

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ЧАСТИЦ СЫРОГО ДИСПЕРСНОГО ПОЛИТЕФТОРЭТИЛЕНА

Костромина С. В., Зубов Ю. А., Ширяна Н. Г.,  
Томашпольский Ю. Я., Горбачева Л. Б.

Несмотря на большое число работ по структуре ПТФЭ, многое в этом вопросе продолжает оставаться неясным. В особенности это касается надмолекулярной структуры, о которой у исследователей этого материала до сих пор нет единого мнения. В настоящей работе мы рассмотрим особенности строения частиц ПТФЭ, полученного эмульсионной полимеризацией (так называемого дисперсного ПТФЭ).

Дисперсный ПТФЭ состоит из округлых частиц, почти полностью кристаллических (степень кристалличности 93–98%), со средним размером ~0,2 мкм [1]. Его получают при эмульсионной полимеризации в воде в присутствии небольших количеств ионогенных ПАВ (эмульгаторов), водорастворимых инициаторов и стабилизаторов дисперсии при температуре от 30 до 90° и давлении от 0,8 до 3,5 МПа [2].

Строение частиц полимеризата исследовали в работе [3], в которой приведены их фотографии, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа. По картинам электронной дифракции сделан вывод, что частица является моно-кристаллом. Авторы этой работы предложили модель частицы, в которой она представляет собой сложенную несколько раз тонкую ленту толщиной около 6 нм, длиной 3,25 мкм (примерная длина одной макромолекулы) и шириной 0,25 мкм (поперечный размер частицы). Макромолекулы в ленте расположены вдоль оси ленты. В работах [4, 5] исследовали морфологию частиц полимеризата в зависимости от ММ, которая в свою очередь зависела от количества эмульгатора при полимеризации. При содержании эмульгатора 1,5–2% ММ полимера составляла  $10^5$  и образовывались фибриллы или стержни диаметром 20–60 нм. При содержании эмульгатора 0,5% получали смесь стержнеобразных и сферических частиц диаметром ~1 мкм, а ММ возрастала до  $10^6$ – $10^7$ . Ссылаясь на работу [3], авторы работ [4, 5] также утверждают, что частицы представляют собой сложенные ленты.

Авторы упомянутых работ неявно предполагают, что уже в процессе полимеризации образуются высококристаллические волокноподобные надмолекулярные структуры (фибриллы, стержни или ленты), которые при достаточно высокой ММ цепей могут складываться, образуя компактные частицы. Эта точка зрения находит подтверждение в работах Вундерлиха [6] по кристаллизации в процессе полимеризации. На примере ряда полимеров (полимерный сelen, полиоксиэтилен, ПТФЭ, найлон-6, поли-*n*-ксилилен) он показал, что в случае полимеризации с одновременной кристаллизацией обычно растут фибрillлярные кристаллы с выпрямленными цепями.

В настоящей работе представлены результаты совместного электронно-микроскопического и рентгенографического исследования частиц, которые позволяют нам, опираясь на цитированные работы, предложить модель частицы, отличную от ранее описанной.

В качестве образцов были использованы фторопласт марки Ф4Д в виде порошка полимеризата, а также сырая каландрированная лента, которая представляла собой одноосно-ориентированную пленку толщиной 140 мкм. Для электронно-микроскопических исследований образцы готовили нанесением капли суспензии частиц полимеризата в спирте на углеродную пленку-подложку для просвечивающей электронной микроскопии или на массивную металлическую подложку для растровой электронной микроскопии. Затем на высушенный образец наносили проводящий слой из углерода или металла. Пленку из сырого материала растягивали до такой степени, что на некоторых участках оставался практически один слой частиц. Добраться этого позволила низкая механическая прочность сырых пленок, которая обусловлена, по-видимому, слабой связанностью частиц друг с другом в сыром материале. Для рентгенографических исследований использовали как полимеризат, спрессованный в блоки, так и сырую каландрированную пленку.

Образцы исследовали на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100CX и на растровом электронном микроскопе JSM-35CF фирмы JEOL. Рентгенографические измерения были проведены на дифрактометре ДРОН-2 с автоматической системой обработки данных. Дифрактометр оборудован асимметричным монохроматором и работает на излучении  $Cu K\alpha$  [7]. По дифрактограммам рассчитывали поперечные и продольные размеры кристаллитов по экваториальному рефлексу 100 и меридиональному рефлексу 0015 соответственно по методике, описанной в работе [7]. Фоторентгенограммы образцов в больших углах снимали на плоскую пленку на установке УРС-2.

