

Особенности строения порошковой формы политетрафторэтилена марки “ФЛУРАЛИТ®”

В. М. Бузник, М. В. Гришин, Ю. Е. Вопилов, Л. Н. Игнатьева,
А. С. Терехов, А. Б. Слободюк

Набором физических методов (электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ), ^{19}F ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ИК-спектроскопии) изучено строение порошкообразного политетрафторэтилена (ПТФЭ) марки “ФЛУРАЛИТ®”. Показано, что термический передел ПТФЭ, используемый для получения продукта, позволяет получать микронные порошки, состоящие из сфероподобных частиц и их агломератов. Частицы порошка включают низко- и высокомолекулярные фракции, наблюдаются особенности строения макромолекул низкомолекулярной фракции, проявляющиеся в наличии боковых CF_3 - и концевых $-\text{CF}=\text{CF}_2$ -групп. Выявлены особенности супрамолекулярного строения, не свойственные промышленным образцам ПТФЭ.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, Флуралит, особенности строения.

The set of physical methods (electronic microscopy, x-ray diffraction, DTA and TGA, ^{19}F NMR and FTIR – spectroscopy) was used to study a structure of powder form of Ultrafine polytetrafluoroethylene (PTFE) (“FLURALIT®” trademark). It is shown that thermal destruction of PTFE, used for material production, results in formation of micron powders, consisting from spheroidal particles and their agglomerates. It is shown that thermal destruction of PTFE, used for material production, results in formation of micron powders, consisting from spheroidal particles and their agglomerates. Powder particles include low — and high-molecular mass fractions. Low-molecular mass fraction reveals in presence of lateral $-\text{CF}_3$ and terminal $-\text{CF}=\text{CF}_2$ groups. Supramolecular- structure features not peculiar for industrial samples of PTFE are observed as well.

Key words: polytetrafluoroethylene, Fluralit, structure.

Введение

ПТФЭ применяется в различных областях, в силу своих уникальных свойств [1]. Однако имеется потребность модифицирования полимера с целью получения новых морфологических форм для расширения областей применения. Так из отходов промышленного ПТФЭ марки Ф-4 термогазодинамическим методом был получен порошок ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) марки “ФОРУМ®” [2]. Всесторонние исследования показали, что строение, свойства, а следовательно и возможности применения порошков УПТФЭ существенно зависят от технологических условий их получения. На рынке фторполимерных материалов появился порошок ПТФЭ марки “ФЛУРАЛИТ®”,

также получаемый термическим разложением фторопласта Ф-4, но в других технологических условиях. Материал можно использовать для придания водоотталкивающих свойств искусственным волокнам и тканям [3]. Для оценки перспективы применения этого материала необходимы исследования строения и свойств, а также сопоставление с аналогами. В данной работе проведено описание физико-химических исследований порошка марки “ФЛУРАЛИТ®”.

Способ получения образца и методика экспериментальных исследований

Получение продукта состоит в обработке фторопласта марки Ф-4 нагревом, приводящей к

переводу блочного полимера в мелкодисперсную фазу. Нагрев и испарение фторопласта осуществляют в реакторе с псевдокипящим слоем, создаваемым путем пропускания через слой фторопласта потока инертного газа, нагретого до температуры 400–500°C.

Морфология частиц порошка изучали на электронном микроскопе LEO-1420 (Zeiss, Германия). Функция размерного распределения частиц измеряли на установке Fritsch Particle Sizer “Analysette 22”. Исследования термических свойств проводили на установке термического анализа STA 409 PC Luxx, Netzsch в диапазоне 23–600°C со скоростью нагрева 10 К/мин. Установка, в которой проводили растворение низкомолекулярной фракции образца, подробно описана в работе [4]. Рентгеновские дифракционные исследования проводили на установке Shimadzu XRD-6000 при комнатной температуре в диапазоне 3–110° (2θ) с шагом 0,02° (2θ). Запись спектров ¹⁹F ЯМР осуществляли на спектрометре MSL-400 фирмы Bruker (частота 282,4 МГц) при температуре 292,3 К. Химические сдвиги измеряли относительно сигнала жидкой метки гексафторбензола и привязывали в абсолютной шкале химического сдвига фтора. ИК-спектры образцов фторполимера, запрессованных в таблетки с KBr, регистрировали на спектрометре IFS EQUINOX 55S (фирмы Bruker) в области 4000–400 см⁻¹.

