

Исследование изменения рельефа поверхности тефлона при термической обработке с помощью атомно-силовой микроскопии

Массовое использование политетрафторэтилена (тефлона) во многих сферах нашей жизни уже началось. Чего из него только не делают... Найдены десятки возможных применений в разных областях науки, техники и в быту благодаря его удивительным физическим и химическим свойствам. Химическая инертность групп CF_2 (их в одной макромолекуле до 200 тысяч) является причиной сильных качеств полимера и, одновременно, одной из его слабостей - ползучести. В данной работе изучено изменение поверхностной структуры тефлона при его термической обработке с помощью атомно-силовой микроскопии. Актуальность исследования связана с тем, что изменение свойств тефлона при термической обработке хоть и ограничивает его применение, но и открывает новые возможности.

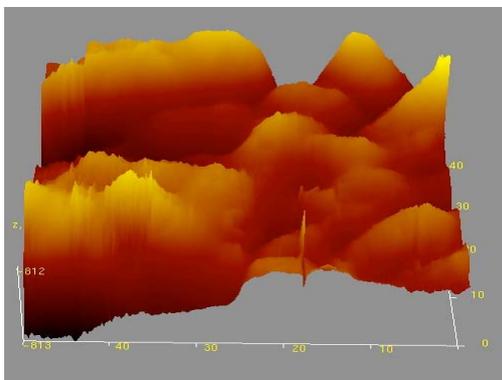
ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучить свойства политетрафторэтилена при термической обработке с помощью исследования рельефа его поверхности атомно - силовой микроскопией. Экспериментальные задачи работы:

Задача №1: изучить рельеф поверхности тефлона, не подвергнутого никакой обработке.

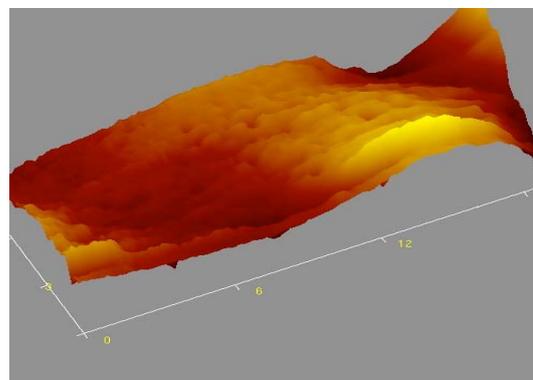
Задача №2: исследовать рельеф поверхности тефлона, нагретого до температуры, меньшей температуры его термического разложения.

Задача №3: исследовать рельеф поверхности политетрафторэтилена, нагретого вплоть до температуры термического разложения.

Задача №4: сравнить полученные результаты и сделать выводы о изменении свойств, которое могло бы повлиять на его применение.



АСМ-изображение поверхности тефлона без обработок



АСМ-изображение тефлона после термообработки с $T=250^{\circ}\text{C}$

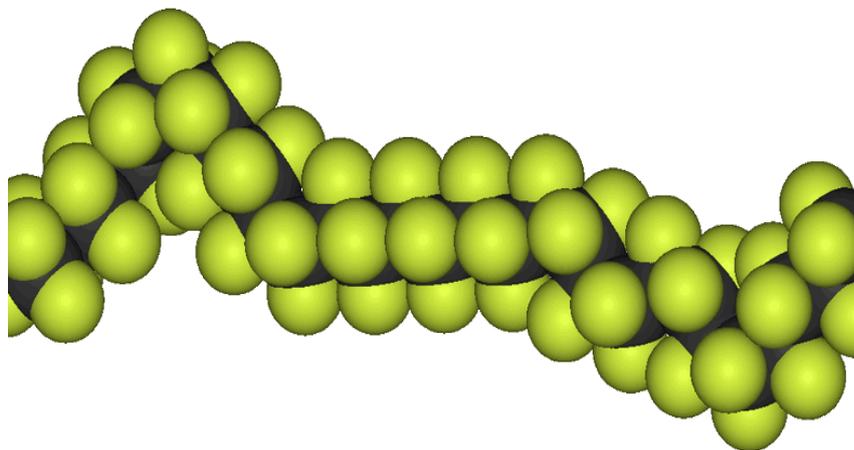
Вывод: В зависимости от термической обработки рельеф поверхности тефлона очень сильно изменяется, а следовательно, изменяются и его свойства. Если температура меньше температуры термического разложения (250°C), то материал не особенно сильно изменяет свою структуру, но происходит значительное расширение пор. Это качество предполагает возможность синтеза в поры тефлона других веществ. Если же термическая обработка происходит при температуре близкой к температуре термического разложения, то структура политетрафторэтилена меняется как на макроуровне, так и на микроуровне. Получившиеся сканы рельефа политетрафторэтилена после термической обработке при температуре 250°C демонстрируют увеличение макромолекул, уменьшение пор, и возникает ползучесть. Это подтверждает предостережения о выбросе вредных веществ, которые возникают из взаимодействия со средой, при использовании тефлона выше этой температуры.

ВВЕДЕНИЕ

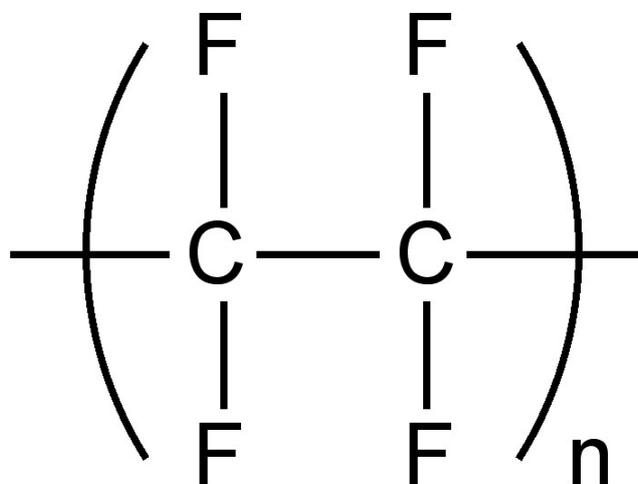
Массовое использование политетрафторэтилена (тефлона) во многих сферах нашей жизни уже началось. Чего из него только не делают... Найдены десятки возможных применений в разных областях науки, техники и в быту благодаря его удивительным физическим и химическим свойствам.



