

УДК 541.64 : 539.2

© 1990 г. С. В. Костромина, Ю. А. Зубов, Н. Г. Ширina,
Ю. Я. Томашпольский

СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ СЫРОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Исследованы структурные аспекты процесса спекания сырого ПТФЭ методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии и рентгеновского дифракционного анализа. Процесс спекания заключается в образовании аморфной фазы вокруг каждой частицы полимеризата, связывающей их в монолитный блок. При этом сохраняются выпрямленные конформации макромолекул внутренних областей фибрillлярных кристаллов, образующих частицу.

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию надмолекулярной структуры ПТФЭ, многое в этом вопросе продолжает оставаться неясным. Так, известно, что структура «сырого» материала (не подвергавшегося тепловой обработке полимеризата) сильно отличается от структуры спеченного материала. Изменения, происходящие в процессе первой термообработки выше температуры плавления, носят不可逆的 character. Эти изменения сопровождаются снижением степени кристалличности, и ее первоначального значения не удается достичь при любой последующей термообработке [1, 2]. Причины данного явления в литературе до сих пор не обсуждались.

В настоящее время существует несколько различных точек зрения на структуру сырого и спеченного ПТФЭ [1–8]. Приведем некоторые из них. Сырой дисперсный ПТФЭ (полученный эмульсионной полимеризацией) состоит из частиц размером 0,2 мкм, почти полностью кристаллических (степень кристалличности 93–98%) [1]. Внутреннее строение частиц окончательно не установлено. В работе [3] была предложена модель частицы, согласно которой она является сложенной лентой, причем макромолекулы располагаются вдоль оси ленты. Такой модели придерживалось затем большинство исследователей этого материала. В работе [4] на основании рентгенографических и электронно-микроскопических исследований было показано, что частицы полимеризата представляют собой свернутые фибрillлярные кристаллы, возникающие в процессе полимеризации.

Морфология спеченного ПТФЭ настолько резко отличается от морфологии сырого ПТФЭ, что о них говорят, как о двух различных материалах. Авторы работы [5] считают, что для ПТФЭ, закристаллизованного из расплава, характерна сферолитная структура, хотя сферолиты ПТФЭ менее совершенны по сравнению со сферолитами ПЭ. В работе [6] проведено сравнительное электронно-микроскопическое и рентгенографическое исследование ориентированного ПТФЭ и показано, что в ПТФЭ существуют большие дефектные кристаллы размером ~200 нм, которые состоят из кристаллитов – областей когерентного рассеяния монохроматического рентгеновского излучения меньшего размера. Авторы работы [7] считают, что основными структурными единицами в ПТФЭ являются ламелярные складчатые кристаллы с аномально большой длиной складки.

Структурные аспекты самого процесса спекания практически не исследованы, за исключением работы [8], в которой высказаны некоторые предположения относительно процесса спекания; а также работы по теплофизическому исследованию плавления сырого ПТФЭ [9]. Цель настоящей работы – исследование структурных изменений в процессе спекания сырого ПТФЭ.