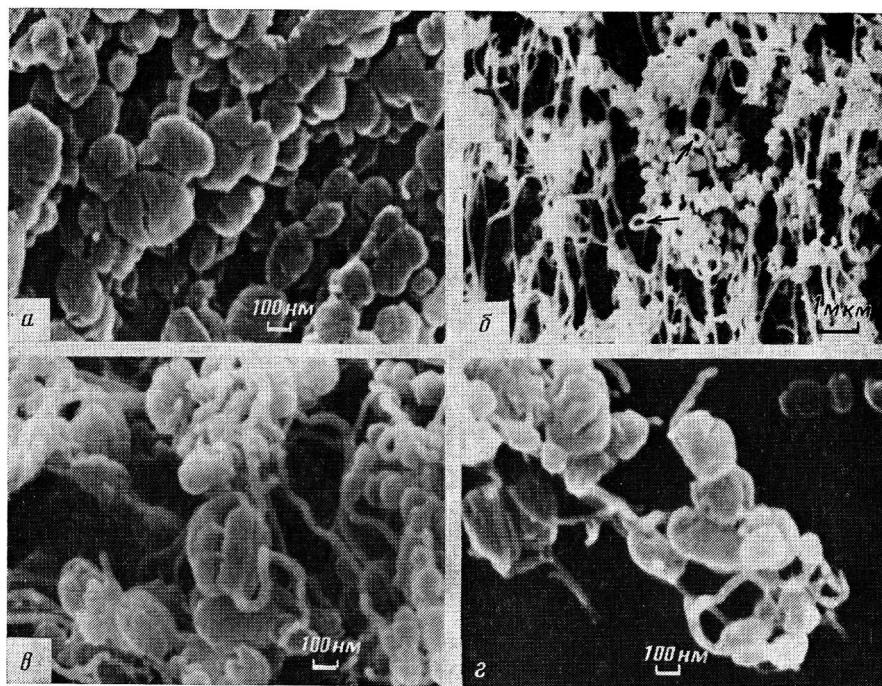


Рис. 1. Растворные электронные микрофотографии частицы полимеризата (а), растянутой пленки (б) и частиц с фибрillлярными кристаллами (в, г)

Исследования частиц, проведенные на просвечивающем электронном микроскопе, дали информацию только об их размерах по отпечаткам на углеродной пленке, поскольку под электронным пучком частицы в первый же момент сильно деформировались, несмотря на проводящий слой. Исследования, выполненные на раствором электронном микроскопе при больших увеличениях, показали, что поверхность частиц не является гладкой, а имеет сложный рельеф. Каждая частица состояла из долек с более или менее отчетливыми границами раздела (рис. 1, а). Чтобы понять, как устроена частица, была сделана попытка «раскрыть» ее с помощью механического воздействия. Она увенчалась успехом для образца, приготовленного из сырой ленты, которую растягивали практически до разрыва. На растворных микрофотографиях таких образцов появлялось большое количество фибрилл, ориентированных в направлении вытяжки (рис. 1, б). В местах, указанных стрелками, видны свернутые участки фибриллы. На микрофотографиях, полученных при большом увеличении, отчетливо видно, что одни частицы развертываются в фибриллы, другие — состоят из них (рис. 1, в, г). Просмотр фотографий позволил заключить, что каждая частица представляет собой компактно свернутую фибриллу с характерным диаметром этой фибриллы 50 нм.

Для проверки этого вывода была проведена оценка расчетного диаметра такой фибриллы. При диаметре одной частицы 0,2 мкм и длине макромолекулы 2,5 мкм диаметр фибриллы должен быть равен  $\sim 46,5$  нм в предположении, что весь объем частицы занят одной свернутой фибриллой. Таким образом, оценочное значение достаточно хорошо совпадает с диаметром фибрилл, наблюдавшихся в электронном микроскопе.

Рентгенографические исследования показали, что фибриллы, образующие частицы, являются фибрillлярными кристаллами, в которых макромолекулы расположены вдоль фибриллы, поскольку на фоторентгенограмме сильно вытянутого образца наблюдаются сгущения рефлекса 100 на экваторе (рис. 2). Как для неориентированных, так и для вытянутых об-

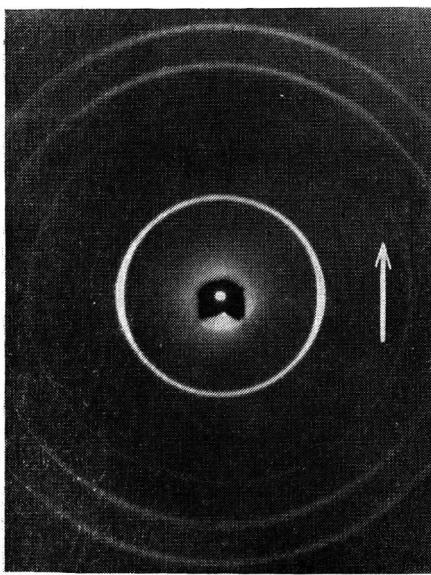


Рис. 2. Фоторентгенограмма растянутой пленки. Ось вытяжки указана стрелкой

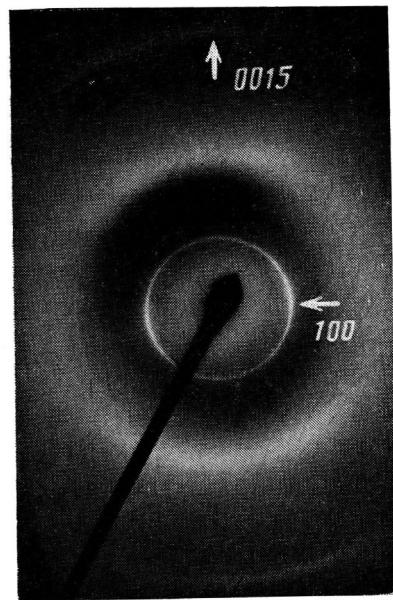


Рис. 3. Микродифракционная картина, полученная от вытянутых фибрillлярных кристаллов

разцов сырого ПТФЭ практически нет аморфного гало на рентгенограммах, из чего следует вывод о почти 100%-ной кристалличности. Поперечный размер кристаллитов, рассчитанный по дифрактограммам, оказался равным 50 нм на неориентированных и на ориентированных образцах, что также можно считать подтверждением предложенной модели.