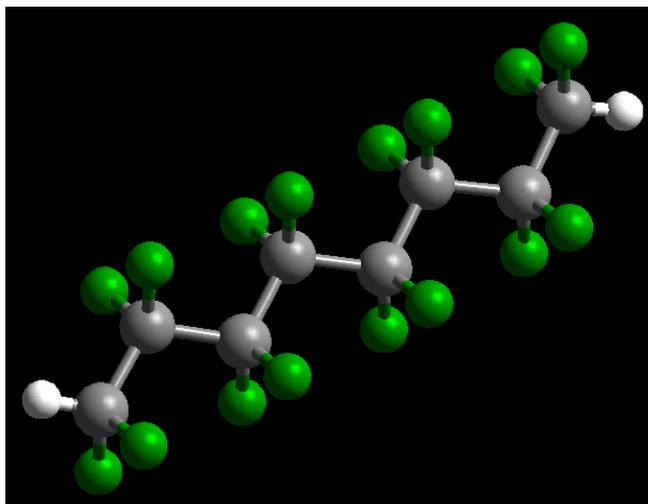
В конкретной работе изучены свойства тефлона при различных его обработках. Политетрафторэтилен или фторопласт-4 (торговое и популярное название- тефлон) — это полимер тетрафторэтилена (ПТФЭ или PFOA), пластмасса, обладающая редкими физическими и химическими свойствами и широко применяемая в технике и в быту. Химическая формула $(-C_2F_4-)_n$



(Структура политетрафторэтилена)



Химическая инертность групп CF_2 (их в одной макромолекуле до 200 тысяч) является причиной сильных качеств полимера и одновременно с этим способствует одной из его слабостей — ползучести.



Свойства политетрафторэтилена

Устойчивость к химически агрессивным средам

Благодаря прочному фторо - углеродному соединению и надежной защите атомов углерода атомами фтора, тефлон обладает почти универсальной химической устойчивостью.

- 1) На свойства тефлона не влияют ни растворители типа спиртов, сложных эфиров, кетонов, ни агрессивные кислоты (концентрированная серная кислота, азотная кислота, плавиковая кислота и др.)
- 2) Только при помещении материала в хладагенты (фреон) наблюдается обратимое увеличение веса в пределах 4-10%.
- 3) Незначительная химическая реакция (окрашивание в коричневый цвет) происходит при контакте тефлона с щелочными металлами.
- 4) При высоких температурах и давлении тефлон вступает в реакцию с элементарными фтор- и хлор-флюоритами.

Из вышесказанного ясно, что при использовании тефлона отпадает необходимость в многочисленных таблицах совместимости материалов.

Устойчивость к свету и погодным условиям

Политетрафторэтилен или фторопласт-4 отличается необыкновенной устойчивостью к свету и погодным условиям. Поэтому он без ограничений подходит для наружного применения при самых неблагоприятных погодных условиях, при этом все механические и электрические свойства остаются без изменений.

Гигроскопичность

Гигроскопичность тефлона практически равна нулю. Даже после длительного хранения в воде водопоглощения обнаружено не было.

Физиологические свойства тефлона

Тефлон без наполнителей является физиологически нейтральным материалом. Несколько опытов по имплантации материала в живые ткани не показали какой-либо несовместимости. Незаменимым качеством материала является устойчивость к горячему водяному пару, благодаря чему изделия из тефлона могут подвергаться стерилизации при их применении в медицинских целях, а также в фармацевтической и пищевой промышленности.

Антифрикционные свойства тефлона

Очень слабые межмолекулярные силы являются причиной того, что он имеет самый низкий коэффициент трения среди всех твердых материалов. Причем величины статического и динамического коэффициентов трения почти одинаковы. Движения рывками при этом не наблюдается. Антифрикционная способность сохраняется также при температуре ниже 0 °С. При температуре выше 20°С коэффициент трения незначительно возрастает. При добавлении к тефлону различных наполнителей может наблюдаться незначительное изменение коэффициента трения.

Из описанных свойств тефлона, видно, что этот материал удивителен по своим свойствам и может использоваться в очень многих отраслях промышленности.

Основные сферы его применения

- 1) Космическая промышленность. Долгое время тефлон применялся только в закрытых военных областях и космической промышленности. Например, первая лунная капсула, высадившая людей на Луну, имела именно тефлоновое покрытие.
- 2) Применяется в химической, пищевой промышленности и медицине. Особенно актуально его применение в пищевой промышленности. Благодаря своим превосходным антиадгезионным свойствам, использование антипригарных прокладок с тефлоновым покрытием для выпечки мелкоштучных кондитерских изделий является отличной альтернативой традиционным силиконовым листам. Используется несамоклеющаяся тефлоновая лента. Материалы с тефлоновым покрытием используются как конвейерные ленты для обжарки мяса, рыбы, птицы, сушки сухарей, орехов, изготовления полуфабрикатов пиццы, выпечки бисквитов, для отбора и охлаждения горячей выпечки. Также транспорт липких кондитерских масс, шоковая заморозка пищевых продуктов, вакуумная сушка.
- 3) Широко используется в производстве электронного оборудования. Например, не прилипающие тефлоновые покрытия электронагревательных пластин в узлах сварки, применяемых для угловых соединений окон и дверей из ПВХ.
- 4) Находит применение в процессе работы и эксплуатации прокладок и подшипников.



