

UDC 620.22+539.26+531.424

ORDERING AND DENSITY AMORPHOUS PHASE OF POLYMER-MATRIX PTFE-COMPOSITE MATERIALS WITH DISPERSED FILLER

©*Kalistratova L., Ph.D., Omsk State Technical University,
Omsk, Russia, lfkalistr@yandex.ru*

УПОРЯДОЧЕНИЕ И ПЛОТНОСТЬ АМОРФНОЙ ФАЗЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПТФЭ С ДИСПЕРСНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

©*Калистратова Л. Ф., канд. физ.-мат. наук,
Омский государственный технический университет,
г. Омск, Россия, lfkalistr@yandex.ru*

Abstract. Discusses the impact of dispersed filler in the form of microcrystalline graphite (MG) on the formation of the supramolecular structure of the amorphous–crystalline polymeric materials the binary system of PTFE + MG. The theoretically calculated and experimental values of the composites densities are compared. The theoretical model of densities calculation takes into account the degree of crystallinity and the degree of the polymer–matrix (PM) ordering, as well as the deformation of the crystal cell in the amorphous phase. The degree of ordering and density of PM PTFE–composites amorphous phase behave in a complex manner with increasing content of dispersed filler and in a different way than with fibrous filler in the form of carbon fiber (CF). Studies of dual systems of PTFE + MG and PTFE + CF have shown that the ordering presence the amorphous phase can be considered one of the formation factors of the composite materials supramolecular structure based on amorphous–crystalline polymers.

Аннотация. Рассматривается влияние дисперсного наполнителя в виде скрытокристаллического графита (СКГ) на формирование надмолекулярной структуры аморфно–кристаллических полимерных материалов двойной системы ПТФЭ + СКГ путем сопоставления теоретически рассчитанных и экспериментальных значений плотностей композитов. Теоретическая модель расчета плотности учитывает степень кристалличности и степень упорядочения полимерной матрицы (ПМ), а также деформацию кристаллической ячейки в аморфной фазе. Степень упорядочения и плотность аморфной фазы ПМ композитов ПТФЭ ведут себя сложным образом при возрастании содержания дисперсного наполнителя и по-другому, чем с волокнистым наполнителем в виде углеродного волокна (УВ). Исследованиями двойных систем ПТФЭ + СКГ и ПТФЭ + УВ показано, что наличие упорядочения аморфной фазы можно считать одним из факторов формирования надмолекулярной структуры композиционных материалов на основе аморфно–кристаллических полимеров.

Keywords: model, density, structure, ordering, phase, polytetrafluoroethylene, microcrystalline graphite, carbon fiber, filler.

Ключевые слова: модель, плотность, структура, упорядочение, фаза, политетрафторэтилен, скрытокристаллический графит, углеродное волокно, наполнитель.

This report presents the results of an influence study of dispersed filler in the form of microcrystalline graphite (MG), also known as “amorphous graphite”, on the degree of ordering and density of the amorphous phase of composite materials based on amorphous crystalline polymers. The main provisions of the question substantiation of the ordering presence in the amorphous phase and of the theoretical formula inference for calculating the density of amorphous crystalline polymers are considered in [1–3]. The calculating methods the density of composite materials based on amorphous–crystalline polymers, taking into account the radiographic parameters of the structure and the computer programs description for calculating the densities are given in works [1, 4–5].

The theoretical calculation of the density of the polymer–matrix (PM) in a two–phase model of amorphous–crystalline polymers that does not take into account the presence of ordering in the amorphous phase is based on the Formula 1:

$$\rho_m = \chi\rho_{cr} + (1 - \chi)\rho_{am}, \quad (1)$$

where ρ_{cr} and ρ_{am} — densities of crystalline and amorphous phases, respectively, χ — is the degree of crystallinity of the polymer. The parameters knowledge of the polymer crystal cell makes it easy to calculate the density of the crystalline phase of ρ_{cr} [8]:

$$\rho_{cr} = \frac{M}{N_A \cdot V_{cr}}, \quad (2)$$

where M — is the molar mass of the polymer, N_A — is Avogadro’s number, V_{cr} — the volume of an ideal crystal cell determined by its crystal structure. In the presence of *partial ordering*, the ρ_{am} density of the polymer amorphous phase is represented as [2–3]:

$$\rho_{am} = \alpha\rho_{am1} + (1 - \alpha)\rho_{am2}, \quad (3)$$

where ρ_{am1} — the conditional density of the amorphous phase *ordered* part with *deformed* lattice, and ρ_{am2} — density *disordered* part, which is generally not characterized by the crystal lattice presence. The ordering degree α characterizes the ratio between the volumes of these parts in the amorphous phase. The concepts separation of *ideal* and *deformed* crystal cells allows calculating the density of the conditionally ordered part of ρ_{am1} by a Formula similar to (2):

$$\rho_{am1} = \frac{M}{N_A \cdot V_{am}}, \quad (4)$$

where V_{am} — the average volume of the *deformed* crystalline polymer cell in the amorphous phase *ordered* part. As a result, to calculate the X–ray density of the matrix of an amorphous–crystalline polymer, taking into account the degree of ordering of the amorphous phase and the PM crystallinity degree, the Formula is proposed:

$$\rho_m = \chi\rho_{cr} + \alpha(1 - \chi)\rho_{am1} + (1 - \alpha)(1 - \chi)\rho_{am2}, \quad (5)$$