Результаты исследований

На рис. 1 представлена микрофотография частиц порошка “ФЛУРАЛИТ[®]”, снятая на электронном микроскопе. Как видно, частицы исследуемого порошка имеют форму, близкую к сферической. Наблюдаются как отдельные частицы размерами от 1,5 до 10 мкм, так и агломераты, полученные из моночастиц, размерами 10–25 мкм.

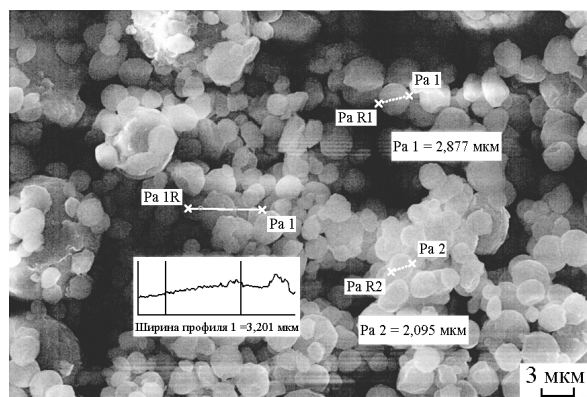


Рис. 1. Микрофотографии частиц порошка “ФЛУРАЛИТ”.

Полученная функция распределения частиц по размерам (рис. 2), подтверждает данные электронной микроскопии. Распределение представлено бимодальной кривой с разной интенсивностью компонент и с максимумами при 3,5 и 15 мкм, соответственно. Минимальный размер частиц составил 1,5 мкм, а среднеарифметический диаметр — 4,87 мкм. В диапазон размеров 1–10 мкм попадает более 92% объектов. Отметим, что функция размерного распределения отличается от соответствующей функции порошка “ФОРУМ[®]”, в которой наблюдаются частицы меньших размеров (0,1–1,2 мкм), меньшие габариты характерны и для агрегатов (1,5–5,0 мкм) [5].

Исследования термических свойств порошка “ФЛУРАЛИТ[®]” показывают (рис. 3), что потеря массы начинается при 138°C, что существенно ниже, чем у промышленных марок ПТФЭ (выше 475°C), но выше, чем у продукта “ФОРУМ[®]” (50°C) [6]. На термогравиметрической кривой явно просматриваются два участка: 138–300°C и 300–580°C. Аналогичное поведение было обнаружено у порошка марки “ФОРУМ[®]”, что было интерпретировано наличием двух фторполимерных фракций с различной молекулярной массой [2]. Эту интерпретацию вероятно можно применить и для изу-

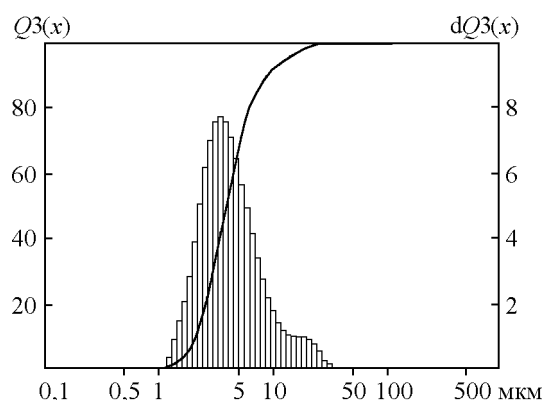


Рис. 2. Функция распределения частиц по размерам УПТФЭ “ФЛУРАЛИТ”.

