

05

Пористая пленка из политетрафторэтилена

© Е.Ю. Астахов, А.А. Шутов

Обнинский государственный технический университет
атомной энергетики

E-mail: shutov@iate.obninsk.ru

Поступило в Редакцию 15 сентября 2006 г.

Исследованы свойства спеченной из порошка политетрафторэтилена пористой пленки. Пористость пленок регулировалась в пределах 50–60%, максимальный диаметр пор составлял 1–3 μm . Разрывная нагрузка материалов достигала величины ~ 6 МПа при относительном удлинении $\sim 100\%$. Проанализировано влияние дисперсного состава порошка на механические свойства материала.

PACS: 61.43.Gt

1. Политетрафторэтилен (ПТФЭ) отличается уникальной стойкостью к действию химических реагентов, в том числе при высоких температурах $T \sim 200\text{--}300^\circ\text{C}$ [1]. Он не растворим ни в одном из известных растворителей, и изделия из него производятся путем прессования порошков при повышенных температурах.

Из-за высокой вязкости расплава $\sim 10^{10}$ Па \cdot с при $370\text{--}380^\circ\text{C}$ ПТФЭ не способен давать истинные растворы и при этих температурах переходит в вязкопластическое состояние. При $T > 425^\circ\text{C}$ полимер разрушает [1].

Даже при невысоких давлениях прессования возможно возникновение прочных связей между нагретыми частицами порошка с образованием пористой структуры. Однако по данным монографий [2,3] пористость

таких образцов не превышает 10–25%. Исходная формовочная композиция может представлять собой либо суспензию, либо смесь порошка ПТФЭ с жидким или твердым наполнителем, который затем удаляется.

Характерные масштабы пористости материала дают модели правильных упаковок шаров одинакового размера. Эти модели дают величину пористости от 0.26 для максимально плотной гранцентрированной упаковки до 0.66 для тетрагональной упаковки. Характерный диаметр пор составляет 0.3–0.4 диаметра шара. При хаотичной упаковке сфер пористость составляет 0.36 и близка к значению пористости объемно-центрированной упаковки [4].

Эксперименты и численные расчеты систем с частицами в виде стержней (игольчатой формы) показали, что подобные среды достигают больших значений пористости, чем упаковки сфер [5,6]. При больших значениях отношения длины стержня L к диаметру d пористость ϕ определяется соотношением $1 - \phi \sim 5d/L$ [7].

2. Пористые пленки из ПТФЭ были получены из суспензии порошка в изопропиловом спирте по следующей схеме. Суспензия с содержанием ПТФЭ 5–10% разливалась тонким слоем по подложке. Под проницаемой подложкой располагалась область пониженного давления с разрежением 1–2 кРа. Избыточным давлением удалялась жидкая фаза, и осаждался твердый компонент. В процессе осаждения мелкие частицы заносились потоком жидкости в поры между крупными частицами, и таким образом происходило уплотнение материала. Далее слой частиц спекался при $T = 380^\circ\text{C}$ в печи канального типа в течение 4–5 min. Толщина получаемой пленки регулировалась в пределах 100–500 μm , неоднородность образцов по толщине не превышала 5%.

Использовались два вида порошков с различным дисперсным составом. Порошки представляли собой смесь частиц неправильной полигональной формы с отношением максимального размера к минимальному $\sim 1-3$. На рис. 1 приведены распределения удельных объемов частиц порошка по размерам, полученные из данных по светорассеянию. Максимумы функций распределения порошков PN-20 и PN-50 лежат соответственно при 20 и 50 μm .

Пленки из порошков PN-20 и PN-50 имели разрывную нагрузку (5.7 ± 0.4) МПа и (2.3 ± 0.3) МПа соответственно. Показатели по относительному удлинению составляли $(110 \pm 15)\%$ и $(35 \pm 10)\%$.

Пористость пленок определялась по геометрическим размерам образца, а также путем взвешивания его в сухом состоянии и после полной пропитки в смачивающей жидкости (изопропиловом спирте).

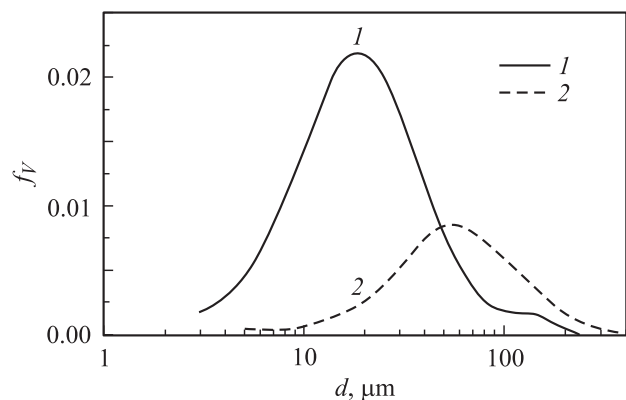


Рис. 1. Объемные функции распределения порошков ПТФЭ: 1 — PN-20, 2 — PN-50.

