

Морфология и строение микронных и наноразмерных порошков политетрафторэтилена, полученных газофазным методом

В. М. Бузник, В. Г. Курявый

ВЯЧЕСЛАВ МИХАЙЛОВИЧ БУЗНИК — доктор химических наук, академик, главный научный сотрудник Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. Область научных интересов: неорганические материалы, фторполимерное материаловедение, радиоспектроскопия твердого тела, инновационная реализация научно-технических разработок.

ВАЛЕРИЙ ГЕОРГИЕВИЧ КУРЯВЫЙ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии ДВО РАН. Область научных интересов: исследование материалов методами электронного парамагнитного резонанса и атомно-силовой микроскопии.

119991 Москва, Ленинский просп., 49, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, тел. (495)135-20-60, E-mail bouzник@ngs.ru

690022 Владивосток, просп. Столетия, 159, Институт химии ДВО РАН.

Введение

Порошковые материалы занимают определенные сегменты мирового производства и рынка, а в отдельных случаях они формируют целые отрасли, в частности порошковую металлургию. Одно из направлений использования порошковых материалов — применение в качестве компонентов при создании композиционных материалов. Свойства композитов существенно зависят не только от химического состава, но и от формы, размеров частиц порошка и других факторов. Этим объясняется интерес исследователей к проблеме получения определенных порошков, прежде всего с минимальными размерами частиц.

Политетрафторэтилен, производимый в порошкообразной форме, реализуется в качестве товарного продукта или используется для получения гранул или массивных фторопластовых заготовок, из которых в свою очередь производят различные изделия. Основные промышленные технологии производства порошков политетрафторэтилена — эмульсионная и суспензионная — основаны на процессе полимеризации газообразного тетрафторэтилена в водной среде при определенных технологических режимах и с добавлением инициаторов [1]. Размеры частиц получаемых такими способами порошков составляют 50—500 мкм. Обработкой порошков в струйных мельницах удастся уменьшить размеры частиц до 10—50 мкм [1], но на практике зачастую требуются более тонкие порошки.

Синтез микро- и наноразмерных порошков возможен двумя путями: «сверху вниз», когда массивный образец тем или иным способом размельчается до малых частиц, и «снизу вверх», когда нанообъекты получают сборкой из более мелких фрагментов, атомов и/или молекул. Применительно к фторполимерам реализация первого варианта сильно ограничена из-за по-

вышенных механических и других свойств этих полимеров.

В производстве неорганических порошков, в частности металлических, широкое распространение получила технология синтеза в газовой фазе [2], которая относится ко второму подходу («снизу вверх»). По отношению к фторполимерам, в частности к политетрафторэтилену, эта технология не применялась по ряду причин. Во-первых, бытовало мнение, что при нагреве политетрафторэтилена происходит термическое разложение с преимущественным (более 90%) выделением газообразного мономера C_2F_4 , который не склонен к полимеризации в обычных условиях [1, 3] и для его полимеризации нужны сложные технологии, используемые на специализированных промышленных предприятиях. Во-вторых, органические полимеры относятся к «мягким» объектам, строение и свойства которых подвергаются сильному изменению при незначительных внешних воздействиях, поэтому сложно найти оптимальный интервал технологических параметров, при которых будет происходить синтез. В-третьих, для полимеров характерны более сложные механизмы термического разложения и образования аэрозолей и частиц в газообразной фазе по сравнению с неорганическими системами. В металлических системах «кирпичики», из которых формируются наночастицы в газовой фазе, — один вид атомов металла, а в полимерных системах «строительный материал» более сложный. Полимерные частицы образуются из молекул, каждая из которых сформирована как минимум из двух видов атомов. Молекулы различаются размерами, кроме того, для них характерна изомерия, разные спиральные закрутки и другие факторы, приводящие к их различию. Количество каналов формирования полимерных частиц больше, чем для металлических порошков, и предсказать топологию полимерных микро- и наночастиц фторполимеров очень

сложно. Дополнительная трудность связана с тем, что внутри молекулярных «кирпичиков» связь ковалентная, а между ними имеет место связь иной природы (например, ван-дер-ваальсова, поляризационная), которая и определяет супрамолекулярное строение полимерных частиц. Как следствие, процессы образования продуктов из газовой фазы и их строение сложны для понимания и теоретической интерпретации.

На основании исследований в Институте химии ДВО РАН (г. Владивосток) было установлено, что процесс получения порошка политетрафторэтилена из продуктов пиролиза этого полимера принципиально возможен и более того, экономически и технологически оправдан для промышленного производства. Были получены патенты на метод получения порошка, на сам продукт, соответствующее оборудование для его производства [4—6], товарный знак на продукт «Форум» (фторорганический ультрадисперсный материал) [7]. Организовано опытное производство в рамках института.

Достоинством предложенного метода является возможность использования в качестве исходного сырья отходов производства промышленного политетрафторэтилена и изделий из него. В настоящее время отсутствует эффективная технология вторичного передела отходов этого полимера, и, как следствие, возникает не только экономическая проблема, но и экологическая — необходимость утилизации отходов, скопившихся на промышленных предприятиях.

В обзоре анализируются вопросы синтеза порошков политетрафторэтилена из газообразных продуктов пиролиза фторполимера и их строение. Частично материал изложен в монографии [8], однако за прошедшее время получены новые результаты и появились новые аспекты понимания процесса образования и строения порошков.

Природа образования наноаэрозолей в газообразных продуктах пиролиза политетрафторэтилена

Как отмечалось выше, длительное время бытовало мнение, что при нагреве политетрафторэтилен разлагается с преимущественным выделением мономера тетрафторэтилена, не склонного к полимеризации в газовой фазе без инициаторов или радиационного облучения. Однако было замечено, что при определенных условиях в среде газообразных продуктов пиролиза политетрафторэтилена образуется «туман», а на стенках реактора появляется белый порошок. Рассеяние света на образовавшихся частицах, приводящих к наблюдению «тумана», происходит лишь в том случае, когда размер частицы соизмерим с четвертью длины волны света. Аэрозольные частицы образуются в результате взаимодействия молекулярных радикалов — продуктов пиролиза политетрафторэтилена и молекул мономера. Условия возникновения радикалов связаны с температурным режимом пиролиза, а возможность их взаимодействия в газовой среде регулируется давлением, а также особенностями конструкции реактора.

