

<http://doi.org/10.32864/polymmattech-2020-6-1-78-84>

УДК 678.743.41:[539.26+53.082.63]

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОВОЙ МАТРИЦЫ

А. Л. БАШЛАКОВА⁺, В. А. ШЕЛЕСТОВА, П. Н. ГРАКОВИЧ, Л. Ф. ИВАНОВ

Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси, ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Беларусь

Методами широкоугольной рентгенографии (РСА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследованы особенности надмолекулярной структуры композитов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) и измельченных углеродных волокон (УВ) на основе вискозы, модифицированных в низкотемпературной плазме тлеющего разряда в среде фторорганических соединений. Получены следующие значения массовой степени кристалличности для композитов со степенью наполнения УВ от 1 до 17 мас. %: 23–26% (метод ДСК) и 47–54% (метод РСА). Зависимости степени кристалличности от содержания УВ, определенные обоими методами, являются экстремальными, однако значения максимумов по данным РСА и ДСК отличаются. Расхождение в показаниях двух методов авторы объясняют тем, что метод РСА регистрирует суммарный отклик — дифракцию рентгеновских лучей, как от полностью кристаллической фазы, так и от упорядоченных участков аморфной фазы полимера, называемой паракристаллической. Метод ДСК регистрирует плавление только термодинамически стабильных кристаллов. Введение в ПТФЭ малых доз УВ наполнителя структурирует матрицу, приводя к повышению степени кристалличности на 10–15% по отношению к ненаполненному ПТФЭ, за счет влияния поверхности УВ, которые служат дополнительными центрами кристаллизации. Но при дальнейшем увеличении содержания УВ в процессе кристаллизации начинают играть существенную роль стерические ограничения со стороны УВ, приводящие к формированию паракристаллической фазы, которая фиксируется только методом РСА.

Ключевые слова: углеродные волокна, низкотемпературная плазма тлеющего разряда, полимерные композиты, рентгеноструктурный анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, степень кристалличности.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF MODIFIED CARBON FIBERS ON POLYTETRAFLUOROETHYLENE MATRIX CRISTALLINITY

A. L. BASHLAKOVA⁺, V. A. SHELESTOVA, P. N. GRAKOVICH, L. F. IVANOV

V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus, 32a, Kirov St., 246050, Gomel, Belarus

Supramolecular structure of polytetrafluoroethylene (PTFE) used as a matrix in composites based on PTFE and discontinuous viscose-based carbon fibers (CF) treated with a low-temperature glow discharge plasma in organofluorine media was investigated by means of wide-angle X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC). The mass degree of crystallinity for composites containing 1–17 wt. % of CF has been found to be 23–26% (from DSC data) and 47–54% (from XRD data). Both dependences of the degree of crystallinity on CF content show extremal behavior; however, the maximum values obtained with the XRD and DSC methods are different. The discrepancy may be explained by the fact that the DSC technique is sensitive to only melting of thermodynamically stable crystals, while XRD registers X-ray diffraction from both true thermodynamic crystal phase

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: bashlakova.anna@mail.ru

and ordered areas of the amorphous phase of the polymer (paracrystalline areas). Introduction of a small content of the CF filler orders the matrix, resulting in an increase in the degree of crystallinity by 10–15% with respect to the pure PTFE, since the CF surface contain extra centers of crystallization. However, with further increase of the CF content, steric restrictions become more important. They result in the formation of paracrystalline regions which can be detected only by the XRD method.

The features of the change of the the supramolecular structure of low-filled composites based on polytetrafluoroethylene and carbon fibers (CF) based on viscose technical filament modified in a low-temperature glow discharge plasma in an organofluorine environment were researched with the help of XRD method and DSC method.

The following data of the mass degree of crystallinity were obtained: 23–26% (DSC method) and 47–54% (XRD method) for the composites with the degree of filling, from 1% to 17% of carbon fibers. The dependences the degree of crystallinity on the hydrocarbons fraction, which were obtained with the help of the two methods are explained by the authors as followed, XRD method registers the total response, that is XR-diffraction, both from crystalline phase and from the ordered sections of the amorphous phase of the polymer called paracrystalline. The DSC method registers only the melting of small portions of carbon fibers in PTFE structures the matrix, resulting in the increase of the degree of crystallinity by 10–15% in comparison with the unfilled PTFE, due to the influence of carbon fiber surface, which serve as the additional centres of crystallization. But with a small amount of CF a competing concurrent process of steric CF restrictions occurs during the process of crystallization leading to the formation the paracrystic phase, which is fixed only by XRD method.

