

УДК 678.743.41 : 678.046 : 539.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ПТФЭ

П.Н. ГРАКОВИЧ, В.А. ШЕЛЕСТОВА, Л.Ф. ИВАНОВ, М.Ю. ЦЕЛУЕВ, С.Ф. ЖАНДАРОВ<sup>+</sup>

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

*С помощью термомеханического, калориметрического методов и рентгеноструктурного анализа изучены геометрические и структурные характеристики граничных слоев в композициях на основе матрицы ПТФЭ. Обнаружено, что эти слои представляют собой разреженную аморфную фазу частично кристаллического полимера. Показан экстремальный характер зависимости массовой и объемной долей граничных слоев от степени наполнения, получены соответствующие численные оценки. Установлено, что толщина граничных слоев в значительной степени определяется природой наполнителя и составляет 0,7–2,2 мкм.*

**Ключевые слова:** полимерные композиты, политетрафторэтилен, углеродные волокна, граничные слои, кристалличность, теплофизические свойства.

### Введение

Одним из основных процессов, определяющих свойства наполненных и армированных полимеров, является адсорбция полимеров на поверхности дисперсной фазы наполнителя. Структура формирующегося при адсорбции поверхностного (граничного) слоя полимера является результатом межмолекулярных взаимодействий (ван-дер-Ваальсовых, полярных, кислотно-основных [1–5]) и, в свою очередь, определяет важнейшие физико-химические и механические свойства композиционных материалов [5–7]. Хотя адсорбционный слой, образующийся в результате прямой адсорбции полимера на границе раздела из раствора или расплава, имеет толщину порядка нескольких макромолекул (или даже сегментов), граничный слой, имеющий структуру и свойства, отличные от структуры и свойств полимера в блоке, может распространяться на значительное расстояние от поверхности. В высоконаполненных композициях весь материал полимерной матрицы может находиться в граничном слое [6, 7]. Кроме того, те же межмолекулярные взаимодействия, которые определяют структуру граничных слоев, ответственны и за адгезию полимеров к различным твердым телам (адсорбционная теория адгезии [2, 3, 8]). Таким образом, структура и свойства граничных слоев оказываются тесно связанными с эффективностью передачи нагрузки от матрицы к наполнителю при нагружении композиционного материала, решающим образом влияя на такие свойства композитов, как модуль упругости и прочность [7, 9]. Для композитов на

основе одного и того же полимера, армированного одним и тем же наполнителем (и, таким образом, различающихся лишь степенью наполнения), важнейшим параметром, определяющим их свойства (в том числе изменение этих свойств в зависимости от степени наполнения), является процентное содержание граничных слоев [6, 10]. Морфология и физико-механические свойства композиционных материалов оказываются тесно связанными с долей граничных слоев в материале и их толщиной.

**Цель работы** — исследование геометрических и структурных характеристик граничных слоев, образующихся на границе раздела между углеродными волокнами и политетрафторэтиленом (ПТФЭ) при формировании из них композиционного материала, в зависимости от степени наполнения композита. Эти данные в дальнейшем могут быть использованы для оптимизации механико-прочностных свойств получаемых композиционных материалов на основе матрицы ПТФЭ.

### Материалы и методы исследования

**Материалы.** Объектом исследования являлись композиционные материалы с матрицей из ПТФЭ, армированной измельченными углеродными волокнами на основе вискозного прекурсора (технической нити). Порошок ПТФЭ марки ПН ГОСТ 10007–80 был произведен ОАО «Галоплимер» (г. Пермь, Россия); углеродные волокна в виде ленты ЛО-12Н/160 ТУ РБ 400031289.170–2001 получали в

<sup>+</sup> Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: serge.zhandarov@gmail.com

ОАО «СветлогорскХимволокно» (г. Светлогорск) [11]. Изучали композиты с волокнами двух типов: необработанными (исходными) и обработанными в низкотемпературной плазме в среде фторсодержащих соединений. Плазмохимическую обработку волокон осуществляли в ИММС НАН Беларуси, как описано в работах [12, 13]. Композиционные материалы на основе исходных (УВ) и обработанных (УВ-М) углеродных волокон изготавливали в ОАО «Гродненский механический завод» (г. Гродно) по технологии, описанной в [14].

Для сравнения использовали также модельную систему ПТФЭ – бронза, детально исследованную в [15]. В качестве полимерной матрицы брали порошок ПТФЭ марки ПН (ГОСТ 10007–72), в качестве наполнителя — бронзу в виде порошка марки ОС-15-5 (ТУ 48-18-09-22–81). Массовая доля бронзового наполнителя в композитах составляла от 1 до 20%.

*Измерение вязкоэластических свойств композитов.* Модуль упругости композита  $E'$ , модуль механических потерь  $E''$  и тангенс угла механических потерь  $tg\delta = E'' / E'$  в функции температуры определяли методом динамического механического термического анализа (ДМА) на приборе DMA 8000 фирмы «Perkin Elmer» (США) в режиме одноконсольного изгиба на образцах в виде пластинок толщиной 1 мм. Температурный диапазон измерений составлял от +20 до +250 °С; скорость нагрева — 2 °С/мин; частота — 1 Гц.

*Степень кристалличности ПТФЭ* (исходного и в составе композитов на его основе с наполнителем УВ и УВ-М) определяли методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на рентгеновском дифрактометре GNR APD 2000 PRO (G.N.R. Analytical Instruments Group, Италия). Обработку дифракционных кривых производили по методике, основанной на приведенной в [16, с. 21–23].

*Температурную зависимость удельной теплоемкости ПТФЭ* и композитов на его основе исследовали с помощью термоаналитического комплекса АДКТТМ — динамического калориметра, работающего по принципу тройного теплового моста [17, 18]. Температурный диапазон измерений составил от –50 до +380 °С. Конструкция АДКТТМ и методика измерений опубликованы в работе [18].

*Количественную оценку процентного содержания граничных слоев и их толщины* в композитах с матрицей ПТФЭ осуществляли по результатам измерения теплофизических характеристик материалов в соответствии с алгоритмом, разработанным нами на основе методических соображений, предложенных Машковым с соавторами [15]. Подробно алгоритм представлен ниже в разделе «Результаты и их обсуждение».

## Результаты и их обсуждение

*Влияние граничных слоев на температуру фазового перехода в угленасыщенных композитах на основе матрицы ПТФЭ.*

Рассмотрение основных закономерностей ад-

сорбционных процессов показывает [5–7], что при взаимодействии полимера с твердой поверхностью происходят изменения конформации макромолекул. Наличие твердой поверхности приводит, с одной стороны, к ограничению подвижности макромолекул в граничных слоях, а с другой — способствует разрыхлению полимера, снижению плотности его упаковки [6]. Поверхность наполнителя может влиять как на кристаллическую составляющую полимера, так и на аморфную его часть. Для некоторых полимеров малые добавки наполнителя, изменяя характер зародышеобразования, сдвигают температуру кристаллизации в область более низких температур и одновременно уменьшают степень кристалличности [19, 20]. В аморфных полимерах адгезионное и адсорбционное взаимодействие полимера с наполнителем оказывают влияние на температуру стеклования  $T_g$  [21, 22], соответствующую, согласно общепринятой точке зрения, температуре, при которой возникает (размораживается) подвижность сегментов молекулярных цепей. В некоторых частично кристаллических полимерах, к которым относятся и ПТФЭ (а также ПЭТФ, ПЭЭК, ПЭВП), аморфная часть существует в виде двух различных структурных областей [23–25]. Одна из них, «подвижная аморфная фракция» [24], представляет собой классическую аморфную область, в которой макромолекулярные цепи распределены случайным образом. В ней происходит низкотемпературный релаксационный переход стеклования ( $\gamma$ -переход); для ПТФЭ температура стеклования составляет около –110 °С [26, 27] (по уточненным данным — –103 °С [24]). Вторая, «жесткая аморфная фракция», ассоциируется с межфазным слоем между подвижной аморфной фракцией и кристаллической фазой. В этом слое происходит высокотемпературный релаксационный переход ( $\alpha$ -переход), проявляющийся в многих частично кристаллических полимерах. Для ПТФЭ температура  $\alpha$ -перехода, по различным данным, находится в области 115–130 °С [28, 29] (измеряемое значение зависит от метода и условий измерения). Отметим, что хотя  $\alpha$ -переход происходит в аморфной фазе, его температура ( $T_\alpha$ ) существенно зависит от свойств кристаллической фазы, с которой она контактирует [25].

В данной работе одним из методов изучения влияния граничных слоев на характеристики наполненного композита на основе ПТФЭ явилось исследование зависимости температуры перехода  $T_\alpha$  в композиционном материале от степени наполнения.

Известно несколько методов определения температур фазовых переходов в полимерах [30–32]: дилатометрия, калориметрия, динамический механический анализ (ДМА), измерение диэлектрических свойств полимера (диэлькометрия) и др. Одним из важнейших и в то же время достаточно простым методом является ДМА, заключающийся в измерении модуля упругости  $E'$ , модуля механических потерь  $E''$  и тангенса угла механических потерь  $tg\delta = E'' / E'$  при некоторой фиксированной частоте

нагрузки образца (сдвиг, изгиб, кручение) в зависимости от температуры [31, 33]. В данной работе измерения проводили при изгибной нагрузке.

