

УДК 541.64:539.2:536.7

## ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕВОЛОКОН НА СТРУКТУРУ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННОГО ПОЛИТЕРФТОРЭТИЛЕНА

© 2002 г. В. А. Шелестова, О. Р. Юркевич, П. Н. Гракович

Институт механики металлокомпозитных систем Национальной академии наук Беларусь  
246050 Гомель, ул. Кирова, 32а

Поступила в редакцию 09.04.2001 г.  
Принята в печать 06.09.2001 г.

Исследованы структура и свойства композитов на основе политетрафторэтилена и углеволокон, на поверхность которых нанесена плазмохимическим методом тонкая пленка ПТФЭ. Проанализированы температурные зависимости теплоемкости, теплопроводности и тангенса угла механических потерь для композитов и ненаполненного ПТФЭ. Показано, что при использовании модифицированного наполнителя формируется более плотная структура пограничных слоев, приводящая к улучшению физико-механических свойств композита.

Свойства наполненных полимерных систем определяются не только количеством наполнителя, но и долей полимера, находящегося в пограничном слое [1, 2]. При этом характер изменения свойств, особенно теплофизических (температуры стекловидного состояния, теплоемкости и т.п.), зависит от интенсивности взаимодействия макромолекул полимера с поверхностью наполнителя, гибкости молекулярных цепей, определяющих структурные особенности материала [3].

Доля полимера в пограничном слое можно изменить не только модифицированием полимерной матрицы, уменьшающим ее вязкость, но и модифицированием наполнителя, позволяющим усилить взаимодействие полимера с поверхностью наполнителя путем прививки полярных групп или окисления. Однако для инертного и неплавкого ПТФЭ такие способы малоэффективны. Логично предположить, что добиться более плотных пограничных слоев для наполненного ПТФЭ, т.е. так называемого хорошего прилегания матрицы к наполнителю, можно, предварительно получив на его поверхности тонкую пленку ПТФЭ. При термообработке в результате когезионного взаимодействия между макромолекулами пленки и матрицы будут обеспечены хороший контакт полимера с поверхностью наполнителя и отсутствие

в пограничных слоях пор и пустот, ухудшающих физико-механические свойства композита.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил ПТФЭ, наполненный углеволокном марки Вискум ЛО в количестве 20 мас. %. Образцы получали по известной технологии производства угленаполненного ПТФЭ [4]. Содержание модифицированных волокон в композите также составляло 20 мас. %, поэтому реальное содержание углеродного компонента в данном случае уменьшалось на 0.5–1.0%.

Диаметр углеволокон составлял около 8 мкм, длина не была строго определенной и находилась в пределах 30–300 мкм. Распределение углеволокон по длине установлено методом рассева на ситах и представлено в табл. 1.

Для нанесения тонкой (доли микрон) пленки ПТФЭ на углеволокна использовали метод плазмохимической обработки наполнителей в ВЧ-разряде пониженного давления в среде октафторциклогексана ( $C_4F_8$ ) [5]. Для исследования состава образующейся пленки ее получали параллельно на кристаллах кремния и подвергали ИК-анализу, который показал, что полученная пленка является ПТФЭ. Толщину пленки контролировали с помощью кварцевого резонатора – микровесов, основанных на пьезоэлектрическом свойстве кварце-

E-mail: sheles\_v@mail.ru (Шелестова Валентина Александровна).

**Таблица 1.** Распределение углеволокон по длине после измельчения

Длина углеволокон, мкм	Количество волокон, %
≥2500	3.0
1600–2500	0.3
1000–1600	0.0
630–1000	0.2
400–630	1.0
320–400	0.8
200–320	10.5
160–200	11.5
100–160	12.8
60–100	12.9
50–60	9.6
<50	37.2

вой пластины уменьшать резонансную частоту при осаждении на ней пленки.

Композиты исследовали методами релаксационной спектрометрии и калориметрии (температурные зависимости теплоемкости и теплопроводности). Как известно, релаксационные свойства полимеров определяются молекулярной подвижностью цепей, их сегментов и боковых групп. Метод динамической релаксационной спектроскопии дает сведения о поведении композита в целом, которое в значительной степени определяется наличием пограничных слоев и их вкладом в релаксационные свойства системы [1].

Исследования методом релаксационной спектрометрии производили на обратном крутильном маятнике. Тангенс угла механических потерь  $\tan \delta$  и динамический модуль сдвига измеряли в интервале  $-150\ldots+250^\circ\text{C}$ . Точность контроля и поддержания температуры  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ , скорость нагревания 100 град/ч, погрешность определения  $\tan \delta \pm \pm 0.001$ . Экспериментальные образцы представляли собой полоски длиной 50, шириной 4 и толщиной 0.8 мм.

