

УДК 541.64:539.2

**МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
И ДЕСТРУКЦИИ ФТОРОПЛАСТОВЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ
МЕТОДАМИ КОНДЕНСАЦИИ И СПЕКАНИЯ ПОРОШКА
В ВАКУУМЕ**

*Багмут А. Г., Никитский В. П., Пусан В. Ф.,
Свечкин В. П., Сокол А. А., Тарташовская И. Х.*

Методами оптической и электронной микроскопии изучены структура и термическая деструкция пленок и покрытий фторопласта, полученных методами конденсации и спекания порошка в вакууме. Показано, что изменение температуры нагревания расплава покрытия фторопласта в интервале 250–450° оказывает существенное влияние на характер микроструктуры покрытий. Проведено исследование влияния температуры подложки на структуру конденсатов фторопласта. Методом «in situ» проведено электронно-микроскопическое изучение эволюции структуры свободных фторопластовых пленок, полученных вакуумной конденсацией, в процессе их нагревания в колонне микроскопа.

Одним из классов полимеров, используемых в различных областях современной техники с повышенными требованиями к химической и термической стойкости, являются фторопласти. Большинство известных фторопластов имеют максимальные рабочие температуры 250–300° [1]. Расширение областей использования фторопластов в первую очередь связано с увеличением пределов их термической стойкости, что является невозможным без понимания физических особенностей структурного механизма термической деструкции. Наиболее удобными объектами для изучения механизма деструкции современными структурными методами являются тонкие пленки и покрытия фторопластов, полученные различными методами.

В литературе имеются работы по исследованию главным образом химического состава продуктов термической деструкции фторопластов [2, 3]. Вопросы же изучения структурных особенностей механизма деструкции до настоящего времени изучены недостаточно.

В настоящей работе методами оптической и электронной микроскопии «in situ» проведено исследование термической деструкции покрытий и пленок из сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (фторопласти-4МБ) при нагревании в вакууме 10^{-3} – 10^{-4} Па в интервале температур 250–500°.

Покрытия из фторопласта получали методом спекания в вакууме порошка, нанесенного на кольцевую подложку из стали 1Х18Н9Т распылением в электростатическом поле. Локальным нагреванием участка кольцевой подложки на ней создавали градиент температур, что позволяло в одном эксперименте получать непрерывный набор состояний покрытия в зависимости от температуры. Контроль температуры вели с помощью серии термопар, вмонтированных непосредственно в подложку. Проводили эксперименты по спеканию порошка и в условиях изотермической выдержки при разных температурах из указанного интервала.

Пленки из фторопласта получали также методами взрывного термического и электронно-лучевого испарения порошка в вакууме. Известно [4, 5], что в результате нагревания фторопласта в вакуумной камере до температуры испарения образуются как молекулы мономера, так и целые фрагменты полимерных молекул с различной молекулярной массой, которые при осаждении на поверхность нагретой подложки реополимеризуются и образуют покрытие. При взрывном испарении порошок загружали в танталовую лодочку и испаряли при мгновенном разогреве ее импульсом тока. Для предотвращения выбросов порошка лодочку закрывали тонкой крышкой с отверстиями. Электронно-лучевое «испарение» осуществляли при сканировании электронного луча по поверхности «испаряемого» порошка фторопласта, что позволяло получать пленки различной толщины.

Исследование микроструктуры пленок проводили при комнатной температуре методами оптической микроскопии на отражение и электронной микроскопии на просвет по методике [6]. Термодеструкцию изучали методом электрооно-микроскопических исследований «*in situ*», т. е. воздействие на объект и наблюдение за его поведением проводили одновременно в электронном микроскопе. Для этого исследуемый образец помещали в специальный патрончик, снабженный нагревательным устройством, обеспечивающим широкий диапазон изменения температуры. Температуру образца контролировали по току нагревательного элемента согласно калибровочному графику. Для предотвращения образования углерода на образце за счет разложения паров масла под воздействием электронного луча применяли методику защиты объекта от загрязнения, при которой пары углеводородов, находящиеся в районе объекта, вымораживали с помощью жидкого азота.