The basis of the theoretical calculation of the Formula (5) is the presence of radiogram an amorphous–crystalline polymer, from which the main values characterizing the structure of the PM are determined: the parameters of the crystal cell — a , b , c ; the average interlayer distance in the amorphous phase — C_{am} ; the deformation degree of the crystal lattice — ϵ ; the crystallinity degree — χ . Formula (5) can be used to calculate the composites density based on amorphous–crystalline polymers.

The results of the influence of fibrous filler in the form of carbon fiber (CF) in the PTFE–composite system is presented in [1]. It is shown that at increase of CF to percentage by mass the degree of ordering of the amorphous phase of the PM of compositions decreases monotonically and linearly.

Preliminary radiographic studies of the PTFE–composites structure with dispersed filler in the form of MG allowed the authors of the monograph [6] to express the opinion about the existence in this system of composites completely different supramolecular structural organizations of the PM. With an insignificant content of MG (up to 10 percentage by mass), a structure of type I is observed in it. At a high content (more than 15 percentage by mass) of the CF, a type II structure. In these different structures different course of concentration dependences of crystallinity degree and average interplane distance is observed [6].

The aim of this paper is to study the influence of dispersed filler on the degree of ordering of the amorphous phase in PTFE–compositions with MG. The amorphous phase ordering degree of the PM is determined by the knowledge of the values of radiographic structural parameters determined from the conventional radiogram of composites and experimental values of the density of composites of PTFE + MG system and the use of computer programs.

Material and methods

The objects of the research are PTFE–based composite materials with MD. Methods of obtaining samples of pure PTFE and PTFE with fillers are described in detail in the monographs written under the General supervision of Prof., Dr. habil. Yu. K. Mashkov [6]. The MG content of the specimens was changed to 30 percentage by mass. The values of the experimental densities of the composites of the system of PTFE+MG was determined by the hydrostatic weighing method. Experimental density of CF $\rho_{MG} = 2.11 \text{ g/cm}^3$.

The composites density of PTFE + MG system can be calculated based on the Formula:

$$\rho_C = n_1 \rho_M + n_2 \cdot \rho_{MG}, \quad (6)$$

where n_1 and n_2 are the weight proportion of PTFE and MG, ρ_M and ρ_{MG} — density PM of the composite and the density of the MG, respectively. When calculating the density of the composite ρ_C using Formula (6) the density of the matrix ρ_M should be calculated from Formula (5). By the solution of the inverse problem from Formulas (2–6) the degree of ordering of α in its final form is defined as:

$$\alpha = \frac{\rho_{am1} - \rho_{am2}}{\rho_{am} - \rho_{am2}}, \quad (7)$$

Radiograms processing, obtained at an X–ray diffractometer in the shooting mode in high angles ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), and the calculation of the structural parameters χ , C_{am} , ε and the constant of the hexagonal crystal cell of PTFE, as well as the calculation of densities of ρ_M , ρ_{am1} and ρ_{am2} details are given in [4–5].

Results and discussion

The fragments of radiograms of composites PTFE + MG shown in Figure 1. The Figure shows that with a high content of filler in the PM composite forms a separate phase of graphite.