Анализ процесса образования наноаэрозолей разумно начать с рассмотрения получения газовой среды. Согласно теоретическим представлениям о термиче-

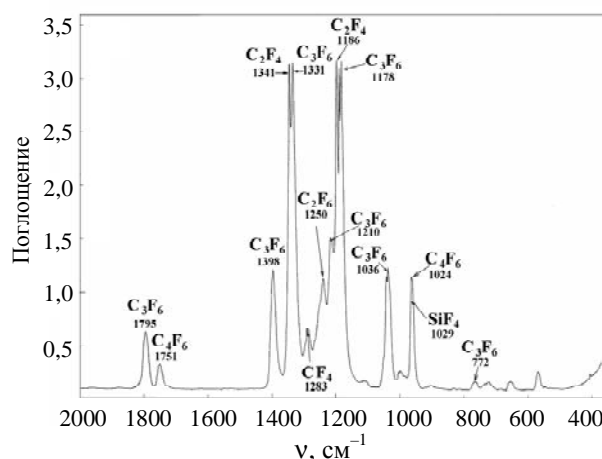


Рис. 1. ИК спектр поглощения газообразных продуктов термодеструкции политетрафторэтилена

ском разложении политетрафторэтилена (см., например, [3, 9, 10]), фторполимер стабилен до температуры 300 °С, выше этой температуры происходит его размягчение, вызванное плавлением, а при более высокой температуре и продолжительной выдержке наблюдается заметная деструкция, в частности, в области 800 °С разложение сопровождается выходом мономера C₂F₄ (97%) [9]. Масс-спектрометрические исследования показали наличие в газовой фазе C₂F₄, C₃F₆ и C₃F₅ в количественном соотношении 1:0,04:0,02 за все время эксперимента пиролиза фторопласта при 357—410 °С [8]. Состав продуктов пиролиза и соотношение компонент сильно зависят от температурного режима процесса, но очевидно, что многокомпонентность газовой среды характерна для любых температурных условий. Разнообразие продуктов в газовой среде проявляется и в ИК спектрах (рис. 1).

В первых исследованиях процесса образования аэрозолей в продуктах пиролиза политетрафторэтилена [11, 12] была обнаружена зависимость среднего размера частиц наноаэрозолей от технологических условий: температуры и продолжительности пиролиза исходного продукта, разности температур пиролиза и нуклеации (рис. 2). Измерения дисперсного состава аэрозолей в интервале диаметров частиц 3—200 нм были выполнены диффузионным спектрометром, разработанным в Институте химической кинетики и горения СО РАН [12]. Принцип действия спектрометра основан на зависимости коэффициента диффузии микрочастиц от их размера. Увеличение времени пиролиза приводит не только к росту среднего размера частиц аэрозолей, но к дисперсии радиального распределения. Размер наблюдаемых аэрозольных частиц составляет несколько десятков нанометров, поэтому есть полное основание именовать их наноаэрозолями.

Зависимость диаметра частиц аэрозолей от продолжительности пиролиза исходного продукта при постоянной температуре разложения (496 °С) и температуре нуклеации (60 °С) (рис. 3) показывает, что за 6 ч диаметр частиц увеличивается в три раза, что соответ-

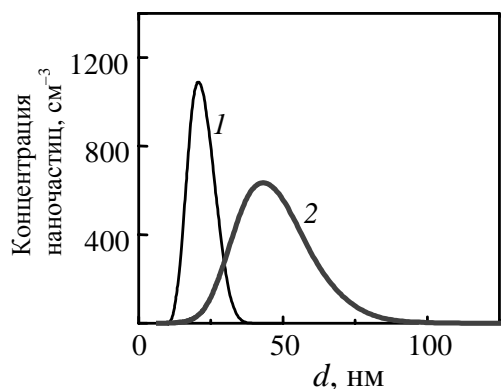


Рис. 2. Функция радиального распределения частиц наноаэрозолей в зависимости от продолжительности пиролиза [11]:

1 — 70 мин (среднее значение диаметра частиц $d_{cp} = 21$ нм);
2 — 365 мин ($d_{cp} = 44$ нм). Температура пиролиза 496 °С,
температура нуклеации 60 °С

вует скорости прироста диаметра 4,4 нм/ч. Изменение диаметра аэрозольных частиц со временем наблюдалось в эксперименте с использованием единого пиролизуемого образца, эксперимент продолжался практически до полного его истощения. Поскольку экспериментальное устройство обеспечивало постоянство температуры газовой среды на протяжении всего эксперимента, то увеличение размеров частиц наноаэрозолей следует связать с вариацией во времени структуры поверхности нагреваемого полимера. Можно предположить, что испарение приводит к изменению характера его поверхности. Следствием этого является уменьшение работы выхода газообразных продуктов и увеличение их концентрации. Сказанное подтверждает изменение морфологии поверхности пластины политетрафторэтилена при длительном высокотемпературном нагреве — гладкая поверхность пластины полимера после прогрева при

350 °С становится рыхлой. Неровности поверхности по размерам соизмеримы с диаметром частиц порошка, образующихся в газовой среде продуктов пиролиза. Такая структура поверхности полимера может способствовать разложению полимера без деструкции макромолекул, что теоретически предсказано в работе [13]. Согласно представлениям [13], при соответствующей геометрии поверхности возможен отрыв от блока полимера твердых частиц без изменения молекулярной структуры полимера, которые попадают в газовую среду продуктов пиролиза. Этим можно объяснить появление крупных частиц, соизмеримых с размерами частиц порошка конечного продукта, получаемых при длительном нагреве и высоких температурах. Увеличение концентрации продуктов в газовой фазе также должно приводить к росту диаметра наночастиц.