Вид типичных полученных кривых приведен на рис. 1. Модуль упругости композита монотонно уменьшается при нагреве вследствие размягчения матричного полимера, причем график зависимости  $E'$  от температуры содержит два квазилинейных участка с переходом между ними (изменение угла наклона) в области 130–140 °С. Примерно в той же области наблюдается максимум на кривой  $tg\delta$ . Несмотря на то, что большинство исследователей в настоящее время связывают этот пик с релаксационным переходом в жесткой аморфной фракции, природа данного перехода до настоящего времени является предметом дискуссий. В то время как максимумы при 19 °С и 30 °С (часть которых видна в начале кривой  $tg\delta$ ) чет-

ко относятся к фазовым переходам первого рода (перекристаллизация в разные фазы) [24, 25, 34], ряд исследователей [29, 35] считает «фазовый переход в области свыше 100 °С» стеклованием, а другая часть ученых [36] — вторичной кристаллизацией. Не уточняя пока характер этого перехода, исследуем зависимость его температуры  $T_a$  и соответствующего значения  $tg\delta$  от степени наполнения (массовой доли углеродных волокон в композите).

Как видно из рис. 1, температурный диапазон изучаемого перехода составляет примерно 40–170 °С, с максимумом около 130 °С. Выделим область максимума (рис. 2, а) и определим его положение; с хорошей точностью оно равно 129,5 °С, причем кривая выглядит достаточно плавной. Однако рассмотрение кривой в непосредственной близости к температуре максимума показывает

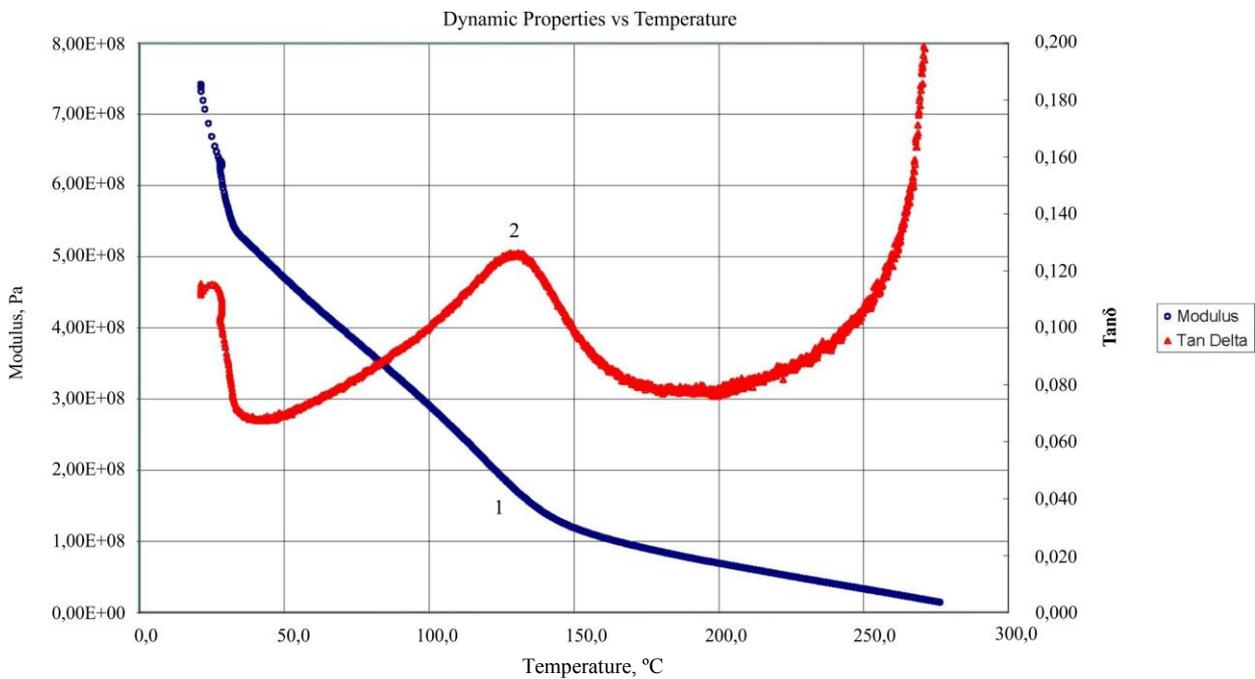


Рисунок 1 — Экспериментальная зависимость модуля упругости (1) и тангенса угла механических потерь (2) для композита на основе ПТФЭ с массовой долей волокна УВ-М 5%.

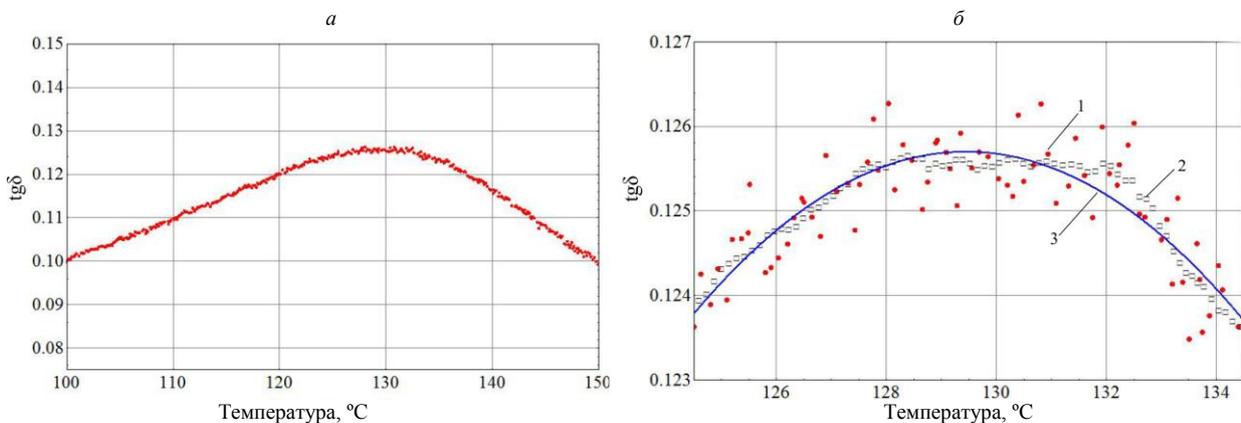


Рисунок 2 — Область максимума  $tg\delta$  в широком температурном диапазоне (а) и вблизи пика (б) для композита на основе ПТФЭ с массовой долей волокна УВ-М 5%: экспериментальные точки (1), результат сглаживания методом скользящего среднего (2), приближение полиномом второго порядка (3).

значительный разброс значений  $tg\delta$  от точки к точке (рисунок 2, б, кривая 1), вследствие чего невозможно точно определить положение максимума. Сглаживание экспериментальной зависимости методом скользящего среднего [37] (кривая 2) несколько уменьшает разброс, но также не позволяет уточнить положение  $T_a$ . Поэтому мы использовали приближение полученной экспериментальной зависимости (как набора дискретных точек) полиномом второго порядка, исходя из того, что практически любая кривая, имеющая локальный экстремум, вблизи него мало отличается от параболы (исключение составляют кривые, для которых вторая производная в точке экстремума равна нулю или не существует) [38]. Этот полином представлен на рисунке 2, б кривой 3, причем параболы, приближающие исходный (кривая 1) и сглаженный (кривая 2) массивы данных, практически идентичны. Определяем положение пика и значение  $tg\delta$  в точке максимума для исследуемого образца:  $T_a = 129,48 \pm 0,04$  °C;  $tg\delta = 0,1257 \pm 0,0001$ . Вся обработка экспериментальных массивов данных осуществлялась средствами программно-вычислительной среды *Mathematica 9* [39].

Изложенным методом были определены значения  $T_a$  и  $tg\delta$  для шести образцов композита с массовым содержанием волокон от 0 до 10%. Полученные зависимости  $T_a$  и  $tg\delta$  от процентного содержания наполнителя представлены на рис. 3.

Характер зависимостей позволяет сделать выводы о наличии граничных слоев в исследуемых композитах. Если бы межфазного взаимодействия (адгезии, адсорбции) на границе раздела не было, температура пика перехода не зависела бы от степени наполнения (в УВ в данном диапазоне температур структурных изменений не происходит), а тангенс угла механических потерь снижался бы медленно и почти линейно, так как его значения для жестких углеродных волокон значительно меньше, чем для полимеров. Однако эксперимент показывает, что как температура максимума  $tg\delta$ , так и абсолютное значение тангенса уменьшаются с увеличением массовой доли волокон, причем нелинейно, быстрее всего при малых степенях

наполнения. Следовательно, граничные слои в композитах присутствуют в значительном количестве, позволяющем влиять на механические свойства материала в целом, но темп роста их содержания замедляется при увеличении степени наполнения, иными словами, зависимость доли граничных слоев от степени наполнения растет медленнее линейной (см. также далее рис. 9 и комментарии к нему в тексте). Количественно оценить долю граничных слоев один этот метод не позволяет, для этого требуются дополнительные исследования другими методами (см. ниже).

Интересно, что поведение кривых  $T_a$  и  $tg\delta$  на рис. 3 не позволяет ответить на вопрос о типе перехода в ПТФЭ при температуре пика, т.к. оно удовлетворяет всем трем предложенным гипотезам (стеклование в подвижных аморфных областях, релаксационный переход в жестких аморфных областях или перекристаллизация в кристаллической фазе). То есть, приняв гипотезы перехода в аморфной фазе, мы могли бы сказать, что при взаимодействии углеродных волокон с ПТФЭ образуются более рыхлые, разреженные аморфные области, чем в блочном ПТФЭ, а в предположении перекристаллизации температура пика и сам  $tg\delta$  уменьшаются за счет быстрого зародышеобразования. Сделать выбор между этими альтернативными возможностями можно, например, измерив степень кристалличности ПТФЭ при различных степенях наполнения. Если граничные слои преимущественно аморфные, то степень кристалличности не должна зависеть от доли наполнителя в композите, а в случае преимущественно кристаллических граничных слоев она должна снижаться (если доля наполнителя не слишком велика) [6, 21].