Keywords: carbon fibers, low temperature glow discharge plasma, polymer composites, x-ray analysis, differential scanning calorimetry, degree of crystallinity.

Поступила в редакцию 28.01.2020

© А. Л. Башлакова, В. А. Шелестова, П. Н. Гракович, Л. Ф. Иванов, 2020

Для приобретения полного текста статьи, обращайтесь в [редакцию журнала](#)
Full text of articles can be purchased from the editorial office

Адрес редакции: ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь
Телефон/факс: +375 (232) 34 06 36 / 34 17 11

Address: Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus
Phone: +375 (232) 34 06 36. Fax: +375 (232) 34 17 11

E-mail: polmattex@gmail.com
Web: <http://mpri.org.by/izdaniya/pmt/>

Образец цитирования:

Башлакова А. Л., Шелестова В. А., Гракович П. Н., Иванов Л. Ф. Исследование влияния модифицированных углеродных волокон на кристалличность политетрафторэтиленовой матрицы // Полимерные материалы и технологии. 2020. Т. 6, № 1. С. 78–84. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2020-6-1-78-84>

Citation sample:

Bashlakova A. L., Shelestova V. A., Grakovich P. N., Ivanov L. F. Issledovanie vliyaniya modifitsirovannykh uglerodnnykh volokon na kristallichnost' politetraftoretlenovoy matrity [Investigation of the effect of modified carbon fibers on polytetrafluoroethylene matrix cristallinity]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2020, vol. 6, no. 1, pp. 78–84. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2020-6-1-78-84>

Литература

1. Фторполимеры: пер. с англ. / под ред. И. Л. Кнунянца, В. А. Пономаренко. М.: Мир, 1975. 448 с.
2. Коваленко Н. А., Черский И. Н. Исследование физико-механических свойств композиций на основе политетрафторэтилена с углеродным наполнителем // Механика композитных материалов. 1991 №1. С. 14–19.

3. Охлопкова А. А., Васильев А. П., Стручкова Т. С., Алексеев А. Г., Гракович П. Н. Влияние углеродных волокон и дисульфида молибдена на свойства и структуру политетрафторэтилена // Полимерные материалы и технологии. 2018. Т. 4, № 3. С. 26–34.
4. Гракович П. Н., Шелестова В. А., Иванов Л. Ф., Целуев М. Ю., Жандаров С. Ф. Исследование структуры и свойств граничных слоев в композиционных материалах на основе ПТФЭ // Полимерные материалы и технологии. 2018. Т. 3, № 3. С. 14–26.
5. Эйсмонт Н. Г., Суриков Вад. И., Суриков Вал. И., Лях О. В. Роль молекулярной подвижности в формировании физико-механических свойств модифицированного политетрафторэтилена // Омский научный вестник. 2013. № 2 (120). С. 15–18.
6. Бриксман Б. А., Рогова В. Н., Дударев В. Я., Нойфех А. И. Исследование кристалличности политетрафторэтилена методами рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1989. Т. 31, № 7. С. 539–543.
7. Бузник В. М., Фомин В. М., Алхимов А. П., Игнатъева, Л. И., Цветников, А. К. Металлополимерные композиты. Получение, свойства, применение. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 260 с.
8. Бернштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. СПб.: Химия, 1997, 271 с.
9. McCrum N. G., Read B. E., Williams G. Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. London; N.Y.: Wiley, 1967. 617 p.
10. Перепечко И. И. Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия, 1977. 271 с.
11. Машков Ю. К., Овчар З. Н., Суриков В. И., Калистратова Л. Ф. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация. М.: Машиностроение, 2005. 240 с.
12. Зеленов Ю. В., Коптелов А. А., Садовничий Д. Н., Шленский О. Ф., Валгин Д. Д. Кристаллизация политетрафторэтилена под действием γ -излучения // Пластические массы. 2002. № 1. С. 19–22.
13. Кропотин О. В., Суриков В. И., Федорук В. А. Вязкоупругие свойства наполненного политетрафторэтилена в высокоэластичном состоянии // Омский научный вестник. 1997. № 1. С. 28–30.