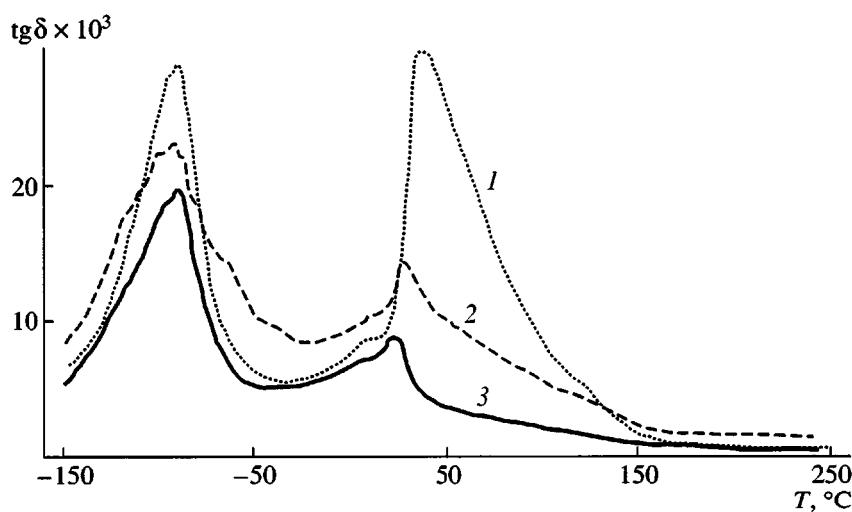
Теплоемкость определяли на приборе ИГ-С-400, в основу работы которого положен метод динамического калориметра с тепломером и адиабатической оболочкой. Образцы представляли собой цилиндры диаметром 15 и высотой 10 мм.

Теплопроводность измеряли на приборе ИТ-λ-400, работающем по методу динамического калориметра. Образцы были шайбами диаметром 15 и высотой 3 мм.

Прочность при растяжении определяли на разрывной машине, используя в качестве образцов кольца диаметром  $50 \times 40$  и высотой 10 мм. Величину износа измеряли на машине трения по схеме палец-диск на цилиндрических обазцах, трущихся по плоской поверхности стального диска при нормальной нагрузке 300 Н и линейной скорости скольжения 1 м/с.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На температурных зависимостях тангенса угла механических потерь для всех образцов наиболее выраженными являются два максимума: при  $-85\ldots-95^\circ\text{C}$  и при  $20\ldots30^\circ\text{C}$  (рис. 1). Положения



**Рис. 1.** Зависимость тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  от температуры для ПТФЭ (1), композита, содержащего немодифицированные (2) и модифицированные углеволокна (3).

максимумов  $\text{tg } \delta$  на температурной оси соответствуют фазовым переходам в полимерной матрице, которые определяются характером и подвижностью сегментов и групп макромолекул и их взаимодействием с наполнителем. По количеству фазовых переходов, обнаруженных в ПТФЭ, этот полимер, вероятно, превосходит все остальные. Однако единого мнения среди исследователей по интерпретации этих переходов до настоящего времени нет, и данные, полученные различными методами, не всегда сопоставимы [6, 7].

Большинство авторов считает, что фазовый переход в низкотемпературной области ( $-90\ldots-95^\circ\text{C}$ ) связан с расстекловыванием аморфной части полимера, а переход при  $19\text{--}30^\circ\text{C}$  обязан перестройке кристаллической решетки из триклинической в гексагональную. Исходя из этих представлений, можно отметить, что температура стеклования для исследованных композитов практически совпадает с таковой для чистого ПТФЭ и даже несколько ниже (рис. 1). Температура стеклования для термопластичных полимеров обычно увеличивается при наполнении, так как вследствие взаимодействия с поверхностью наполнителя ограничивается подвижность сегментов макромолекул [1]. Однако в случае ПТФЭ, отличающегося исключительной инертностью и большой вязкостью расплава, в результате влияния наполнителя, по-видимому, происходит снижение плотности упаковки макромолекул, что может способствовать сохранению подвижности сегментов макромолекул в пограничных слоях.

Величина максимумов на приведенных зависимостях  $\text{tg } \delta$  связана с количеством участвующих в переходах фрагментов макромолекул. Соответственно для стеклования она определяется долей аморфных областей, а для перестройки кристаллической решетки – долей кристаллических областей. В работе [6] приведены подобные зависимости  $\text{tg } \delta$  для ПТФЭ различной степени кристалличности, которые показывают эффективность этого метода.