*Определение степени кристалличности угленасыщенных композитов.* На рис. 4, а представлена дифракционная кривая, типичная для угленасыщенных композитов с матрицей ПТФЭ. Рентгеновская степень кристалличности ПТФЭ определяется пиком 100, имеющим максимум при угле рассеяния  $2\theta = 18^\circ 00'$  (интенсивность остальных пиков, не показанных на рис. 4, по сравнению с ним пренебрежимо мала). Аморфное гало имеет максимум при

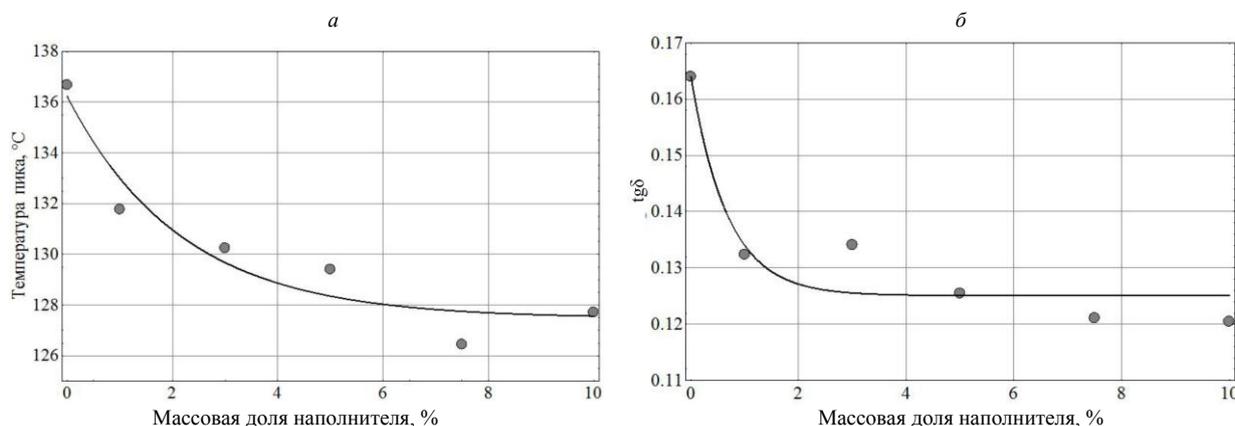


Рисунок 3 — Зависимость температуры фазового перехода (а) и максимального значения  $tg\delta$  (б) от массовой доли волокон УВ-М в матрице ПТФЭ.

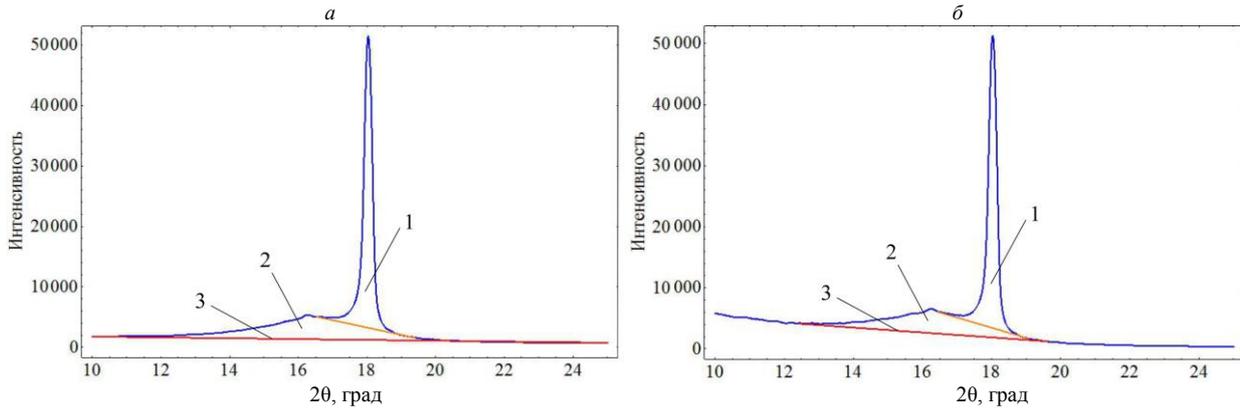


Рисунок 4 — Исходная (а) и скорректированная (б) дифракционные кривые композита на основе ПТФЭ с массовой долей волокна УВ-М 5%: 1 — кристаллический пик 100; 2 — аморфное гало; 3 — прямая, аппроксимирующая фон.

$2\theta = 16^\circ 20'$ . В традиционном подходе после аппроксимации фона (прямая 3) определяют площади областей 1 и 2, характеризующих соответственно интенсивности  $I_K$  кристаллического пика 100 и  $I_A$  аморфного гало, и рассчитывают степень кристалличности полимера  $\alpha$  по формуле

$$\alpha = \frac{I_K}{I_K + I_A}. \quad (1)$$

Однако такой упрощенный подход не учитывает поляризационного и монохроматического факторов [16, 40–42], на которые в расчетах необходимо ввести поправки. Эти поправки сводятся к перенормировке (коррекции) интенсивностей рассеяния рентгеновских лучей под разными углами  $2\theta$ . Чтобы учесть монохроматический и поляризационный эффекты, необходимо интенсивность под текущим углом  $2\theta$  умножить на коэффициент  $K$  для корректного сравнения ее с интенсивностью под некоторым фиксированным (базовым) углом  $2\theta_1$ . При этом [16]

$$K = \frac{1 + \cos^2 2\theta_1}{\sin^2 \theta_1 \cos \theta_1} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}. \quad (2)$$

После усреднения дифракционной кривой по всем углам  $2\theta$  формулу (1) можно представить в виде

$$\alpha = \frac{I_K}{I_K + k_I I_A}, \quad (3)$$

где  $k_I$  — коэффициент, учитывающий вышеуказанные поправки [16, 40, 41]. При ручной обработке дифракционных кривых вычисление коэффициента  $K$  для множества углов рассеяния и последующее усреднение (численное интегрирование) требует огромных затрат времени и труда. Поэтому авторы [16] рекомендуют использовать формулу (3) с коэффициентом  $k_I = 0,556$  (приближенное среднее значение в применении к ПТФЭ). Однако при компьютерной обработке кривых (например, в среде Mathematica) можно непосредственно вычислять

функцию  $K(\theta)$  и корректировать в соответствии с ней форму дифракционной кривой. В наших расчетах интенсивности рассеяния приводили по формуле (2) к базовому углу  $2\theta_1 = 18^\circ$ , после чего строили скорректированную дифракционную кривую (рис. 4, б), для которой степень кристалличности определяется по формуле (1). При этом коэффициент  $k_I$  можно определить, приравняв между собой значения  $\alpha$ , полученные по формуле (1) для кривой на рис. 4, б и по формуле (3) для кривой на рис. 4, а. Например, для композита с массовым содержанием волокна УВ-М 5% он оказался равным 0,706, а во всем исследованном диапазоне степеней наполнения 0–10% значение  $k_I$  находилось между 0,523 и 0,727. Отметим, что для расчета степени кристалличности по скорректированным кривым, в отличие от традиционного подхода, знать значение коэффициента  $k_I$  заранее не нужно; наоборот, оно само получается из результатов расчета.

График полученной зависимости степени кристалличности ПТФЭ в зависимости от массового содержания наполнителя (УВ-М) приведен на рис. 5. Рентгеновская степень кристалличности соответствует литературным данным для образцов ПТФЭ (50–70% [43]; 50–90% [44, 45]), однако превышает значения, получаемые методом дифференциальной сканирующей калориметрии (45–49% [15]; 33–66% [27]). Как видно из рисунка, при увеличении степени наполнения композита имеется некоторая тенденция к увеличению степени кристалличности ( $\alpha$  изменяется от 58% для чистого ПТФЭ до 66% при содержании наполнителя 10%). Однако тенденция эта очень слаба и плохо выражена (для наилучшей линейной аппроксимации на рис. 5 коэффициент корреляции  $R = 0,507$ ), и в нулевом приближении можно считать степень кристалличности постоянной. В любом случае, она не уменьшается с увеличением степени наполнения, и, следовательно, переход при температурах 126–136 °С обусловлен перестроением аморфных граничных слоев. Аналогичные выводы делают и авторы статьи [15]: граничные слои в ПТФЭ соответствуют аморфной фазе, а степень его кристалличности в угленаполнен-

ных композитах при массовой доле наполнителя до 10% можно считать постоянной.

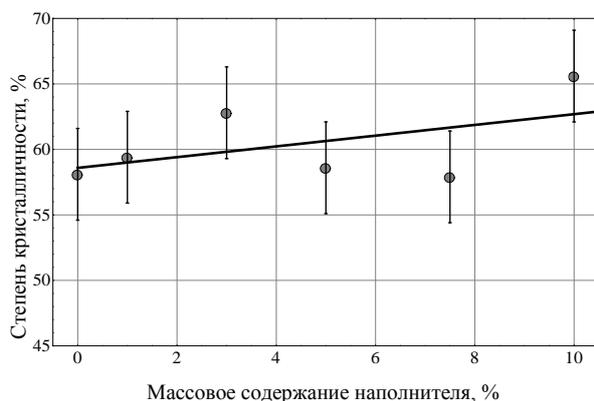


Рисунок 5 — Зависимость рентгеновской степени кристалличности ПТФЭ в композитах с матрицей ПТФЭ и наполнителем УВ-М от степени наполнения (массового содержания волокон).