Изменение медианного диаметра частиц более чем в 15 раз наблюдалось при варьировании температуры разложения в интервале 400—580 °С при постоянной температуре нуклеации (60 °С). Для исключения временного фактора измерения выполнялись на свежих образцах для каждой температуры разложения в течение одного часа. Имела место нестабильность величины диаметра, что свидетельствует о флуктуационной природе аэрозолей, их концентрация также зависит от времени. Суммарная скорость нуклеации по всем каналам, реализующимся в продуктах термического разложения политетрафторэтилена, растет с повышением температуры разложения (при постоянной температуре нуклеации). Это представляется вполне естественным, так как с повышением температуры пиролиза увеличивается парциальное содержание компонентов (при неизменной температуре нуклеации), что приводит к росту интенсивности зародышеобразования.

Можно предположить следующую картину образования наноаэрозолей в газовой среде продуктов пиролиза политетрафторэтилена. Фторуглеродная газовая среда продуктов пиролиза содержит набор радикалов и

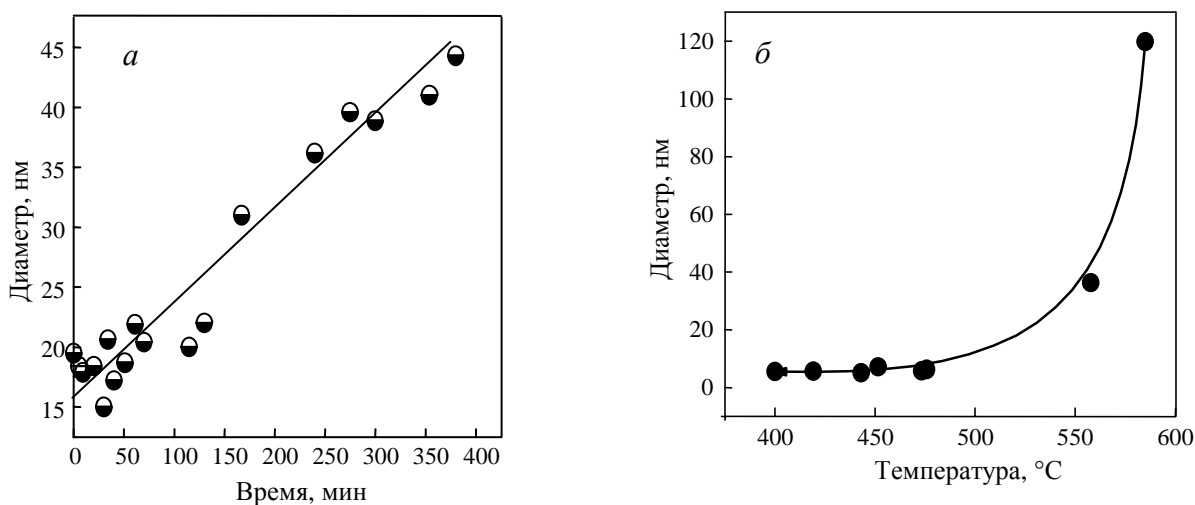


Рис. 3. Зависимость размера частиц наноаэрозолей от продолжительности (а) и температуры (б) пиролиза исходного политетрафторэтилена [11]

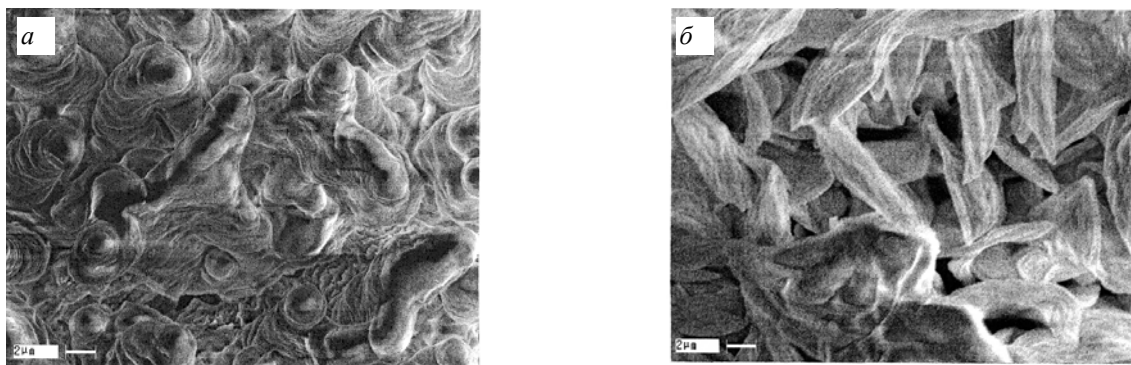


Рис. 4. Микрофотографии покрытий на медной подложке, образованных потоком продуктов пиролиза политетрафторэтилена при различных технологических условиях:

a — температура подложки 290 °С, без газа-носителя; *б* — температура подложки 50—150 °С, концентрация газа-носителя (гелий) 50% [14]

молекул, их разнообразие обуславливает возможность многоканального процесса нуклеации. Кинетика нуклеации определяется флуктуацией плотности радикалов в газовой фазе, и эта стадия образования аэрозоля сопровождается полимеризационным процессом. Полимеризация может сопровождать деструкция молекул мономера C_2F_4 с образованием структур, активных в полимеризационном отношении, что в свою очередь приводит к появлению дополнительного канала нуклеации. Поскольку доля мономеров в продуктах пиролиза велика, то канал нуклеации может быть эффективным, что повысит интенсивность образования наноаэрозолей. Находясь в среде фторуглеродных молекул, наноаэрозольные частицы увеличивают свои размеры за счет конденсации на них молекулярных образований. Конденсация возможна как на частицах наноаэрозолей, так и на стенках реактора. Очевидно, что технологическими приемами (варьированием температуры и продолжительности пиролиза, температуры и давления газовой фазы фторуглеродных продуктов и др.) можно регулировать размеры частиц наноаэрозолей, а следовательно, и строение частиц ультрадисперсного политетрафторэтилена.

