
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ СУСПЕНЗИЙ ПОРОШКОВ В СПИРТЕ

Е.Ю. Астахов, Н.М. Больбит, Э.Р. Клишпонт, П.Г. Царин*

ООО «Экспресс-Эко», г. Обнинск, Россия

*Государственный технический университет атомной энергетики, г. Обнинск, Россия

С целью создания технологии получения пористых пленок из ПТФЭ методом, аналогичным бумагоделанию, исследованы закономерности поведения суспензий порошков фторопласта-4 в изопропиловом спирте. Установлены корреляции скоростей седиментации, средних размеров частиц порошков и структуры пористых пленок. Установлена линейная связь размеров пор и средних размеров частиц порошков. Показано, что относительная ширина распределения пор является инвариантом и практически не зависит от размера частиц порошка.

Ключевые слова: порошки фторопласта-4, суспензия, седиментация, пористая пленка.

The behavior suspension of alcohol - powder F-4 have been investigated for the purpose of creation a technology of the porous film production from PTFE by the method similar fabrication of paper. The correlation of the velocities of sedimentation, average sizes of the particles powder and structures of porous films was discovered. The linear relationship of the sizes of the pore and average sizes of the powder particles was installed. It is shown also that relative width of pores is an invariant and practically does not depend on size of the particles of powder.

Key words: powder of PTFE, suspension, sedimentation, porous film.

Широко распространенным методом производства пористых пленок политетрафторэтилена (ПТФЭ) является одно- или двухосное растяжение при повышенной температуре (310 - 320°C) экструдированной пленки из дисперсионного ПТФЭ марки Ф-4Д – продукта эмульсионной полимеризации тетрафторэтилена, происходящее с раскрытием внутренней микроволокнистой морфологии полимерных латексных частиц. На этом направлении меньше внимания было уделено другому представителю ПТФЭ марки Ф-4 – гранулированному продукту суспензионной полимеризации тетрафторэтилена, выгодно отличающегося от Ф-4Д своей чистотой в связи с отсутствием остатков поверхностно-активных веществ. Только в небольших ко-

личествах и невысокого качества получают пористые пленки из этой разновидности ПТФЭ путем состругивания с болванок, спеченных из порошков Ф-4 [1].

Настоящая работа выполнена в связи с разработкой метода изготовления пористых пленок из порошков Ф-4, который включает стадии приготовления суспензии порошка в изопропанол в диспергаторе-измельчителе, налива суспензии на металлическую сетку, удаления “растворителя” в термовакуумной камере и спекания осадка при 380°C. Анализ патентных и научных публикаций в отечественной и мировой литературе однозначно свидетельствует о том, что таким способом, аналогичным бумагоделанию, пористые пленки из Ф-4 до нас не произ-

водились. Поэтому особую ценность представляет установление корреляций между свойствами исходных порошков и их суспензий в изопропанолe с одной стороны, и параметрами пористой структуры пленок на их основе с другой стороны. Решение этой задачи является предметом настоящего исследования.

Экспериментальная часть

В работе использовали порошки Ф-4 производства Кирово-Чепецкого химкомбината и Пермского завода «Галоген». Крупные агломераты суспензионного полимеризата подвергались размалыванию на специальных заводских мельницах, на выходе которых собирались сравнительно узкие фракции порошков со средними размерами частиц из интервалов 200-300, 100-200 и 15-40 мкм.

Распределение частиц по размерам (массовые кривые распределения МКР) определяли методом лазерного светорассеяния на приборе «Analizette 22» фирмы «Fritsch». Из унимодальных МКР находили средневесовой размер частиц $D_w \equiv D_{43}$, равный отношению четвертого и третьего моментов кривой, геометрическую (стандартное отклонение $\sigma = (D_{53} - D_{43}^2)^{1/2}$) и статистическую ширину распределения σ/D_w . В случае неунимодальных МКР использовали также значение диаметра частиц D_{med} , соответствующего медиане кривой.