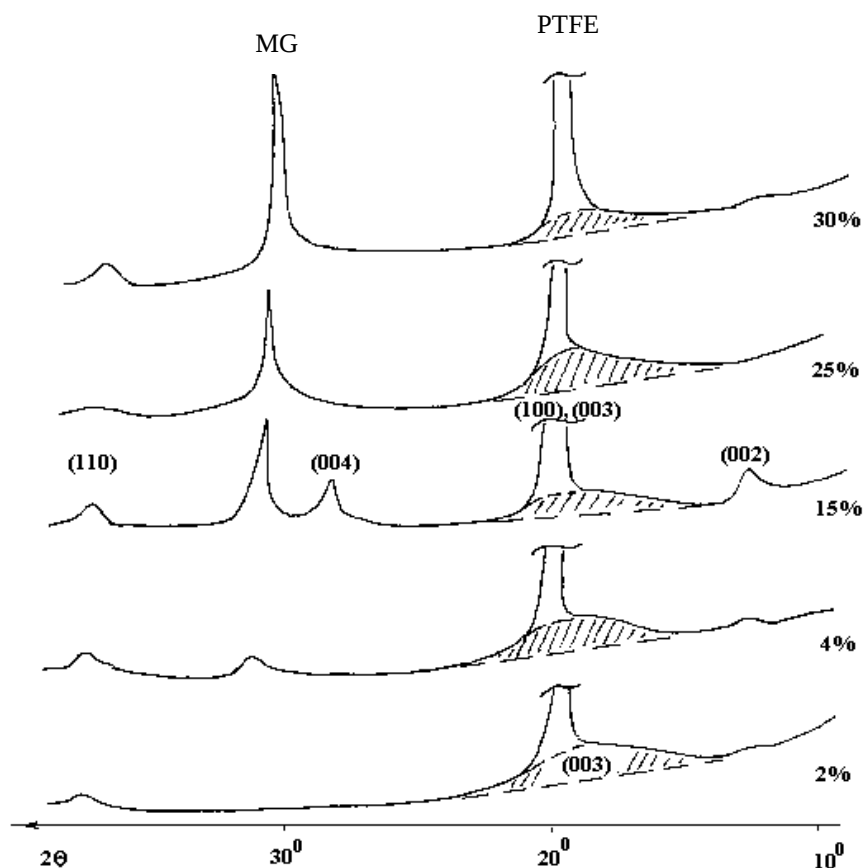


Figure 1. Radiogram fragments of dual polymer system PTFE + MG

The parameters characterizing the structure of the PM PTFE–composites and the calculated densities values of all phases are presented in the Table. With the introduction of the filler, the parameters of the crystal cell and its volume practically do not change and within the error correspond to the values for pure PTFE ($a=0.564$ nm, $c=1.68$ nm, $V_{cr}=0.472$ nm³). For all compositions, the density of the crystalline phase remains almost the same and equal to $\rho_{cr}=2.69$ g/cm³.

We compare the above observations on the structural types of PTFE + MG system composites (types I and II) with the calculated densities of all phases and the degree of ordering of the amorphous phase α .

Table.

X-RAY DIFFRACTION DATA AND DENSITIES
OF THE PHASES OF PTFE + MG COMPOSITES

% MG	$C_{am},$ HM	$\varepsilon, \%$	$\chi, \%$	$\rho_k, \text{g/cm}^3$	$\rho_{am1}, \text{g/cm}^3$	$\rho_{am}, \text{g/cm}^3$	$\rho_m, \text{g/cm}^3$	α
column	1	2	3	4	5	6	7	8
0	1.58	3.66	63	2.20	2.86	1.26	2.20	0.46
3	1.57	3.99	64	2.19	2.86	1.32	2.20	0.43
7	1.58	3.66	63	2.18	2.85	1.23	2.19	0.41
10	1.59	6.00	64	2.18	2.84	1.20	2.19	0.39
15	1.56	4.29	69	2.18	2.90	0.89	2.19	0.28
20	1.58	3.66	64	2.16	2.85	0.89	2.18	0.30
30	1.53	8.93	58	2.10	2.86	0.77	2.10	0.22

It can be seen from the Table that in the structure of PTFE + MG composites type I an increase in the particles number of dispersed filler to 7 percentage by mass leads to a slight change (within the limits of permissible errors for these values) the degree of deformation of the crystalline cell ε (column 2) and the value of the interlayer distance C_{am} (column 1), characterizing the amorphous phase. Defined through these parameters densities of the disordered ρ_{am2} and the conditionally ordered ρ_{am1} (column 5) of the parts of the amorphous phase also remain practically same. The combined influence of these factors leads to the fact that the matrix density (column 7) of composites remains almost unchanged in the considered concentration range of MG. With regard to the degree of ordering α (column 8), it is slightly reduced from 0.46 to 0.41. In structural type I, the average value of $\alpha=0.43$, and the density of the PM $\rho_m=1.67 \text{ g/cm}^3$. As shown by the studies of various properties of these composites, in this range of concentrations of MG formed a homogeneous spherulithic structure that provides high performance properties of polymer composite material.

In the structure of type II composites an increase in the dispersed filler in the concentration range of MG over 15–30 percentage by mass is accompanied by a 2-fold increase in the mean values of ε , which indicates an increase in the degree of deformation of the lattice in crystalline formations of the amorphous phase. The proportion of the amorphous phase in the total polymer volume (column 3) also increases. The increase in these quantities is accompanied by a decrease in the degree of ordering and density of the amorphous phase: in structural type II, these quantities have average values: $\alpha=0.27$, $\rho_m=0.85 \text{ g/cm}^3$. Thus, as a result of the transition of the type I structure to the type II structure, the degree of ordering of the amorphous phase decreases by 43%, its density — by 33%, but the total loss of its ordering does not occur. Consequently, the deterioration of physical and antifriction characteristics, peculiar to composites with a high content of dispersed filler, can be attributed to a greater extent by increasing the stiffness of the material than by reducing the ordering of the amorphous phase of the PM.

A visual difference while concentration dependences of the ordering degree of dual PTFE systems with fibrous (CF) and dispersed (MG) fillers can be shown in Figure 2. The high content of both types of fillers leads to deterioration of physical and antifriction properties of PTFE–composites, but for different reasons. The fibrous filler in the amorphous–crystalline polymer contributes to the disordering and loosening of the amorphous phase of the PM of composites at high concentrations and its transition to a state with a completely disordered amorphous phase. Dispersed filler in the same conditions increases the stiffness of the composite material in general and helps to reduce the degree of ordering of the amorphous phase, but it remains in a partially ordered state.