В работе [14] изучался процесс образования фторполимерных покрытий, формируемых при обработке поверхности продуктами пиролиза политетрафторэтилена со сверхзвуковой скоростью в вакууме (использовалось оборудование Института теплофизики СО РАН). Установлено, что структура фторполимерного покрытия зависит от технологических условий: наличия газа-носителя (в качестве такового использовался гелий) и температуры подложки. Как видно из микрофотографий (рис. 4), образуется довольно рыхлое покрытие, площадь его поверхности больше в 1500 раз по сравнению с поверхностью исходной подложки. Морфология частиц покрытия, нанесенных на холодную подложку с применением гелия, в большей степени соответствует кристаллическим образованиям, тогда как покрытия, полученные при других условиях, более соответствуют аморфным образованиям.

ИК спектры образцов покрытий, полученных осаждением продуктов пиролиза политетрафторэтилена на холодную (50—150 °С) медную подложку с применением гелия, имеют структуру, характерную для спектра политетрафторэтилена. Однако имеются и особенности. Так, присутствует полоса 1784 см^{-1} , что можно связать с наличием в составе макромолекул конечных групп типа $-CF=CF_2$. Значительная интенсивность этой полосы свидетельствует о большом содержании упомянутых групп, что является следствием малой молекулярной массы макромолекул по сравнению с промышленными образцами политетрафторэтилена. В спектре отсутствует полоса 625 см^{-1} , отображающая дефектность, вызванную переходом от лево- к правовинтовой закрутке макромолекулярных спиралей. Отсутствие полос в области $700\text{—}800\text{ см}^{-1}$, соответствующих аморфной фазе, говорит о высокой степени кристалличности покрытия. Для покрытий, осажденных на подложках при более высокой температуре ($>290\text{ °С}$), характерна большая степень разупорядочения структуры. Так, помимо полос, отмеченных в спектрах покрытий, полученных на холодной подложке, появляются дополнительные линии. Наблюдается полоса 987 см^{-1} , которая соответствует боковым трифторметильным группам CF_3 . Становится фиксируемой и полоса 625 см^{-1} , отображающая переходы между спиральями различной закрутки. Но, что особенно важно, наблюдаются полосы в области $720\text{—}780\text{ см}^{-1}$, соответствующие аморфным фракциям полимера. Следует отметить, что при нанесении покрытий без использования газа-носителя увеличивается степень разупорядочения фторполимерных цепей. Так, трифторметильные группы наблюдаются в спектре даже в случае осаждения на холодную подложку.

Морфология и иерархическая организация ультрадисперсного порошка

Исследования частиц ультрадисперсного порошка методом электронной микроскопии показали, что они имеют форму, близкую к сферической (рис. 5). Отметим, что эти исследования требовали металлизации по-

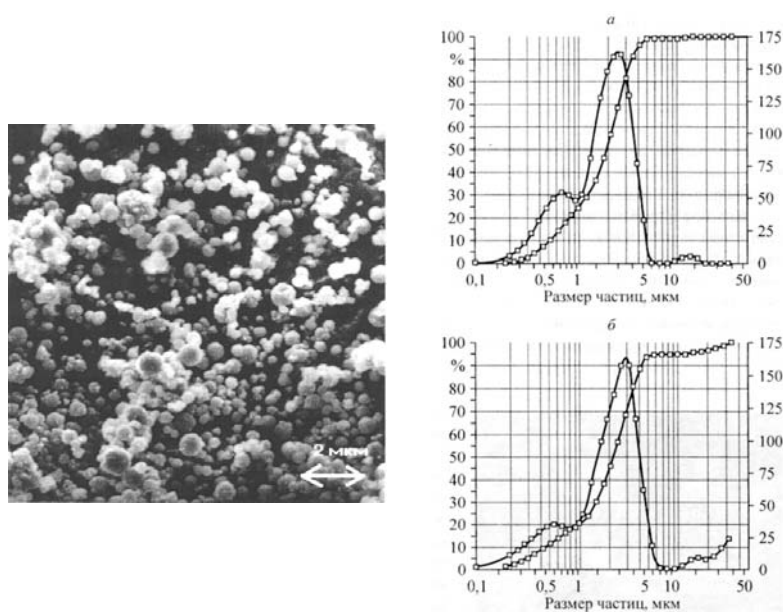


Рис. 5. Микрофотография частиц ультрадисперсного политетрафторэтилена (слева) и функции распределения частиц по размерам в зависимости от давления воздушной струи (справа) [15]

верхности частиц, что искажало их истинную форму. Помимо этих частиц — назовем их моночастицами — наблюдаются агрегаты, построенные из моночастиц, и более крупные агломераты, образованные из агрегатов и моночастиц. Наличие отмеченных образований подтвердили результаты измерения размеров частиц (использовалась установка Symhftes HELOS — H1084, использующая рассеяние лазерного излучения частицами порошка) [15].

Сухой порошок вводится в измерительную камеру воздушным потоком, мощность которого регулировалась, что позволяет изучать влияние воздушного потока на агрегацию частиц порошка.

Функция распределения частиц по размерам (рис. 5) имеет несколько пиков, соответствующих моночастицам, агрегатным и агломератным образованиям. Размер моночастиц 0,1—1,0 мкм; точно определить верхнюю границу не удастся из-за наложения функции распределения агрегатов. Среднее статистическое значение размера моночастиц 0,55 мкм. Размер агрегатов 1—5 мкм, значение в максимуме функции 2,5 мкм, а агломераты имеют размеры более 10 мкм. Функция распределения частиц по размерам зависит от давления воздушного потока, что указывает на разрушаемость агрегатов и агломератов воздушным потоком.