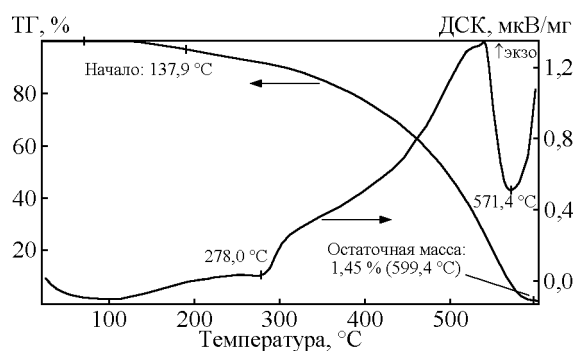


Рис. 3. Данные ДСК и ТГ анализов УПТФЭ “ФЛУРАЛИТ”.

чаемого материала. Первая область отображает потерю низкомолекулярной фракции, доля которой составляет величину порядка 10%. Тот факт, что температура начала потери массы выше, чем у порошка “ФОРУМ®”, указывает на большую молекулярную массу макромолекул в низкомолекулярной фракции исследуемого образца. Вторая область соответствует разложению высокомолекулярной фракции полимера. В области 278°С на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) наблюдается эндотермическая аномалия, которую можно связать с плавлением полимера, но температура плавления оказывается ниже, чем у промышленных образцов ПТФЭ (Ф-4) [1]. Из этого можно предположить, что макромолекулы высокомолекулярной фракции имеют меньшую молекулярную массу, чем в исходном материале Ф-4. Экзотермическую особенность в области 500°С следует связать с окислительными процессами, наблюдавшимися ранее на других образцах ПТФЭ [6].

Наличие низкомолекулярной фракции подтверждает факт частичной растворимости порошка “ФЛУРАЛИТ®” в сверхкритическом диоксиде углерода (СК-СО₂), поскольку было установлено, что низкомолекулярная фракция ПТФЭ растворима в СК-СО₂ [4]. Проведенные нами исследования показали, что при температуре 110°С и давлении 50 МПа растворяется 11% порошка “ФЛУРАЛИТ®” в СК-СО₂, что согласуется с термическими данными. Можно отметить, что растворению подвержена меньшая часть, чем у продукта “ФОРУМ®” (21% при аналогичных условиях). Отметим, что образцы промышленного ПТФЭ вообще не подвержены растворению.

Информацию о супрамолекулярном строении порошка ПТФЭ можно получить, анализируя рентгеновские дифрактограммы. Для них характерен интенсивный пик при $d/n = 4,90 \text{ \AA}$ (18,01° 2 θ) и ряд

пиков слабой интенсивности, а также два аморфных гало с центрами при 38,80° и 72,80° (2 θ) [7]. Рентгенограмма исследуемого образца (рис. 4) в целом это подтверждает, но проявляются и отличия, состоящие в отсутствии ряда кристаллических пиков: 37,07° (107), 41,35° (108), 46,65° (117), 49,21° (118), 66,05° (128) и др. Отметим, что отсутствуют пики с ненулевым значением по третьему индексу Миллера, что можно связать с разупорядочением по гексагональной оси кристаллической фазы [7]. Кроме того, отсутствует и аморфное гало с центром при 16,5° (2 θ), наблюдаемое у образцов Ф-4. Отметим, что характер рентгеновских дифрактограмм такой же, как и у марки “ФОРУМ®”. С учетом исследований, проведенных в [7], можно заключить, что исследуемый образец обладает кристаллической структурой (группа симметрии $rb\bar{3}m$), образованной плотной упаковкой спиральных полимерных молекул вдоль гексагональной оси. Имеет место разупорядочение –CF₂-группировок, образующих макромолекулу ПТФЭ относительно угла поворота вокруг гексагональной оси и сдвиг цепочечных молекул относительно друг друга.