(тонкое тефлоновое покрытие)

Каковы же минусы тефлона, которые играют большое значение для его применения?

- 1) При процессе производства тефлона и при его использовании в пищевой промышленности (например, при перегревании сковороды с тефлоновым покрытием) может выделяться перфторановая кислота ($C_7F_{15}COOH$), которая является мощнейшим канцерогеном! У подопытных животных, получавших дозы этой кислоты в 20 раз меньше тех, что могут попасть в организм человека, отмечались изменения объема мозга, печени и селезенки, разрушение эндокринной системы, повышение риска рака, бесплодия и отставания в развитии, а также появление дефектного потомства.
- 2) Не менее опасны продукты термического разложения тефлона – высокотоксичные

соединения, самым “неприятным” из которых считается перфторизобутилен, который почти в 10 раз ядовитее фосгена. Среди продуктов распада тефлона, который происходит под воздействием тепла, также обнаружены гексафторэтан(CF_3CF_3), октафторциклобутан(C_4F_8), тетрафторэтилен(C_2F_4), гексафторпропилен (C_3F_6), трифторуксусная кислота(CF_3COOH), фтористый водород(H_2F_2) и другие соединения, чья опасность для человека давно известна. Существует утверждение, что чем чаще мы нагреваем тефлоновую сковороду до высокой температуры, тем быстрее покрытие трескается, и мелкие частички и летучие вещества попадают в воздух. К тому же во время мойки тефлоновых сковород руками или в посудомоечной машине при помощи сильного моющего средства (обычно в течение двух лет использования), процесс разложения тефлона только усиливается. Однако этот вопрос изучен недостаточно. И если это действительно происходит, то необходимо разработать меры по улучшению качества этого материала.

3) Политетрафторэтилен настолько ползуч, что при относительно небольшом давлении начинает необратимо терять форму.

4) Политетрафторэтилен, имея самую высокую химическую стойкость и не разрушаясь под влиянием даже такой смеси, как азотная и соляная кислоты, он настолько плохо переносит радиацию, что погибает от доз, при которых ещё “здравствуют” бактерии.

Многое в поведении фторопласта-4 становится понятным, если учесть “генетически” присущее ему свойство пористости. Пористость объясняется способом изготовления материала. Обычные полимеры получают из расплава порошка или гранул. А вот фторопласт-4 так не “добудешь”. Он не образует жидкого расплава ввиду высокой вязкости даже при температуре выше плавления, поэтому порошок сначала прессуют при комнатной температуре, а затем спекают в печах, разогретых до $380\text{ }^\circ\text{C}$. Несмотря на такие “горячие” условия, остаются пустоты между частицами порошка, которые сохраняются в материале в виде микропор размером до нескольких сотен нанометров.

В современной жизни тефлоновые покрытия подвергаются многим видам обработок, поэтому достаточно важно и интересно изучить изменение свойств материала при различных воздействиях на него.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучить свойства полифторэтилена при термической обработке с помощью исследования рельефа его поверхности атомно - силовой микроскопией.

Задача №1: изучить рельеф поверхности тефлона, не подвергнутому никакому из вида обработок.

Задача №2: исследовать рельеф поверхности тефлона нагретого до температуры, меньшей температуры его термического разложения.

Задача №3: исследовать рельеф поверхности фторопласта-4, нагретого до температуры термического разложения.

Задача №4: сравнить полученные результаты и сделать выводы о изменении свойств тефлона, которое могло бы повлиять на его применения.

Экспериментальная часть

Из множества доступных методов изучения рельефа поверхности был выбран метод изучения изменения рельефа поверхности с помощью атомно - силовой микроскопии. Почему? Потому что именно исследуя изменение рельефа поверхности тефлона, мы сможем сделать выводы о изменении его свойств после обработки. Структура тефлона образует

рельеф его поверхности, который достаточно легко наблюдать во время съемки. Образцы тефлона были получены на химическом факультете Иркутского государственного университета. Исследования на АСМ проводились на базе лицея №2.

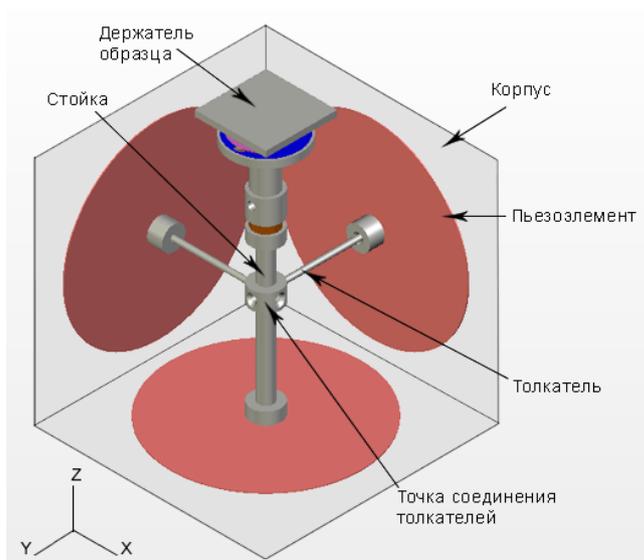
Описание работы атомно – силового микроскопа

Для изучения поверхности использовался атомно-силовой микроскоп NANOEDUCATOR, произведенный компанией MT-NDT, который позволяет изучать рельеф поверхности с точностью до 50 нм.

Принцип работы прибора:

Прибор измеряет высоту участка поверхности тонкой иглой – зондом. При сближении иглы и поверхности, но еще до соприкосновения, между ними возникает взаимодействие (называемое Ван-дер-ваальсовыми силами), величина которого снимается прибором, и которое непосредственно говорит о расстоянии до поверхности.