Кинетика образования агломератов изучалась с использованием оборудования, сконструированного в Институте оптики атмосферы СО РАН. Оборудование позволяет в замкнутом пространстве создавать турбулентные воздушные потоки, приводящие к разрушению агрегатов и агломератов до моночастиц, размеры которых

регистрируются. Затем, после «выключения» турбулентного потока, проводится измерение размеров образующихся сложных систем.

Функции распределения частиц по размерам, полученные в начале эксперимента, четко отражают отсутствие агрегатов моночастиц. При исключении турбулентности в измерительной камере на функции появляется пик, соответствующий образованию агломератов. Функция радиального распределения становится схожей с приведенной на рис. 4.

Исследования методом атомно-силовой микроскопии показывают, что частицы имеют не идеальную сферическую форму (рис. 6). Особенно это видно на частице, изображение которой приведено на рис. 6в, — она состоит из сросшихся блоков размером от десятков до сотни нанометров. На фазовых изображениях наблюдаются светлые и темные области, что может соответствовать наличию фторполимеров разного строения. Как показали исследования, моночастицы состоят из высоко- и низкомолекулярной фракций. Блоки, составляющие моночастицы, имеют высокомолекулярную природу, а скрепляющий и покрывающий их полимер — низкомолекулярную. Помимо блочных моночастиц, наблюдаются частицы сплошной структуры. Наличие моночастиц двух типов — блочных и сплошных — под-

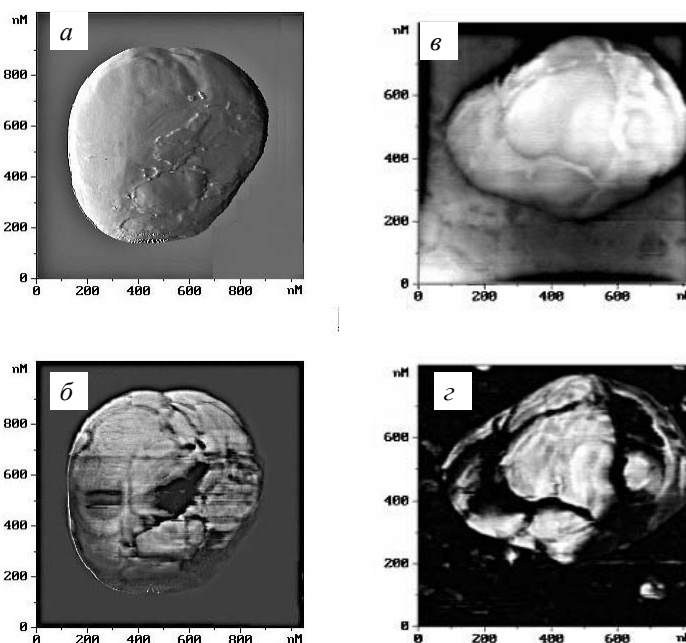


Рис. 6. Атомно-силовой образ моночастицы ультрадисперсного порошка политетрафторэтилена [6]:

a, б — блочные моночастицы; *в, з* — сплошные наночастицы. Вверху — амплитудное представление изображения, внизу — фазовое. Размеры рисунков 1,2 × 1,2 мкм

тверждают данные исследования методом просвечивающей микроскопии [6]. Следует отметить, что сплошные частицы имеют покрытие из низкомолекулярного полимера толщиной порядка 10 нм.

Можно предложить следующую схему формирования моночастиц. Из молекулярных радикалов образуются димеры и более крупные олигомеры. Иными словами, идет процесс образования макромолекул. Из макромолекул формируются наноаэрозоли, наблюдаемые в газовой среде, которые эволюционируют двумя путями: 1) наночастицы растут до размеров моночастиц, в результате этого появляются сплошные образования, 2) наночастицы срастаются и получают блочные моночастицы. Сращивание обусловлено ковалентными и межмолекулярными связями, что обеспечивает механическую прочность блочных моночастиц. Возможны и промежуточные варианты образования моночастиц, а также агрегатов из них. Пути самоорганизации частиц зависят от термодинамических условий. Вместе с тем следует ожидать, что различные молекулярные радикалы склонны к самоорганизации по собственному каналу с образованием пленок или объемных частиц.

Сказанное позволяет построить многоуровневую иерархическую схему самоорганизации продуктов пиролиза политетрафторэтилена. Первый уровень — молекулярные радикалы, имеющие ангстремные размеры; второй — наноблоки (наноаэрозоли), размером в несколько десятков нанометров; третий — моночастицы, как блочные, так и сплошные, размер моночастиц от 100—700 нм; четвертый уровень — агрегаты моночастиц, связь между которыми слабая, механически непрочные, размер агрегатов 500—5000 нм; пятый уровень — агломераты моночастиц и агрегатов, связь между элементами образований еще менее прочная, размеры элементов этого уровня 10000—30000 нм.

Термические свойства ультрадисперсного политетрафторэтилена

Ультрадисперсный политетрафторэтилен, полученный газозольным методом, имеет иное строение по сравнению с промышленными блочными образцами, что естественно обуславливает и различие физико-химических свойств полимеров, в частности термических.

Дериватографические исследования обнаруживают существенные различия термического поведения промышленного фторопласта-4 и ультрадисперсного порошка «Форум» (рис. 7). Начальная температура потери массы Ф-4 выше 485 °С, а весь температурный интервал укладывается в сотню градусов. Кривая ДТГ этого образца имеет два пика при 515 и 555 °С, что указывает на этапный характер термодеструкции. На кривой ДТА наблюдается эндотермический эффект в области 315 °С, что разумно связать с плавлением образца. Два экзотермических пика (525 и 575 °С) на кривой ДТА связаны с окислительными процессами [10, 16].