Сравнение данных показало, что поры преимущественно открытые. Пористость пленок PN-20 и PN-50 равнялась соответственно (57 ± 2) и $(62 \pm 5)\%$. Подпрессовка слоя давлением 0.1 МПа перед спеканием приводила к увеличению разрывной нагрузки и относительного удлинения и к уменьшению пористости до 52–53% в обоих образцах.

Проницаемость пленок исследовалась методом водной порометрии. Он основан на измерении количества прошедшей через пористую среду не смачивающей жидкости в зависимости от перепада давления на образце [2,3]. Вследствие капиллярных эффектов гидрофобная жидкость не проникает в материал, и течение жидкости начинается только после вытеснения воздуха из пор.

Для оценки структурных характеристик пористого пространства использовались модель цилиндрических каналов и модель шаров. В капиллярной модели предполагается, что поры представляют собой изолированные цилиндрические каналы. Запуск пористого пространства по расходу жидкости начинается при давлении в жидкости, превышающем капиллярное давление, соответствующее максимальному размеру пор. Пороговое давление p_m (давление первого пузырька) равно

$$p_m = \frac{4T \cos \theta}{D_M},$$

где T — коэффициент поверхностного натяжения жидкости, θ — краевой угол смачивания, D_M — максимальный диаметр пор.

Протекание жидкости через цилиндрическую пору диаметра D начнется, если разность давлений в жидкости и сухом капилляре превышает капиллярное давление $p_T = 4T \cos \theta / D$. Обозначим $D_p = 4T \cos \theta / p$. Положим, что течение в капилляре Пуазейлевское. Тогда расход не смачивающей жидкости $q(p, D)$ через один канал диаметром D при перепаде давления p на длине капилляра h равен

$$q(p, D) = \frac{\pi D^4 p}{128 \mu h} \begin{cases} 1, & D > D_p, \\ 0, & D < D_p, \end{cases} \quad (1)$$

где μ — вязкость жидкости.

Пусть $n(D)$ — функция распределения цилиндрических пор по диаметрам, такая что $n(D)\Delta D$ есть количество пор из диапазона $D, D + \Delta D$, приходящееся на единицу площади поверхности пленки. Это распределение отлично от нуля в интервале от наименьшего диаметра D_m до наибольшего D_M и имеет размерность m^{-3} . Для образца с пористостью ϕ имеем

$$\phi = \frac{\pi}{4} \int_{D_m}^{D_M} d(D) D^2 dD.$$

Расход жидкости $q_D(p, D)$ через каналы, диаметр которых заключен в диапазоне $D, D + dD$ в образце площадью S , равен

$$q_D(p, D) = q(p, D) S n(D) dD. \quad (2)$$

Подставляя (1) в (2) и интегрируя по всем диаметрам пор, получаем суммарный расход жидкости Q при фиксированном давлении p

$$Q(p) = S \int_{D_m}^{D_M} q(p, D) n(D) dD = \frac{\pi S p}{128 \mu h} \int_{D_m}^{D_M} n(D) D^4 dD. \quad (3)$$

Введем безразмерные переменные

$$y = \frac{D}{D_M}, \quad x = \frac{4T \cos \theta}{p D_M}, \quad \bar{n} = n S D_M, \quad \bar{Q} = \frac{32 \mu h Q}{\pi D_M^3 T \cos \theta}.$$

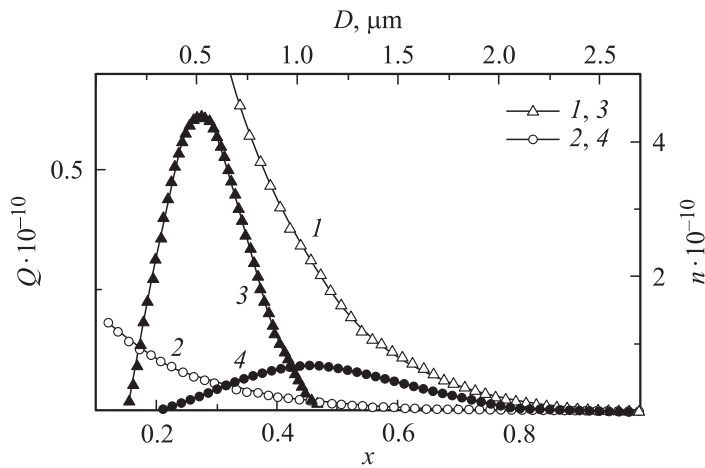


Рис. 2. Гидравлические характеристики пленок $Q(x)$ (кривые 1, 2), левая и нижняя оси. Распределение пор по размерам $n(D)$ (кривые 3, 4), правая и верхняя оси. 1, 3 — PN-20, 2, 4 — PN-50.