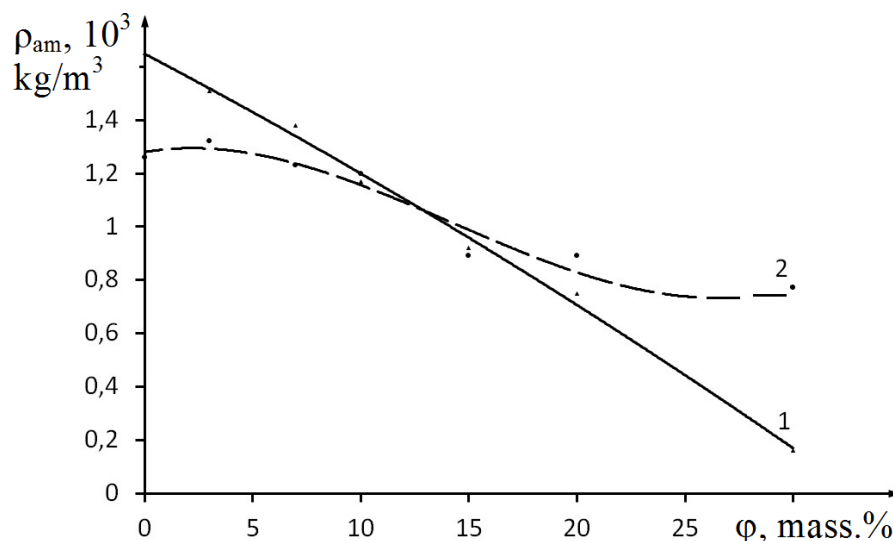


Figure 2. The concentration dependence of the degree of ordering of the amorphous phase of the matrix in composites PTFE + CF (1) and PTFE + MG (2).

In conclusion, it should be noted that considering the methodological aspects of the formation of supramolecular structures of PTFE, such an indicator as the degree of ordering of the amorphous phase of amorphous–crystalline polymers should be added to the 6 aspects that the authors give in [7].

Conclusions

1. The average value of the ordering degree of the amorphous phase of the matrix of pure amorphous–crystalline PTFE can be considered equal to 0.5 with a relative error of 5%.
2. The increase in the content of dispersed filler in the form of MG leads to a slight decrease in the degree of ordering and density of the amorphous phase of the PTFE–composite matrix in both structural organizations of the PM, but in comparison with each other, the average values of the degree of ordering in structural type I are 30% higher than in structural type II.
3. Complete loss of amorphous phase ordering in compositions with a high content of dispersed filler is not observed.
4. The presence of the degree of ordering of the amorphous phase can be considered as one of the mechanisms of formation of supramolecular structural organization of composite materials based on amorphous–crystalline polymers.

I express my special gratitude and appreciation to Ph.D. V. A. Egorova, that provided experimental densities of PTFE + MG system composites.

References

1. Kalistratova, L., & Kireev, A. (2018). Ordering and density amorphous phase of carbon-fiber polymer-matrix PTFE-composites. *Bulletin of Science and Practice*, 4(1), 137-144.
2. Kalistratova L. F., Mashkov Yu. K., & Yegorova V. A. (2018). Calculation of X-ray density of amorphous-crystalline polymer, taking into account ordering degree of amorphous phase. *Materialovedenie*, (1), 3-8.

3. Kalistratova L. F., & Egorova V. A. (2017). Metodika opredeleniya plotnosti amorfno-kristallicheskich polimerov na osnove matematicheskoi modeli s uchetom rentgenograficheskikh parametrov. OmGTU. Moscow, OFERNiO. Certificate of registration of electronic resource no. 22877 dated June 23, 2017.
4. Kireev, A. P., & Kalistratova, L. F. (2017). Computer program for theoretical calculation of X-ray density polytetrafluoroethylene. *Proceedings of the Conference "Rossiya molodaya: peredovye tekhnologii - v promyshlennost". Issue 1. Omsk, OmGTU, 332-336.*
5. Kalistratova L. F., & Egorova V. A. (2017). Metodika opredeleniya plotnosti kompozitov na osnove amorfno-kristallicheskich polimerov s uchetom rentgenograficheskikh parametrov / OmGTU. Moscow, OFERNiO. Certificate of registration of electronic resource no. 22878 dated June 23, 2017.
6. Mashkov, Yu. K., Ovchar, Z. N., Surikov, V. I., & Kalistratova, L. F. (2005). Kompozitsionnye materialy na osnove politetraforetilena. Moscow, Mashinostroenie, 240.
7. Mashkov, Y. K., & Kalistratova, L. F. (2016). Metodologicheskie aspekty teorii sinteza i evolyutsii struktury PTFE-kompozitov. *Materialovedenie*, (4), 39-43.
8. Mirkin, L. I. (1961). Spravochnik po rentgenostrukturnomu analizu polikristallov. Moscow, Gos. izd-vo fiz.-mat. lit., 863.