Термическое поведение порошка «Форум» существенно иное: начальная температура потери массы лежит в области 60—70 °С, а интервал разложения полимера существенно шире (333—823 К); на кривой ТГ явно проявляются области медленного и быстрого термического разложения. Такое термическое поведение порошкообразного полимера объясняется наличием фаз с разной термической стойкостью. Поскольку температура разложения зависит от молекулярной массы макромолекул, то разумно говорить о фракциях с разной молекулярной массой. В области 300 °С не обнаруживается эндотермическая аномалия, которую можно связать с плавлением полимера, имеющего значительный разброс молекулярных масс макромолекул.

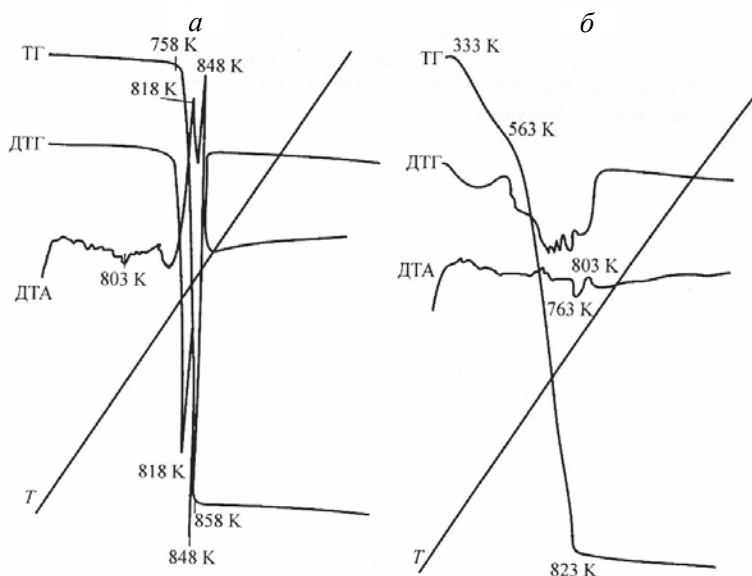


Рис. 7. Дериватограмма фторопласта Ф-4 (а) и ультрадисперсного порошка «Форум» (б) [16]:

ТГ — термогравиметрическая кривая; ДТГ — дифференциальная термогравиметрическая кривая; ДТА — кривая дифференциального термического анализа; Т — температура

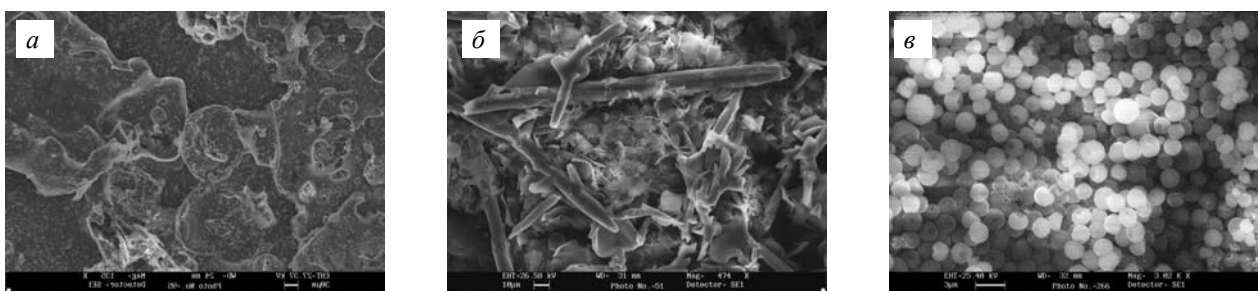


Рис. 8. Микрофотографии продуктов пиролиза порошка «Форум», проведенного при различных температурах: *a* — 70 °С; *б* — 150 °С; *в* — 300 °С [19]. Метки соответственно 30 мкм, 10 мкм, 2 мкм

Масс-спектрометрические данные анализа продуктов пиролиза промышленного политетрафторэтилена показывают сильную зависимость их от условий процесса. При температуре в области выше 400 °С пиролиз промышленного политетрафторэтилена дает C_2F_4 , C_3F_6 и C_3F_5 . Если термическая обработка сопровождается радиолизом (γ -облучение), то появляются дополнительные компоненты: CF , CF_2 , CF_3 , C_2F_3 , C_2F_5 , C_3F_3 , C_4F_7 [17]. При высоких температурах пиролиза в газовых средах [18] было обнаружено 15 видов молекулярных фрагментов.

Масс-спектрометрический анализ продукта «Форум», проведенный при температуре 144 °С, выявил необычно большое количество газообразных компонент — более 45 [16]. Помимо фторуглеродных компонент в небольшой концентрации обнаружены оксидные и гидридные соединения, образование которых связано с тем, что технология получения продукта допускает доступ воздуха в процессе пиролиза. Основными по содержанию компонентами являются C_3F_5 (интенсивность пика 100) и CF_3 (97,4). Что касается мономера C_2F_4 , то его концентрация соответствует интенсивности 30. Обнаруживаются, хотя и в малой концентрации, довольно крупные образования, например $C_{18}F_{35}$ с массовым числом 881.

Еще одно отличие в термическом поведении порошка «Форум» по сравнению с промышленными образцами политетрафторэтилена — отсутствие фазовых переходов при температурах 19 и 30 °С, в то же время на температурной зависимости теплоемкости наблюдается довольно широкий пик при температуре 21 °С [16]. Фазовые переходы связаны с перестройкой кристаллической компоненты полимера. Фторполимер «Форум» при комнатной температуре имеет кристаллическую структуру, соответствующую высокотемпературной фазе, поэтому фазовые переходы не наблюдаются. Наблюдаемая низкотемпературная аномалия скорее всего связана с перестройкой в аморфной фазе продукта.