Кинетику процесса седиментации порошка суспензии в изопропанолe измеряли при комнатной температуре сразу после ее приготовления в диспергирующем или перемешивающем аппаратах, заполняя мерный цилиндр объемом 250 мл и визуальнo фиксируя положение движущейся границы раздела через определенные временные интервалы. Концентрация порошка в суспензии была 15 мас.%. Последняя композиция наиболее приемлема для надежной регистрации кинетики процесса седиментации в суспензиях крупнодисперсных порошков, что позволяет использовать кривые седиментации (КС) в качестве контрольного теста при сравнении порошков Ф-4 с сильно различающимися средними размерами частиц.

Средние размеры пор в спеченных пленках определяли методом водной порометрии, при-

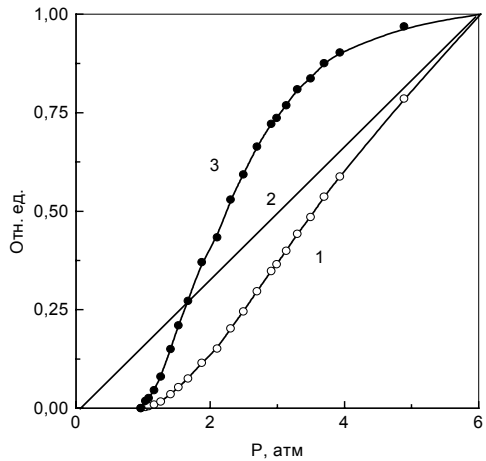
менение которого в данном случае наиболее обосновано в связи с исключительной гидрофобностью ПТФЭ. Эта методика основана на анализе зависимости потока воды Q от перепада давления на пленке ΔP [2]. Из-за гидрофобности полимера гидравлические характеристики пленки имеют нелинейный вид (Рис. 1а, кривая 1) так как проникновение воды в поры требует определенного давления (P), которое связано с размером пор (r_n) в соответствии с уравнением Лапласа

$$P = 2\gamma \cos \Theta / r_n,$$

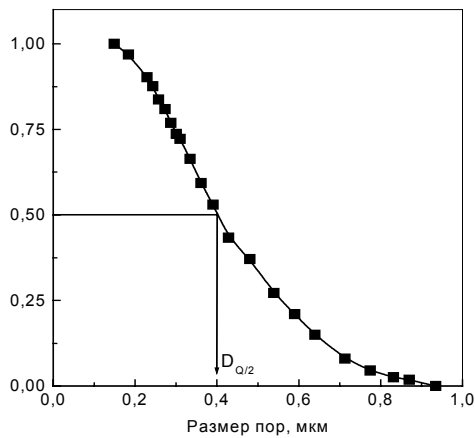
где γ и Θ - поверхностное натяжение на границе раздела жидкость-воздух и угол смачивания соответственно. По мере увеличения давления поры заполняются водой, характеристика становится линейной, а удельная производительность ($Q/\Delta P$) достигает максимального значения. Анализ гидравлического поведения дает возможность определить долю потока, пропускаемого порами определенного размера, и распределение пор по размерам, если известна структура пор. Мы использовали капиллярную модель, которая применима для пленок с пористостью более 50% [3].

В качестве меры ширины распределения пор по размерам использовали разность $\Delta D = D_m - D_{Q/2}$, где D_m - максимальный размер пор, вычисленный по уравнению Лапласа с использованием значения давления, при котором наступает протекание, $D_{Q/2}$ - минимальный диаметр заполненных водой пор, когда реализуется производительность равная половине от максимально возможной («полупоточный» размер пор) (см. рис. 1б). Так как для заполнения водой всех пор требуется нереально большое давление, то максимальную производительность определяли по аэродинамической характеристике и производительности пленки по воздуху с учетом отношения динамических вязкостей воды и воздуха (см. рис. 1а, кривая 2).

Объемную долю пор Φ пор определяли, исходя из геометрических размеров вырубленного диска и его массы. Толщина пленок, измеренная микрометрически, составляла 200-300 мкм, а ее неравномерность не превышала 10%.



(а)



(б)

Рис. 1. а) Зависимость от давления: потока воды через пленку (1), потока воды через гидрофильную пленку (расчетные данные по производительности по воздуху) (2), доли потока через «открытые» поры (3); б) зависимость производительности пленки от размера пор.