В микроскопе “NANOEDUCATOR” измерение силы взаимодействия между зондом и образцом осуществляется путем измерения амплитуды колебаний иглы. Она колеблется с заданными амплитудой и частотой вблизи образца. При удалении поверхности от зонда (впадина на рельефе) сила взаимодействия между ними уменьшается, что приводит к уменьшению амплитуды колебаний; и к увеличению в случае выпуклости. Так как фиксируются лишь силы, то исследуемый образец не разрушается в процессе съемки.



(Устройство сканера)

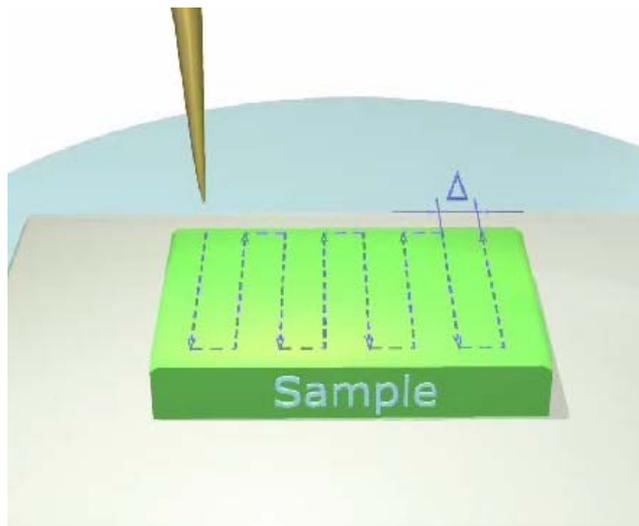
В СЗМ NANOEDUCATOR игла-зонд закрепляется неподвижно. Образец может перемещаться относительно иглы по трем пространственным координатам:

X, Y- в плоскости образца;

Z - по вертикали (перпендикулярно плоскости X-Y).

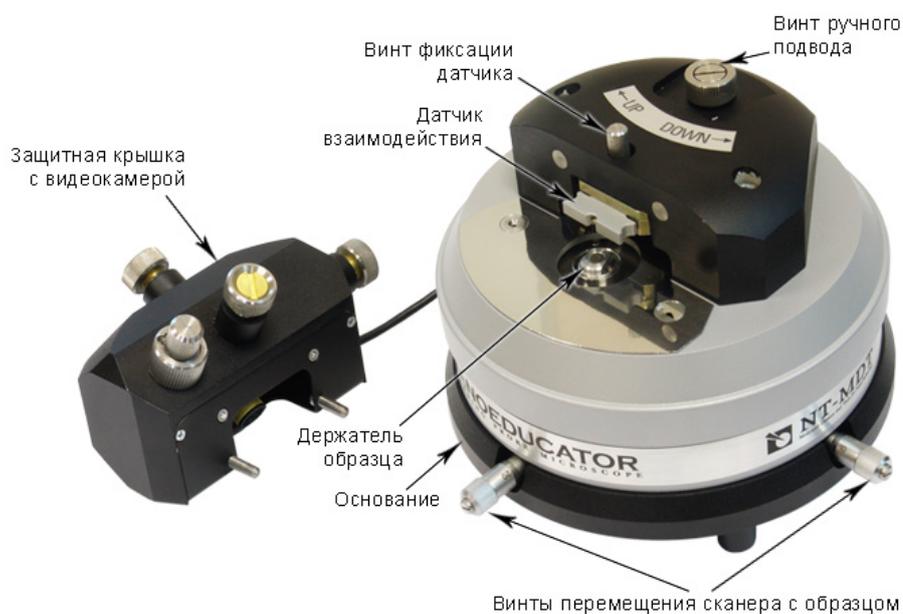
Устройство перемещающее образец называется сканером.

Сам же процесс измерения силы взаимодействия между зондом и образцом называется сканированием.



(процесс сканирования)

Конструкция прибора достаточно проста:



(конструкция прибора)

Зондовый датчик силового взаимодействия состоит из игольчатого зонда, закрепленного на трубчатой пьезоэлектрической консоли – кантилере, которая, в свою очередь, закреплена на неподвижном основании. Одна часть пьезоэлектрического трубчатого кантилера используется как пьезовибратор, а другая - как датчик механических колебаний.

К пьезовибратору подводится переменное электрическое напряжение с частотой, равной резонансной частоте электромеханической системы кантилевер-зонд. Кантилевер колеблется вокруг равновесного положения. Амплитуда колебаний при этом максимальна. В процессе колебаний зонд отклоняется от равновесного положения на величину A , равную амплитуде его вынужденных механических колебаний (она составляет доли микрона), при

этом на второй части пьезоэлемента (датчике колебаний) возникает переменное электрическое напряжение, пропорциональное смещению зонда.

