

O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

Research is also underway on the synthesis of acrylic copolymers resistant to high and low temperatures, as well as various physical and chemical influences.

The oxidation and degradation of the obtained acrylic copolymers was studied according to the established methods of DTA, TG and DTG analysis. Based on the results of the studies, it was shown that the obtained styrene-acrylic-urethane copolymer is resistant to aggressive actions and to the action of organic solvents. Also, in this work, we studied the thermal stability of acrylic-styrene-urethane and acrylic-styrene copolymers based on derivatographic indicators.

Шайкулов Бахтиёр Кудратович
Нуркулов Файзулла
Нурмунинович
Джалилов А.Т.

Докторант – Тошкент Кимё технология илмий-тадқиқот институти
Техника фанлари доктори – Тошкент Кимё технология илмий-тадқиқот институти
Академик – Тошкент Кимё технология илмий-тадқиқот институти раҳбари

УДК 678.743.41.678-19:536

ВЛИЯНИЕ БИНАРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

А.А. Рахманкулов, Р.Т. Рузиев, Т.З. Хайдаров

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. $\left(\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}\right)$	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).

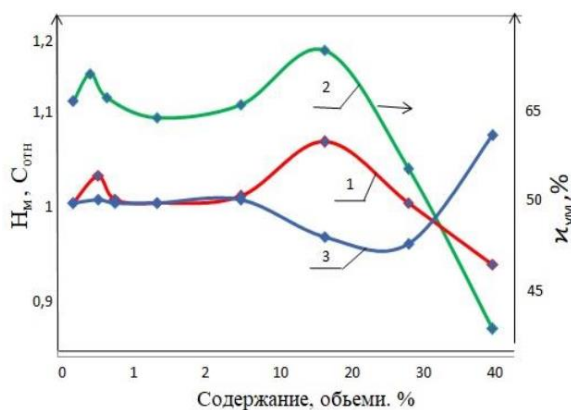


Рис.1. Зависимость относительной энтальпии плавления H_m (1), степени кристалличности $\chi_{кр}$ (2) и относительной удельной теплоемкости- $C_{отн}$ (3) полимерной матрицы композиции на основе ПТФЭ от содержания оксида титана

Дальнейшая обработка данных по известной методике [3] позволяет выделить вклад граничного слоя.

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).

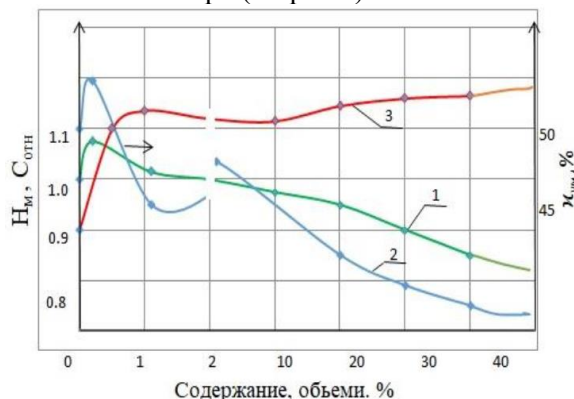


Рис.2. Зависимость относительной энтальпии плавления H_m (1), степени кристалличности $\chi_{кр}$ (2) и относительной удельной теплоемкости- $C_{отн}$ (3) полимерной матрицы композиции на основе ПТФЭ от содержания нитрида бора при 310 К

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 $\phi_{об} < 1\%$ 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 $\phi_{об} \geq (10 - 15)\%$. 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 $\phi_{об} = (0,4 - 0,6)\%$.

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:

$$x = x_0 \left(1 + \frac{A\varphi_0}{\varphi e} \right) \quad (1)$$

где x и x_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

находятся 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+нитридбора+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	-	0,920	5,01
				0,910	5,33
98,5	1,00	-	0,5	0,912	5,20
				0,904	5,38
98	1,0	1,0	-	0,930	4,81
				0,926	5,01
96	1,0	-	1,0	0,938	4,19
				0,938	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.

ЛИТЕРАТУРА:

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
7. Рахманкулов А.А. Хайдаров Т.З. Особенность теплового движения в поливинилиденфториде. Наука, образование и культура. ISSN 2413-7111 (Print), ISSN 2541-7819 (Online). № 10 (54), 2020, сс 4-7.

Ключевые слова: Политетрафторэтилен, полимерный композиционный материал, ПТФЭ, нитрид бора, оксид титана, карбонильное железо, теплоемкость, энтальпия плавления, прямая прессования, теплофизические свойства, граничный слой, степень кристаллизации, размеры кристаллита, молекулярная подвижность, дисперсные наполнители, зародыши структурообразования.

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 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.

Key words: 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.