References

1. Ftropolimery [Fluoropolymers]. Ed. I. L. Knunyants, V. A. Ponomarenko. Moscow: Mir Publ., 1975. 448 p.
2. Kovalenko N. A., Chersky I. N. Issledovanie fiziko-mekhanicheskikh svoystv kompozitsiy na osnove politetraftoretilena s uglerodnym napolnitelem [Study of physical and mechanical properties of compositions based on polytetrafluoroethylene with carbon filler]. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov* [Mechanics of composite materials], 1991, vol. 1, pp. 14–19.
3. Okhlopova A. A., Vasil'ev A. P., Struchkova T. S., Alekseev A. G., Grakovich P. N. Vliyaniye uglerodnnykh volokon i disul'fida molibdena na svoystva i strukturu politetraftoretilena [Influence of carbon fibers and molybdenum disulfide on the properties and the structure of polytetrafluoroethylene]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2018, vol. 4, no. 3, pp. 26–34.
4. Grakovich P. N., Shelestova V. A., Ivanov L. F., Tseluev M. Yu., Zhandarov S. F. Issledovanie struktury i svoystv granichnykh sloev v kompozitsionnykh materialakh na osnove PTFE [Investigation of structure and properties of boundary layers in composite materials based on PTFE]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2017, vol. 3, no. 3, pp. 14–26.
5. Eismont N. G., Surikov Vad. I., Surikov Val. I., Lyakh O. B. Rol' molekulyarnoy podvizhnosti v formirovaniy fiziko-mekhanicheskikh svoystv modifitsiro-vannogo politetraftoretilena [Role of molecular mobility in the formation of physico-mechanical properties of modified polytetrafluoroethylene]. *Omskiy nauchnyy vestnik* [Omsk Scientific Bulletin], 2013, no. 2 (120), pp. 15–18.
6. Briksman B. A., Rogova V. N., Dudarev V. Ya., Noyfekh A. I. Issledovanie kristallichnosti politet-raftoretilena metodami rentgenostrukturnogo analiza i differentsial'noy skaniruyushchey kalorimetrii [Study of the crystallinity of polytetra-fluoroethylene by X-ray diffraction and differential scanning calorimetry methods]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya B* [High Molecular Compounds. Series B], 1989, vol. 3, no. 7, pp. 539–543.
7. Buznik V. M., Fomin V. M., Alkhimov A. P., Ignat'eva, L. I., Tsvetnikov, A. K. *Metallopolimernye kompozity. Poluchenie, svoystva, primeneniye* [Metal-polymer composites. Obtaining, properties, application]. Novosibirsk: SO RAN Publ., 2005, 260 p.
8. Bernstein V. A., Egorov V. M. *Differentsial'naya skaniruyushchaya kalorimetriya v fizikokhimi polimerov* [Differential scanning calorimetry in the physical chemistry of polymers]. Saint-Petersburg: Khimiya Publ., 1997, 271 p.
9. McCrum N. G., Read B. E., Williams G. *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*. London; N.Y.: Wiley, 1967. 617 p.
10. Perepechko I. I. *Svoystva polimerov pri nizkikh temperaturakh* [Properties of polymers at low temperatures]. Moscow: Khimiya Publ., 1977. 271 p.
11. Mashkov Yu. K., Ovchar Z. N., Surikov V. I., Kalistratova L. F. *Kompozitsionnye materialy na osnove politetraftoretilena. Strukturnaya modifikatsiya* [Composite materials on the basis of polytetrafluoroethylene. Structural modification]. Moscow: Mashinostroeniye Publ., 2005. 240 p.
12. Zelenev Yu. V., Koptelov A. A., Sadovnichiy D. N., Shlenskiy O. F., Valgin D. D. Kristallizatsiya politetraftoretilena pod deystviem γ -izlucheniya [Crystallization of polytetrafluoroethylene under the influence of γ -radiation]. *Plasticheskie massy* [Plastics], 2002, vol. 1, pp. 19–22.
13. Kropotin O. V., Surikov V. I., Fedoruk V. A. Vyzkoupругie svoystva napolnennogo politetraftoretilena v vysokoelastichnom sostoyanii [Viscoelastic properties of polytetrafluoroethylene in a highly elastic state]. *Omskiy nauchnyy vestnik* [Omsk Scientific Bulletin], 1997, vol. , pp. 28–30.