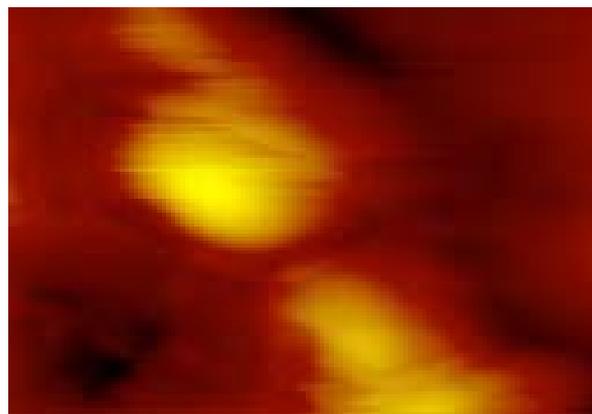
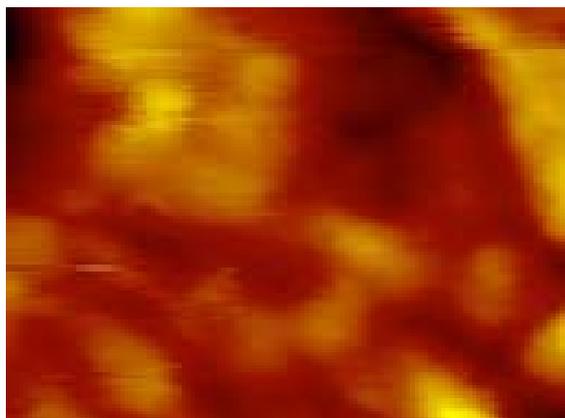
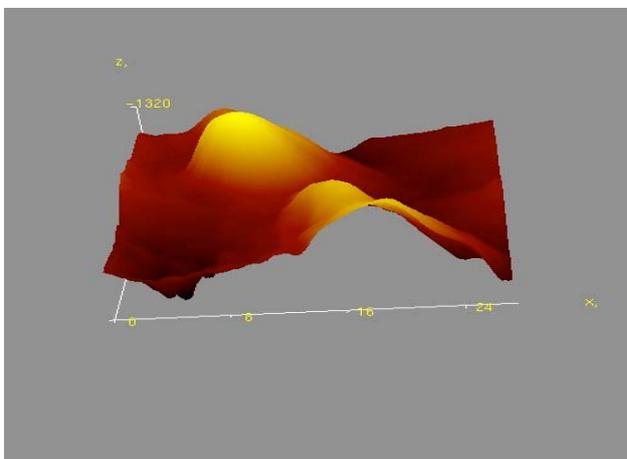
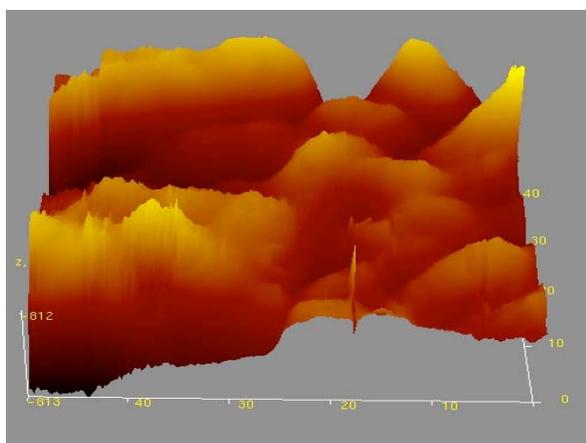
При приближении зонда к поверхности образца зонд начинает касаться образца в процессе колебаний. Степень взаимодействия зонда с поверхностью образца увеличивается, а амплитуда колебаний уменьшается на величину $\Delta A = A - A_1$. Изменение силы взаимодействия приводит к изменению величины сигнала, снимаемого с датчика.

Исследованные образцы были сравнены между собой и в зависимости от изменения рельефа тефлона были сделаны выводы о его свойствах.

Ход эксперимента

1) С помощью атомно- силовой микроскопии, во-первых, был исследован рельеф поверхности тефлона не подвергнутого никакому из видов обработок. Было снято 2 образца, на рисунках представлены оба.

Полученный результат:



Поверхность вещества оказалась с явно-выделенными шероховатостями. Был найден размер шероховатостей на полученном рельефе с помощью двух полученных сканов. Получившийся размер шероховатостей лежит в пределах 1,5 - 2,5 мкм. Получившееся вещество неровно, однако, практически не имеет пор.

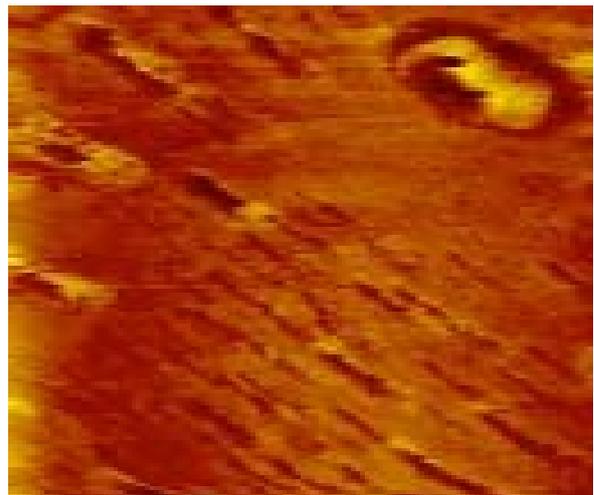
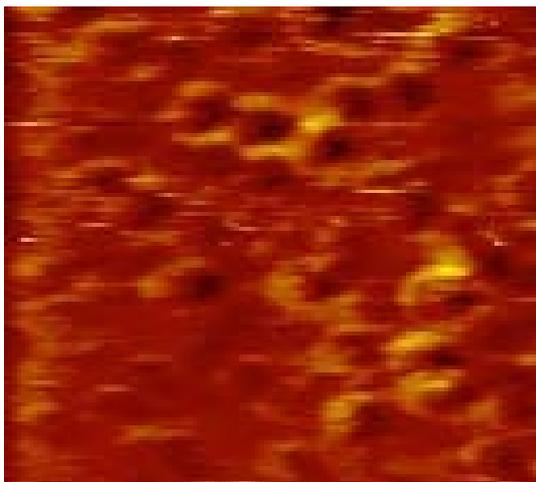
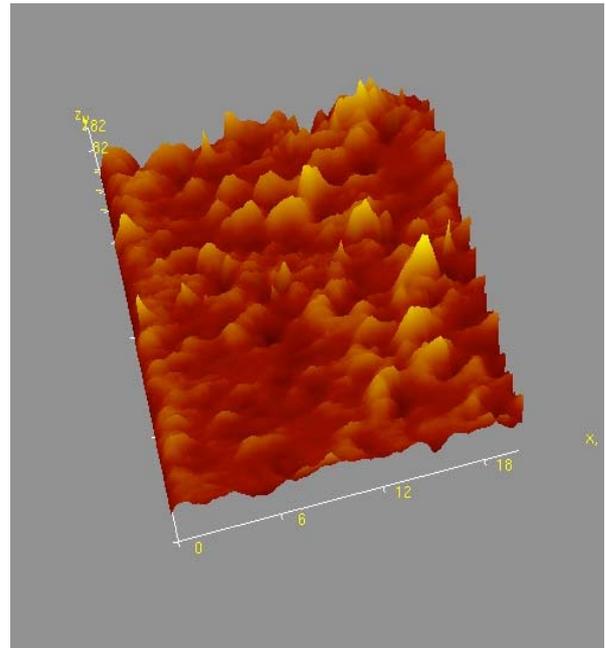
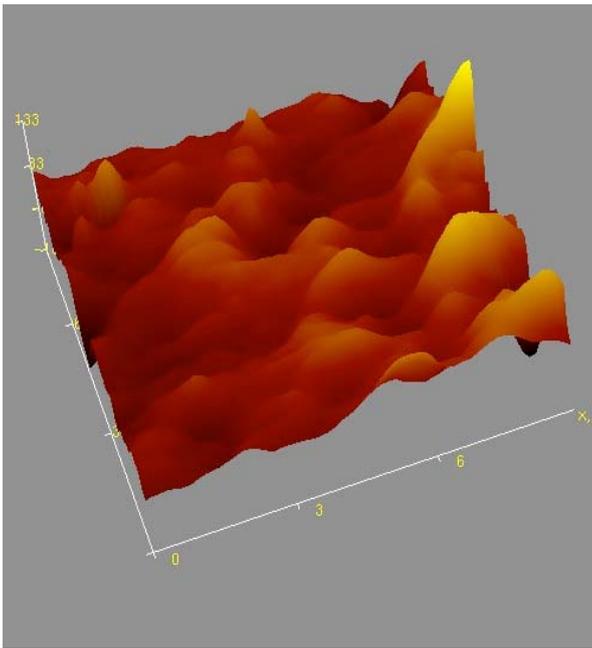
2) Следующим этапом исследования стала съемка тефлона нагретого до 160 градусов Цельсия. Эта температура еще не является температурой термического разложения тефлона, но достаточно высока. Данное исследование проводилось с целью изучения изменения поверхности тефлона. Было снято три скана.