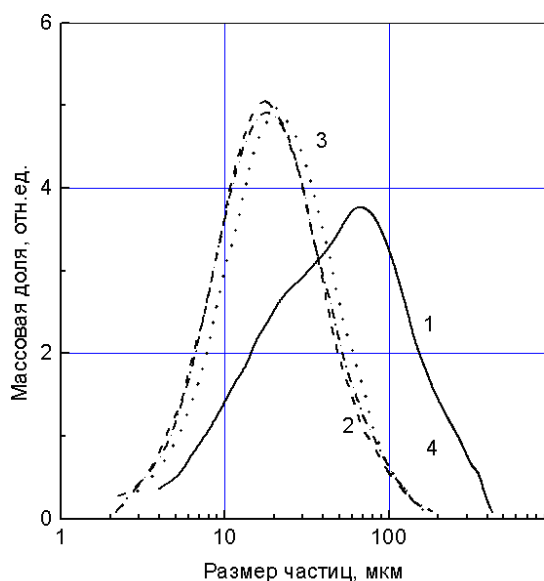
Обсуждение результатов

Тонко измельченные заводские порошки Ф-4 склонны к конгломерации («комкованию») в результате сдавливания при хранении и транспортировке, вследствие чего приходится иметь дело с «лабораторными» порошками, имеющими отличия от заводских МКР. Указанный эффект минимизируется во время приготовления суспензий в изопропанол, используемых для изготовления пленок из заводских порошков, в диспергаторе - измельчителе (ДИ) со статорно-роторной системой рабочего элемента и смесителе (ДС) с пропеллерным перемешивающим элементом. ДС и ДИ функционируют как порознь, так и последовательно. При этом в ДС часто происходит не только перемешивание, но и дополнительное измельчение, особенно применительно к крупнодисперсным фракциям ($D > 100$ мкм) порошков (табл. 1, рис. 2а, 3а.). Из «лабораторных» порошков Π_0 после их диспергирования в изопропанол в аппаратах ДИ или ДС (суспензии C_1 и C_2) и последующей вакуумной сушки осадков при комнатной температуре («мягкая» сушка) получали производные порошки Π_1 и Π_2 соответственно, а образец $\Pi_{1,2}$ – из суспензии $C_{1,2}$, приготовленной перемешиванием в ДС композиции Π_1 +изопропанол и «мягкой» сушки осадка (табл. 1). Наиболее полно о деталях дезинтеграции конгломератов мелкодисперсных порошков во время приготовления суспензии можно судить с помощью совместного анализа МКР и КС. Поэтому в табл. 1, кроме данных о параметрах МКР порошков, содержатся также сведения о кинетике осаждения суспензий.

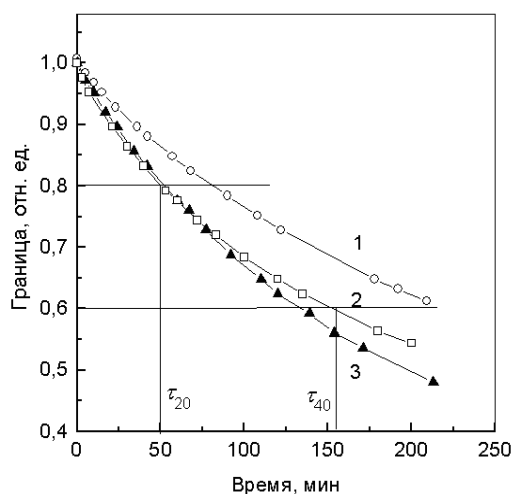
Таблица 1. Параметры распределений порошков по размерам частиц и характерные времена седиментации суспензий с концентрацией 15 мас.%

Партия порошка	Среднемассовый размер D_w , стандартное отклонение σ (мкм) и времена τ_{20} , τ_{40} (мин) смещения границы раздела на 20 и 40% от начальной высоты объема суспензии													
	Π_0		Π_1		C_1		Π_2		C_2		$\Pi_{1,2}$		$C_{1,2}$	
	D_w	σ	D_w	σ	τ_{20}	τ_{40}	D_w	σ	τ_{20}	τ_{40}	D_w	σ	τ_{20}	τ_{40}
ЛП-7	68* (46)	67	25	22	64	260	24	21	42	159	25	24	42	189
ЛП-11	80* (56)	77	27	33	122	275	18	20	20	87	21	22	62	188

* Кривые распределения неунимодальны; в скобках приведены значения, соответствующие медиане кривой.