В данном сообщении приводятся результаты исследования влияния дисперсного наполнителя в виде скрытокристаллического графита (СКГ) на степень упорядочения и плотность аморфной фазы композиционных материалов на основе аморфно-кристаллических полимеров. Основные положения обоснования вопроса о наличии упорядочения в аморфной фазе и вывода теоретической формулы расчета плотности аморфно-кристаллических полимеров рассмотрены в работах [1–3]. Методика расчета плотности композиционных материалов на основе аморфно-кристаллических полимеров с учетом рентгенографических параметров структуры и описание компьютерных программ расчета плотностей приведены в работах [1, 4, 5].

Теоретический расчет плотности полимерной матрицы ρ_m в двухфазной модели аморфно-кристаллических полимеров, не учитывающей наличия упорядочения в аморфной фазе, основан на формуле:

$$\rho_m = \chi \rho_{кр} + (1 - \chi) \rho_{ам} , \quad (1)$$

где $\rho_{кр}$ и $\rho_{ам}$ — плотности кристаллической и аморфной фаз соответственно, χ — степень кристалличности полимера. Знание параметров кристаллической ячейки полимера позволяет легко рассчитать значение плотности кристаллической фазы $\rho_{кр}$ [8]:

$$\rho_{кр} = \frac{M}{N_A \cdot V_{кр}} \quad (2)$$

где M — молярная масса полимера, N_A — число Авогадро, $V_{кр}$ — объём идеальной кристаллической ячейки, определяемый ее сингонией. При наличии *частичного упорядочения* плотность $\rho_{ам}$ аморфной фазы полимера представляется как [2, 3]:

$$\rho_{ам} = \alpha \rho_{ам1} + (1 - \alpha) \rho_{ам2} , \quad (3)$$

где $\rho_{ам1}$ — условная плотность *упорядоченной* части аморфной фазы, имеющей *деформированную* кристаллическую решетку, и $\rho_{ам2}$ — плотность *неупорядоченной* части, которая вообще не характеризуется наличием кристаллической решетки. При этом степень упорядочения α характеризует соотношение между объемами этих частей в аморфной фазе. Разделение понятий *идеальной* и *деформированной* кристаллических ячеек позволяет проводить расчёт плотности условно упорядоченной части $\rho_{ам1}$ по формуле, аналогичной (2):

$$\rho_{ам1} = \frac{M}{N_A \cdot V_{ам}} , \quad (4)$$

где $V_{ам}$ — среднестатистический объём *деформированной* кристаллической ячейки полимера в *упорядоченной* части аморфной фазы. В итоге для расчета рентгеновской плотности матрицы аморфно-кристаллического полимера с учетом степени упорядочения аморфной фазы и степени кристалличности полимерной матрицы предлагается формула:

$$\rho_m = \chi \rho_{кр} + \alpha(1 - \chi) \rho_{ам1} + (1 - \alpha)(1 - \chi) \rho_{ам2} . \quad (5)$$

Основой теоретического расчета формулы (5) является наличие рентгенограммы аморфно-кристаллического полимера, из которой определяются основные величины,

характеризующие структуру полимерной матрицы: параметры кристаллической ячейки — a , b , c ; среднее межслоевое расстояние в аморфной фазе — $S_{ам}$; степень деформации кристаллической решетки — ϵ ; степень кристалличности — χ . Формулу (5) можно применять и для расчета плотности композитов на основе аморфно-кристаллических полимеров.

Результаты влияния волокнистого наполнителя в виде углеродного волокна (УВ) в системе композитов ПТФЭ представлены в работе [1]. Показано, что при возрастании УВ до 30 масс. % степень упорядочения аморфной фазы полимерной матрицы композиций монотонно линейно уменьшается.

Предварительные рентгенографические исследования структуры композитов ПТФЭ с дисперсным наполнителем в виде скрытокристаллического графита (СКГ) позволили авторам монографии [6] высказать мнение о существовании в этой системе композитов совершенно разных надмолекулярных структурных организаций полимерной матрицы. При незначительном содержании СКГ (до 10 масс. %) в ней наблюдается структура типа I и высоком (больше 15 масс. %) содержании углеродного волокна — структура типа II. В этих разных структурах наблюдается разный ход концентрационных зависимостей степени кристалличности и среднего межплоскостного расстояния [6].

Целью настоящей работы является изучение влияния дисперсного наполнителя на степень упорядочения аморфной фазы в композициях ПТФЭ со скрытокристаллическим графитом (СКГ). Степень упорядочения аморфной фазы полимерной матрицы определяется знанием значений рентгенографических структурных параметров, определяемых из обычной рентгенограммы композитов, экспериментальных значений плотностей композитов системы ПТФЭ+СКГ и использованием компьютерных программ.