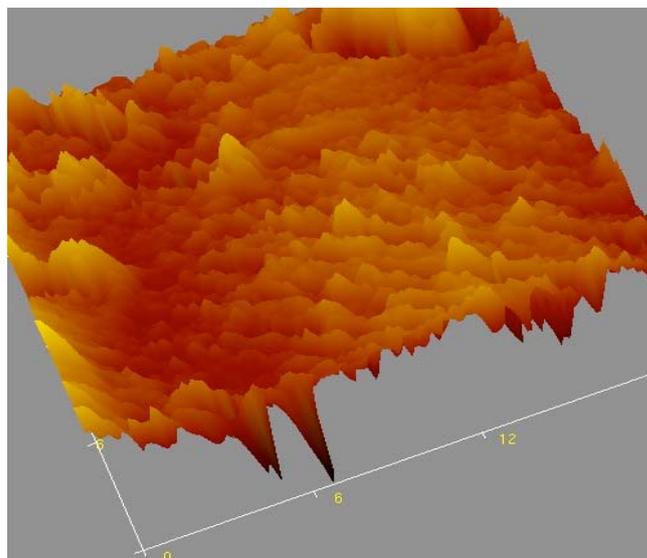
$t = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$

$T = 60\text{ минут}$

термическая обработка произведена в духовой печи.

Полученный результат:





Рельеф тефлона стал немного более пологим, уменьшился размер шероховатостей. Полученные шероховатости рельефа поверхности размера порядка 450 нанометров. Это значительно меньше чем при рельефе поверхности фторопласта-4 без воздействий на него (1,5-2,5 микрона). Также пористость вещества увеличилась, следовательно вещество стало менее плотным. Размер пор порядка максимум одного микрона (от 500 до 1000 нанометров). Свойства тефлона при его нагревании до 160 градусов не особенно изменились: вещество по прежнему эластично и все еще хорошо сохраняло свою форму.

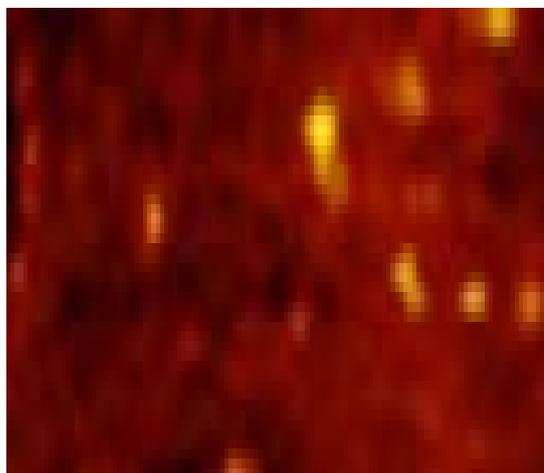
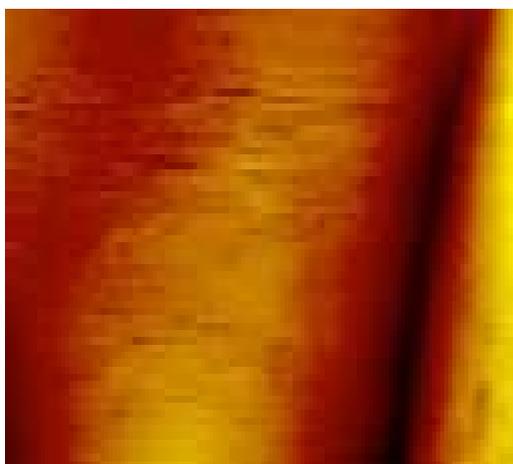
3) После съёмки рельефа тефлона, не подвергнутого обработке, была произведена съёмка рельефа поверхности тефлона, подвергнутого термическому нагреванию в духовой печи до 250 °С (температура, при которой происходит термическое разложение тефлона). Было снято три скана. Полученный результат позволил предположить нам о выделении или не выделении вредных продуктов в результате термического разложения тефлона и изменениях качества материала в зависимости от изменения рельефа его поверхности после термической обработки.