(а)



(б)

Рис. 2. а) Массовые кривые распределения частиц по размерам (а) образцов порошка Ф-4 марки ЛП-7 с разной предысторией.

- 1 – лабораторный образец – заводской образец после хранения и транспортировки;
- 2, 3 – после суспензирования и вакуумной сушки в аппаратах ДС и ДИ, соответственно;
- 4 – после последовательных суспензирования и вакуумной сушки сначала в ДИ, затем в ДС.

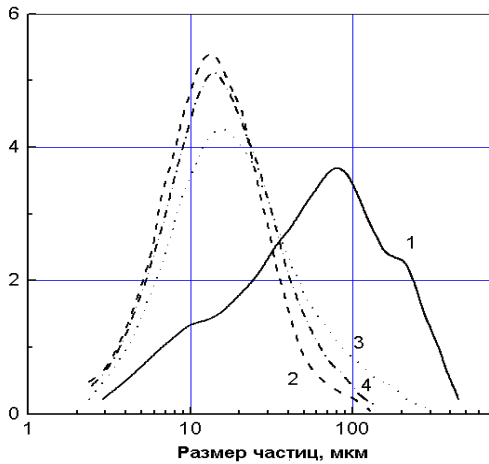
б) Седиментационные кривые суспензий порошков, соответствующих кривым распределения 2-4.

пензий на их основе. Кривые седиментации фрагментарно описаны двумя характерными временами τ_{20} и τ_{40} , за которые граница раздела перемещается на расстояние, составляющее 20% и 40% начальной высоты суспензии в мерном цилиндре (рис. 2б, 3б).

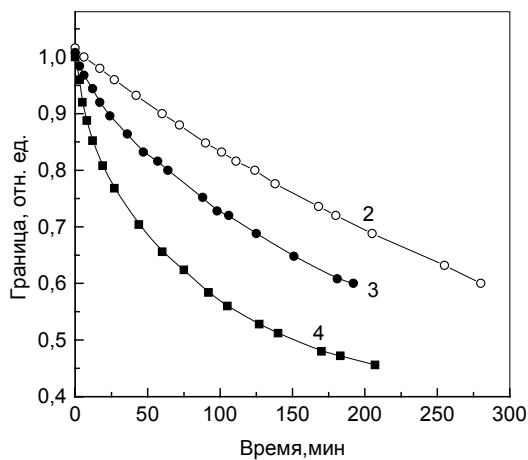
Рассмотрим типичные примеры такого анализа. «Лабораторный» порошок ЛП-7 из табл. 1 имеет бимодальное МКР (рис. 1а, кривая 1). Унимодальные кривые 2,3,4 (рис. 1а), относящиеся к образцам П1, П2 и П1,2 соответственно, в которых нацело деградировал крупнодисперсный пик, имеют близкие параметры распределений по размерам (табл. 1). Тот факт, что МКР всех трех производных образцов практически совпадают, свидетельствует о достижении степени измельчения в обоих аппаратах до уровня сравнительно прочных агломератов, которые мы отличаем от слабо связанных конгломератов частиц. Дальнейшее измельчение возможно только в аппаратах с более интенсивным силовым воздействием. Факт, что частички порошка Ф-4 являются агломератами, состоящими из связанных между собой «бусинок» видно на рис. 4.