Микроскопический анализ на отражение показал, что после нагревания до температур 280–300° покрытие становится прозрачным и сквозь него отчетливо просматривается структура шлифованной подложки (рис. 1, а). Наблюдаются отдельные неоднородности, обусловленные неполным растеканием расплава полимера по подложке. При 320–340° выявляется тонкая сетка границ (рис. 1, б), которая при более высоких температурах подложки проявляется отчетливее и рельефней, приобретая при температуре 360° вид, представленный на рис. 1, в. Размеры проявившихся зерен составляют в среднем 20–30 мкм. Подобная структура обусловлена, по-видимому, тем, что при температурах спекания выше температуры плавления фторопласта (~280°) снижается вязкость расплава, увеличивается подвижность и гибкость полимерных цепей и облегчается сток продуктов деструкции на поверхности раздела молекулярных комплексов. В результате этих процессов при последующем охлаждении расплава возникают гранулоподобные образования. С повышением температуры расплава до 370–380° растут сферолиты, размеры которых колеблются в пределах 20–40 мкм (рис. 1, г). Отчетливо видна фибриллярная структура отдельных сферолитов (рис. 1, г, д). Выше этих температур наряду с дальнейшим образованием и ростом сферолитов начинается растрескивание покрытия (рис. 1, д).

Из расплава, нагретого до 410–440°, кристаллизуются многогранные макросферолиты с размерами 200–300 мкм (рис. 1, е). При температурах выше 450–470° покрытие полностью «испаряется» с подложки.

Таким образом, изменение температуры нагревания расплава покрытия фторопласта в интервале 250–450° оказывает существенное влияние на характер микроструктуры покрытий. В результате нагревания порошка фторопласта до температур выше $T_{пп}$ и последующего охлаждения до комнатной температуры наблюдаются сферолитные формы кристаллизации, свидетельствующие о частичной кристаллизации фторопластовых покрытий. По данным работы [3], степень кристаллизации фторопласта для охлажденных из расплава образцов составляет 40–50%. Различные надмолекулярные структуры сферолитного типа в зависимости от температурных режимов переработки фторопластика-4 наблюдали также в работе [7]. По-видимому, разрыв слабых связей в макромолекулах и дробление их на макромолекулы с меньшей молекулярной массой за счет теплового движения при повышении температуры облегчает различные структурные перестройки в процессе термической деструкции.

Предложенное в настоящей работе сочетание локальности микроскопического метода исследования с возможностью получения (на кольцевой подложке с градиентом температур) непрерывного ряда состояний пленки в зависимости от температуры позволяет выявлять начальные стадии термодеструкции пленок с одновременным определением размеров элементов надмолекулярной структуры, по границам которых начинается деструкция. В то же время эксперименты с кольцевой подложкой при симметричном нанесении слоев полимера относительно нагревателя позволяют в одинаковых температурных режимах проводить сравнительный анализ двух типов покрытий, различающихся по какому-либо признаку.

Проведено исследование влияния температуры подложки на структуру конденсатов фторопласта. На рис. 2, а представлена электронная микрофотография структуры пленки фторопласта, полученной на грани (001)

