

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
МЕХАНИЗМА СПЕКАНИЯ ПОЛИТЕТРАФОРЭТИЛЕНА
(ФТОРОПЛАСТА-4)**

B. A. Каргин, A. A. Горина, T. A. Корецкая

В последние годы электронно-микроскопический метод исследования нашел широкое применение для исследования характера надмолекулярных структур полимеров, который, как известно, в значительной степени определяет физико-механические свойства полимерных материалов. Этот метод позволяет непосредственно наблюдать и фиксировать различные структурные изменения, происходящие в полимерном объекте под влиянием тех или иных воздействий.

В настоящей работе сделана попытка использования электронно-микроскопического метода для изучения механизма спекания политетрафорэтилена (ПТФЭ) — процесса, имеющего важное значение в технологии переработки этого материала.

Очень интересно установить, что происходит при спекании полимера, сохраняют ли частицы его свою индивидуальность или претерпевают химические изменения, имеет ли место плавление полимера, в обычном смысле слова, с образованием монолитной массы или лишь частичное увеличение контакта между частицами. Известно, что электронно-микроскопический метод уже применялся при исследовании механизма спекания низкомолекулярных веществ [1].

Объектом нашего исследования служил ПТФЭ, как порошкообразный, так и в виде суспензий. Исследования проводили при помощи электронного микроскопа типа ЭМ-100 при ускоряющем напряжении порядка 75 кв и прямом электронно-микроскопическом увеличении порядка 20 000. В качестве объектоносителя применяли коллоидевокварцевые пленки — подложки, покрывавшие диафрагмы (объектодержатели), представляющие собой диски из сплава платины и золота и имеющие отверстия с диаметром 0,05—0,08 мм. Методики нанесения коллоидевой пленки на диафрагмы и последующего нанесения кварцевой пленки на коллоидевую описаны в литературе [2]¹. Исследование подвергали четыре партии суспензии и одну партию порошкообразного ПТФЭ.

Исследование суспензий ПТФЭ. Исходным материалом для исследования служили концентрированные суспензии (4,6—27,0%) ПТФЭ. При приготовлении образцов для электронно-микроскопических исследований эти суспензии сильно разбавляли спирто-водной смесью (1 : 1). Степень разбавления в каждом случае определяли эмпирическим посредством наблюдения объекта в электронном микроскопе. Ориентировочный расчет показывает, что концентрация исследуемого полимера находилась в пределах 0,07—0,007%. Каплю разбавленной суспензии при помощи пипетки наносили на диафрагму, покрытую коллоидевокварцевой подложкой. Разбавитель испарялся при комнатной температуре, после чего объект наблюдали и фотографировали в электронном микроскопе. Затем осуществляли спекание полимера, помещая диафрагмы с объектом в му-

¹ Наныление кварца осуществляли в специальной вакуумной установке ВУП-2.

фельную печь в закрытых чашечках Петри, изготовленных из термостойкого стекла. После охлаждения объекты вновь наблюдали в электронном микроскопе.

С целью выявления влияния электронного пучка на изучаемые объекты параллельно проводили опыты, в которых образцы не подвергали исследованию в электронном микроскопе до спекания (до термообработки). Результаты исследований изложены на основании многократных повторных наблюдений объектов, наиболее характерные из которых фотографировались. ПТФЭ изучали в виде суспензий различных разбавлений, при температурах спекания 370°, 380°, 420° и 450°. Продолжительность спекания варьировалась от 10 до 30 мин. Спекание проводили в воздушной среде, а также в вакууме при остаточном давлении 10^{-6} мм рт. ст. Для того чтобы провести спекание в вакууме, диафрагмы с исследуемым веществом на коллоидиевокварцевых подложках помещали в кассету, которую устанавливали на дно ампулы из молибденового стекла. В ампуле создавали глубокий вакуум. Затем ампулу с содержимым помещали в муфель, где проводилось спекание исследуемого полимера; после охлаждения ее осторожно вскрывали и образцы исследовали в электронном микроскопе. Наиболее характерные результаты электронно-микроскопических исследований суспензий ПТФЭ фиксировались на электронных микрофотографиях (рис. 1—7).