Материал и методики

Объектами исследования являются композиционные материалы на основе ПТФЭ со скрытокристаллическим графитом. Методики получения образцов чистого ПТФЭ и ПТФЭ с наполнителями подробно описаны в монографиях, написанных под общим руководством профессора, д. т. н., Машкова Ю. К. [6 и др.]. Содержание СКГ в образцах изменялось до 30 масс. %. Значения экспериментальных плотностей композитов системы ПТФЭ+СКГ определены методом гидростатического взвешивания. Экспериментальная плотность углеродного волокна $\rho_{СКГ} = 2,11 \text{ г/см}^3$.

Плотность композитов системы ПТФЭ+СКГ можно вычислить на основе формулы:

$$\rho_k = n_1 \rho_m + n_2 \cdot \rho_{СКГ}, \quad (6)$$

где n_1 и n_2 — весовые доли ПТФЭ и СКГ, ρ_m и $\rho_{СКГ}$ — плотности полимерной матрицы композита и плотность СКГ соответственно. При вычислении плотности композита ρ_k по формуле (6) плотность матрицы ρ_m следует вычислять по формуле (5). Решением обратной задачи из формул (2–6) степень упорядочения α в окончательном виде определяется как:

$$\alpha = \frac{\rho_{ам1} - \rho_{ам2}}{\rho_{ам} - \rho_{ам2}} \quad (7)$$

Обработка рентгенограмм, полученных на рентгеновском дифрактометре в режиме съемки в больших углах ($\lambda = 0.154 \text{ нм}$), и расчет структурных параметров χ , $S_{ам}$, ϵ и постоянных гексагональной кристаллической ячейки ПТФЭ, а также расчет плотностей ρ_m , $\rho_{ам1}$ и $\rho_{ам2}$ подробно приводятся в работах Калистратовой Л. Ф., Егоровой В. А. (2017), Киреева А. П., Калистратовой Л. Ф. (2017) [4, 5].

Результаты и их обсуждение

Фрагменты рентгенограмм композитов ПТФЭ+СКГ представлены на Рисунке 1. Из рисунка видно, что при большом содержании наполнителя в полимерной матрице композита формирует свою отдельную фазу графита.

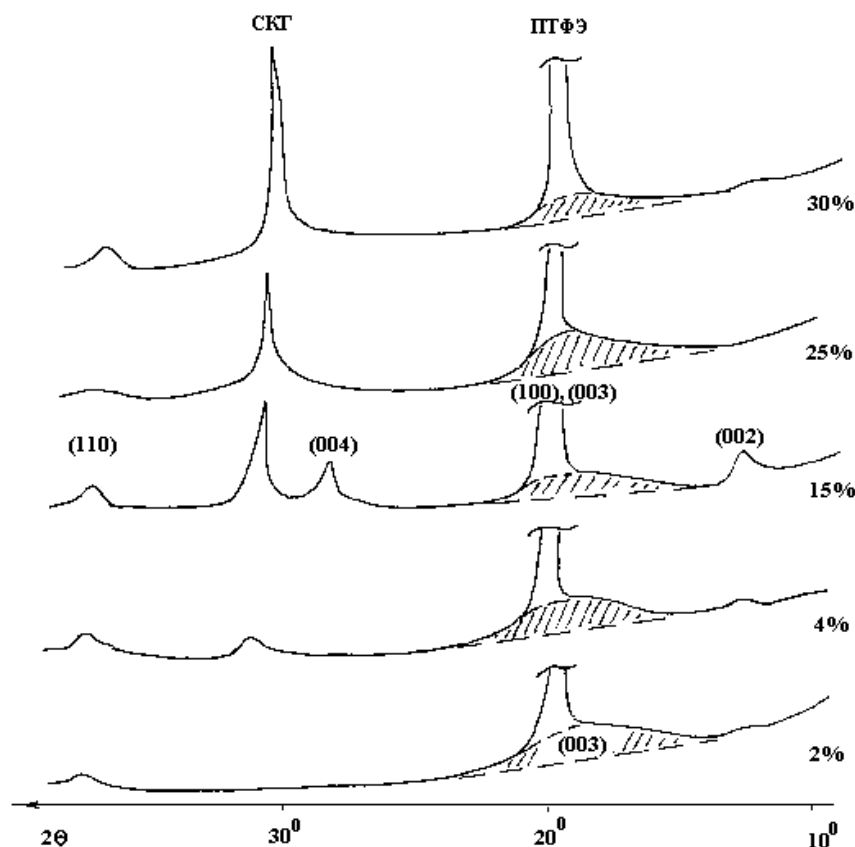


Рисунок 1. Фрагменты рентгенограмм двойной полимерной системы ПТФЭ+СКГ.

Параметры, характеризующие структуру полимерной матрицы композиций ПТФЭ, и расчетные значения плотностей всех фаз представлены в Таблице. При введении наполнителя параметры кристаллической ячейки и ее объем практически не изменяются и в пределах погрешности соответствуют значениям для чистого ПТФЭ ($a = 0,564$ нм, $c = 1,68$ нм, $V_{кр} = 0,472$ нм³). Для всех композиций плотность кристаллической фазы остается практически одинаковой и равной $\rho_{кр} = 2,69$ г/см³.