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокмпозитов

А.Х. Арипов, С.М.Турабджанов, Д.Ф.Куватов, О.Ш. Кодиров, А.Д. Яковенко, Р.С. Рахимов. Изучение изотермии адсорбции полученного биоугля на основе сельскохозяйственных отходов.....	3
N.F. Habibullayeva, A.X. Xaitbayev. APIS MELLIFERA asosida olingan xitozanning kumushli kompozit sintezi.....	7
Х.А. Абдурахимов, Ш.К. Ташбаева, Ф.А. Лапасова. Физико-химическое исследование каолинов Узбекистана для получения из них коагулянтов.....	10
Ю.Э. Назаров, Х.Х. Тураев, Ш.А. Касимов, А.Т. Жалилов. 8-оксихинолиннинг айрим 3 d- металлари билан комплекс бирикмалари синтези ва тадқиқоти.....	14
A.G. Mahsumov, G.M. Absalyamova, J.Q. Xaitov. Yangi N ₂ N ₃ -geksametiln BIS-[(4-AMINO-AZO-BENZOL)-mochevinani sintez qilib olish va xossalarni o'rganish.....	17
И.И. Турғунов, Ф.Н. Нурқулов, А.Т. Джалилов. Бензиннинг октан сонини оширувчи кислород саклаган органик қўшимчаларни олиш ва физик-кимёвий хossalарини тадқиқ этиш.....	20
F.S. Ismoilov, M.U. Karimov, A.T. Djalilov. Betonda samarali superplastifikator sifatida suvda eriydigan sulfonatlangan melamin-formaldegid smolasining sintezi.....	23
С.А. Холмуродова, Р.В. Алиқулов, Х.Х. Тураев, Х.С. Бекназаров, А.Т. Жалилов. Говаклаштирилган вермикулитнинг метилметакрилат билан модификацияси.....	26
Б.С. Сотиболдиев, Д.Қ. Шомуродов, Н.Т. Каттаев, А.С. Боймирзаев, Х.И. Акбаров. Гидрофиль-гидрофоб кремнезем синтези ва говаклик хусусиятлари тадқиқи.....	29
М.Н. Негматова, С.С. Негматов, К.С. Негматова, И.А. Набиева, Ш.Н. Расулова, М.Э. Икрамова, М.А. Бабаджанова, Ф.А. Лапасова. Исследование физико-химических свойств красящих композиций в процессе крашения белковых волокон.....	32
А.Х. Хурсанов, С.С. Негматов, К.С. Негматова, М.Э. Икрамова, Ж.Н. Негматов, Ю.К. Рахимов, Д.Н. Раупова, Х.Ю. Рахимов. Исследование физико-химических свойств и флотационной способности разработанных композиционных химических флотореагентов – вспенивателей.....	35
В.А. Xolnazarov, X.X. Turaev, A.T. Djalilov, Sh.D. Shirinov. Selluloza-xitozan gibridi asosida bioparchalanuvchan gidrogellar sintezi.....	37
Ш.А. Бозорбоев, С.С. Негматов, Н.С. Абед, Н.О. Умирова, Ж.Н. Негматов, А.Я. Раззоков, Б.И. Хотамкулов, У.К. Кучкаров, Ш.Э. Рахимов, А.А. Улмасов. Исследование структуры, состава, физико-химических и механических свойств волластонитовой руды куйташского месторождения.....	40
Н.Б. Тахирова, А.А. Набиев, Ф.И. Худойбердиев. Айрим доломит минераллари ва фосфогипсинг таркиби ва хossalари.....	43
Э.Э. Машаев, А.Г. Махсумов, Т.Т. Сафаров, О.О. Кодиров. Синтез N,N'-гексаметилен бис-[(орто-крезолило) - карбамата] и изучение физико-химических параметров.....	47

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

В.А. Normurodov, X.X. Turayev, M.E. Toshiev, A.T. Djalilov, F.N. Nurqulov. Polisulfid asosidagi tiokol oligomerlarning termik barqarorligini o'rganish.....	50
A.S. Muqimov, X.X. Turayev, M.U. Karimov, P.J. Tojiyev. Mikrokremnezyom va seolit mineral qo'shimchalar qo'shilgan sementning mexanik xususiyatlarini o'rganish.....	52
А.А. Тошхужаев, А.Т. Тиллаев, О.Ш. Вафаев, А.Т. Жалилов. Улучшение свойств композиционного материала на основе полипропилена с помощью эластомера и силоксана.....	55
Sh.N. Kiyomov, N.N. Kiyomova, M.S. Ikromova. Thermomechanical parameters of urethan-epoxy polymer.....	58
Т. Умаров, М.З. Турунов. Технологические возможности повышения надежности спиральных сверл из быстрорежущей стали.....	61
J.A. Xalilov, F.N. Nurqulov, A.T. Djalilov. Neft quvurlarini himoya qilish uchun azot saqlagan korroziya ingibitorlarning xususiyatlarini o'rganish.....	63
Г.Э. Эшдавлатова. Оксидланган крахмал, полиакриламид ва К-4 асосида гул босилган матоларнинг реологик ва колористик хossalари.....	66
Р.И. Исмаилов, М.Б. Маматкулова, Д.Ф. Ганиева, Б.Х. Хайдаров, Р.М. Давлатов. Модифицирование натуральных шерстяных волокон композитными методами в производстве текстиля.....	69
Р.И. Исмаилов, М.Б. Маматкулова, Д.Ф. Ганиева, Г.Х. Ибодуллаева, Р.М. Давлатов. Исследование физико-механических свойств модифицированных белковых волокон.....	72
Н.М. Мусаев, Г.Х. Гуляева, М.М. Мусаева, М.М. Мукимов. Композицион таркибли нақшли трикотаж тўқималарининг тадқиқи.....	76
J.N. Xasanov, N.D. To'raxodjayev, M.E. Axmedova, D.N. Ibrohimov, A.I. Sultanov, A.G'. Ibragimov. Yupqa devorli kulrang cho'yan quyma detallarining mikrostrukturaviy tahlili.....	80
А.И. Иргашев, Б.Б. Қурбонов. Бронза втулкаларнинг таркибини ейилишбардошликка қўра мақбуллаштириш.....	82
Б.К. Шайкулов, Ф.Н. Нуркулов, А.Т. Джалилов. Исследование дериватографических результатов акриловых сополимеров.....	85
А.А. Рахманкулов, Р.Т.Рузиев, Т.З. Хайдаров. Влияние бинарных наполнителей на теплофизические свойства политетрафторэтилена.....	88
С.А. Ахмаджанов, С.М. Туробжонов, Э.А. Махсудбаев, Э.У. Тешабаева. Модификация монтмориллонита и его влияние на свойства композиционных эластомерных материалов.....	91