Сравнение релаксационных спектров исследуемых образцов показало, что при наполнении ПТФЭ 20 мас. % углеволокон меняется соотношение аморфных и кристаллических частей в пользу первых (рис. 1), причем для образца на основе модифицированных углеволокон отношение доли аморфной части к кристаллической еще больше. Такой результат соответствует данным других авторов по влиянию содержания углеволокон на структуру наполненного ПТФЭ [8], согласно которым после увеличения доли углеволокон выше 10% они начинают снижать степень

кристалличности ПТФЭ вследствие появления рыхло упакованных областей и пустот. Это связано с тем, что введение в кристаллизующиеся полимеры наполнителей, ограничивающих подвижность цепей, приводит к образованию дефектов в кристаллической структуре, т.е. к снижению степени кристалличности [1].

При введении углеволокон наблюдалось понижение температуры фазового перехода, соответствующего перестройке кристаллической решетки. Можно предположить, что облегчению перестройки кристаллической решетки способствует повышение дефектности кристаллитов вследствие влияния наполнителя.

Таким образом, данные релаксационной спектрометрии свидетельствуют о значительном изменении структуры ПТФЭ при наполнении углеволокнами и о его слабом взаимодействии с поверхностью наполнителя.

В интервале  $-125\ldots+250^\circ\text{C}$  исследована зависимость теплоемкости  $C_p$  от температуры для композитов на основе обычных и модифицированных углеволокон, а также для ПТФЭ без наполнителя (рис. 2). Максимумы  $C_p$  при температуре около  $30^\circ\text{C}$  наблюдаются на всех трех кривых и соответствуют процессу в кристаллических областях – перестройке решетки из триклинической в гексагональную. Эти данные совпадают с результатами динамического метода, приведенными выше, а также с известными литературными данными [7, 9].

В работе [10] предложен метод оценки доли полимера в граничном слое по изменению энтропии  $\Delta S$  указанного фазового перехода, которая пропорциональна площади максимумов на зависимостях  $C_p$  от температуры. Авторы [10] проследили закономерность снижения  $\Delta S$  с ростом содержания наполнителя в ПТФЭ, обусловленную переходом аморфной части полимера в связанное состояние. Оценив, согласно этому методу, соотношение  $\Delta S$  для исследуемых образцов, можно отметить уменьшение энтропии лишь для композита на основе модифицированных углеволокон. Для исходного образца площадь пика несколько увеличилась. По-видимому, это обусловлено конкуренцией двух эффектов в пограничных слоях: связывания макромолекул полимера поверхностью наполнителя и разрыхления полимера при введении углеволокон. Для жесткоцепного и неплавкого ПТФЭ преобладает разрыхление. Тонкая пленка ПТФЭ, образованная на поверхности угле-

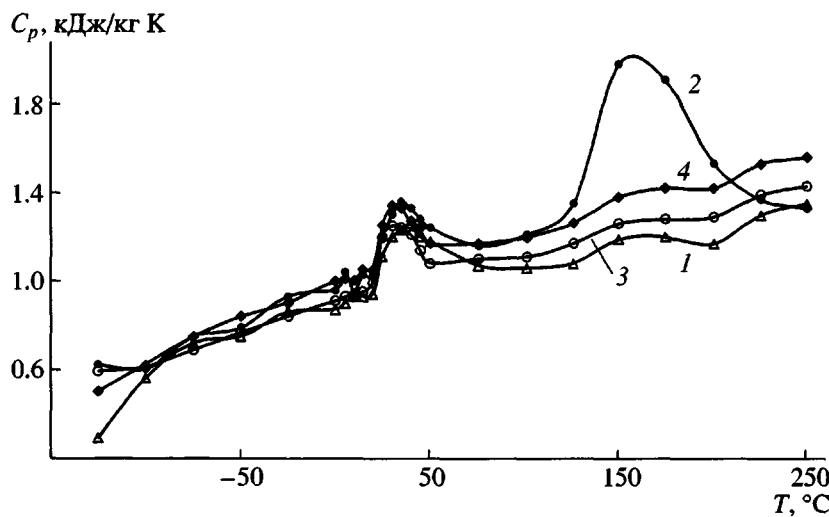


Рис. 2. Зависимость удельной теплоемкости  $C_p$  от температуры для ПТФЭ (1), композита, содержащего немодифицированные (2) и модифицированные углеволокна (3), а также для композита, содержащего мелкие фракции немодифицированных углеволокон (4).

волокон в результате модифицирования, способствует формированию более плотной структуры пограничных слоев в композите, что приводит к отмеченному снижению  $\Delta S$  в области рассматриваемого фазового перехода.