Сопоставим приведенные выше замечания о структурных типах композитов системы ПТФЭ+СКГ (типы I и II) с расчетными плотностями всех фаз и степенью упорядочения аморфной фазы α .

Из Таблицы видно, что в структуре композитов ПТФЭ+СКГ типа I увеличение количества частиц дисперсного наполнителя до 7 масс. % приводит к незначительному изменению (в пределах допустимых для этих величин погрешностей), степени деформации кристаллической ячейки ϵ (столбец 2) и значению межслоевого расстояния $S_{ам}$ (столбец 1), характеризующих аморфную фазу. Определяемые через эти параметры плотности неупорядоченной $\rho_{ам2}$ и условно упорядоченной $\rho_{ам1}$ (столбец 5) частей аморфной фазы также остаются практически одинаковыми. Совокупное влияние указанных факторов приводит к тому, что в рассматриваемом диапазоне концентраций СКГ плотность матрицы (столбец 7)

композитов остается также практически не изменяющейся. Что касается степени упорядочения α (столбец 8), то она незначительно снижается от 0,46 до 0,41. В структурном типе I средняя величина $\alpha = 0,43$, а плотность полимерной матрицы $\rho_m = 1,67 \text{ г/см}^3$. Как показали исследования различных свойств указанных композитов, в данном диапазоне концентраций СКГ формируется однородная сферолитная структура, обеспечивающая высокие эксплуатационные свойства полимерных композиционных материалов.

Таблица.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ И ПЛОТНОСТИ ФАЗ КОМПОЗИТОВ ПТФЭ+СКГ

% СКГ	$C_{ам}$, нм	ϵ , %	χ , %	ρ_k , г/см ³	$\rho_{ам1}$, г/см ³	$\rho_{ам2}$, г/см ³	ρ_m , г/см ³	α
столбец	1	2	3	4	5	6	7	8
0	1,58	3,66	63	2,20	2,86	1,26	2,20	0,46
3	1,57	3,99	64	2,19	2,86	1,32	2,20	0,43
7	1,58	3,66	63	2,18	2,85	1,23	2,19	0,41
10	1,59	6,00	64	2,18	2,84	1,20	2,19	0,39
15	1,56	4,29	69	2,18	2,90	0,89	2,19	0,28
20	1,58	3,66	64	2,16	2,85	0,89	2,18	0,30
30	1,53	8,93	58	2,10	2,86	0,77	2,10	0,22

В структуре композитов типа II увеличение дисперсного наполнителя в диапазоне концентраций СКГ свыше 15–30 масс. % сопровождается увеличением в 2 раза средних значений величины ϵ , что говорит об увеличении степени деформации решетки в кристаллических образованиях аморфной фазы. Увеличивается также доля аморфной фазы в общем объеме полимера (столбец 3). Возрастание этих величин сопровождается уменьшением степени упорядочения и плотности аморфной фазы: в структурном типе II эти величины имеют средние значения: $\alpha = 0,27$, $\rho_m = 0,85 \text{ г/см}^3$. Таким образом, в результате перехода структуры типа I в структуру типа II степень упорядочения аморфной фазы уменьшается на 43 %, ее плотность — на 33%, но при этом полной потери ее упорядочения не происходит. Следовательно, ухудшение физических и антифрикционных характеристик, свойственное композитам с большим содержанием дисперсного наполнителя, можно отнести в большей мере за счет увеличения жесткости материала, чем за счет снижения упорядочения аморфной фазы полимерной матрицы.

Наглядное отличие в ходе концентрационных зависимостей степени упорядочения двойных систем ПТФЭ с волокнистым (УВ) и дисперсным (СКГ) наполнителями можно показано на Рисунке 2. Высокое содержание обоих типов наполнителей приводит к ухудшению физических и антифрикционных свойств композитов ПТФЭ, но по разным причинам. Волокнистый наполнитель в аморфно-кристаллическом полимере способствует при высоких концентрациях разупорядочению и разрыхлению аморфной фазы полимерной матрицы композитов и ее переходу в состояние с полностью неупорядоченной аморфной фазой. Дисперсный наполнитель в этих же условиях увеличивает в целом жесткость материала композита и способствует снижению степени упорядочения аморфной фазы, но при этом она остается в частично упорядоченном состоянии.