На рис. 1, а, 2, а, 3, а показаны электронные микрофотографии ПТФЭ из суспензии до спекания, на рис. 1, б, 2, б, 3, б — микрофотографии тех же образцов после спекания при температурах 380°, 420° и 450°. На рис. 4 и 5 показаны микрофотографии ПТФЭ из суспензии после спекания при температурах 420° и 450°. Эти образцы не исследовали в электронном микроскопе до спекания, т. е. подвергли воздействию электронного пучка лишь один раз (условно мы называли их необлученными). На рис. 6, а и 7, а представлены микрофотографии ПТФЭ из суспензии до спекания, на рис. 6, б и 7, б — микрофотографии этих же образцов после спекания в условиях глубокого вакуума при температурах 380° и 420°.

Результаты исследований ПТФЭ из суспензий показали, что:

1) В случае небольших концентраций полимера в исследуемых суспензиях на электронных микрофотографиях видны как отдельные частицы, так и группы их, а также вторичные структуры, образованные соединением отдельных частиц или их групп, похожие на сетку (рис. 1, а, 1, б, 2, а). Подчерченные размеры частиц находятся в пределах 750—1500 Å. Такие частицы, по-видимому, представляют собой агрегаты макромолекул. С увеличением концентрации исследуемых суспензий образуется пористая масса (рис. 3, а и 6, а).

2) При спекании полимера в исследуемом интервале температур 370—450° не происходит слияния частиц с образованием монолитной массы или хотя бы частичного увеличения контакта между частицами (рис. 1, б, 2, б, 3, б и 6, б, 7, б). Следовательно, при спекании ПТФЭ в указанном интервале температур не происходит общего плавления частиц.

3) При спекании политетрафторэтилена при температурах 370—380° не имеют места видимые в пределах разрешения электронного микроскопа изменения (рис. 1, б и 6, б). По-видимому, полимер сохраняет не только свою химическую индивидуальность, но и взаимное расположение цепных макромолекул в пространстве.

4) При спекании полимера при температуре 420° у менее термостойкой суспензии наблюдалось уже частичное разрушение (рис. 2, б и 7, б), а при спекании при температуре 450° — значительный химический распад (рис. 3, б). У более термостойких суспензий даже при температуре спекания, равной 450°, имела место лишь незначительная деструкция (электронные микрофотографии в настоящей работе не приводятся).

У исследуемых образцов, не облученных перед спеканием, химический распад при указанных температурах спекания происходит интенсивнее

(рис. 4 и 5); следовательно, облучение ПТФЭ перед спеканием электронным пучком повышает его термостойкость.

5) Исследование спекания ПТФЭ, как в воздушной среде, так и в условиях глубокого вакуума (остаточное давление 10^{-6} мм) показало, что кислород воздуха, по-видимому, не оказывает влияния на полимер при спекании (электронные микрофотографии, представленные на рис. 1, б и 2, б, аналогичны микрофотографиям, показанным на рис. 6, б и 7, б).

Исследование порошкообразного ПТФЭ. Поскольку размер частиц порошкообразного ПТФЭ имеет порядок, значительно превышающий размеры поля зрения электронного микроскопа, и поскольку сам порошок обладает способностью образовывать крупные агрегаты, пришлось дробить частицы порошка. Дробление осуществляли в спирто-водной среде в аппарате УВВ в течение 100—200 час. По окончании дробления сuspensionia отстаивалась. Пробы для исследования отбирали пипеткой из верхнего слоя и в виде капель наносили на подложки. Удаление дисперсионной среды производили при комнатной температуре. Затем проводили исследование объектов в электронном микроскопе. Условия спекания были аналогичны указанным выше. Спекание в вакууме не проводили.