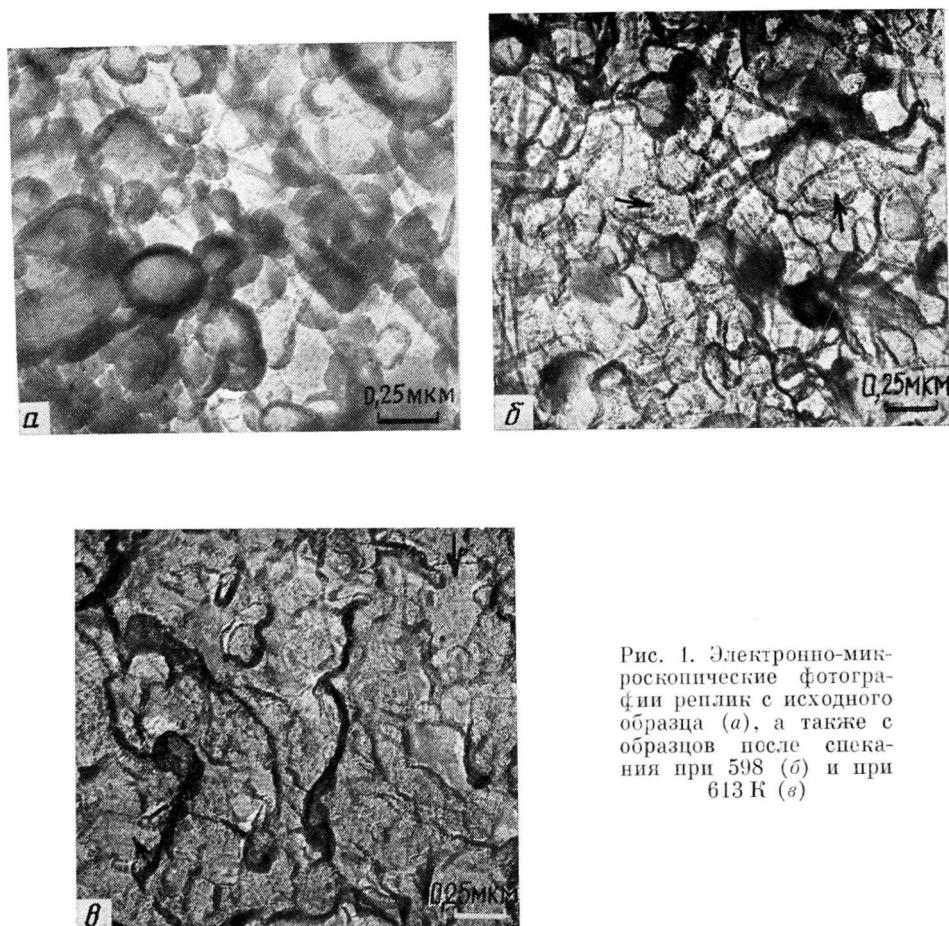


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии реплик с исходного образца (а), а также с образцов после спекания при 598 (б) и при 613 К (с)

Применили методы просвечивающей и растровой электронной микроскопии и методы рентгеновского дифракционного анализа. Для просвечивающей электронной микроскопии делали угольные реплики, оттененные палладием. Реплики снимали со сколов материала, сделанных при температуре жидкого азота. При исследованиях в растровом электронном микроскопе образцы покрывали тонким слоем золота для образования проводящего слоя. Образцы изучали в просвечивающем электронном микроскопе JEM-100CX и в растровом электронном микроскопе JSM-35CF с приставкой для нагревания образцов. Рентгенографические измерения проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-2 на Си-излучении. Методика измерений описана в работе [10]. Относительные изменения степени кристалличности рассчитывали по интегральной интенсивности азимутального распределения интенсивности рефлекса 100 [11].

В качестве образцов сырого ПТФЭ использовали фторопласт марки Ф-4Д, полученный способом эмульсионной полимеризации. Рентгенографические исследования проводили на сырой каландрированной ленте, которая представляла собой однооснительно ориентированную пленку толщиной 140 мкм. Электронно-микроскопические наблюдения выполняли на массивных образцах сырого ПТФЭ, полученных путем холодного прессования полимеризата. Из них вырезали также образцы и для рентгенографических исследований. Спекание осуществляли при погружении образцов, завернутых в алюминиевую фольгу, в расплавленный и разогретый до нужной температуры сплав Вуда. При заданной температуре образец выдерживали в течение 30 мин.

С образцов, полученных при спекании при различных температурах, снимали реплики для исследования в электронном микроскопе. По своим механическим свойствам образцы разделялись на две различные группы. При температурах до 593 К образцы легко крошились, но начиная с 598 К образцы представляли собой сплошной блок, который с трудом разбивался при азотной температуре.