Следует отметить повышение абсолютного значения  $C_p$  для  $T > 50^\circ\text{C}$  при переходе от ненаполненного к наполненному ПТФЭ. В большинстве случаев введение наполнителей в полимер сопровождается ростом температуры стекловидности  $T_c$  и снижением  $C_p$ , обусловленным тем, что сегментальная подвижность макромолекул понижается вследствие перехода некоторой части молекул в пограничные слои. В то же время для жесткоцепных полимеров при этом снижается плотность упаковки в пограничных слоях (разрыхление), в результате чего уменьшается число контактов между макромолекулами. Это может приводить к росту подвижности и снижению  $T_c$ , а также к возрастанию  $C_p$  вследствие увеличения амплитуды колебаний участков цепи. При определенных условиях возможна компенсация обоих эффектов [1].

Таким образом, возрастание  $C_p$ , как и обнаруженное по релаксационным спектрам небольшое понижение  $T_c$ , можно связать с разрыхлением полимера при наполнении, которое характерно для ПТФЭ. Взаимодействие с поверхностью наполнителя, обычно компенсирующее этот эффект, для ПТФЭ не столь велико. Кроме того, может оказываться уменьшение степени кристалличности

при наполнении, также приводящее иногда к снижению  $C_p$  [2].

Образец серийного композита отличался особым характером зависимости  $C_p$  от температуры: в области  $125\text{--}200^\circ\text{C}$  для него наблюдались аномально высокие значения теплоемкости, ранее нигде в литературе не описанные ни для ПТФЭ, ни для композитов на его основе. Для уточнения наблюдаемой закономерности были проведены дополнительные исследования для еще двух партий серийного композита. Зависимость  $C_p$  от  $T$  практически повторилась, причем для образцов каждой партии наблюдалась очень хорошая воспроизводимость результатов. Возможно, такое резкое повышение теплоемкости в указанном интервале температур связано с процессами десорбции и испарения газов из пор и пустот, которых в данном образце, исходя из величины плотности, больше, чем в остальных (табл. 1).

Чтобы проверить это предположение, исследована зависимость  $C_p$  от температуры для специально приготовленного образца повышенной плотности из самой мелкой фракции немодифицированных углеволокон ( $\leq 50 \text{ мкм}$ ). Для этого образца максимум выражен значительно слабее, как и в случае чистого ПТФЭ и образца с модифицированными углеволокнами (рис. 2). Для образца на основе модифицированных углеволокон теплоемкость с ростом температуры изменяется как и для ПТФЭ и плотного образца, содержащего мелкие углеволокна, что может свидетельствовать об отмеченном выше уплотнении компо-

Таблица 2. Физико-механические свойства ПТФЭ и композитов ПТФЭ–углеволокно

Образец	Углеволокно	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность при разрыве, МПа	Износ, мм <sup>3</sup> /Н м	Теплопроводность, Вт/м К	Потеря массы, %
ПТФЭ	–	2.14–2.16	24	4000		0.05
Композит	Обычное	1.92–1.95	17–22	3–4	0.3–0.4	1.99
	Фракция ≤50 мкм	1.99–2.01	–	–	–	1.5
	Модифицированное	1.98–2.0	32	1.7	0.35–0.55	0.62

зита и позволяет ожидать улучшения его прочностных и триботехнических свойств.

Потеря массы образцов после нагревания до 250°C при измерении теплоемкости существенно отличается для композитов на основе немодифицированных и модифицированных волокон (табл. 2). Эти данные также подтверждают вывод о формировании более плотной структуры композита при использовании модифицированных углеволокон.

Получены зависимости теплопроводности от температуры. Образцы с модифицированными углеволокнами отличаются как большей величиной теплопроводности, так и большей скоростью ее роста при повышении температуры, чем серийные образцы (рис. 3). Перегиб на кривой около 30°C соответствует отмеченному выше фазовому переходу, причем для модифицированного образца он выражен слабее.

Оценки физико-механических характеристик композитов показали, что при использовании модифицированных углеволокон эти характеристики существенно улучшаются (табл. 1). Повыша-

ются плотность, прочность и теплопроводность композита, в 2 раза возрастает износостойкость.

Для угленаполненного ПТФЭ характерно снижение прочностных характеристик при растяжении и уменьшение плотности с увеличением содержания наполнителя. Следовательно, в случае модифицированных углеволокон можно получить требуемые характеристики композита при меньшей степени наполнения. Необходимо отметить, что некоторое различие в содержании обычных и модифицированных волокон, вызванное наличием на них тонкой пленки ПТФЭ (0.5–1.0%), не может повлиять на сделанные выводы, так как наблюдаемое изменение физико-механических показателей гораздо существеннее.