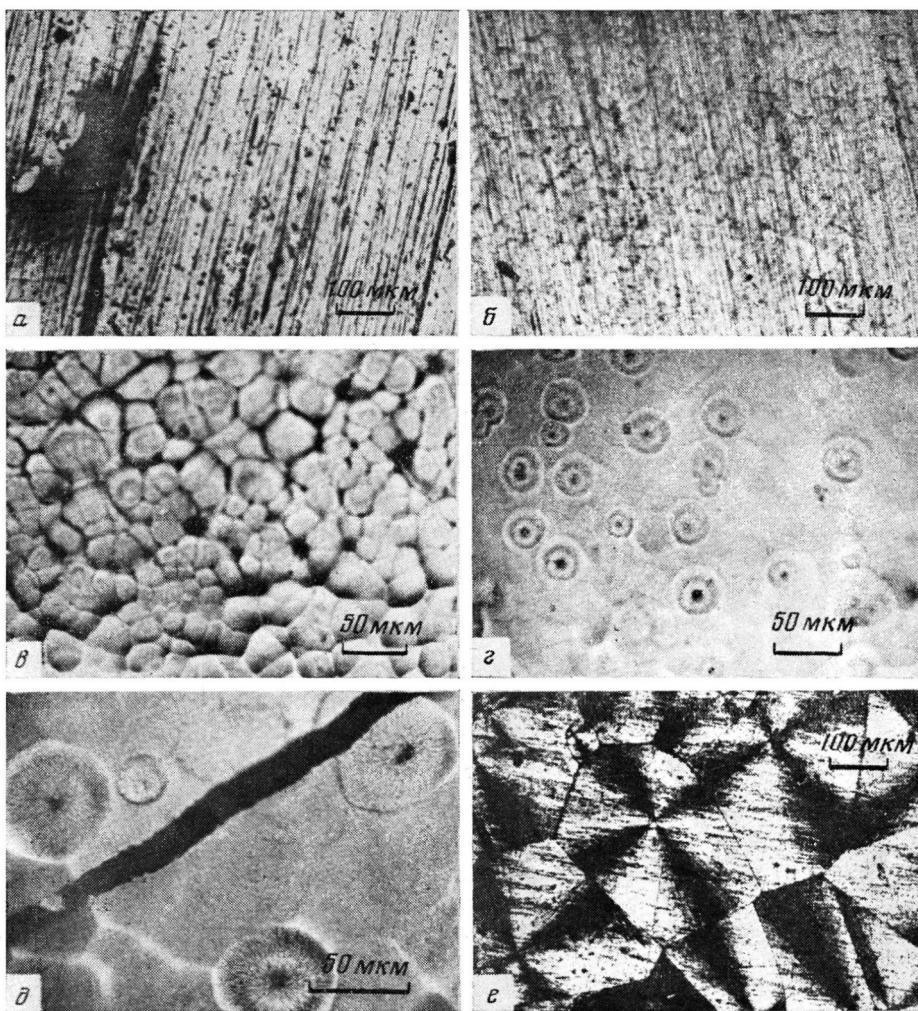


Рис. 1. Микрофотографии на отражение поверхности покрытия фторопласта в результате спекания порошка в вакууме на кольцевой подложке с градиентом температур в интервале 250–450° и последующего охлаждения до комнатной температуры; температура подложки 300 (а), 330 (б), 360 (в), 370 (г), 390 (д) и 430° (е); свет поларизованный

кристалла KCl при $\sim 300^\circ$. Исследования вакуумных конденсатов проводили при комнатной температуре (без учета радиационного нагревания) с использованием метода усиления фазоконтрастной составляющей изображения за счет дефокусировки объективной линзы микроскопа. Видны развитые микрофибриллярные волокна, лежащие в плоскости подложки. Электронограмма, приведенная на рис. 2, а, свидетельствует о частичном упорядочении фибрилл сферолитов в плоскости подложки за счет ее ориентирующего воздействия в процессе роста. При более высокой температуре подложки ($\sim 360^\circ$) наблюдается переход от фибриллярной формы роста к островковой (рис. 2, б). Возможно, что промежутки между островками не пусты, а являются канавками меньшей толщины; сплошность пленки при этом не нарушается, а появляется сетка границ, подобная представленной на рис. 1, б для покрытия, полученного спеканием порошка в вакууме при той же температуре подложки. Дальнейшее повышение температуры подложки приводит к реиспарению фторопласта, и при температурах выше 450° образуются лишь отдельные островки, по-видимому, уже иного состава. Наиболее однородные вакуумные конденсаты фторопласта с характерной микрофибриллярной структурой были получены при температурах подложки 280 – 300° . Следует

также отметить стойкость к электронному облучению фторопластовых конденсаторов, выдерживающих воздействие интенсивных электронных пучков без заметных структурных изменений.

Нами было проведено электронно-микроскопическое изучение «*in situ*» эволюции структуры свободных фторопластовых пленок, полученных методом вакуумной конденсации в процессе их нагревания в колонне микроскопа. Структура пленки фторопласта в исходном состоянии показана на рис. 3, а. Отчетливо видна сетка границ, разделяющих участки пленки, которые образовались по островковым и фибрillлярным формам роста (как на рис. 2, б). Картина микродифракции, приведенная в левом верхнем углу каждого снимка на рис. 3, свидетельствует о том,