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические фотографии реплик с исходного образца и с образцов, спеченных при 598 и 613 К. При повышении температуры спекания до 673 К заметных изменений морфологии не происходило. Реплики образцов, спеченных при 593 К, как и

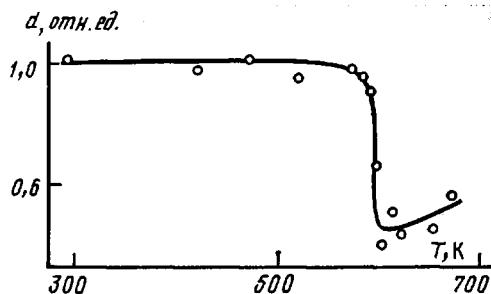


Рис. 2. Зависимость относительной степени кристалличности α от температуры спекания

реплики неспеченных образцов, представляли собой отпечатки отдельных частиц круглой или овальной формы размером от 0,15 до 0,40 мкм. В растровом электронном микроскопе исследовали поверхность раздира сырой каландрированной ленты. Здесь также видны частицы сырого материала овальной формы с такими же размерами. Как на репликах, так и на растровых микрофотографиях видны волокнистые структуры, описанные ранее в работе [4].

На фотографиях с образцов, спеченных при 603 К и выше, картина радикально изменяется. Обособленные частицы полимеризата исчезают, но можно выделить некоторые области с бороздчатой поверхностью, которые в других работах трактуются как кристаллы с выпрямленными цепями (КВЦ) [8]. Размеры таких областей в направлении бороздок обычно не превышают 0,3–0,4 мкм. Микроструктура образца, спеченного при 598 К (рис. 1, б) является как бы переходной между сырым и спеченным материалом. Видны и следы округлых частиц полимеризата, и КВЦ, причем на этой фотографии отчетливо видно, что исходные частицы полимеризата теряют окружную форму, превращаясь в ограниченные кристаллы с бороздчатой поверхностью (такие кристаллы указаны стрелками). При дальнейшем повышении температуры границы между кристаллами постепенно сливаются, и получается структура, показанная на рис. 1, в.

Изменения структуры, происходящие при спекании, можно проследить по относительным изменениям рентгеновской степени кристалличности в зависимости от температуры спекания (рис. 2). Из графика видно, что в области температур от 593 до 603 К степень кристалличности падает в ~2 раза, а затем с увеличением температуры спекания слабо растет. Из приведенных данных можно сделать вывод о том, что перестройка структуры происходит в узком температурном интервале около $T_{\text{п.}}$ спеченного материала (598 К). Этот вывод хорошо согласуется с теплофизическими

Изменения размеров кристаллитов после спекания при различных температурах

Temperatura спекания, К	l_{100} , нм	l_{100}^g , нм	g	l_{0015} , нм	l_{100} , нм	l_{0015} , нм
	сырая пленка				прессованный полимеризат	
293	47	52,8	0,91	66	43	61
423	48	—	—	69	—	—
473	51	—	—	63	—	—
523	49	—	—	49	—	—
573	50	—	—	50	—	—
583	—	—	—	—	47	44
593	53	51,3	0,94	61	46	48
598	45	—	—	49	48	45
603	52	—	—	55	55	57
613	51	—	—	47	—	—
623	49	51,2	1,19	54	60	59
653	51	—	—	45	61	65
673	63	—	—	64	53	120