В новых переменных соотношение (3) приобретает вид

$$\bar{Q}(x) = \int_x^1 \frac{y^4 n(y)}{x} dy, \quad (4)$$

причем x и y изменяются в одинаковых пределах $a \leq x, y \leq 1$, где $a = D_m/D_M$.

Измерение проницаемости проводилось на образцах толщиной $h = 0.3 \text{ mm}$ и диаметром 90 mm в диапазоне давлений $(0-6) \text{ bar}$. Косинус краевого угла для воды и ПТФЭ составляет $\cos \theta = 0.309$, максимальный диаметр пор пленок PN-20 и PN-50 равен соответственно 1.1 и $2.66 \mu\text{m}$. На рис. 2 приведены зависимости расхода от давления для этих пленок (кривые 1 и 2). Погрешность измерений не превышала 15%.

Распределение пор по размерам определялось путем решения интегрального уравнения (4) методом регуляризации [8]. На рис. 2 приведены функции распределения пор по диаметрам (кривые 3 и 4), восстановленные по экспериментальным зависимостям $\bar{Q}(x)$.

Пористый материал представляет собой совокупность отдельных гранул разного размера. Оценим характерный размер частиц, которые формируют типичный размер пор, следующим образом. Из рис. 2 видно, что каналы в образцах имеют распределение с характерным диаметром D_{eff} , соответствующим пику распределения. Пусть пористое пространство представляется в основном K одинаковыми цилиндрическими каналами диаметром D_{eff} . Пористость ϕ и общая поверхность пор Σ в этой модели равны

$$\phi = \frac{\pi D_{eff}^2 K}{4S}, \quad (5)$$

$$\Sigma = \pi D_{eff} h K. \quad (6)$$

С другой стороны, в модели шаров пористое пространство представляет собой внешность непересекающихся сфер. Положим, что все шары имеют одинаковый диаметр d_{eff} и их M штук. В этом случае пористость и поверхность пор равны

$$\phi = 1 - \frac{\pi d_{eff}^3 M}{6Sh}, \quad (7)$$

$$\Sigma = \pi d_{eff}^2 M. \quad (8)$$

Положим, что пористость и поверхность пор в обеих моделях совпадают. Исключая M , K , S , h из (5)–(8), находим связь характерных диаметров

$$d_{eff} = \frac{3}{2} \frac{1 - \phi}{\phi} D_{eff}.$$

При пористости $\phi = 0.6$ имеем $d_{eff} = D_{eff}$, т.е. характерные диаметры порообразующих частиц пленок PN-20 и PN-50 составляют $0.5\text{--}1\ \mu\text{m}$.

3. Путем подбора дисперсного состава порошка ПТФЭ получена пленка с пористостью $\sim 50\text{--}60\%$ и максимальным размером пор $1\text{--}3\ \mu\text{m}$. Пленки, сформированные из тонкодисперсных порошков, в 4–5 раз уступают монолитным образцам по разрывной нагрузке и относительному удлинению.

При одинаковой морфологии частиц и близких по форме, но смещенных массовых функциях распределения были получены близкие значения пористости пленок. Это согласуется с методом подготовки спекаемого слоя, когда пространство между крупными частицами заполняется более мелкими.

В то же время, смещение функции распределения существенно влияет на прочность пористого материала, которую можно характеризовать количеством контактов с ближайшими частицами, приходящихся на данную частицу. Пленка в основном формируется из частиц, диаметр которых соответствует максимуму массовой функции распределения (рис. 1). Однако количество контактов определяется функцией распределения количества частиц по размерам, которая имеет максимум в области 2–5 μm . В порошке PN-20 мелких частиц больше, чем в PN-50, этим и объясняется большая прочность первого.

Список литературы

- [1] Панин Ю.А., Малевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978. Гл. 2.
- [2] Начинкин О.И. Полимерные микрофильтры. М.: Химия, 1985. Гл. 2, 5.
- [3] Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. Гл. 3, 4.
- [4] Scott G.D., Kilgour D.M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1969. V. 2. P. 863–866.
- [5] Mota M., Teixeira J.A., Bowen W.R., Yelshin A. // Minerals Eng. 2003. V. 16. P. 135–144.
- [6] Williams S.R., Philipse A.P. // Phys. Rev. E. 2003. V. 67. P. 051301.
- [7] Philipse A.P. // Langmuir. 1966. V. 12. P. 1127–1133.
- [8] Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1974. Гл. II.