Информацию о молекулярных особенностях строения макромолекул продукта можно получить из спектроскопических исследований. Спектр ЯМР ¹⁹F промышленного продукта представлен одиночной широкой линией со слабой асимметрией и химическим сдвигом, равным 122 м.д. относительно сигнала эталона CCl₃F [8]. Такая форма резонансной линии соответствует сигналу ядер фтора CF₂-групп, формирующих макромолекулу ПТФЭ. Асимметрия линии обусловлена анизотропией химического сдвига в отмеченных молекулярных группировках. Спектр порошка “ФЛУРАЛИТ®” (рис. 5), снятый при комнатной температуре, наряду с этой линией имеет дополнительный сигнал, сдвинутый на 45,5 ± 5 м.д., который, исходя из сопоставления с квантовохимическими расчетами модельных фторуглеродных

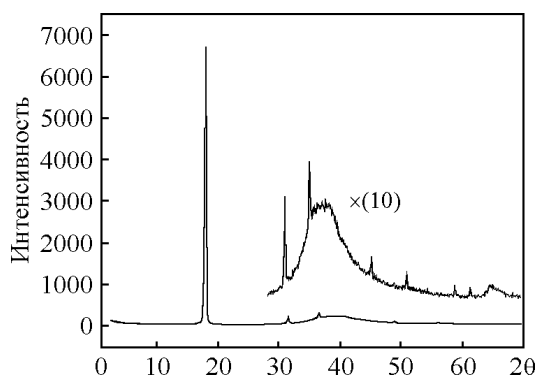


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма исследуемого образца.

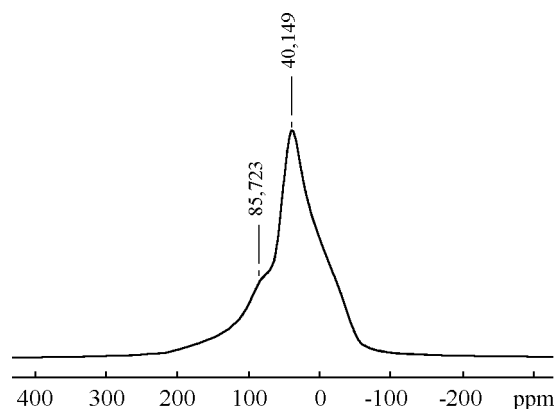


Рис. 5. Спектр ЯМР ¹⁹F порошка “ФЛУРАЛИТ”.

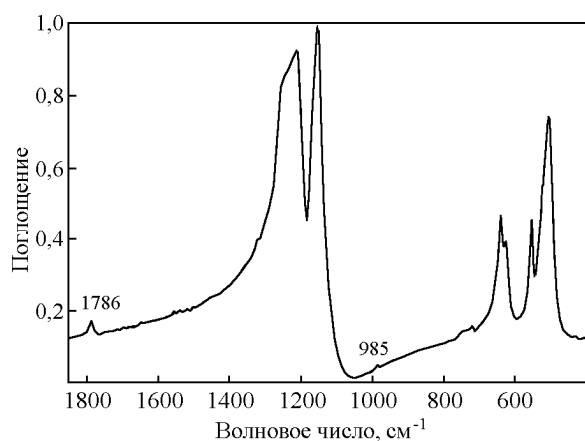


Рис. 6. ИК-спектр порошка «ФЛУРАЛИТ».

фрагментов [9], можно интерпретировать наличием в макромолекулярных цепях олефиновых концевых групп ($-\text{CF}=\text{CF}_2$) и боковых $-\text{CF}_3$ -группировок.