Межплоскостные расстояния (\AA) в образце фторопласта при нагревании и графита

Фторопласт при			Графит [8, 9]	
420°	450°	500°	$d, \text{\AA}$	(hkl)
2,73	2,71	—	3,34	(002)
—	—	2,42	2,13	(100)
—	2,01	1,97	2,04	(101)
—	1,89	1,83	1,801	(102)
—	1,79	—	1,675	(004)
—	1,57	1,48	1,541	(103)
—	—	1,22	1,23	(110)
1,11	1,16	—	1,154	(112)
—	—	1,08	1,065	(200)
0,96	0,98	1,03	0,991	(114)
—	—	0,77	0,8056	(210)

что до начала нагревания в колонне микроскопа пленка находилась в аморфном состоянии. При увеличении температуры до 380–400° никаких существенных структурных изменений, за исключением коробления и изгибов пленки, не наблюдалось. Качественные изменения в пленке фторопласта имели место при температурах выше 400°. При этом в матрице пленки фторопласта образуются продукты деструкции, наблюдаемые на электронно-микроскопическом изображении в виде темных точек и включений каплевидной формы (рис. 3, б). Преимущественное образование включений при нагревании происходит по границам структурных образований в пленке. Каждая темная точка в процессе нагревания увеличивается в размере за счет притока продуктов деструкции из матрицы фторопласта и превращается в образование каплевидной формы. Рост темных капель происходит также за счет поглощения крупных капель более мелкими (по механизму коалесценции) (рис. 3, в). Приводимые для каждого снимка картины микродифракции свидетельствуют об изменении химического состава с ростом температуры, в частности об увеличении содержания углерода в пленке, который, по-видимому, находится в частично графитизированном состоянии. Дальнейшее повышение температуры интенсифицирует разрушение фторопластовой пленки. Микрофотографии, иллюстрирующие развитие деструкции, представлены на рис. 3, г, д. Следует отметить также заметное увеличение степени кристалличности, которое можно объяснить увеличением содержания в пленке графитизированного углерода при удалении легколетучих продуктов деструкции. Об этом свидетельствует таблица значений межплоскостных расстояний в нагреваемом образце, составленная по данным микродифракции (рис. 3, б–г). Процесс деструкции пленки сопровождается также и плавлением, причем центрами гетерогенного зарождения жидкой фазы служат неоднородности и включения каплевидной формы. Проведенное исследование показывает, что преимущественное образование и выделение продуктов деструкции в результате прогревания происходит в окрестности границ внутри фторопластовой пленки. Последнее обстоятельство может быть учтено при разработке технологии получения тем-

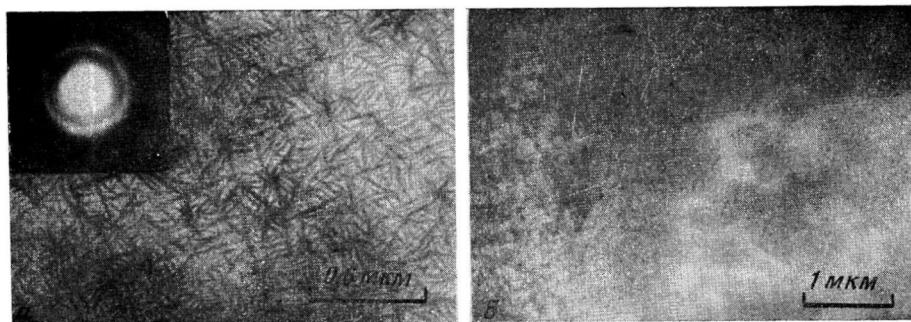


Рис. 2. Электронные микрофотографии на просвет пленок фторопласта, полученных методом вакуумной конденсации на KCl: *а* — фибрillярная форма роста пленки при 300° с азимутальным упорядочением фибрill в плоскости подложки и электронограмма с этой пленки; *б* — переход от фибрillярной к островковой форме роста при 360°