Результаты наиболее показательных электронно-микроскопических исследований порошкообразного ПТФЭ представлены на микрофотографиях (рис. 8, а — 10, б). На рис. 8, а, 9, а, 10, а показаны электронные микрофотографии порошкообразного ПТФЭ до спекания, на рис. 8, б, 9, б, 10, б — микрофотографии этих же исследуемых образцов после спекания при температурах 380°, 420° и 450°.

Результаты исследования порошкообразного ПТФЭ показали, что: а) тонкодиспергированный порошкообразный ПТФЭ представляет собой бесформенные образования с размерами частиц от полумикрона до нескольких микрон (рис. 8, а, 9, а, 10, а); б) при спекании полимера при температурах 370—380° эти образования сохраняются без изменений (рис. 8, б); в) при спекании порошкообразного ПТФЭ при температурах 420—450° наблюдается разрушение крупных агрегатов полимера с отделением мелких частиц (рис. 9, б, 10, б). Можно предположить, что при этом имеет место химическое разрушение с образованием низкомолекулярных продуктов; г) при спекании полимера в исследуемом интервале температур 370—450° не наблюдалось плавления полимерного вещества, т. е. переход его в вязко-текущее состояние.

Обсуждение результатов

В ряде работ по исследованию аморфных и кристаллических полимеров [3—9] методом электронной микроскопии установлено, что в аморфных полимерах существует известная упорядоченность в расположении цепей, выражаящаяся в образовании агрегатов пачечного типа, геометрически правильная форма которых напоминает огранку кристаллов. При кристаллизации полимеров происходит улучшение порядка, уже существующего в аморфном состоянии. На основании результатов этих исследований было высказано предположение, что цепные макромолекулы в конденсированной фазе объединены в асимметричные агрегаты — «пачки». Одна и та же цепь проходит через несколько областей высокой и относительно низкой упорядоченности, не выходя при этом за пределы пачки, и сохраняет по всей своей длине возникшее в основном взаиморасположение с соседними цепями [10]. В работе [9] при исследовании картины рассеяния электронов политрифторменохлорэтиленом показано, что выше его температуры плавления известная упорядоченность в структуре полимера сохраняется.

Результаты электронно-микроскопического исследования, изложенные в настоящей работе, хорошо согласуются с пачечной моделью над молекулярной структурой кристаллических полимеров. По-видимому, цепные