В то же время седиментация частиц в суспензии S_1 «лабораторного» порошка P_0 , необходимая порция которой для измерения отображена непосредственно по окончании процесса диспергирования из аппарата ДИ (рис. 2б, кривая 1), происходит заметно медленнее, чем в суспензиях S_2 и $S_{1,2}$, приготовленных в ДС из порошков P_0 и P_1 . В первом приближении при одинаковой концентрации суспензий скорость седиментации тем больше, чем крупнее частицы. Столь противоречивые факты можно трактовать с позиций механизма конгломерирования некоторой доли частиц порошка, раздробленных в более интенсивном измельчителе-диспергаторе ДИ (сравни, например, степени дробления в ДИ и ДС $D_w(P_0)/D_w(P_1)$ и $D_w(P_0)/D_w(P_2)$ для порошков ЛП-1 и ЛП-2 из табл.1) после снятия силового и поддерживающего воздействий и удаления спирта. Такая перестройка набора частиц способствует выравниванию МКР P_1 , с одной стороны, и $P_2, P_{1,2}$ с другой стороны, то есть распределение по размерам в ансамбле частиц, составляющих суспензию, искажается слипанием частичек при образовании и высыхании осадка. К сожалению, мы лишены возможности прямого регистрирования МКР частиц в рабочих суспензиях.

Причина веерообразного характера семейства седиментационных кривых S_1, S_2 и $S_{1,2}$, представленных на рис. 2б, еще более убедительно подтверждается привлечением данных



(а)



(б)

Рис. 3. а) Массовые кривые распределения частиц по размерам (а) образцов порошка Ф-4 марки ЛП-11 с разной предысторией.

1 – лабораторный образец – заводской образец после хранения и транспортировки;
2, 3 – после суспензирования и вакуумной сушки сначала в аппаратах ДС и ДИ, соответственно;
4 – после последовательных суспензирования и вакуумной сушки сначала в ДИ, затем в ДС.

б) Седиментационные кривые суспензий порошков, соответствующих кривым распределения 2-4.

для аналогичной серии, производной от мелкодисперсного порошка ЛП-11 (рис. 3). Неунимодальное МКР с плохо разрешенными пиками «лабораторного» порошка Π_0 (рис. 3а, кривая 1) в результате суспензионной обработки и «мягкой» сушки трансформируется в узкие унимодальные МКР (рис. 3а, кривые 2-4). Соотношение параметров распределений в серии образцов Π_1 - Π_3 в данном случае явно иное чем в генетически тождественной ей из предыдущего примера (табл. 1). Для порошка ЛП-11 статистиче-

ские параметры D_w и σ МКР образца Π_1 превосходят в ~ 1.5 раза аналогичные значения для образца Π_2 , а $\Pi_{1,2}$ в этом отношении занимает промежуточное положение. В то же время взаимное расположение КС (рис. 3б) свидетельствует об обратном соотношении средних размеров частиц в соответствующих суспензионных ансамблях одинаковой концентрации. Напрашивается вывод, что чем более интенсивно происходит измельчение порошка в суспензии, пребывающей в измельчителе-диспергаторе, тем более интенсивной агломерацией раздробленных частиц в высыхающем осадке оно сопровождается. В этой связи корректным следует считать сопоставление параметров пористой структуры готовой спеченной пленки с МКР не заводского порошка, а МКР сформировавшегося осадка из суспензии на металлической сетке после воздействия аппаратов ДИ и ДС, как это происходит в технологической цепочке.

Такое сравнение сделано на рис. 5. С хорошей точностью зависимости средних размеров пор – максимального D_m и «полупоточного» D_{Q2} от корректно определенного D_w частиц порошка, составляющих осадочный слой при изготовлении пористой пленки, можно представить прямыми линиями (рис. 5а). Не хуже линейное приближение и для взаимосвязи геометрической ширины распределения пор по размерам и стандартного отклонения МКР порошка Ф-4 перед спеканием (рис. 5б). Эти данные под-