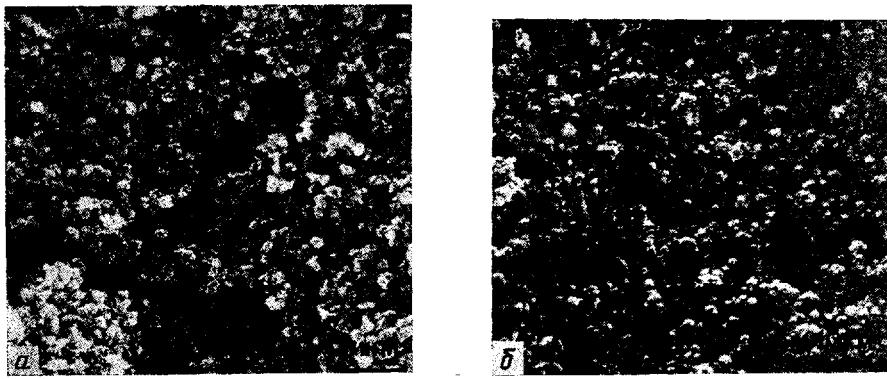


Рис. 3. Растворные микрофотографии образца из спрессованных частиц полимеризата при комнатной температуре (а) и при 643 К (б)

скими результатами работы [9], согласно которым температурный интервал спекания начинается при 598 и заканчивается при 604,3 К.

По дифрактограммам экваториального рефлекса 100 и меридионального рефлекса 0015 рассчитывали межплоскостные расстояния и размеры кристаллитов. Межплоскостные расстояния d_{100} и d_{0015} имеют значения 0,4904 и 0,1300 нм ($a=0,566$ и $c=1,950$ нм), не изменяющиеся после спекания при любой температуре. Размеры кристаллитов представлены в таблице. Учитывая, что ошибка определения размера кристаллита составляет 10%, можно считать, что поперечные размеры кристаллитов практически не изменяются в процессе спекания при любых температурах до 653 К, а продольные немного уменьшаются.

Эти результаты противоречат ранним работам. Например, в работе [12] отмечалось, что полуширина рефлекса 100 после спекания уменьшается, т. е. возрастают поперечные размеры кристаллитов. В работе [13] отмечается, что продольные размеры кристаллитов после спекания настолько велики, что уже не могут быть рассчитаны из полуширины линии. Наши результаты показывают, что продольные размеры кристаллитов хотя и достаточно велики (~70 нм), но вполне могут быть измерены рентгенографическими методами. Очень большой размер кристаллитов (120 нм) был получен только в случае спекания массивного образца при 673 К. При этой же температуре наблюдали рост степени кристалличности (рис. 2). Для объяснения данного факта следует обратить внимание на то, что аналогичное явление роста степени кристалличности наблюдали ранее при облучении ПТФЭ [13]. Происходящие изменения приписывали подкристаллизации более коротких макромолекул, образующихся при разрывах исходных макромолекул под действием излучения. Если учесть, что 673 К лежит выше температуры начала случайных разрывов макромолекул (653 К) [14], то можно предположить, что и в данном случае происходят разрывы макромолекул, сопровождающиеся при охлаждении увеличением степени кристалличности и ростом продольных размеров кристаллитов благодаря устранению стерических затруднений.

При обсуждении полученных результатов необходимо принять во внимание работу [4], посвященную изучению строения частиц полимеризата. В этой работе показано, что частицы полимеризата представляют собой свернутые фибрillлярные кристаллы, образующиеся при кристаллизации в процессе полимеризации и имеющие поперечный размер ~50 нм. Тот факт, что параметры элементарной ячейки и поперечные размеры кристаллитов не изменяются в процессе спекания в отличие от деформированного спеченного материала, в котором размеры кристаллитов при отжиге выше 573 К возрастают в полтора раза (от 40 до 60 нм) [6], позволяет сделать вывод о том, что в сырье ПТФЭ реализуется оптимальная (бездефектная) упаковка в пределах одного фибрillлярного кристалла уже в процессе полимеризации. Это подтверждается также расчетом параметра паракристаллических нарушений Хоземана в поперечном на-

правлении по двум порядкам отражения рефлекса 100 [15]. Величины g и l_{100}^g , рассчитанные для некоторых температур спекания по этой методике, приведены в таблице. Результаты показывают, что в сыром материале искажения решетки заметно меньше, чем в спеченном. Поскольку в сыром материале практически нет аморфных областей, нет и роста степени кристалличности и поперечных размеров кристаллитов, характерного для процесса отжига ниже температуры плавления для большинства других полимеров.