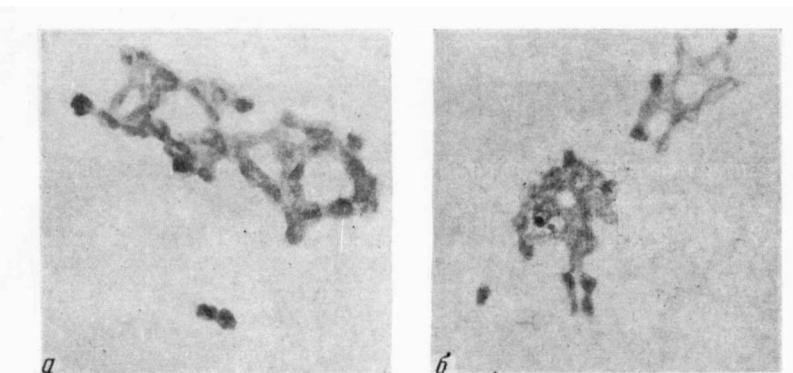


Рис. 1

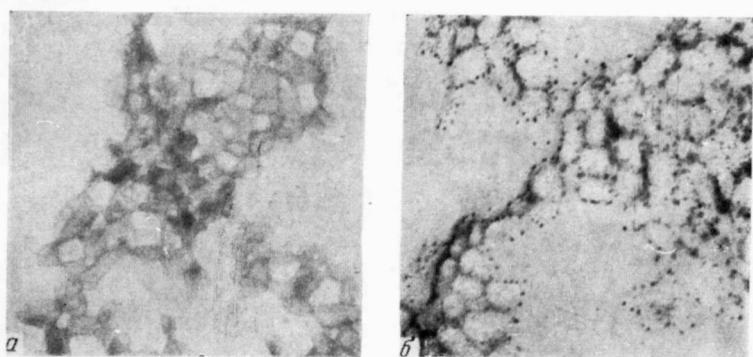


Рис. 2

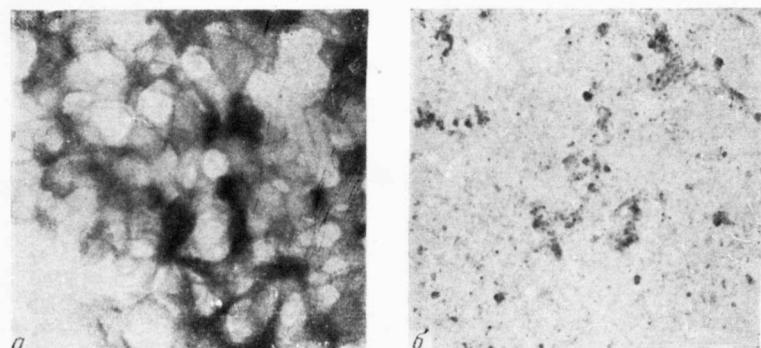


Рис. 3

Рис. 1, 2, 3. Электронные микрофотографии политетрафторэтилена из суспензии ($\times 18000$):

a — до спекания; *b* — после спекания;
Температура спекания: 1,*b* — 380; 2,*b* — 420, 3,*b* — 450°

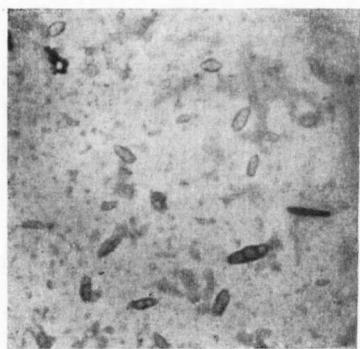


Рис. 4

Рис. 4. Электронные микрофотографии политетрафторэтилена из суспензии после спекания при 420° до спекания образец не исследовался в электронном микроскопе ($\times 18000$)
Рис. 5. То же при 450°

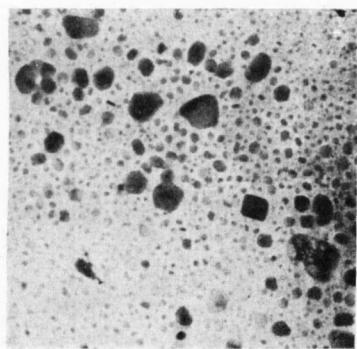


Рис. 5

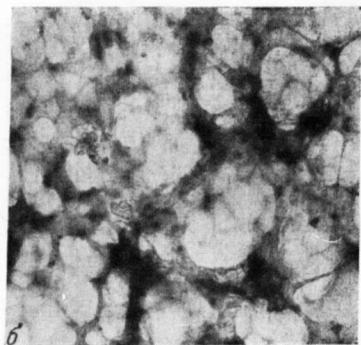
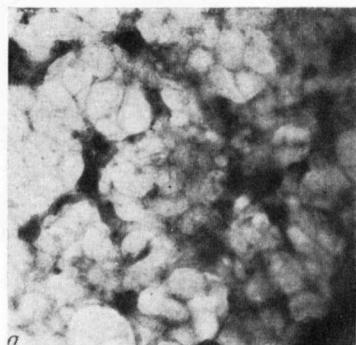


Рис. 6

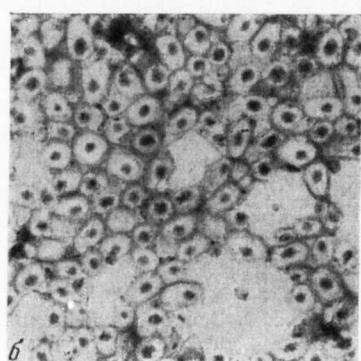
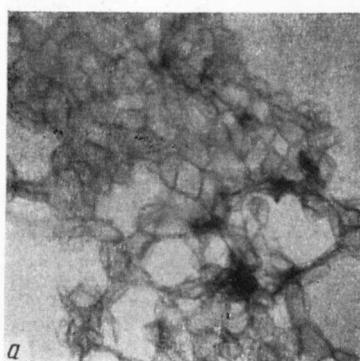