*Количественная оценка процентного содержания граничных слоев и их толщины.* Совместным применением методов ДМА и РСА выше было показано, что 1) граничные слои в композитах на основе ПТФЭ, наполненных углеродными волокнами, образованы аморфной фазой частично кристаллического полимера; 2) граничные слои представляют собой более разреженные аморфные области, чем в блочном ПТФЭ; и 3) с увеличением степени наполнения (массовой доли наполнителя) массовая доля граничных слоев также возрастает, но немного медленнее. Однако количественная оценка характеристик граничного слоя (даже таких простейших, как его толщина) представляет собой чрезвычайно сложную задачу.

В последние годы свойства граничных слоев некоторых полимеров, контактирующих с твердыми телами, в том числе волокнами, успешно исследуются методом атомно-силовой микроскопии с применением специальных наноинденторов [46, 47]. Этим методом удается получить профиль механических свойств граничных слоев, в частности, зависимость модуля упругости от расстояния до твердой поверхности. Однако для проведения такого исследования необходимо сделать высококачественный шлиф композита в плоскости, перпендикулярной волокну, и иметь в наличии атомно-силовой микроскоп последнего поколения.

Усредненные характеристики граничного слоя можно получить микромеханическими методами, такими как выталкивание [48, 49] или вытягивание [50] моноволокна из матрицы. Однако и они предъявляют очень высокие требования к исследуемому образцу: он должен представлять собой либо тончайший шлиф композита с параллельно расположенными волокнами, аналогично образцу для наноиндентации, либо отдельно взятое моноволокно, заключенное в капле исследуемого полимера. Подобные образцы формируют из полимеров с низкой вязкостью расплава (или жидких эпоксидных смол), отверждая матрицу композита при ат-

мосферном давлении. Но для ПТФЭ, практически не существующего в жидком состоянии и совмещающегося с наполнителями только при прессовании в сложном температурном режиме, такой путь невозможен. Поэтому для изучения граничных слоев ПТФЭ до настоящего времени используют косвенные методы.

Один из интересных косвенных подходов к изучению граничных слоев, основанный на измерении теплофизических характеристик ПТФЭ и композитов на его основе, представлен в статье Машкова с соавторами [15]. К сожалению, в этой статье содержатся достаточно серьезные неточности и двусмысленности, из-за которых непосредственно использовать ее для оценки толщины не представляется возможным. Ниже изложен алгоритм, разработанный нами на основе статьи [15] с исправлением имеющихся в ней неточностей. Алгоритм позволяет оценить массовую долю различных компонентов (в том числе граничных слоев) в ПТФЭ, армированном углеродными волокнами, на основе измерения температурной зависимости удельной теплоемкости ПТФЭ и его композитов.

Композиционный материал, полученный смешением и прессованием порошка ПТФЭ и измельченных углеродных волокон, состоит из следующих термодинамических фаз:

- наполнитель — углеродные волокна (в дальнейшем обозначаем индексом «f», «filler»);
- кристаллическая фаза ПТФЭ («cr»);
- аморфная фаза, не входящая в граничный (межфазный) слой («am»);
- собственно граничный слой («bl», «boundary layer») — отдельная аморфная фаза, не учитываемая в предыдущем пункте.

Далее буквой  $x$  с одним из этих индексов будем обозначать массовую долю данной фазы в композиционном материале; буквой  $V$  с тем же индексом — ее объемную долю; буквой  $c$  удельную теплоемкость при постоянном давлении.

Одним из важнейших параметров, характеризующих систему ПТФЭ – углеродное волокно, является предельно допустимая доля содержания наполнителя  $x_0$ , когда вся аморфная составляющая структуры полимера оказывается в связанном состоянии, т.е., переходит в состояние граничного слоя. Для определения этого параметра авторы [15] предлагают эксперимент, основанный на исследовании изменения энтропии фазового перехода (при  $T = T_1 = 292,3 \text{ K} \approx 19,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) в матрице ПТФЭ при различных степенях наполнения  $x_f$ . Изменение энтропии фазового перехода определяли по температурной зависимости удельной теплоемкости  $c$  при постоянном давлении, измеряемой методом адиабатической калориметрии. Расчет производили по формуле [15]:

$$\Delta S = \frac{1}{T_1} \int \delta Q = \frac{1}{T_1} \int_{T_1 - \Delta T}^{T_1 + \Delta T} c(T) dT, \quad (4)$$

где температурный интервал  $[T_1 - \Delta T, T_1 + \Delta T]$  пол-

ностью включает область фазового перехода. Типичная зависимость  $c(T)$  для композитов на основе ПТФЭ приведена на рис. 6, область определения  $\delta Q$  заштрихована. На рис. 7 показаны зависимости  $\Delta S$  от объемной доли наполнителя для модельных систем ПТФЭ + УВ и ПТФЭ + бронза. Как видно из полученных результатов,  $\Delta S$  в пределах погрешности измерений линейно уменьшается с ростом объемной доли наполнителя. Экстраполяция зависимостей на ось объемной концентрации позволяет определить предельно допустимую долю содержания наполнителя  $x_{f0}$ , соответствующую полному переходу аморфной фазы полимера в состояние граничного слоя. Однако полученные значения  $\Delta S$  получаются завышенными, т.к. не учитывают степени кристалличности полимерной матрицы. Поэтому необходимо из общего значения  $\Delta S$  исключить вклад кристаллической фазы, обусловленный изменением типа элементарной ячейки. Сделать это можно, например, путем определения изменения энтропии в образцах с различной степенью кристалличности. Авторы [15] предложили схему расчета поправки на кристалличность, основанную на сравнении образцов, обладающих кристалличностью 45% и 95%. Следуя их алгоритму, мы получили зависимость доли вклада аморфных областей в общее изменение энтропии от степени кристалличности матричного полимера (рис. 8). Примем, вслед за авторами [15], что степень кристалличности ненаполненного ПТФЭ, используемого для изготовления композитов, составляет примерно 45% и пренебрежимо мало изменяется при наполнении углеродными волокнами. Тогда доля вклада аморфных областей в общее изменение энтропии при фазовом переходе составляет 0,595, а кристаллических, соответственно, 0,405 (см. рис. 8). Изменение энтропии, соответствующее кристаллическим областям, равно  $\Delta S_{cr} = 0,405 \Delta S(0) = 0,405 \cdot 40,2 = 16,3 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$  (где  $\Delta S(0)$  — изменение энтропии для ненаполненного ПТФЭ), и не зависит от степени наполнения. Возвращаясь к рис. 7, отметим на нем горизонтальной прямой значение  $\Delta S_{cr}$ . Тогда предельная объемная доля наполнителя  $V_{f0}$  будет определяться точкой пересечения этой прямой с экстраполяционной прямой 1. Именно в этой точке  $\Delta S = \Delta S_{cr}$  и вклад аморфных областей равен нулю, так как они полностью находятся в граничном слое. Находим по графику  $V_{f0} = 30\%$ . Для перехода к массовой доле наполнителя учтем плотности ПТФЭ  $\rho_1 = 2,14 \text{ г}/\text{см}^3$  [43] и УВ  $\rho_2 = 1,45 \text{ г}/\text{см}^3$  [11]. Тогда

$$x_{f0} = \frac{\rho_2 V_{f0}}{\rho_2 V_{f0} + \rho_1 (1 - V_{f0})} \quad (5)$$

и при  $V_{f0} = 30\%$  получаем  $x_{f0} = 22,5\%$ .

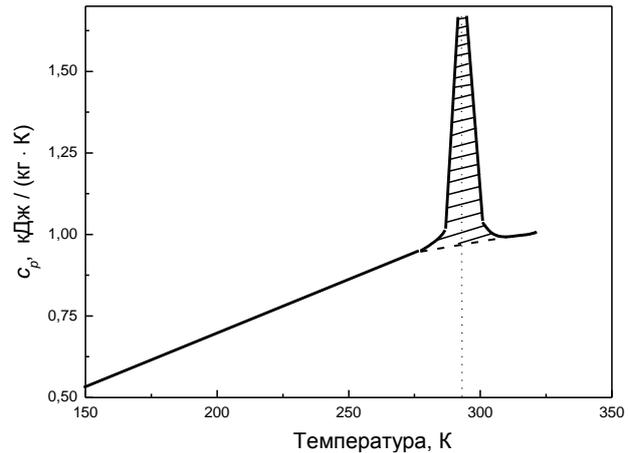


Рисунок 6 — Теплоемкость композита на основе ПТФЭ с содержанием 6 мас.% УВ. (Из статьи [15]).

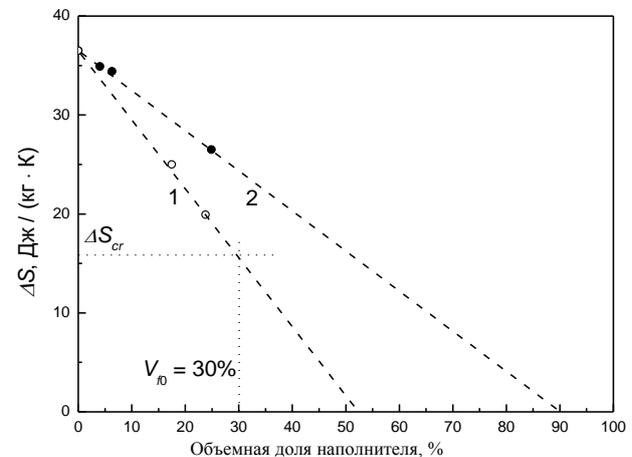


Рисунок 7 — Зависимость  $\Delta S$  в области фазового перехода от объемной доли наполнителя для модельных систем: 1 — ПТФЭ + УВ, 2 — ПТФЭ + бронзовый порошок. (Экспериментальные точки и линии 1 и 2 — из статьи [15]; значение  $\Delta S_{cr}$  и соответствующая ему предельная объемная доля наполнителя добавлены нами по результатам расчетов).