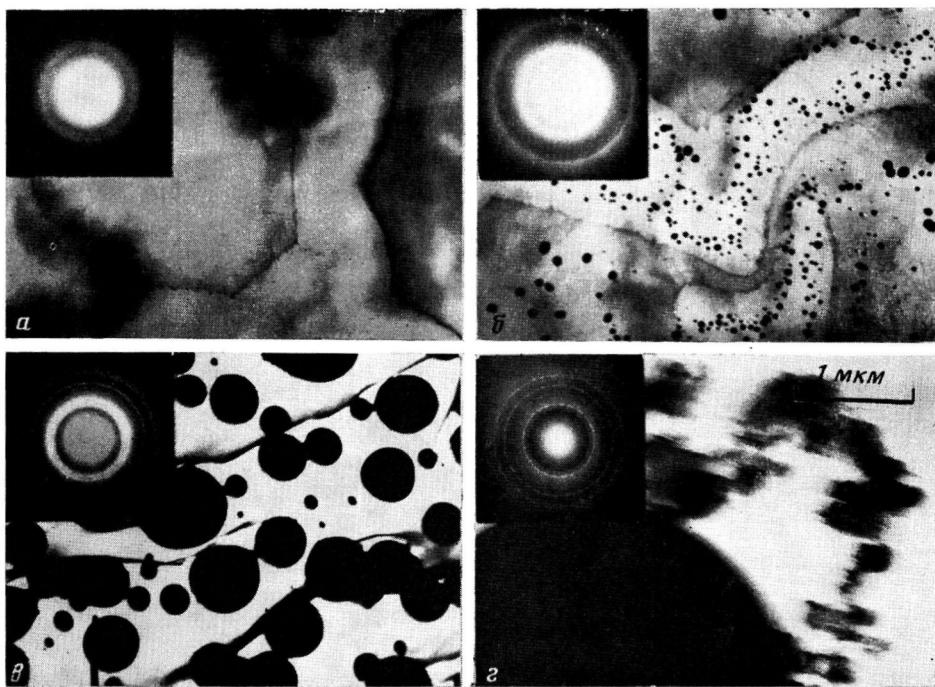


Рис. 3. Эволюция разрушения фторопластовой пленки и ее электронограммы при нагревании пленки в колонне электронного микроскопа: *а* — исходная пленка; *б* — преимущественное выделение продуктов деструкции в окрестности границ при $\sim 420^\circ$; *в* — рост и коалесценция выделений при $\sim 450^\circ$; *г* — снимок пленки при $\sim 500^\circ$, соответствующий полному ее разрушению

пературостойких фторопластовых пленок-покрытий методом конденсации и спекания порошка в вакууме.

Следует также отметить необходимость дальнейших исследований деструкции фторопластов, сочетающих оптическую и электронную микроскопию «*in situ*» с количественным определением химического состава продуктов деструкции на каждой стадии, что позволит составить полное представление о кинетике данного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967, с. 328.
2. Фторполимеры/Под ред. Уолла Л. А. М.: Мир, 1975, с. 448.
3. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласти. Л.: Химия, 1978, с. 232.
4. Gorrell J. H. Plastic. Technol., 1964, v. 11, № 1, p. 45.
5. Задорожный В. Г. В кн.: Тезисы докладов Республикаансий конференции. Ужгород: 1977, с. 216.
6. Хириш П., Хоши А., Пешли Д., Узлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968, с. 574.
7. Радченко Д. А., Боркан А. М., Егоренков Н. И. Изв. АН БССР. Серия хим. наук, 1976, № 1, с. 128.
8. X-Ray Powder Data File. Publ. by ASTM, Philadelphia, 1961.
9. Бойко Б. Е., Палатник Л. С., Деревянченко А. С., Нечитайлло А. А. Физика твердого тела, 1970, т. 12, вып. 2, с. 492.

Харьковский политехнический
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
3.XI.1980

MICROSCOPIC STUDY OF THE STRUCTURE AND DEGRADATION OF TEFLON FILMS PREPARED BY CONDENSATION AND POWDER CAKING IN VACUUM

*Bagmut A. G., Nikitskii V. P., Pusan V. F.,
Svetchkin V. P., Sokol A. A., Tartakovskaya I. Kh.*

Summary

The structure and thermal degradation of films and coatings of teflon prepared by condensation and powder caking in vacuum have been studied by optical and electron-microscopy methods. The essential effect of the change of the temperature of heating of the melt in the 250-450° range on the character of the microstructure of coatings was shown. The effect of the temperature of carrier on the structure of teflon condensates was studied. The evolution of the structure of free teflon films prepared by vacuum condensation during their heating in microscope column was studied by electron-microscopy method «*in situ*».