствие на кривых зависимости степени кристалличности полимера от содержания наполнителя четко выраженной области, соответствующей граничному наполнению [5], вероятно, обусловлено распространением влияния поверхности наполнителя на достаточно большое расстояние, сопоставимое с размером надмолекулярных образований.

Энтальпия плавления полимера в составе композиции несколько меньше зависит от количества наполнителя, чем степень его кристалличности, вследствие уменьшения молекулярной подвижности в граничных слоях. При оценке степени кристалличности полимера в композиции по энтальпии плавления получены более низкие, чем при определении dilatометрическим методом, значения, что также подтверждает уплотненное состояние полимера в граничном слое. Таким образом, можно предположить, что в данном случае увеличивается плотность

упаковки в аморфной фазе полимера вблизи поверхности частиц наполнителя [3].

В целом влияние наполнителя на свойства композиции несущественно и проявляется при его содержании $\varphi_{об} \geq (10 - 15)\%$. На кривых зависимости свойств двухкомпонентных композиций от содержания наполнителя имеются локальные экстремумы в области малых дозировок неполимерного компонента. Максимум динамического модуля продольной упругости и минимум тангенса угла механических потерь наблюдаются при содержании наполнителя $\varphi_{об} = (0,4 - 0,6)\%$.

Среднее расстояние между частицами наполнителя, вычисленное известным методом [3], составляет для нитрида бора $3 \cdot 10^{-5}$ м, оксида титана- $4,8 \cdot 10^{-5}$ м, карбонильного железа- $4 \cdot 10^{-5}$ м, что вполне сравнимо с продольными размерами анизодиаметрических надмолекулярных образований типа складчатых кристаллов в ПТФЭ, которые по данным рентгеноструктурного анализа равны $(0,3 - 1) \cdot 10^{-5}$ м.

Частицы наполнителя при использовании его в малом количестве играют роль искусственных зародышей структурообразования, что позволяет выбрать функцию для описания зависимости свойств полимера от содержания наполнителя, например следующего вида:

$$\chi = \chi_0 \left(1 + \frac{A\varphi_0 - \varphi_0}{\varphi_e} \right) \quad (1)$$

где χ и χ_0 -свойства полимера в составе композиции и исходного; A и φ_0 -постоянные, причем A определяет характер влияния, а φ_0 может быть представлена как дозировка наполнителя, при которой его влияние на полимер максимально. Значения A и φ_0 находят

путем расчета аппроксимирующих функций. Данный метод может быть использован для оценки свойств полимера в составе трехкомпонентных полимерных композиционных материалов ПТФЭ+ оксид

титана+карбонильное железо и ПТФЭ+нитрид бора+карбонильное железо.

Таблица 2.

Влияние состава трехкомпонентных полимерных композиционных материалов на их свойства

Содержание, объемн. %				$\frac{C_{э.з}}{C_{р.з}}$	Динамический модуль продольной упругости, (ГПа)
ПТФЭ	карбонильного железа	нитрида бора	оксида титана		
98,5	1,00	0,5	-	$\frac{0,920}{0,910}$	$\frac{5,01}{5,33}$
98,5	1,00	-	0,5	$\frac{0,912}{0,904}$	$\frac{5,20}{5,38}$
98	1,0	1,0	-	$\frac{0,930}{0,926}$	$\frac{4,81}{5,01}$
96	1,0	-	1,0	$\frac{0,938}{0,938}$	$\frac{4,19}{4,29}$

Таким образом, при взаимодействии ПТФЭ с дисперсными наполнителями макроскопические свойства полимера определяются количеством и, вероятно, размерами кристаллических надмолекулярных

образований при малой дозировке наполнителя и молекулярной подвижностью в граничных слоях полимера при среднем содержании наполнителя.

Список литературы:

1. Карпинос Д.М., Тучинский Л.И., Сапожникова А.Б. Композиционные материалы в технике. Киев, «Техника», 1985.
2. Теплопроводность твердых тел. Справочник. Под ред. А.С. Охотина. М., Энергоатомиздат, 1984.
3. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М., «Химия», 1977.
4. Рахманкулов А.А., Давлатов Ф. Исследования влияния дисперсного графита марки ГМЗ на теплофизические свойства и структуру поливинилиденфторида. Международная научно технический журнал «Химическая технология. Контроль и управления». 2019, № 3(87).
5. Rakhmankulov A.A., Panjiev O.H. The Peculiarity of Thermal Motion in Polyvinylidene Fluoride. International Journals of Sciences and High Technologies, Vol. 21 No1, 2020, pp. 318-320.
6. Барановский В.М., Рахманкулов А.А. и др. Теплофизические свойства многокомпонентных полимерных композиционных материалов на основе ПТФЭ. Журнал. Пласт.масс., 1986, № 11.