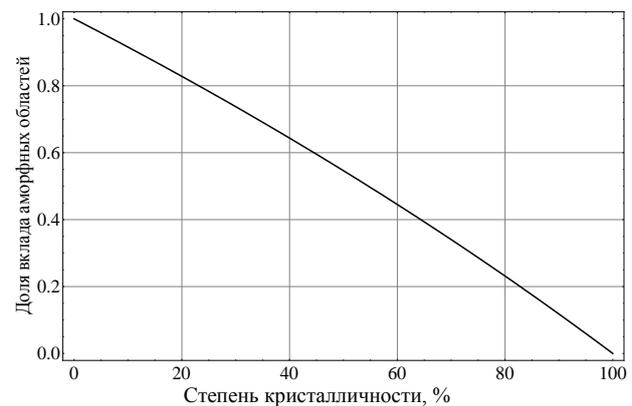


Рисунок 8 — Зависимость доли вклада аморфных областей в общее изменение энтропии при фазовом переходе от степени кристалличности матричного ПТФЭ.

Знание величины  $x_{f0}$  позволяет определить ряд характеристик граничного слоя. Представим общую теплоемкость композита в виде суммы

$$c = c_f x_f + c_{cr} x_{cr} + c_{am} x_{am} + c_{bl} x_{bl} \quad (6)$$

Для определения величины  $x_{bl}$  воспользуемся соотношением  $\beta$  массовых долей граничного слоя и наполнителя:

$$\beta = x_{bl} / x_f. \quad (7)$$

В свою очередь, коэффициент  $\beta$  может быть приближенно выражен через  $x_{f0}$ . Сумму долей всех компонентов в композиционном материале можно представить в виде

$$x_f + x_{cr} + x_{am} + x_{bl} = 1. \quad (8)$$

При предельной степени наполнения, когда все аморфные области полимера находятся в граничных слоях, уравнение (8) принимает вид

$$x_{f0} + x_{cr0} + x_{bl0} = 1 \quad (9)$$

(символ «0» в нижнем индексе показывает, что уравнение относится к предельному случаю; учтено, что при предельной степени наполнения  $x_{am} = 0$ ). Далее, по определению степени кристалличности (обозначаемой у нас буквой  $\alpha$ ), в предельном случае имеем

$$\frac{x_{cr0}}{x_{cr0} + x_{bl0}} = \alpha, \quad (10)$$

откуда

$$x_{cr0} = \frac{\alpha}{1-\alpha} x_{bl0}. \quad (11)$$

Подставляя это соотношение в (9) и выражая из полученного уравнения  $\beta_0 = x_{bl0} / x_{f0}$ , получим

$$\beta_0 = (1-\alpha) \left( \frac{1}{x_{f0}} - 1 \right). \quad (12)$$

Предполагая, что толщина граничных слоев не зависит от степени наполнения (это верно при не очень больших значениях  $x_{bl}$ , когда перекрытием граничных слоев от разных волокон можно пренебречь), получаем окончательно

$$\beta = \beta_0 = (1-\alpha) \left( \frac{1}{x_{f0}} - 1 \right). \quad (13)$$

Заметим, что в статье [51] формула для  $\beta$  была выведена без множителя  $(1-\alpha)$  в правой части и затем использована без изменений авторами [15]. Однако очевидно, что в таком виде она справедлива лишь для полностью аморфных полимеров ( $\alpha = 0$ ); применять ее для частично кристаллического ПТФЭ является серьезной ошибкой. Из (13) находим

$$x_{bl} = x_f (1-\alpha) \left( \frac{1}{x_{f0}} - 1 \right). \quad (14)$$

Подставляя в (14) значения  $x_{f0} = 0,225$  и  $\alpha = 0,45$ , получаем, что для данной системы (ПТФЭ+УВ) массовая доля граничных слоев составляет

$$x_{bl} \approx 1,894 x_f. \quad (15)$$

Если же учесть наблюдаемое слабое возрастание степени кристалличности ПТФЭ с увеличением степени наполнения, то массовая доля граничных слоев будет немного отставать от прямо пропорциональной зависимости, что может объясняться, например, перекрытием граничных слоев при физическом контакте волокон. Так как предельная массовая доля наполнителя составляет  $x_{f0} = 0,225$ , то предельная массовая доля граничных слоев не превышает  $x_{bl\max} = 1,894 \cdot 0,225 = 0,426$ . Это не означает, что невозможно изготовить композит с  $x_f > 0,225$ , но доля граничных слоев при этих концентрациях начнет уже сокращаться — при больших степенях наполнения неприменима гипотеза о постоянстве толщины граничных слоев, материала матрицы уже не хватает для их полной реализации.

Теперь можно оценить толщину граничных слоев на поверхности армирующих углеродных волокон (при малых, «докритических» степенях наполнения). Сначала перейдем от массовых долей к объемным. Аналогично уравнению (5) запишем выражение для массовой доли граничного слоя и наполнителя через объемные доли компонентов:

$$x_{bl} = \frac{\rho_3 V_{bl}}{\rho_2 V_f + \rho_1 (1-V_f)}; \quad (16)$$

$$x_f = \frac{\rho_2 V_f}{\rho_2 V_f + \rho_1 (1-V_f)}. \quad (17)$$

Здесь  $\rho_1$  — средняя плотность материала ПТФЭ при заданной степени кристалличности (для  $\alpha = 45-50\%$  можно принять  $\rho_1 = 2,14$  г/см<sup>3</sup> [43]);  $\rho_2$  — плотность наполнителя (для УВ производства ОАО «СветлогорскХимволокно»  $\rho_2 = 1,4-1,5$  г/см<sup>3</sup> [11], принимаем среднее значение  $\rho_2 = 1,45$  г/см<sup>3</sup>);  $\rho_3$  — плотность граничных слоев, которую условно принимаем равной плотности аморфной фазы  $\rho_3 = 2,007$  г/см<sup>3</sup> [43], хотя в реальности она несколько меньше, т.к. граничный слой разрежен по сравнению с остальной частью аморфной фазы. Решив систему уравнений (16)–(17) относительно  $V_f$  и  $V_{bl}$ , получим их выражения через массовые доли компонентов:

$$V_f = x_f \frac{\rho_1}{\rho_2 + (\rho_1 - \rho_2) x_f}; \quad (18)$$

$$V_{bl} = x_{bl} \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho_3 [\rho_2 + (\rho_1 - \rho_2) x_f]}. \quad (19)$$

Подставляя в (19)  $x_{bl}$  из (14), выражаем объемную долю граничных слоев как функцию массовой доли только наполнителя:

$$V_{bl} = \frac{\rho_1 \rho_2 x_f (1-x_{f0})(1-\alpha)}{\rho_3 x_{f0} [\rho_1 x_f + \rho_2 (1-x_f)]}. \quad (20)$$

С учетом численных значений входящих в правую часть (18) и (20) величин

$$V_f = \frac{2,14x_f}{1,45+0,69x_f}; \quad (21)$$

$$V_{bl} = \frac{2,929x_f}{1,45+0,69x_f}. \quad (22)$$

Формулы (21) и (22) справедливы при  $0 \leq x_f \leq x_{f0} = 0,225$ . Графики функций  $V_f(x_f)$  и  $V_{bl}(x_f)$  представлены на рис. 9. Как видно из рисунка, объемная доля граничных слоев в композите на основе ПТФЭ, наполненного углеродными волокнами, не превышает 41,05%. Дополнительным свидетельством правильности расчетов может служить тот факт, что предельная объемная доля наполнителя получилась равной в точности 30%, как и было получено ранее (см. рис. 7). Как уже было отмечено выше, зависимость доли граничных слоев от степени наполнения растет медленнее линейной.

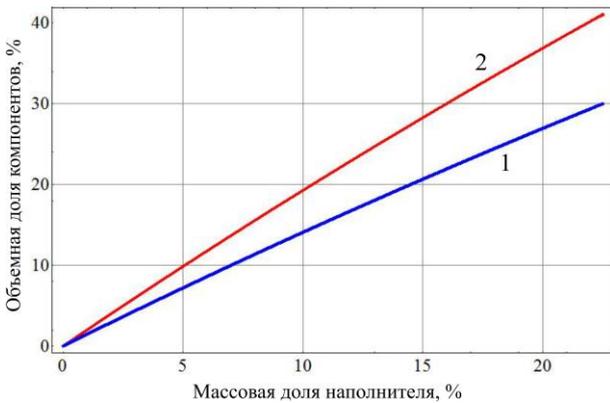


Рисунок 9 — Зависимость объемной доли наполнителя (1) и граничных слоев (2) в системе ПТФЭ + УВ от массовой доли наполнителя.

Толщину граничного слоя оценим из следующих соображений. Будем считать, что углеродное волокно представляет собой цилиндр диаметра  $d_f$ , а граничный слой на нем имеет постоянную толщину  $h$  (уменьшением толщины в местах контакта волокон пренебрегаем). Если общая длина волокон равна  $l$ , то объемы волокна и граничного слоя составляют, соответственно,

$$V_f^* = \frac{\pi d_f^2 l}{4}; \quad (23)$$

$$V_{bl}^* = \frac{\pi \left[ (2h + d_f)^2 - d_f^2 \right] l}{4}. \quad (24)$$

Их отношение равно отношению объемных долей компонентов. Из (18), (20), (23), (24) имеем

$$\frac{V_{bl}^*}{V_f^*} = \frac{V_{bl}}{V_f}; \quad (25)$$

$$\frac{\left[ (2h + d_f)^2 - d_f^2 \right]}{d_f^2} = \frac{\rho_2 (1 - x_{f0})(1 - \alpha)}{\rho_3 x_{f0}}, \quad (26)$$

откуда

$$h = \frac{d_f}{2} \left( \sqrt{\frac{\rho_2 (1 - x_{f0})(1 - \alpha)}{\rho_3 x_{f0}} + 1} - 1 \right). \quad (27)$$

В частности, для рассматриваемой нами системы ПТФЭ + УВ (примем дополнительно  $d_f = 8$  мкм)  $h = 0,2695 d_f = 2,16$  мкм, то есть толщина граничного слоя составляет более четверти диаметра волокна.