Рис. 7

Рис. 6, 7. Электронные микрофотографии политетрафторэтилена из суспензии ($\times 18000$): a — до спекания; b — после спекания в вакууме — при остаточном давлении 10^{-6} м.м. рт. ст.
Температура спекания: $6, b$ — 370° ; $7, b$ — 420°

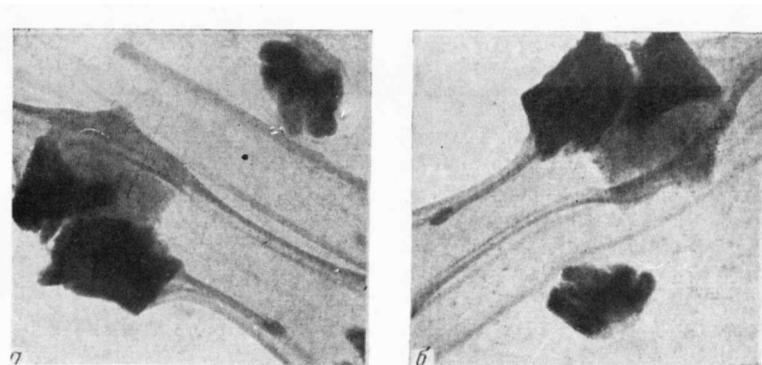


Рис. 8

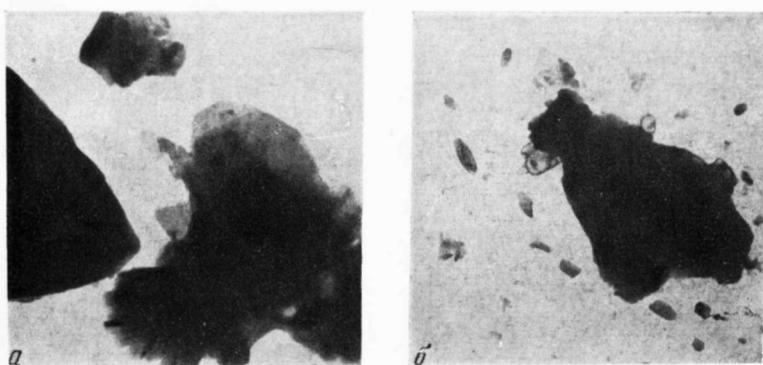


Рис. 9

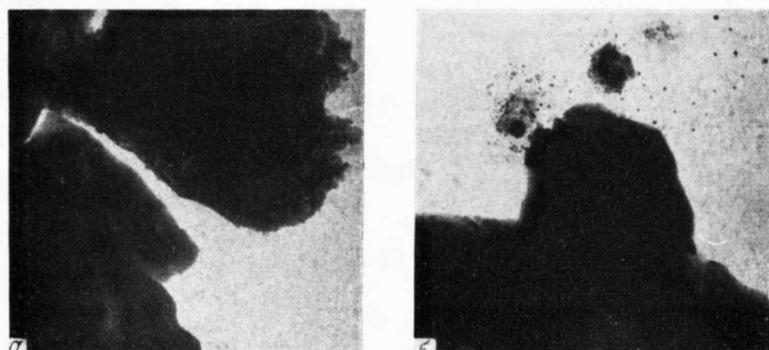


Рис. 10

Рис. 8, 9, 10. Электронные микрофотографии порошкообразного политетрафторэтилена ($\times 18000$): *a* — до спекания; *b* — после спекания

Температура спекания: 8,*b* — 380; 9,*b* — 420; 10,*b* — 450°

макромолекулы политетрафторэтилена упакованы в пачки, которые, в свою очередь, соединяются в более крупные образования — кристаллы, вторичные структуры сетчатого строения.