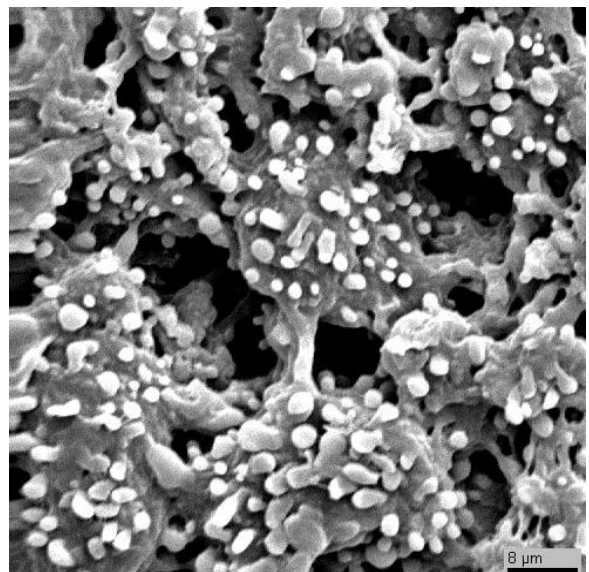
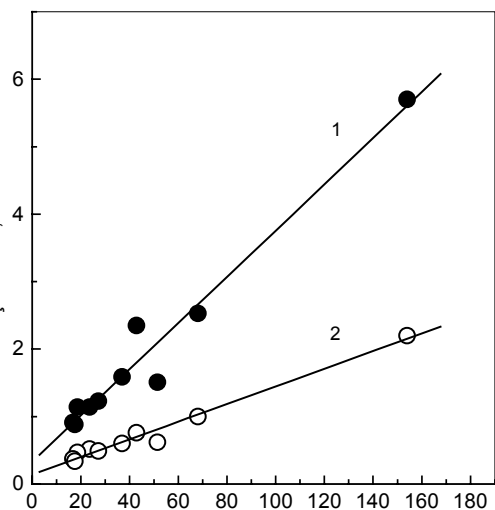
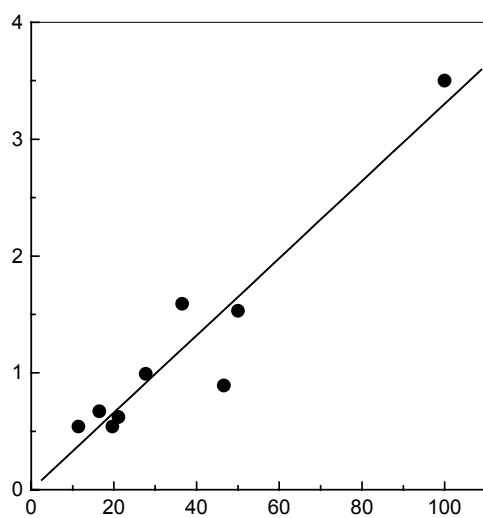


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок пористой пленки из фторопласта-4.



(а)



(б)

Рис. 5. Зависимость параметров пористой структуры пленки от средних размеров частиц порошка.

а) Зависимость максимального (1) и среднепоточного (2) размера пор от среднего размера частиц;

б) Зависимость ширины распределения пор от стандартного отклонения МКР.

тверждают концепцию преобладающей роли распределением по размерам частиц порошка в формировании макропористой структуры пленки, на которую влияют и другие факторы. К ним относятся несферичность частиц, изрезанность профиля поверхности, податливость, вызванная их внутренним фибриллярным строением. Наличие последнего в Ф-4Д доказано рентгеновским и электронно-микроскопическим методами в ряде работ [4, 5]. В этом плане Ф-4 изучен меньше. Мы наблюдали раскрытие внутренней

микрофибриллярной структуры гранул при растяжении наших пористых пленок из Ф-4 (рис. 6). Система микропор, присущих частицам порошка, наряду с макропористой составляющей определяет общую пористость $\Phi_{\text{пор}}$. Как следует из табл. 2, зависимость $\Phi_{\text{пор}}$ от D_w гранул обладает большой дисперсией, что отражает слабую корреляцию между этими величинами. Расчет по модели монодисперсных сферических частиц дает уровень макропористости ~ 30 об.%, а МКР частиц только уменьшает эту величину. Для изученных в настоящей работе пленок $\Phi_{\text{пор}}$ изменяется в пределах 50-57 об.% (табл. 2). Можно сделать вывод, что микропористое строение гранул (см. рис. 4) предопределяет по меньшей мере половину общей пористости.