В формуле (27) толщина граничного слоя прямо пропорциональна диаметру волокна, однако это не означает, что ее можно увеличить простым выбором более толстых волокон. С переходом к волокнам другого диаметра, очевидно, станут другими измеряемые изменения энтропии при фазовом переходе и, следовательно, величины  $v_{j0}$  и  $x_{j0}$ . Из физических соображений скорее следует ожидать, что толщина граничного слоя будет мало меняться с диаметром волокна (т.к. аморфные области матрицы ПТФЭ вблизи волокна взаимодействуют с поверхностью одной и той же физико-химической природы). Это означает, в частности, что для ПТФЭ, наполненного очень тонкими углеродными волокнами (нанотрубками,  $v_f \rightarrow 0$ ) долю граничных слоев можно увеличить почти до  $1 - \alpha$ .

Наконец, оценим массовую долю граничных слоев в высоконаполненных композитах ( $x_f > x_{f0}$ ). В таких композитах вся аморфная фаза матричного полимера находится в граничных слоях, но доли полимера в материале  $(1 - x_f)$  уже не хватает для того, чтобы их содержание увеличивалось согласно уравнению (14). При  $x_f > x_{f0}$  справедливо соотношение

$$x_f + x_{cr} + x_{bl} = 1 \quad (28)$$

и определение степени кристалличности

$$\alpha = \frac{x_{cr}}{x_{cr} + x_{bl}}, \quad (29)$$

откуда находим

$$x_{bl} = (1 - \alpha)(1 - x_f). \quad (30)$$

График зависимости массовой доли граничных слоев в диапазоне всех возможных степеней наполнения приведен на рис. 10. Для «малонаполненных», или «докритических», композитов доля граничных слоев растет линейно до насыщения при  $x_f = x_{f0}$ , когда аморфная фаза полимера полностью переходит в граничный слой. При дальнейшем увеличении  $x_f$  и соответствующем уменьшении доли полимерных фаз уменьшается и доля граничных слоев, хотя они и содержат все аморфные области полимера. Максимальная теоретическая объемная доля воло-

кон в композите определяется геометрической задачей о плотнейшей упаковке цилиндров [52] и равна  $V_{f \max} = \pi / \sqrt{12} \approx 0,907$ ; максимальная массовая доля волокон в системе ПТФЭ+УВ

$$x_{f \max} = \frac{\rho_2 V_{f \max}}{\rho_2 V_{f \max} + \rho_1 (1 - V_{f \max})} \approx 0,868. \quad (31)$$

Кусочно-линейная функция (кривая 1) на рис. 10, очевидно, является приближенной вследствие допущений, сделанных нами при разработке расчетной модели. Реальная зависимость массовой доли граничных слоев от степени наполнения будет иметь более плавный вид, что проиллюстрировано кривой 2.

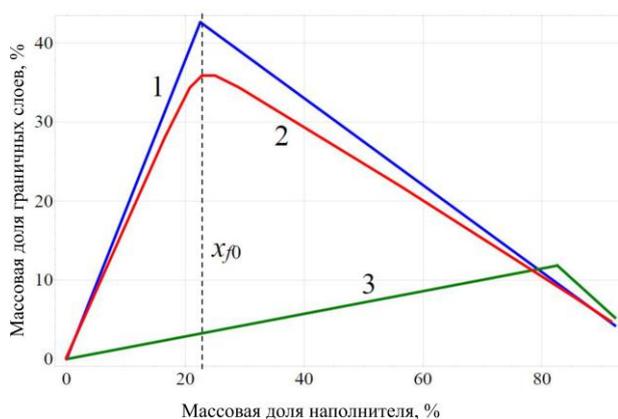


Рисунок 10 — Зависимость массовой доли граничных слоев от степени наполнения в системах ПТФЭ + УВ (1, 2) и ПТФЭ + бронзовый порошок (3): 1, 3 — теоретические графики на основе упрощенной модели (уравнения (14) и (30)); 2 — вероятное поведение зависимости в реальных композитах ПТФЭ + УВ.

*Влияние степени кристалличности ПТФЭ на характеристики граничных слоев.* Расчеты, проведенные по модели, изложенной в предыдущем разделе, дают представление о типичных значениях содержания граничных слоев в полимерных композитах и о порядке величины их толщины. Однако часто бывает необходимо оценить влияние различных факторов на структуру и свойства граничных слоев. Одним из важнейших таких факторов является степень кристалличности  $\alpha$  матричного полимера (в нашем случае ПТФЭ). Степень кристалличности ПТФЭ в некоторой степени варьируется от партии к партии вслед-

ствие не совсем одинаковых условий синтеза, различной молекулярной массы и т.п. [15, 27, 43–45]. А поскольку, как было показано выше, граничные слои ПТФЭ состоят почти исключительно из аморфной фазы, их размерные характеристики для разных партий ПТФЭ также будут различаться. В предыдущем разделе расчет производили для  $\alpha = 45\%$  в соответствии с данными Машкова и др. [15]. В то же время измерение степени кристалличности матричного ПТФЭ в наших композитах, армированных УВ-М (см. рис. 5), показало, что она слабо увеличивается с ростом степени наполнения и составляет около  $\alpha = 60\%$ . Представляло интерес оценить характеристики граничных слоев для данной конкретной серии композитов со значением  $\alpha$ , отличающимся от приведенного в статье [15]. Остальные термомеханические параметры матричного ПТФЭ были приняты такими же, как в предыдущем пункте.

1) Доля вклада аморфных областей в общее изменение энтропии при фазовом переходе (рис. 8) составляет 0,44 для  $\alpha = 60\%$ , а кристаллических, соответственно, 0,56.

2) Рассчитываем изменение энтропии, соответствующее кристаллическим областям:  $\Delta S_{cr} = 0,56 \Delta S(0) = 0,56 \cdot 40,2 = 22,5$  Дж/(кг·К).

3) По графику из [15] (см. рис. 7) находим предельную объемную долю наполнителя:  $V_{f0} \approx 18\%$ .

4) Выполняя расчеты, аналогичные приведенным в предыдущем пункте, находим значения остальных геометрических и структурных параметров граничного слоя. Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Итак, предельная объемная доля граничных слоев для данного композита (с матрицей ПТФЭ, для которой  $\alpha = 60\%$ ) составляет 35,0% при массовой доле наполнителя 12,9%. Ранее были найдены эти значения для ПТФЭ с  $\alpha = 45\%$ :  $V_{bl \max} = 42,6\%$  при  $x_{f0} = 22,5\%$ . Как видим, с увеличением степени кристалличности матрицы ПТФЭ максимальная объемная доля граничных слоев сокращается, что вполне согласуется с тезисом об их аморфном характере. Еще резче сокращается значение массовой доли наполнения, при которой достигается максимум объемной доли граничных слоев. Следует повторить, что полученный результат не означает,

Таблица 1 — Рассчитанные параметры граничных слоев в композитах с матрицей ПТФЭ

Параметры	ПТФЭ + УВ [15]	ПТФЭ + УВ-М	ПТФЭ + бронза [15]
Степень кристалличности ПТФЭ $\alpha$ , %	45	60	32
Доля вклада кристаллических областей в общее изменение энтропии	0,405	0,56	0,29
Изменение энтропии, соответствующее кристаллическим областям $\Delta S_{cr}$ , Дж/(кг·К)	16,3	22,5	12,2
Предельная объемная доля наполнителя $V_{f0}$ , %	30	18	53
Предельная массовая доля наполнителя $x_{f0}$ , %	22,5	12,9	82,6
Предельное соотношение массовых долей граничного слоя и наполнителя $\beta_0$	1,894	2,689	0,1434
Предельная массовая доля граничного слоя $x_{bl \max}$ , %	42,6	34,7	11,8
Предельная объемная доля граничного слоя $V_{bl \max}$ , %	41,0	35,0	34,1
Толщина граничного слоя, мкм	2,16	2,85	0,72

что оптимальные свойства композита будут достигнуты именно при  $x_{f0} = 12,9\%$ . В частности, прочность композита определяется в первую очередь степенью наполнения, а не объемом граничного слоя. Поэтому, например, при  $x_f = 20\%$  ожидается повышение прочности по сравнению с  $x_{f0} = 12,9\%$ , несмотря на некоторое снижение доли граничных слоев. Значение  $x_{f0}$  свидетельствует лишь о том, что при  $x_f > x_{f0}$  вся или почти вся аморфная часть матрицы находится в граничных слоях, и композит можно без учета пористости рассматривать как трехкомпонентный: армирующий УВ + аморфные граничные слои + поликристаллическая ПТФЭ матрица.

Расчет толщины граничного слоя по уравнению (27) дает  $h = 0,356 d_f = 2,85$  мкм. Это несколько больше, чем для ПТФЭ с кристалличностью 45% (2,16 мкм, см. выше). Полученный результат несколько парадоксален, т.к. получается, что при уменьшении содержания аморфной фазы в матрице она формирует вокруг волокон более толстые слои, то есть, разделение аморфной и кристаллической фаз при формировании композита происходит активнее. Однако бóльшая толщина слоя компенсируется меньшей его суммарной длиной, соответствующей общей длине волокон.