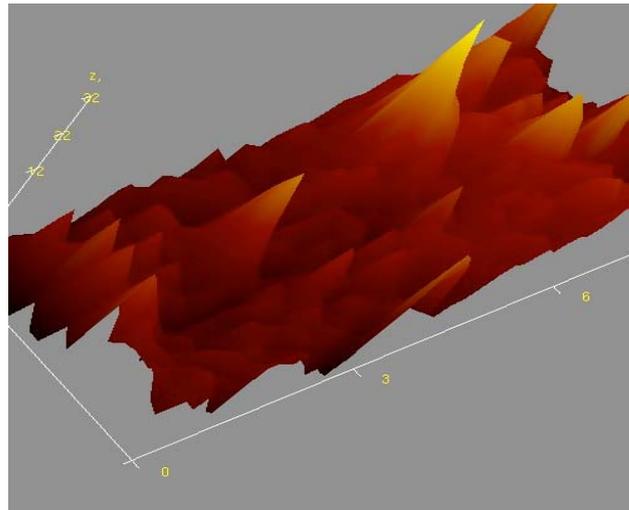
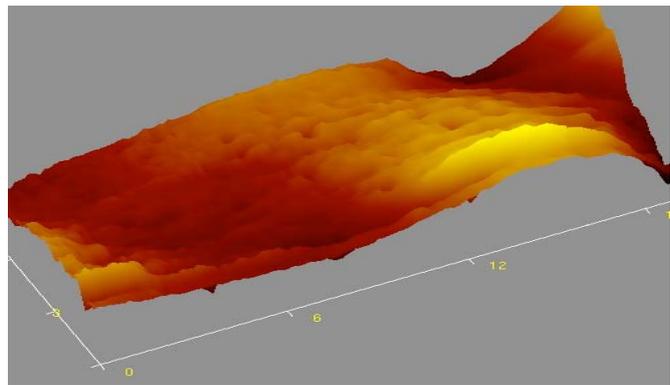
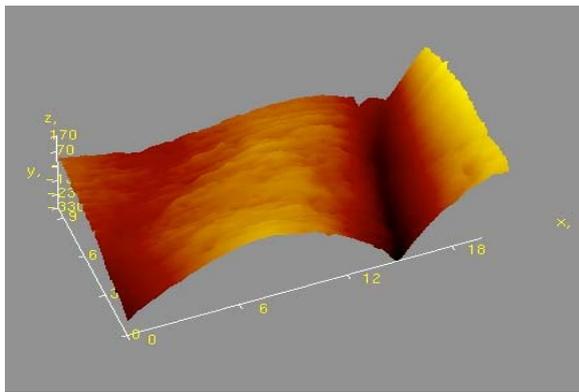
$T = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

$t = 1,25 \text{ часа}$.

Термическая обработка произведена в духовой печи.

Полученный результат





Рельеф полученной поверхности после термического разложения стал еще более пологим. Уменьшился и размер шероховатостей даже по сравнению с просто нагретой поверхностью. У просто нагретого полифторэтилена размер шероховатостей примерно 0,5 микрон, а у полифторэтилена, нагретого до температуры термического разложения размер шероховатостей колеблется от 60 до 300 нанометров (от 0,06 до 0,3 микрон). Следовательно, изменение поверхности образца, нагретого до температуры термического разложения очень значительно! Также поры вещества значительно уменьшились по сравнению с просто нагретым веществом: полученный рельеф очень гладок. Размер пор порядка 200-300 нанометров (статистические данные на основе четырех сканов)! Процесс изменения пористости происходит таким образом: при простом нагревании тефлона происходит расширение поверхности вещества, увеличение пор. Затем тефлон был нагрет до температуры его термического распада и выдержан в таких условия 20 минут. Происходит значительное изменение поверхности вещества, начинается термический распад и закрываются поры. Раз происходит такое изменение поверхности при нагревании до температуры термического распада, то может происходить выброс в воздух вредных веществ для организма человека (трифторуксусная кислота (CF_3COOH), фтористый водород (H_2F_2), перфторановая кислота и другие опасные соединения). Полученный результат действительно важен, потому что сильное изменение поверхности предполагает химический распад политетрафторэтилена на вредные вещества, плохо влияющие на организм. Поэтому использование тефлоновых покрытий при термических процессах небезопасно. Лучше пользоваться другими покрытиями, например чугунными, стальными, и другими нержавеющими покрытиями. Также и изменились свойства материала: при таком нагревании оно легко теряет свою форму, расплющивается, и очень легко растягивается в тонкую пленку, также сглаживаются неровности на самом материале: поверхность очень сильно изменяется как на микроуровне, так и на макроуровне.