Получение низкотемпературных фракций политетрафторэтилена

Широкий температурный интервал термической деструкции продукта «Форум», являющейся следствием наличия двух фаз с разной молекулярной массой, а так-

же их возгонка при различных температурах, делают возможным разделение фракций путем повторной термической обработки. Нагрев продукта до температур, при которых происходит потеря низкомолекулярной фракции, и выдержка полимера при этих условиях приводят к тому, что в полимере остается только высокомолекулярная фракция. Кроме того, поскольку пиролиз продукта «Форум» сопровождается образованием большого количества различных молекулярных фторуглеродных фрагментов, вполне возможно, что из этих фрагментов могут получаться разные структурные и морфологические формы фторуглеродных полимеров.

Исследования продуктов пиролиза образца «Форум» при температурах 70, 140 и 300 °С показали, что они значительно различаются по морфологическому строению [19]. Продукты первой группы представлены пленками с микроразмерами по площади и наноразмерами по толщине (рис. 8). В образцах второй группы содержатся многослойные трубки длиной 10—300 мкм и диаметром 2—20 мкм, получаемые свертыванием плоских фрагментов, и другие образования. Продукты третьей группы представлены практически калиброванными шариками размером порядка 1 мкм.

Различие морфологического строения частиц связано, по-видимому, с тем, что при различных температурах пиролиза исходного образца получают газообразные продукты с разным соотношением молекулярных фрагментов, каждый из которых склонен к построению определенных морфологических образований. Так, исследования покрытий, нанесенных плазмохимическим методом, показали [8], что фрагменты CF_3 и C_2F_5 формируют пленки.

Различие наблюдается и в строении фракций [20, 21]. Если рентгеновская дифрактограмма порошка, полученного при высоких температурах, полностью совпадает с дифрактограммой промышленного политетрафторэтилена, то для низкотемпературной фракции характерна иная дифракционная картина (рис. 9). Отсутствуют кристаллические пики при больших значениях брэгговских углов, просматриваются два явно выраженных диффузных гало, а в области малых углов наблюдается набор четких рефлексов. Такую дифракционную картину можно связать с наличием слоистых образований.

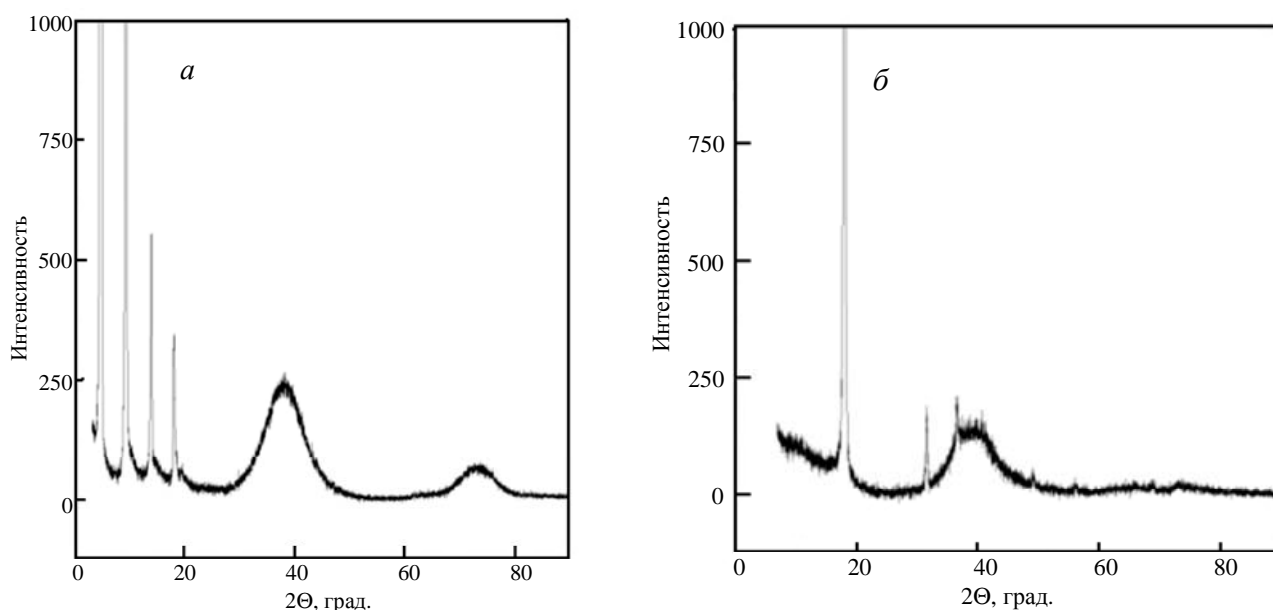


Рис. 9. Рентгеновские дифрактограммы низкотемпературной, 70 °С (а) и высокотемпературной, 300 °С (б) фракций ультрадисперсного порошка политетрафторэтилена [20]

Существенно различаются тепловые характеристики образцов (рис. 10). Потеря массы низкотемпературной фракции начинается при 50 °С и заканчивается в области 150 °С. Процесс происходит с плавной потерей массы, но с разной скоростью в начале и конце процесса, что отображается асимметрией минимума на кривой ДТГ. Возможно, это связано с тем, что после плавления идет более интенсивное разложение полимера. На кривой ДТА наблюдается аномалия с экстремумом при 83 °С, что можно связать с плавлением полимера.

Потеря массы высокотемпературной фракции происходит в интервале 120—300 °С в два этапа, граница между которыми находится в области 215 °С. В этой же области наблюдается аномалия кривой ДТА, связанная с плавлением фторполимера.

Различие температурного поведения, как отмечалось, обусловлено различием молекулярной массы, и исследования методами ЯМР и ИК спектроскопии подтверждают этот факт. Макромолекулы низкотемпературной фракции содержат концевые олефиновые группы и центровые трифторметильные группы. Заметная интенсивность спектральных сигналов отображает их значительное количество и соответственно малые размеры молекулярных цепей. В спектрах высокотемпературных фракций отмеченные сигналы отсутствуют, что указывает на значительные размеры макромолекул.