ИК-спектр поглощения порошка «ФЛУРАЛИТ®» (рис. 6) показывает сходство с ИК-спектром промышленного ПТФЭ, который хорошо известен и проинтерпретирован [10, 11]. Наиболее интенсивные полосы, наблюдаемые при 1211 и 1154 cm^{-1} , характеризуют валентные колебания $\text{C}-\text{F}$ в $-\text{CF}_2$ -группах, в виде перегиба при $\sim 1233 \text{ cm}^{-1}$ проявляется колебание $\nu(\text{CC})$. В низкочастотной области располагаются веерные колебания $\gamma_0(\text{CF}_2)$, проявляющиеся при 639 cm^{-1} , полосы 555 и 516 cm^{-1} связаны с деформационными и маятниковыми колебаниями групп $-\text{CF}_2$, соответственно. Все отмеченные полосы наблюдаются в ИК-спектре образца «ФЛУРАЛИТ®», что указывает на сходство молекулярного строения обсуждаемых полимеров. Известно [1], что молекула ПТФЭ представляет собой зигзагообразную цепь из фрагментов CF_2 , сворачивающуюся в спираль с углом отклонения от плоскости 17° . Присутствие право- и левовращающихся спиралей в структуре полимера проявляется в наличии полос при 640 и 625 cm^{-1} , присутствие достаточно интенсивной полосы при 514 cm^{-1} указывает на значительную кристалличность образца. Соответствующие линии наблюдаются и в спектрах образца «ФЛУРАЛИТ®». Однако имеются и отличия, они состоят в присутствии малоинтенсивных полос при 985 и 1786 cm^{-1} . Как показали выполненные ранее исследования [12], в том числе и квантово-химические расчеты [13], эти полосы соответствуют боковым $-\text{CF}_3$ - (985 cm^{-1}) и концевым $-\text{CF}=\text{CF}_2$ -группам (1786 cm^{-1}). Достаточная для идентификации интенсивность концевых групп говорит о их высокой концентрации, отображая присутствие в образце короткоцепочечных макромолекул, соответствующих низкомолекулярной фракции.

Заключение

В результате термической обработки фторопласта Ф-4 образуется порошок с частицами микронного размера (1,5 – 5 μm), имеющими форму, близкую к сферической. Моночастицы склонны к образованию агломератов размером до 25 μm .

В составе частиц наблюдаются две фторполимерные фракции с различной молекулярной массой, что обуславливает особенности термогравиметрического поведения образцов. Рентгеновскими исследованиями обнаружено присутствие кристаллической и аморфной фаз. Кристаллическая фаза (группа симметрии элементарной ячейки — r6mm) образована упаковкой спиральных фторуглеродных макромолекул. Наблюдаемые особенности рентгеновских дифрактограмм отображают разупорядочение CF_2 -группировок, связанное с их вращением вокруг оси макромолекулы. Спектроскопические исследования показали, что в составе макромолекул, в первую очередь низкомолекулярной фракции, имеются $-\text{CF}_3$ - и $-\text{CF}=\text{CF}_2$ -группы, последние являются концевыми и обеспечивают малые размеры макромолекул. В этом состоит отличие по микроскопическому строению макромолекул продукта «ФЛУРАЛИТ®» от промышленного ПТФЭ марки Ф-4, из которого он производится. В то же время материал качественно схож с продуктом марки «ФОРУМ®», при наличии количественных различий.

Материал имеет перспективу применения в качестве ресурсосберегающих добавок в трансмиссионные машинные масла, но проблематично его применение в качестве добавок к моторным маслам, из-за значительного размера частиц. Порошок может быть использован в качестве компонентов в композитах и лакокрасочных покрытиях, для обработки искусственных и природных волокон с целью придания им гидрофобности. Наличие низкомолекулярной фракции, растворимой в сверхкритическом диоксиде углерода, дает возможность использовать материал для получения наноразмерных покрытий, способных обеспечить сверхгидрофобность поверхности [4].

Авторы выражают благодарность Н.А. Аладьеву за предоставленную микрофотографию УПТФЭ «ФЛУРАЛИТ», С.В. Куцеву за проведенные термические исследования, а также Л.И. Шворневой за рентгенофазное исследование.

Литература

1. Пашин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978, 232 с.

2. Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П., Игнатъева Л.Н., и др. Металлополимерные нанокомпозиты. Интеграционные проекты СО РАН; вып. 2. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005, 260 с.
3. Пророкова Н.П., Бузник В.М. Перспективы использования фторполимерных наноматериалов для придания специальных потребительских свойств синтетическим волокнам. Международный форум по нанотехнологиям, 3 – 5 декабря, 2008, Москва. Сборник докладов научно-технологических секций, т.1, 2008, с. 507 – 509.
4. Галлямов М.О., Никитин Л.Н., Николаев А.Ю., Образцов А.Н., Бузник В.М., Хохлов А.Р. Формирование ультрагидрофобных поверхностей осаждением покрытий из сверхкритического диоксида углерода. Коллоидный журнал, 2007, т. 69, № 4, с. 448 – 462.
5. Бузник В.М., Цветников А.К., Шикунов Б.Ю., Полькин В.В. Размеры и форма частиц ультрадисперсного политетрафторэтилена, полученного термогазодинамическим способом. Перспективные материалы, 2002, № 2, с. 89 – 72.
6. Бузник В.М., Михалин И.Н., Семянников П.П. и др. Особенности термодеструкции и калориметрии ультрадисперсного политетрафторэтилена. Химия в интересах устойчивого развития, 2004, № 12, с. 605 – 610.
7. Bouznik V.M., Kirik S.D., Solovyov L.A., Tsvetnikov A.K. A crystal structure of ultra – dispersed form of polytetrafluoroethylene based on X-ray powder diffraction data. Powder Diffraction, 2004, v. 19, no. 2, p. 135 – 141.
8. Игнатъева Л.Н., Цветников А.К., Лившиц А.Н., Салдин В.И., Бузник В.М. Спектроскопическое исследование модифицированного политетрафторэтилена. Журн. структ. химии, 2002, т. 43, № 1, с. 69 – 73.
9. Бузник В.М., Габуда С.П., Игнатъева Л.Н., Козлова С.Г., Цветников А.К. Строение модифицированного политетрафторэтилена по данным DFT расчетов и спектроскопии ЯМР ¹⁹F. Журнал структурной химии, 2003, т. 44, № 6, с. 1152 – 1155.
10. Игнатъева Л.Н., Бузник В.М. ИК-спектроскопические исследования политетрафторэтилена и его модифицированных форм. Российский химический журнал, 2008, т. LII, № 3, с. 139 – 146.
11. Дехант И., Данц Р., Киммер В. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, 472 с.
12. Ignatieva L., Kuryaviy V., Tsvetnikov A., Polyshchuk S., Bouznik V. The structures of polytetrafluoroethylene forms modified by various methods. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007, v. 68, no. 5 – 6, p. 1106 – 1111.
13. Игнатъева Л.Н., Бузник В.М. Квантово-химические расчеты спектроскопических и топологических параметров фторуглеродных олигомеров C_nF_{2n+2} и C_nF_{2n}. Журнал физической химии, 2005, т. 79, № 9, с. 1631 – 1638.

Бузник Вячеслав Михайлович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, доктор химических наук, академик, главный научный сотрудник. Ведущий специалист в области неорганических материалов, фторполимерного материаловедения, радиоспектроскопии твердого тела, инновационной реализации научно-технических разработок. E-mail: bouznik@ngs.ru.

Гришин Михаил Васильевич — Федеральное медико-биологическое агентство ФГУП Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены, кандидат технических наук, заведующий лабораторией. E-mail: info@fluralit.ru.

Вопилов Юрий Евгеньевич — Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, студент физического факультета. Область научных интересов: методы переработки политетрафторэтилена, воздействие сверхкритического диоксида углерода на фторполимеры. E-mail: vorpilov@polly.phys.msu.ru.

Игнатъева Лидия Николаевна — Институт химии ДВО РАН, доктор химических наук, заведующая лабораторией. Специалист в области строения материалов, колебательной спектроскопии. E-mail: ignatieva@ich.dvo.ru.

Терехов Александр Степанович — ООО “Флуралит синтез”, директор, инженер-механик. E-mail: info@fluralit.ru

Слободюк Арсений Борисович — Институт химии ДВО РАН, младший научный сотрудник. Специалист в области строения материалов, ЯМР-спектроскопии, химия твердого тела. E-mail: amru@ich.dvo.ru.