Если температура плавления кристаллов политетрафторэтилена (нарушение упорядоченности по звеньям цепи) равна 327° , то разрушить геометрическую упаковку пачек полимера, т. е. добиться истинно вязкого течения его, не удалось даже при температуре 450° (максимальная температура спекания, использованная в настоящей работе), а в работе Банна и др. [11] даже при температуре 500° . По-видимому, температура текучести значительно превышает температуру химической деструкции полимера.

В результате проведенного электронно-микроскопического изучения механизма спекания политетрафторэтилена в интервале температур $370—450^\circ$ было установлено, что при этом не происходит обычного плавления массы полимера, приводящего к слиянию частиц и получению монолитной массы вещества, а также не имеет места даже частичное увеличение контакта между частицами. Поэтому для производства изделий из ПТФЭ с высокими физико-механическими свойствами необходимо перед спеканием заготовок или в процессе спекания их осуществить максимально возможный контакт между частицами, в результате которого за счет взаимной диффузии цепных молекул или их участков из одного объема в другой исчезают междучастичные поверхности раздела при спекании и образуется монолитное изделие. Увеличение контакта между частицами порошка ПТФЭ может быть достигнуто двумя путями: во-первых, за счет сближения частиц внешними силами, как при таблетировании заготовок, так и при спекании их (в закрытых формах, т. е. под давлением), и, во-вторых, за счет ускорения процесса диффузии цепных макромолекул при спекании, которая способствует слиянию частиц.

Результаты работы находятся в согласии с ранее проведенными исследованиями [12, 13, 14].

Выводы

Проведено электронно-микроскопическое изучение механизма спекания политетрафторэтилена в интервале температур $370—450^\circ$. Было установлено, что в этих условиях не происходит обычного плавления массы полимера, приводящего к слиянию частиц и получению монолитной массы вещества. Характер вторичных агрегатов после спекания остается неизменным. Не происходит даже частичного увеличения контакта между ними.

Полученные результаты могут быть объяснены на основе представлений о пачечном строении полимеров, развивающихся в последние годы.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
18 X 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Дорин, Ж. техн. физ., 25, 577, 1955.
2. А. А. Лебедев, Электронная микроскопия, ГИТЛ, 1954, стр. 500, 504.
3. В. А. Каргин, Д. И. Лейпунская, Ж. физ. химии, 14, 312, 1940.
4. В. А. Каргин, Д. И. Лейпунская, Ж. физ. химии, 15, 1011, 1941.
5. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., 19, 133, 1957.
6. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, В. Б. Рыжов, Высокомолек. соед., 1, 182, 1959.
7. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, Докл. АН СССР, 122, 97, 1958.
8. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Докл. АН СССР, 110, 1015, 1956.
9. А. В. Ермолина, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Кристаллография, 2, 623, 1957.
10. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.

11. C. W. Vinn, A. J. Cobbold, R. P. Palmer, J. Polymer Sci., 28, 365, 1958.
12. А. А. Горина, В. А. Карагин, П. М. Козлов, В. Н. Котрелев, Хим. пром-сть, № 8, 5, 1957.
13. А. А. Горина, В. А. Карагин, П. М. Козлов, Хим. пром-сть, № 2, 134, 1959.
14. А. А. Горина, В. А. Карагин, Коллоидн. ж., 21, 276, 1959.

ELECTRON MICROSCOPIC STUDY OF THE MECHANISM OF
SINTERING OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE (FTUOROPLAST-4)

V. A. Kargin, A. A. Gorina, T. A. Koretskaya

S u m m a r y

Polytetrafluoroethylene has been shown to possess a packet structure, i. e. the macromolecular chains are aggregated in packets which in turn are united into larger aggregates, producing secondary structures of a network character.

It has been found that in the sintering temperature range investigated (370—450° C) no melting that would lead to formation of an integrated mass takes place, nor is there even a partial increase in particle contact.