Отметим, что достоинством низкомолекулярной фракции является ее растворимость в сверхкритическом диоксиде углерода.

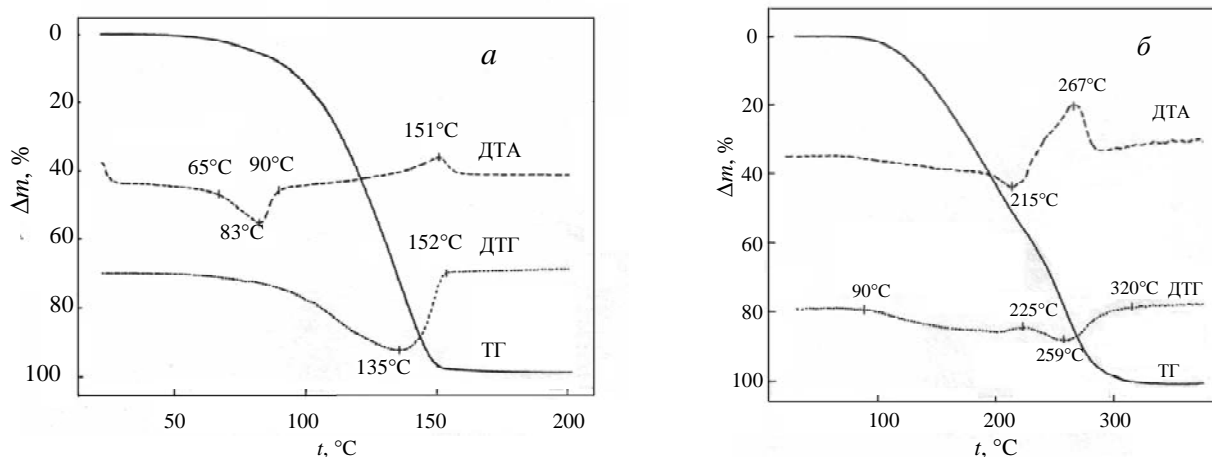


Рис. 10. Данные дериватографических исследований образцов низко- (а) и высокотемпературных (б) фракций ультрадисперсного порошка политетрафторэтилена [20]

Заключение

Итак, установлена возможность получения нано- и микроразмерных фторполимерных частиц из газообразной фазы продуктов пиролиза политетрафторэтилена. Управлять размером фторполимерных наноаэрозольных частиц можно варьированием температуры и времени пиролиза исходного полимера.

По строению моночастицы порошка могут быть сплошными и блочными. В порошке, получаемом газофазным методом, существует два типа фторполимера, соответствующие низкомолекулярной и высокомолекулярной фракциям. Разделение низко- и высокомолекулярной фракций фторполимеров может быть достигнуто путем вторичной термической переработкой продукта.

* * *

Авторы благодарят коллег, с которыми проводили исследования по обсуждаемой в обзоре теме, за полезное сотрудничество: О.М. Горбенко, Л.Н. Игнатьеву, А.К. Цветникова (Институт химии ДВО РАН), М.П. Анисимова, И.Н. Михалина (Институт катализа СО РАН), П.П. Семянникова (Институт неорганической химии СО РАН).

ЛИТЕРАТУРА

1. Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978.
2. Gutsch A., Kramer M., Michael G., Muhlenweg H., Pridohl M., Zimmermann G. Gas-phase production of nanoparticles, 2002, № 20, p. 24—35.
3. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967, с. 328.
4. Патент РФ № 1763210. МКИ5 В29В 17/00, 30.03.1993.
5. Патент РФ № 2035308. МКИ5 В29В 17/00, 20.05.1995.
6. Патент РФ № 2100376. МКИ6 С08J 11/04, 17.10.1995.
7. Товарный знак FORUM № 140122.
8. Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П., Игнатьева Л.Н. и др. Металлополимерные наноконпозиаты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005, 260 с.
9. Currie J.A., Pathmanand N. Anal. Calorim., 1974, №3, p. 629.
10. Внутских Ж.А., Федоров А.А., Чекрышкин Ю.С., Исмагилов З.Р., Керженцев М.А. Химия в интересах устойчивого развития, 2001, № 9, с. 621—623.
11. Anisimov M.P., Koropchak J.A., Nasibulin A.G., Timoshina L.V. J. Chem. Phys., 1998, v. 109, №22, p. 10004—10010.
12. Мавлеев Р.А., Анкилов А.Н., Бакланов А.М., Горбунов Б.З., Какуткина Н.А., Куценогий К.П., Пащенко С.Э., Макаров В.И. Коллоид. ж., 1984, т. 46, № 6, с. 1136—1138.
13. Григоров Л.Н. Докл. АН СССР, 1986, т. 288, № 4, с. 906.
14. Ребров А.К., Тимошенко Н.И., Шишкин А.В. Докл. АН, 2004, т. 399, № 6, с. 766—769.
15. Бузник В.М., Цветников А.К., Шкунов Б.Ю., Полькин В.В. Перспективные материалы, 2002, № 2, с. 89—72.
16. Бузник В.М., Михалин И.Н., Семянников П.П. и др. Химия в интересах устойчивого развития, 2004, № 12, с. 605—610.
17. Florin R.E., Parker M.S., Wall L.A. J. Res. NBS, 1966, v. 70A, p. 115.
18. Kipel R.E., Nolan M., Klenan R. e. a. Anal. Chem., 1964, v. 36, p. 386.
19. Курявый В.Г., Цветников А.К., Бузник В.М. Перспективные материалы, 2002, № 6, с. 71—74.
20. Бузник В.М., Горбенко О.М., Игнатьева Л.Н., Цветников А.К., Маишталяр Д.В. Там же, 2007, № 6, с. 56—59.
21. Игнатьева Л.Н., Цветников А.К., Горбенко О.М., Кайдалова Т.А., Бузник В.М. Ж. структур. химии, 2004, т. 45, с. 830—836.