*Граничные слои в композитах на основе ПТФЭ с наполнителями другой природы.* Толщина граничного слоя более 2 мкм и его массовая доля в композите ПТФЭ + УВ, доходящая до 40%, свидетельствуют о том, что углеродные волокна хорошо структурируют области полимера, контактирующие с наполнителем. Интересно для сравнения определить характеристики граничных слоев ПТФЭ в контакте с твердым телом иной физико-химической природы. Воспользуемся для этого уже цитированной статьей [15], в которой, кроме системы ПТФЭ + УВ, исследовали также изменение энтропии фазового перехода в ПТФЭ, наполненного бронзовым порошком марки БрОС-15-5. Степень кристалличности ПТФЭ при наполнении бронзой составляла  $\alpha = 0,32$ . Плотность тяжелой оловянно-свинцовой бронзы примем равной  $\rho_2 = 9,0$  г/см<sup>3</sup> (справочники [53] дают для оловянных бронз значения 8,7–9,1 г/см<sup>3</sup>). По графику из [15] (см. рис. 7) находим для бронзового порошка  $v_{f0} = 53\%$ . Выполнив расчеты по предложенному нами алгоритму, найдем остальные параметры граничного слоя (см. таблицу 1).

Максимально возможная массовая доля граничных слоев в системе ПТФЭ + бронза составляет 11,8%, что в 3,6 раза меньше, чем в ПТФЭ, наполненном углеродными волокнами (42,6%). Причиной этого является не только высокая плотность бронзы по сравнению с углеродными волокнами: даже для объемных долей граничных слоев имеем соответственно 34,1% и 41,1%. Кроме того, важно отметить, что предельное значение для композита с бронзовым наполнителем достигается при массовой доле наполнения 82,6%, когда массовая доля полимера в композиционном материале составляет

всего 17,4%. Поэтому следует ожидать, что во многих промышленных применениях, где важно снижение плотности материала и доли дорогостоящего наполнителя, угленасыщенные композиты на основе матрицы ПТФЭ будут предпочтительнее бронзо-наполненных.

Оценку толщины граничного слоя проведем по методике, описанной в предыдущем пункте, с одним важным отличием: форма частиц бронзового порошка близка к сферической, в отличие от цилиндрических волокон. Повторяя выкладки (23)–(26) в предположении, что наполнителем является монодисперсный порошок, состоящий из сферических частиц диаметра  $d$ , получим вместо формулы (27)

$$h = \frac{d}{2} \left( \sqrt[3]{\frac{\rho_2(1-x_{f0})(1-\alpha)}{\rho_3 x_{f0}} + 1} - 1 \right). \quad (32)$$

Положив  $d = 8$  мкм, вычислим толщину граничного слоя:  $h = 0,090 d = 0,72$  мкм. Это втрое меньше, чем при армировании ПТФЭ углеродными волокнами, что иллюстрирует значительно меньшую структурирующую способность поверхности бронзы по сравнению с УВ. Как и в случае с УВ, доля граничных слоев в системе и их толщина начинают уменьшаться при  $x_f > x_{f0}$ , причем закон уменьшения описывается тем же уравнением (30). Однако максимальная теоретическая объемная доля наполнителя в композите в случае монодисперсного порошка описывается уже задачей о плотнейшей упаковке шаров [52, 54]. Эта задача до сих пор не решена [54]; доказано, что никакая упаковка шаров не может иметь плотности больше  $\sqrt{2} [3 \arccos(1/3) - \pi] \approx 0,7796$ , а на практике достигается плотность упаковки примерно 0,7408 (кубическая, гексагональная решетки и их варианты). Для такой упаковки максимальная массовая доля бронзового порошка в наполненном ПТФЭ, согласно формуле (31), составляет  $\approx 0,923$ . Теоретическая кусочно-линейная функция, объединяющая зависимости массовой доли граничных слоев от массовой доли наполнителя в областях «низконаполненного» и «высоконаполненного» композитов приведена на рис. 10 (кривая 3). Сравнение кривых 1 и 3 наглядно иллюстрирует различие геометрических характеристик граничных слоев в ПТФЭ, наполненном углеродными волокнами и бронзовым порошком. Следует отметить, что массовая доля граничных слоев ПТФЭ в контакте с поверхностью бронзы растет гораздо медленнее и до меньшего максимального значения, чем с углеродными волокнами; в то же время убывающая часть графика намного короче и расположена в экспериментально малозначимой области сверхвысоких степеней наполнения ( $> 80\%$ ).

## Выводы

Характеристики граничных слоев в композитах на основе ПТФЭ, армированного наполнителями различной природы, исследованы с помощью тер-

момеханического, калориметрического методов и рентгеноструктурного анализа. Совместным применением методов ДМА и РСА показано, что:

1) граничные слои в композитах на основе ПТФЭ, наполненных углеродными волокнами, образованы аморфной фазой частично кристаллического полимера;

2) граничные слои представляют собой более разрезанные аморфные области, чем в блочном ПТФЭ;

3) с увеличением степени наполнения (массовой доли наполнителя) до некоторого критического значения массовая доля граничных слоев также возрастает, но ее зависимость от степени наполнения медленнее линейной.

Критически проанализированы литературные данные по граничным слоям в композитах ПТФЭ + углеродное волокно и ПТФЭ + бронзовый порошок. Получены численные оценки для массовой и объемной долей граничных слоев ПТФЭ, а также их толщины в этих композитах в зависимости от степени наполнения. Показано, что зависимости массовой и объемной долей носят экстремальный характер, причем максимальные их значения и положения максимумов в значительной степени определяются природой наполнителя. При наполнении углеродными волокнами массовая доля граничных слоев ПТФЭ в области степеней наполнения 10–20% достигает 20–40%, тогда как при наполнении бронзовым порошком — всего 2–4%. Толщина граничных слоев ПТФЭ в контакте с углеродными волокнами составляет примерно 2,2 мкм, с бронзовым порошком — около 0,7 мкм.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения углеродных волокон в качестве структурного наполнителя для композиционных материалов на основе ПТФЭ и позволяют рекомендовать методики расчета для оценки оптимальных степеней наполнения при постановке экспериментов по отработке состава композитов.

### Обозначения

ДМА — динамический механический анализ; ПТФЭ — политетрафторэтилен (фторопласт-4); РСА — рентгеноструктурный анализ; УВ — углеродные волокна;  $c$  (с соответствующим индексом) — удельная теплоемкость термодинамической фазы при постоянном давлении;  $d$  — диаметр частиц наполнителя;  $d_f$  — диаметр волокон;  $f$ ,  $cr$ ,  $bl$ ,  $am$  — индексы, обозначающие термодинамические фазы композита: наполнитель, кристаллическую фазу, граничный слой и аморфную фазу, не входящую в граничный слой соответственно;  $E'$  — модуль упругости;  $E''$  — модуль механических потерь;  $h$  — толщина граничного слоя;  $K$ ,  $k_1$  — коэффициенты для расчета поправок к дифракционной кривой;  $T_\alpha$  — температура перехода в ПТФЭ в области около 130 °С;  $T_g$  — температура стеклования;  $tg\delta$  — тангенс угла механических потерь;  $V$  (с соответствующим индексом) — объемная доля термодинамической фазы;  $x$  (с соответствующим индексом) — массовая доля термодинамической

фазы;  $\alpha$  — степень кристалличности;  $\beta$  — соотношение массовых долей граничного слоя и наполнителя;  $\Delta S$  — изменение энтропии при фазовом переходе;  $2\theta$  — угол рассеяния рентгеновских лучей;  $\rho_1$  — плотность матрицы;  $\rho_2$  — плотность наполнителя;  $\rho_3$  — плотность граничного слоя.

### Литература

1. Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. — М., Наука, 1988. — 344 с.
2. van Oss C. J., Good R.J., Chaudhury M.K. Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles // *Langmuir*. — 1988. — Vol. 4. — P. 884–891.
3. Fowkes F.M. Role of acid-base interfacial bonding in adhesion // *J. Adhesion Sci. Technol.* — 1987. — Vol. 1. — P. 7–27.
4. Israelachvili J.N. Intermolecular and surface forces // Boston: Academic Press, 1992. — 450 p.
5. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров // Киев: Наукова думка, 1972. — 196 с.
6. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров — М.: Химия, 1977. — 304 с.
7. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов — М.: МГУ, 2010. — 99 с.
8. Кротова Н.А. О склеивании и прилипанию // М.: Изд-во АН СССР, 1960. — 168 с.
9. Gan Y.X. Effect of interface structure on mechanical properties of advanced composite materials // *Int. J. Mol. Sci.* — 2009. — Vol. 10. — P. 5115–5134.
10. Solomko V.P. Theory of filled polymers and the problem of modifying the structure and properties of polymers with fillers // *Mechanics of Composite Materials*. — 1970. — Vol. 6. — No. 6. — P. 1031–1041.
11. Углеродные волокна на основе вискозной технической нити. ОАО «СветлогорскХимволокно». — Точка доступа: <http://www.sohim.by/rus/production/carbon/fiber>.
12. Shelestova V.A., Grakovich P.N., Zhandarov S.F. A fluoropolymer coating on carbon fibers improves their adhesive interaction with PTFE matrix // *Composite Interfaces*. — 2011. — Vol. 18. — P. 419–440.
13. Шелестова В.А., Жандаров С.Ф., Данченко С.Г., Гракович П.Н. Модифицирование поверхности углеродных волокон фторполимером в низкотемпературной плазме // *Физика и химия обработки материалов*. — 2014. — № 4. — С. 12–19.
14. Гракович П.Н., Шелестова В.А., Данченко С.Г., Жандаров С.Ф., Смирнов А.В., Шкурский И.А. Проблемы применения композиционных материалов «Флувис» и «Суперфлувис» в компрессоростроении // *Технические газы*. — 2013. — № 4. — С. 68–72.
15. Машков Ю.К., Суриков Вад. И., Суриков Вал. И., Кузнецов И.А. Влияние межфазного слоя на теплоемкость и износостойкость наполненного политетрафторэтилена // *Трение и износ*. — 1998. — Т. 19. — № 4. — С. 487–492.
16. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров // Л.: Химия, 1972. — 96 с.
17. Машков Ю.К., Кропотин О.В., Егорова В.А. Теплоемкость и термодинамические функции состояния системы политетрафторэтилен — углеродные модификаторы // *Вестник Омского ун-та*. — 2012. — № 4. — С. 77–83.
18. Гусев Е.А., Вечер А.А., Канторович И.И., Далидович С.В., Воложин В.И., Козырский Е.Н. О возможностях автоматизированного термоаналитического комплекса на основе метода тройного теплового моста. Определение давления диссоциации карбамата аммония // В кн.: *Термодинамика органических соединений: Межвузовский сборник*. И.Б. Рабинович (ред.) Горький, ГГУ, 1988. — С. 72–74.
19. Привалко В.П., Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю. Калориметрическое исследование олигоэтиленгликольдиацинатов и синтезированных на их основе линейных и сшитых полиуретанов // *Высокомолекулярные соединения А*. — 1969. — Т. 11. — № 1. — С. 237–244.
20. Крафчик С.С., Керча Ю.Ю., Липатов Ю.С. Калориметрическое исследование влияния природы поверхности наполнителя на свойства кристаллизующегося полиуретана // В кн.: *Структура и свойства поверхностных слоев полимеров*. — Киев: Наукова думка, 1972. — С. 136–142.