Использование порошков различного гранулометрического состава позволяет в достаточно широких пределах варьировать пористую структуру пленок - изменять максимальный размер пор от 0.9 до 6 мкм, причем эквивалент статистической ширины распределения пор $(D_m - D_{Q/2}) / D_m$ сохраняется в достаточно узких пределах около 0.6 (см. табл. 2). Производительность пленок в зависимости от размеров пор изменяется в интервале $10-170 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \text{ ч атм.})$.

Прочностные характеристики пленок (разрывное напряжение $(\sigma_{\text{разр.}})$, относительное удлинение при разрыве $(\varepsilon_{\text{разр.}})$, модуль упругости (E) пленок) также существенно зависят от размеров частиц (см. табл. 2). К сожалению, прочностные характеристики пленок с размерами пор более 2 мкм становятся слишком низкими и

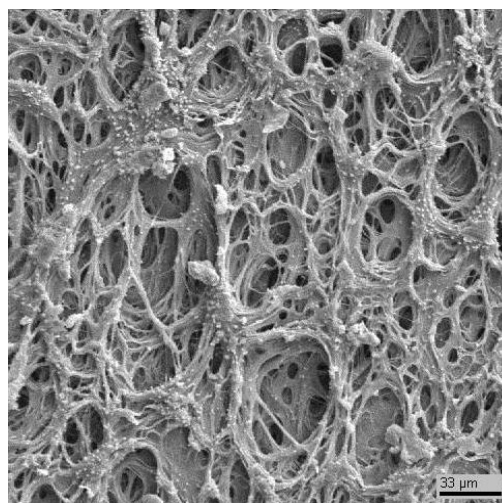


Рис. 6. Электронно-микроскопический снимок пористой пленки из фторопласта-4 после ориентационной вытяжки.

Таблица 2. Зависимость характеристик пористых пленок от размеров частиц порошка. Толщина пленок 300 мкм.

Образец	ЛП-2	ЛП-3	ЛП-4	ЛП-5	ЛП-6	ЛП-7	ЛП-8*	ЛП-9	ЛП-10	ЛП-11
$D_w, \text{мкм}$	154	68	42.9	51.5	36.9	23.6	27.2	18.6	16.7	17.5
$D_m, \text{мкм}$	5.7	2.53	2.86	1.51	1.59	1.14	1.23	1.14	0.91	0.88
$\Phi_{\text{пор}}, \text{об.}\%$	55.9	52.3	53	57.4	55.0	51.5	50.3	50	53.3	51.3
Производительность по воде, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \text{ ч атм})$	170	84	19	24	17	12	14	15	19	15
$\sigma_{\text{разр}}, \text{МПа}$	0.7	1.7	-	-	2.5	-	2.7	2.6	2.6	2.7
$\varepsilon_{\text{разр}}, \%$	11	37	-	-	78	-	108	108	110	110
$E, \text{МПа}$	13.2	21	-	-	23	-	26	26	25.5	27

делают невозможным гофрирование пленок, что необходимо для изготовления патронных фильтрующих элементов.

Представленные данные показывают, что регулирование рабочих характеристик пленок путем изменения гранулометрического состава порошков недостаточно эффективно. В большей степени регулирование пористой структуры можно осуществлять путем вытяжки пленок, изготовленных по описанной схеме.

Литература

1. Начинкин О.И. Полимерные микрофильтры. М.: Химия. 1985, 216 с.
2. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. Пер. с англ. М.: Мир. 1999. 513 с.
3. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. Расчет проницаемости по жидкости и по газу низкопо-

ристых гидрофобных мембран произвольной толщины. // Электрохимия. 2004. Т. 40. с. 185.

4. Костромина С.В., Зубов Ю.А., Ширина Н.Г., Томашпольский Ю.Я., Горбачева Л.Б. Исследование строения частиц сырого дисперсного политетрафторэтилена. //Высокомолек. соед. 1989. Т. 31. №. 2. С. 149.
5. Костромина С.В., Зубов Ю.А., Ширина Н.Г., Томашпольский Ю.Я. Структурные исследования процесса спекания сырого политетрафторэтилена. //Высокомолек. соед. 1990. Т. 32. №. 2. С. 445.