Наконец, полученная в просвечивающем электронном микроскопе поликристаллическая микродифракционная картина от таких фибрилл подтверждает, что это фибрillлярные кристаллы с цепями, ориентированными вдоль оси фибриллы (рис. 3). Межплоскостные расстояния  $d_{100}$  и  $d_{0015}$  хорошо согласуются со значениями, полученными рентгенографическими методами (0,49 и 0,13 нм).

Таким образом, из полученных результатов можно сделать вывод о том, что ПТФЭ уже в процессе полимеризации образует фибрillлярные волокноподобные кристаллы, а не ленты, как предполагается в работе [3]. Тенденция к свертыванию фибрillлярного кристалла, по-видимому, обусловлена гидрофобностью макромолекул ПТФЭ и стремлением к уменьшению поверхности контакта с водой в процессе полимеризации. С помощью высказанного предположения можно попытаться объяснить влияние эмульгатора на форму частиц и ММ полимера. В присутствии эмульгатора, который действует как поверхностно-активное вещество, не позволяя коагулировать как разным частицам, так и различным участкам одного и того же фибрillлярного кристалла, кристаллы растут в виде стержней. Эмульгатор определяет также низкую ММ, ограничивая поступление мономера к растущей макромолекуле. При малом количестве эмульгатора или без него (сuspensionная полимеризация) растущие полимерные молекулы могут образовывать очень длинные цепи, и различные участки фибрillлярных кристаллов гораздо легче сворачиваются и примыкают друг к другу, снижая тем самым поверхностную энергию образующейся частицы.

В рамках предложенной модели можно объяснить и такое явление, как легкость появления фибрилл при каком-либо механическом воздействии, упоминавшееся во многих исследованиях ПТФЭ [1, 8]. В частности,

работа [9], посвященная электронно-микроскопическому исследованию фибрилл ПТФЭ, может служить прямым подтверждением предложенной гипотезы. В этой работе получали и исследовали фибриллы, образующиеся при абразивной обработке так называемого глобулярного ПТФЭ — наиболее высокомолекулярного материала, получаемого при супензионной полимеризации. Авторы работы показали, что фибриллы состоят из кристаллических микрофибрилл диаметром 40—50 нм.

Наконец, на основе модели частиц, состоящих из фибриллярных кристаллов с выпрямленными цепями, можно легко объяснить тот факт, что значения степени кристалличности ПТФЭ, получаемые такими методами, которые чувствительны к конформации макромолекул (ЯМР, ИК-спектроскопия) [10], близки к 100. Действительно, изгибы фибриллярного кристалла как целого с большим радиусом кривизны не должны регистрироваться как гош-конформации.

Таким образом, в работе предложена модель строения частицы полимеризата ПТФЭ, состоящей из свернутого фибриллярного кристалла с выпрямленными цепями, который образуется в процессе полимеризации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л., 1968. 551 с.
2. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласти. Л., 1978. С. 33.
3. Rahl F. S., Evansco M. A., Fredericks R. J., Reimschuessel A. C. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1972. V. 10. № 7. P. 1337.
4. Seguchi T., Suwa T., Tamura N., Takehisa M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1974. V. 12. № 12. P. 2567.
5. Suwa T., Seguchi T., Takehisa M., Machi S. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 13. № 11. P. 2183.
6. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2. М., 1979. С. 53.
7. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Щирец В. С., Озерин А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1681.
8. Bunn C. W., Cobbold A. J., Palmer R. P. // J. Polymer Sci. 1958. V. 28. № 117. P. 365.
9. O'Leary K., Geil P. H. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. № 11. P. 4169.
10. Starkweather H. W., Zoller P., Jones G. A., Vega A. J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. № 4. P. 751.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
7.VII.1988

УДК 541.64:539.199

#### ПОПЫТКА УЧЕТА ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТАТИСТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА

Дикая В. И., Путырский В. П., Токарев А. В.

Расчеты статистических параметров арамидов [1—3] дают значения сегмента Куна *b* и персистентной длины *A* значительно превышающие величины, получаемые экспериментально (в случае поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) теоретическое значение *b* равно 80,0 нм, а экспериментальное 30 нм, значения *A* соответственно 41 и 20 нм). Одна из основных особенностей системы арамид — растворитель состоит в том, что в молекулу полимера входят амидные группы (А-группа), обладающие большим дипольным моментом ( $\mu=4,07\text{Д}$ ), а растворитель должен иметь