21. Липатов Ю.С. К вопросу о взаимодействии полимеров с твердыми поверхностями // Доклады АН БССР. – 1961. – Т. 5. – С. 69–72.
22. Droste D.H., DiBenedetto A.T. The glass transition temperature of filled polymers and its effect on their physical properties // J. Applied Polym. Sci. – 1969. – Vol. 13. – P. 2149–2168.
23. Matsuoka S. Relationship between structure and mechanical properties of polyolefines // Polym. Engng & Sci. – 1965. – Vol. 5. – № 3. – P. 142–147.
24. Calleja G., Jourdan A., Ameduri B., Habas J.-P. Where is the glass transition temperature of poly(tetrafluoroethylene)? A new approach by dynamic rheometry and mechanical tests // European Polymer Journal. – 2013. – Vol. 49. – № 8. – P. 2214–2222.
25. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций – М.: Химия, 1978. – 310 с.
26. McCrum, N.G. An internal friction study of polytetrafluoroethylene // J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry. – 1959. – Vol. 34. – P. 355–369.
27. Lau S.F., Suzuki H., Wunderlich B. The thermodynamic properties of polytetrafluoroethylene // J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed. – 1984. – Vol. 22. – № 2. – P. 379–405.
28. Wortmann F.J. Analyzing the relaxation behavior of poly(tetrafluoroethylene) in the alpha-transition region by applying a 2-component model // Polymer. – 1996. – Vol. 37. – № 12. – P. 2471–2476.
29. Araki Y. Thermal expansion coefficient of polytetrafluoroethylene in the vicinity of its glass transition at about 400 K // J. Appl. Polym. Sci. – 1965. – Vol. 9, № 2. – P. 421–427.
30. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров – М.: Высшая школа, 1966. – 312 с.
31. Кочнев А.М., Галибеев С.С., Исхакова Д.Д., Барнягина О.В. и др. (сост.) Термический анализ полимеров. – Казань: Изд-во гос. технологич. ун-та, 2007. – 37 с.
32. Зименкова Л.П. Физико-химия полимеров. Электронное учебное пособие – М.: Гос. ун-т печати, 2011. – Точка доступа: <http://hi-edu.ru/e-books/xbook839/01/eabout.htm>
33. Аскадский А.А. Структура и свойства теплостойких полимеров. – М., Химия, 1981. – 320 с.
34. Concise Polymeric Materials Encyclopedia / J.C. Salamone (Ed.) // Boca Raton (FL), CRC Press LLC, 1999. – P. 326.
35. Nicholson J.W. The chemistry of polymers, 4th edition, revised // RSC Publishing, 2011. – P. 50.
36. Breitenhuber, L. Investigation of the phase transitions and temperature behaviour of PTFE by the positron lifetime technique / L. Breitenhuber, P. Kindl, H. Sormann, W. Puff // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1982. – Vol. 199. – № 1–2. – P. 143–146.
37. Грешилов, А.А., Стакун В.А., Стакун А.А. Математические методы построения прогнозов. – М.: Радио и связь, 1997. – 112 с.
38. Кудрявцев Л.Д. Курс математического анализа. В 3 томах. Том 1: Дифференциальное и интегральное исчисления функций одной переменной – М.: Дрофа, 2003. – 704 с.
39. Wolfram Language & System Documentation Center, <http://reference.wolfram.com/language/>
40. Teare P.W. Extra reflections in the X-ray diffraction pattern of polyethylenes and polymethylenes / J. Polym. Sci. – 1957. – Vol. 24. – P. 496–499.
41. Broadhurst M.G. The extrapolation of the orthorhombic N-paraffin melting properties to very long chain lengths // J. Chem. Phys. – 1962. – Vol. 36. – № 10. – P. 2578–2582.
42. Broadhurst M.G. An analysis of the solid phase behavior of the normal paraffins // J. Res. Nat. Bur. Stand. – 1962. – Vol. 66A. – № 3. – P. 241–249.
43. Чегодаев Д.Д., Наумова З.К., Дунаевская Ц.С. Фторопласты – Л.: Госхимиздат, 1960. – 192 с.
44. Брискман Б.А., Рогова В.Н., Дударев В.Я., Нойфех А.И. Исследование кристалличности политетрафторэтилена методами рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии // Высокомолекулярные соединения. – 1989. – Т. 31Б. – № 7. – С. 539–543.
45. Алексанина О.С., Гордеев Ю.М., Сичкарь В.П., Чевычелов В.А. Влияние физической структуры некоторых полимерных материалов на радиационное изменение макросвойств // Высокомолекулярные соединения. – 1987. – Т. 29Б. – № 12. – С. 934–938.
46. Young T.J., Monclus M., Broughton W.R., Ogin S.L., Smith P.A. Observations on interphase characterisation in polymer composites by nanoscale indentation and use of AFM cantilever torsion to identify measurement artefacts // Plastics, Rubber and Composites. – 2012. – Vol. 41. – № 6. – P. 240–246.
47. Sudrakaran N.S. Nanoscale characterization of fiber/matrix interphase and its impact on the performance of natural fiber reinforced polymer composites: PhD diss. – University of Tennessee, 2012. – Точка доступа: [http://trace.tennessee.edu/utk\\_graddiss/1353](http://trace.tennessee.edu/utk_graddiss/1353)
48. Mueller W.M., Moosburger-Will J., Sause M.G.R., Greisel M., Horn S. Quantification of crack area in ceramic matrix composites at single-fiber push-out testing and influence of pyrocarbon fiber coating thickness on interfacial fracture toughness. // J. European Ceram. Soc. – 2015. – V. 35. – P. 2981–2989.
49. Mueller W.M., Moosburger-Will J., Sause M.G.R., Horn S. Microscopic analysis of single-fiber push-out tests on ceramic matrix composites performed with Berkovich and flat-end indenter and evaluation of interfacial fracture toughness // J. European Ceram. Soc. – 2013. – V. 33. – P. 441–451.
50. Mäder E., Liu J., Hiller J., Lu W., Li Q., Zhandarov S., Chou T.-W. Coating of carbon nanotube fibers: variation of tensile properties, failure behavior, and adhesion strength // Frontiers in Materials. – 2015. – Publication ID 2:53, doi: 10.3389/fmats.2015.00053
51. Баргенов Г.М., Душенко В.П., Шут Н.И., Лазоренко М.В. Определение объемной доли связанного на наполнителе полимера по теплофизическим данным // Коллоидный журнал. – 1984. – Т. 46. – № 6. – С. 1065–1072.
52. Тот Л.Ф. Расположения на плоскости, на сфере и в пространстве – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1958. – 364 с.
53. Таблица плотностей бронзы и сплавов. – Точка доступа: <http://m-k-k.ru/plotnost-bronzy>.
54. Слоэн Н. Дж. А. Упаковка шаров // В мире науки. – 1984. – № 3. – С. 72–82.

P.N. Grakovich, V.A. Shelestova, L.F. Ivanov, M.Yu. Tseluev, S.F. Zhandarov

#### Investigation of structure and properties of boundary layers in composite materials with PTFE matrix

Thermomechanical, calorimetric methods and X-ray diffraction analysis have been used to investigate geometric and structural parameters of boundary layers in composites with PTFE matrix. We have found that these layers consisted of a low-density amorphous phase of partially crystalline PTFE. The dependencies of mass and volume fractions of boundary layers on the reinforcement content exhibit maxima whose positions and magnitudes depend of the reinforcement surface nature. The thickness of boundary layers was 0.7–2.2  $\mu\text{m}$  and is also determined by the nature of the reinforcement.

**Keywords:** polymer composites, poly(tetrafluoroethylene), carbon fibers, boundary layers, crystallinity, thermal properties.

Поступила в редакцию 30.06.2017

© П.Н. Гракович, В.А. Шелестова, Л.Ф. Иванов, М.Ю. Целуев, С.Ф. Жандаров, 2017