Заключение

Предположение на основе всех полученных результатов:

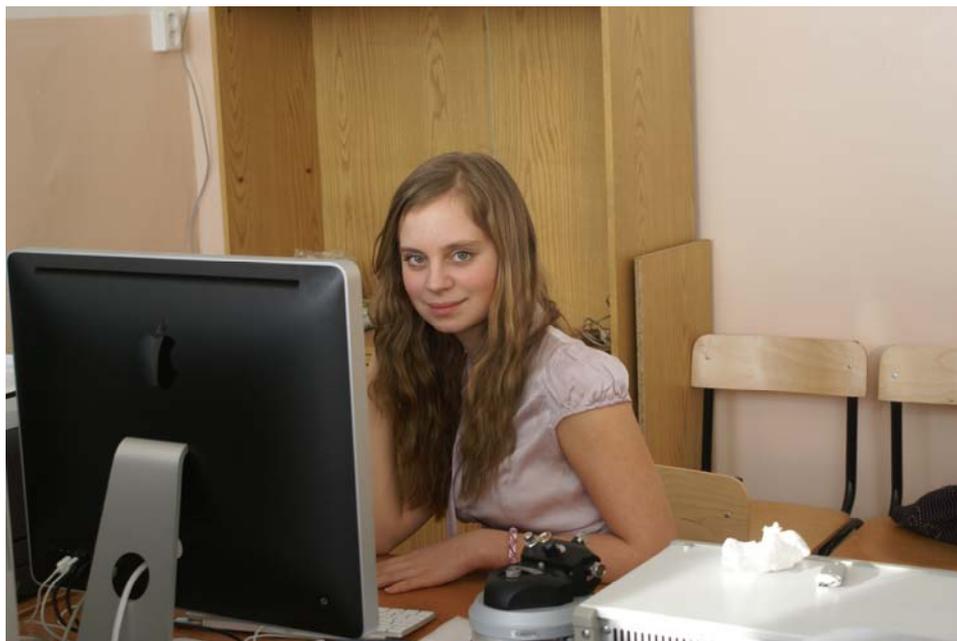
Так как политетрафторэтилен настолько ползуч, что при относительно небольшом давлении и нагревании начинает необратимо терять форму, то, это его свойство возможно изменить добавлением в расширенные поры фторопласта-4 веществ, не теряющих форму и не растекающихся при температуре 200-250 °С. Конечно синтезированный материал при термическом разложении также может выделять вредные вещества, но как минимум, полученный синтезированный материал обладал бы полезными свойствами политетрафторэтилена и не терял форму (не расплылся) при температуре термического разложения тефлона. Сравнив, полученные изображения рельефа фторопласта-4 мы убедились, что более всего расширены поры фторопласта-4 при его нагревании до 160°С, когда еще не происходит термическое разложение. Размер пор порядка одного микрона, так что заполнить пора наночастицами другого вещества реально. Следует нагреть политетрафторэтилен до 160 °С или немного более и заполнить его поры тонким слоем тугоплавких веществ, например, наночастицами вольфрама или наночастицами золота или коллоидного серебра, а затем изучить синтезированный образец в условиях использования и с помощью атомно-силовой микроскопии. К сожалению, в условиях нашей школьной лаборатории невозможно провести подобный синтез.

Выводы: В зависимости от термической обработке рельеф поверхности тефлона очень сильно изменяется, а следовательно, изменяются и его свойства. Если температура меньше температуры термического разложения (250⁰С), то материал не особенно сильно изменяет свою структуру, но происходит значительное расширение пор. Это качество предполагает возможность синтеза в поры тефлона других веществ. Если же термическая обработка происходит при температуре близкой к температуре термического разложения, то структура политетрафторэтилена меняется как на макроуровне, так и на микроуровне. Получившиеся сканы рельефа политетрафторэтилена после термической обработке при температуре 250⁰С демонстрируют увеличение макромолекул, уменьшение пор, и возникает ползучесть. Это подтверждает предостережения о выбросе вредных веществ, которые возникают из взаимодействия со средой, при использовании тефлона выше этой температуры.

Список использованной литературы

- 1) <http://ru.wikipedia.org/wiki/PFOA>
- 2) http://matins.ru/obzor_teflon_ptfe_2.php
- 3) <http://www.mirsmazok.ru/blogs/modules.php?name=articles&id=1070>
- 4) <http://www.kupreev.com/page/vredny-li-teflonovye-skovorody>
- 5) <http://vperedi.ru/archives/265>
- 6) http://www.genon.ru/Images/IE/ie8_logo.png
- 7) <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/>
- 8) В. Миронов «Основы сканирующей зондовой микроскопии»
- 9) Нанотехнологии. Азбука для всех под редакцией Третьякова Ю.Д и других редакторов.
- 10) http://www.strf.ru/science.aspx?CatalogId=222&d_no=18811

Творческий рассказ о себе



Заниматься научными исследованиями объектов с помощью различных методов всегда очень интересно. Как минимум, потому что, это работа, содержащая в себе различные виды деятельности: и эксперимент, и описание результатов, и работа с теорией, и поиск информации... Мне очень понравилось заниматься научно-исследовательской деятельностью, так как именно в ней я сочетала различные виды работы и научного познания: это интересно. Именно исследования тефлона же привлекли меня в связи с актуальностью и относительной новизной этой темы. Такой материал был получен в единственном экземпляре на химическом факультете ИГУ и предложен нам для изучения.

Я считаю, что любое, даже минимальное научное исследование должно быть в первую очередь ориентировано на пользу человеку. Поэтому я и взялась за данное исследование всеми используемого политетрафторэтилена. Мне было очень интересно обсуждать результаты с научными руководителями мою интерпретацию результатов, тонкости проведения эксперимента. Полученные результаты оказались весьма интересными и полезными. Конечно, условия для выполнения этой работы не были оптимальными. И возможно в будущем, я продолжу исследование изменения свойств тефлона при его различных обработках. Особенно мне бы хотелось провести следующее исследование: отжиг образцов тефлона, чтобы посмотреть потерю массы выделяющихся газов и оценить точную реальную опасность для человека при термической обработке. Также я бы очень хотела провести в химической лаборатории добавление в поры политетрафторэтилена наночастиц золота или коллоидного серебра или наночастиц вольфрама. И сканировать полученный синтезированный материал. Но это, я надеюсь, в будущем.

(Левченко Анастасия, ученица лицея №2, 11А класс, город Иркутск, 16 лет.)