Таким образом, предложенный способ модификации углеволокон позволяет преодолеть обычное для наполненного ПТФЭ противоречие между требованием высоких прочностных характеристик, обеспечиваемых ПТФЭ-матрицей, с одной стороны, и хороших тепловых и триботехнических показателей, обеспечиваемых углеродным наполнителем, с другой.

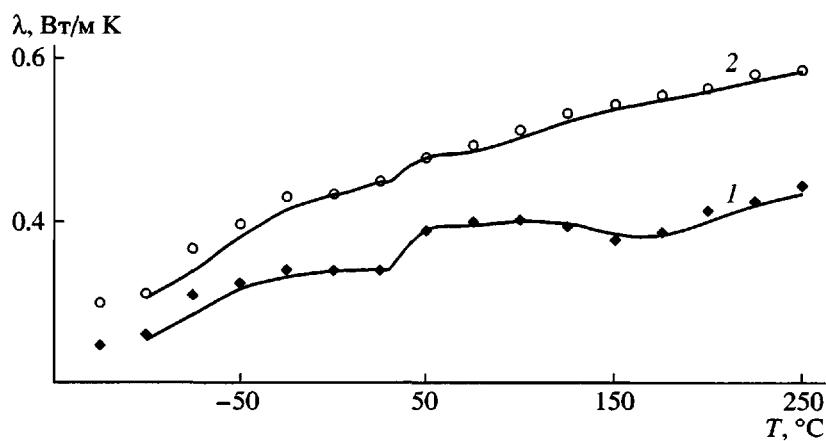


Рис. 3. Зависимость теплопроводности  $\lambda$  от температуры для композита, содержащего немодифицированные (1) и модифицированные углеволокна (2).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы температурные зависимости теплоемкости, теплопроводности и тангенса угла механических потерь для композитов на основе ПТФЭ и немодифицированных и модифицированных углеволокон. Показано, что при введении волокон в количестве 20% несколько уменьшается степень кристалличности ПТФЭ, повышается теплоемкость в интервале 100–250°C и незначительно понижается температура стеклования, что объясняется преобладанием процессов разрыхления при наполнении над процессами взаимодействия ПТФЭ с поверхностью углеволокон.

Установлено, что модифицирование углеволокон путем нанесения тонкой пленки ПТФЭ приводит к увеличению плотности упаковки макромолекул ПТФЭ в пограничном слое и, как следствие, к улучшению физико-механических характеристик. Такое модифицирование может служить способом достижения требуемых свойств композита при меньших степенях наполнения.

Авторы выражают благодарность В.Н. Ковалю за помощь в исследовании материалов методом релаксационной спектрометрии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. *Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров.* М.: Наука, 1977.
2. *Привалко В.П., Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Можжухина Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 1. С. 103.*
3. *Харитонов В.В. Теплофизика полимеров и полимерных композиций.* Минск: Вышэйшая школа, 1983.
4. *Пугачев А.К., Росляков О.А. Переработка фторопластов в изделия.* Л.: Химия, 1987.
5. *Шелестова В.А., Гракович П.Н. // Материалы. Технологии. Инструменты. 1999. № 4. С. 70.*
6. *Фторполимеры / Под ред. Уолла Л. М.: Мир, 1975.*
7. *Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров.* М.: Мир, 1972.
8. *Кропотин О.В., Суриков Вал.И., Суриков Вад.И., Машков Ю.К. // Трение и износ. 1998. Т. 19. № 4. С. 493.*
9. *Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров.* М.: Химия, 1982.
10. *Машков Ю.К., Суриков Вад.И., Суриков Вал.И., Кузнецов И.А. // Трение и износ. 1998. Т. 19. № 4. С. 487.*

## The Effect of Modification of Carbon Fibers on the Structure and Thermophysical Properties of Filled Poly(tetrafluoroethylene)

**V. A. Shelestova, O. R. Yurkevich, and P. N. Grakovitch**

*Institute of Mechanics of Metal-Polymer Systems, National Academy of Sciences of Belarus,  
ul. Kirova 32a, Gomel, 246050 Belarus*

**Abstract**—The structure and properties of composites based on poly(tetrafluoroethylene) and carbon fibers with a thin PTFE film deposited on their surface were studied by the plasmochemical method. For the composites and for an unfilled poly(tetrafluoroethylene) the temperature dependences of the heat capacity, thermal conductivity, and mechanical loss tangent were analyzed. The use of a modified filler is shown to yield a denser structure of boundary layers, thus improving the physicomechanical properties of the resulting composite.