Неизменность поперечного размера кристаллитов свидетельствует о том, что внутренние области фибриллярных кристаллов при спекании не изменяются, и макромолекулы в них сохраняют выпрямленные конформации. Близость электронно-микроскопического «диаметра» окружных частиц полимеризата и продольных размеров кристаллов, образующихся при спекании, приводит к заключению, что области с бороздчатой поверхностью (КВЦ) в спеченном ПТФЭ являются частицами полимеризата, связанными возникшими между ними аморфными областями. Образование аморфной фазы проявляется в снижении степени кристалличности при спекании. Предложенная нетрадиционная схема процесса спекания становится более убедительной, если принять во внимание необычные свойства расплава ПТФЭ. Его расплав не может рассматриваться как жидкость, способная течь. Вязкость расплава ПТФЭ составляет $\sim 10^{10}$ Па·с и сравнима с вязкостью других полимеров вблизи температуры стеклования. В работе [8] указывается, что расплав ПТФЭ очень далек от равновесного состояния, и макромолекулы в нем не только выпрямлены и меньше перепутаны по сравнению с другими полимерами, но и до некоторой степени сохраняют расположение, существовавшее до нагревания благодаря жесткости фторуглеродной цепи. При охлаждении исходные пучки молекул могут вновь образовать кристаллы. В этом смысле можно говорить о ЖК-упорядочении макромолекул ПТФЭ выше $T_{\text{пл}}$.

В качестве подтверждения предложенной модели процесса спекания можно привести растровые микрофотографии образца из спрессованных частиц полимеризата, полученные при комнатной температуре и при 643 К (рис. 3). На рис. 3, б все еще можно различить частицы полимеризата, хотя и слившиеся, но сохраняющие некоторую обособленность. Кроме того, в работе [16] методом исследования реплик в просвечивающем электронном микроскопе было показано, что и ленточная структура спеченного ПТФЭ сохраняется выше температуры плавления.

Такое сохранение расположения макромолекул при нагревании выше температуры плавления, по-видимому, справедливо для внутренних областей фибриллярных кристаллов. Что касается макромолекул и тем более концов макромолекул, расположенных у поверхности фибриллярных кристаллов, то они должны обладать избыточным свободным объемом по сравнению с внутренними. При усилении молекулярного движения вблизи температуры плавления такие макромолекулы получают возможность изменять свою конформацию в гораздо большей степени, чем макромолекулы, расположенные во внутренних областях фибриллярного кристалла, и, следовательно, образовывать сетку зацеплений. При охлаждении образуется монолитный блок, основными структурными единицами которого являются бывшие частицы, связанные между собой вновь образованными аморфными областями. Бороздки, наблюдающиеся на сколах спеченного материала, возможно, выявляют фибриллярные кристаллы, образовавшиеся еще в процессе полимеризации, чередующиеся с аморфными промежутками. Можно предположить, что именно здесь должны быть локализованы паракристаллические области, о которых идет речь в работе [17], тогда как истинные неориентированные аморфные области сосредоточены между большими кристаллами.

Учитывая изложенное, проведем сравнение надмолекулярных структур КВЦ в ПТФЭ и ПЭ. Структура типа КВЦ является отличительной особенностью спеченного ПТФЭ. Она довольно стабильна при различных режимах термообработки и радикально меняется лишь после нагревания >673 К, т. е. выше температуры разложения, а также в облученных об-

разцах, когда снижается ММ [8]. В отличие от ПТФЭ структура КВЦ в ЦЭ необратимо разрушается при нагревании выше $T_{\text{пл}}$. При охлаждении формируется обычная ламеллярная структура, характерная для большинства полимеров. Причиной столь различного поведения макромолекул ПТФЭ и ПЭ, вероятно, является их разная кинетическая гибкость, причем низкая гибкость макромолекул ПТФЭ в кристаллических областях может быть обусловлена тем, что макромолекулы кристаллизуются в процессе полимеризации и уже не обладают избыточным свободным объемом, необходимым для образования гош-конформеров.