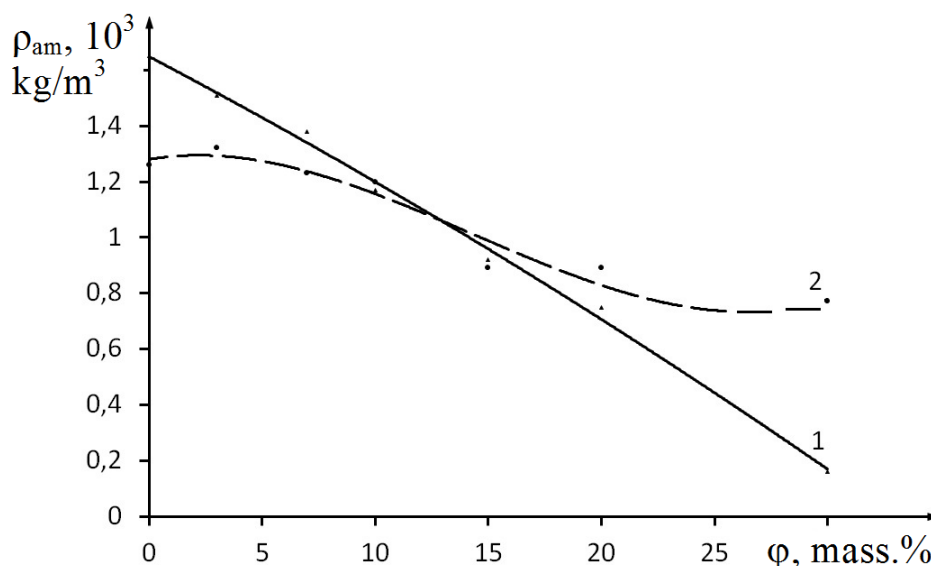


Рисунок 2. Концентрационная зависимость степени упорядочения аморфной фазы матрицы в композитах ПТФЭ+УВ (1) и ПТФЭ+СКГ (2)

В заключение следует отметить, что рассматривая методологические аспекты формирования надмолекулярных структур ПТФЭ, такой показатель, как степень упорядочения аморфной фазы аморфно-кристаллических полимеров, следует добавить к тем 6-ти аспектам, которые авторы приводят в работе [7].

Выводы

1. Среднее значение степени упорядочения аморфной фазы матрицы чистого аморфно-кристаллического ПТФЭ можно считать равным 0,5 с относительной погрешностью 5%.
2. Увеличение содержания дисперсного наполнителя в виде СКГ приводит к незначительному уменьшению степени упорядочения и плотности аморфной фазы матрицы композитов ПТФЭ в обоих структурных организациях полимерной матрицы, но в сравнении между собой средние значения степени упорядочения в структурном типе I выше на 30%, чем в структурном типе II.
3. Полной потери упорядочения аморфной фазы в композициях с высоким содержанием дисперсного наполнителя не наблюдается.
4. Наличие степени упорядочения аморфной фазы можно считать одним из механизмов формирования надмолекулярной структурной организации композиционных материалов на основе аморфно-кристаллических полимеров.

Автор выражает особую благодарность и признательность к.т.н. В.А.Егоровой за предоставление экспериментальных плотностей композитов системы ПТФЭ+СКГ.

Список литературы:

1. Kalistratova L., Kireev A. Ordering and density amorphous phase of carbon-fiber polymer-matrix PTFE-composites // Бюллетень науки и практики. 2018. Т. 4. №1. С. 137-144.
2. Калистратова Л. Ф., Машков Ю. К., Егорова В. А. Расчет рентгеновской плотности аморфно-кристаллического полимера с учетом степени упорядочения аморфной фазы // Материаловедение. 2018. №1. С. 3-8.

3. Калистратова Л. Ф., Егорова В. А. Методика определения плотности аморфно-кристаллических полимеров на основе математической модели с учетом рентгенографических параметров / ОмГТУ. М.: ОФЭРНиО, 2017. Свидетельство о регистрации электронного ресурса №22877 от 23.06.2017 г.

4. Киреев А. П., Калистратова, Л. Ф. Компьютерная программа для теоретического расчета рентгеновской плотности политетрафторэтилена // Конференция «Россия молодая: передовые технологии - в промышленность»: материалы. Вып. 1. Омск: Изд-во ОмГТУ. 2017. С. 332-336.

5. Калистратова Л. Ф., Егорова В. А. Методика определения плотности композитов на основе аморфно-кристаллических полимеров с учетом рентгенографических параметров / ОмГТУ. М.: ОФЭРНиО, 2017. Свидетельство о регистрации электронного ресурса №22878 от 23.06.2017 г.

6. Машков Ю. К., Овчар З. Н., Суриков В. И., Калистратова Л. Ф. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. М.: Машиностроение, 2005. 240 с.

7. Машков Ю. К., Калистратова Л. Ф. Методологические аспекты теории синтеза и эволюции структуры ПТФЭ-композитов // Материаловедение. 2016. №4. С. 39-43.

8. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. 863 с.

*Работа поступила
в редакцию 04.05.2018 г.*

*Принята к публикации
10.05.2018 г.*

Cite as (APA):

Kalistratova, L. (2018). Ordering and density amorphous phase of polymer-matrix PTFE-composite materials with dispersed filler. *Bulletin of Science and Practice*, 4(6), 10-22.

Ссылка для цитирования:

Kalistratova L. Ordering and density amorphous phase of polymer-matrix PTFE-composite materials with dispersed filler // Бюллетень науки и практики. 2018. Т. 4. №6. С. 10-22. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/kalistratova-lf> (дата обращения 15.06.2018).