Структурные процессы, происходящие в ПТФЭ при спекании, находят отражение и в теплофизике явления. По данным работы [6], теплоты плавления сырого и спеченного ПТФЭ равны 76,7 и 30,6 Дж/г соответственно, т. е. различаются более чем в 2 раза. Температуры плавления составляют 608 и 598 К. Используя выражение $\Delta S = \Delta H/T_{\text{пл}}$ для изменения энтропии перехода первого рода, можно видеть, что изменение энтропии для первого плавления сырого ПТФЭ в ~2 раза больше, чем для последующих. Итак, при первом плавлении происходит необратимое увеличение энтропии, которое свидетельствует о возрастании беспорядка. Его можно приписать вновь образованным аморфным областям.

Таким образом, процесс спекания сырого ПТФЭ, проводящийся обычно при 653 К [1], т. е. гораздо выше температуры плавления, не приводит к радикальной перестройке структуры, обусловленной изменениями конформации макромолекул. Благодаря аномально высокой вязкости расплава ПТФЭ в процессе спекания лишь образуется аморфная фаза вокруг каждой частицы, связывающая их в монолитный блок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sperati C., Starkweather H. W. Fortschr. Hochpolymer Forsch. 1961. B. 2. S. 465.
2. Suwa T., Seguchi T., Takehisa M., Machi S. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 13. № 11. P. 2183.
3. Rahl F. J., Evanson M. A., Frederichs R. J., Reimschuessel A. C. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1972. V. 10. № 7. P. 1337.
4. Костромина С. В., Зубов Ю. А., Ширина Н. Г., Томашпольский Ю. Я., Горбачева Л. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 2. С. 149.
5. Melillo L., Wunderlich B. // Kolloid-Z. unr Z. für Polymere, 1972. В. 250. № 5. S. 417.
6. Ширина Н. Г., Озерин А. Н., Селихова В. И., Константинопольская М. Б., Федорович Е. А., Сорокина Н. А., Рыбкин Г. А., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2197.
7. Bassett D. C., Davitt R. // Polymer. 1974. V. 15. № 11. P. 721.
8. Bunn C. W., Cobbold A. J., Palmer R. P. // J. Polymer Sci. 1958. V. 28. № 117. P. 365.
9. Starkweather H. W. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 4. P. 1131.
10. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Ширец В. С., Озерин А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1681.
11. Зубов Ю. А., Чевалун С. Н., Озерин А. Н., Ширец В. С., Селихова В. И., Озерин А. А., Чичагов А. В., Аулов В. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1766.
12. Yoda O., Tamura N. // Reports on Progress in Polymer Physics in Japan. 1973. V. 16. P. 231.
13. Гальперин Е. Л. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1980.
14. Ajroldi G., Garbuglio C., Ragazzini M. // J. Appl. Polymer Sci. 1970. V. 14. № 1. P. 79.
15. Bonart R., Hosemann R., McCullough R. L. // Polymer. 1963. V. 4. № 2. P. 199.
16. Yamaguchi S. // Кобунси ромбунсу. 1985. V. 42. № 12. P. 875.
17. Ширина Н. Г., Зубов Ю. А., Костромина С. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 379.

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

Поступила в редакцию
04.10.88

S. V. Kostromina, Yu. A. Zubov, N. G. Shirina,
Yu. A. Tomashpol'skii

STRUCTURAL STUDY OF BAKING OF CRUDE
POLYTETRAFLUOROETHYLENE

Summary

Structural aspects of baking of PTFE have been studied by translucent and raster electron microscopy and X-ray analysis method. The baking process is related with formation of the amorphous state around each particle of polymerizate binding these particles into the monolith block. The extended conformations of macromolecules in internal regions of fibrillar crystals forming a particle are retained.