

Б.А. ЛОГИНОВ
УДИВИТЕЛЬНЫЙ МИР
ФТОРПОЛИМЕРОВ



Москва
2009

Б.А. Логинов. Удивительный мир фторполимеров. 2-е изд, дополненное. – М.: 2009. – 168 с.

В книге рассказывается об удивительных материалах, изобретённых человеком – фторполимерах, о новых достижениях науки и техники в области фторполимеров.

Книга предназначена, прежде всего, инженерному персоналу предприятий, применяющих и перерабатывающих фторполимеры в своей производственной деятельности, а также широкому кругу читателей, интересующихся материалами с особыми свойствами.

ISBN 978-5-85271-311-7

© Логинов Б.А., 2008

© ООО «Девятый элемент», 2008

СОДЕРЖАНИЕ

<i>О книге и авторе</i>	4
<i>Предисловие</i>	5
<i>Предисловие автора ко второму изданию</i>	8
<i>Введение</i>	10
Глава 1. О тепловом расширении политетрафторэтилена.....	13
Глава 2. Процесс скольжения ПТФЭ.....	17
Глава 3. Композиционные материалы на базе фторопластов.....	21
Глава 4. Механомодификация и механоактивация композиционных материалов.....	36
Глава 5. Нанотехнологии.....	43
Глава 6. Разнообразие выпускаемых фторполимеров.....	58
Глава 7. Фторопласты – лучшие материалы для химической защиты оборудования и трубопроводов	86
Глава 8. Новые технологии.....	96
Глава 9. Сотрудничество науки и производства способствует внедрению новых технологий.....	126
Глава 10. Коротко о создании фторполимеров в России.....	133
Глава 11. Заключительная.....	137
<i>Приложения</i>	
Таблицы свойств различных фторполимеров и композиций.....	138

О книге и авторе

«Удивительный мир фторполимеров» - книга необычная и полезная для современных бизнесменов и промышленников. Однако она пригодится автолюбителям, строителям, механикам, да и всем тем, кто умеет извлекать пользу из новых знаний.

Автор – человек разносторонних интересов. Почётный строитель России, Ветеран атомной промышленности, посвятивший более 45 лет своей трудовой биографии Кирово-Чепецкому химическому комбинату, он остаётся патриотом своего предприятия.

Борис Анатольевич продолжает изучать фторопласты – один из главных продуктов химкомбината, поддерживать контакты с академической и прикладной фторполимерной наукой и вносить свои предложения по развитию новых технологий.

Для одних читателей эта книга станет учебным пособием по материалам 21-го века – Фторполимерам, другим предложит заняться совершенствованием своего производства, третьим поможет найти решение по экономии собственного бюджета.

Главное - она предложит задуматься над тем, что казалось обыденным, и найти новое. А это – основа успеха.

Е.М. Ушеревич

ПРЕДИСЛОВИЕ

Фторполимеры занимают особое место в полимерном мире. Обладая рядом выдающихся свойств, они зачастую незаменимы во многих отраслях. Их прекрасная химическая стойкость обеспечила применение в атомной и химической промышленности, высокие электроизоляционные свойства способствовали широкому использованию в электротехнике и электронике. Рекордно низкий коэффициент трения дал возможность применения в машиностроении, на транспорте и в спорте. Климатическая стойкость и отсутствие старения фторполимеров определили перспективу использования в строительстве. Биосовместимость и нетоксичность позволили довольно широко применять фторполимеры в медицине и быту. Помимо отмеченных отраслей, можно упомянуть авиацию и космическую технику, энергетику и отрасли добычи сырья.

Фторполимеры относятся к высокотехнологичным продуктам. Как правило, их производство налажено в странах ядерного клуба, обладающих высоким научным и техническим потенциалом. Не велико и количество фирм-производителей, их не более двух десятков. Создание технологий и производства фторполимеров потребовали развития химии полимеров, химической технологии в целом, химического машиностроения.

Хотя годовой выпуск фторполимеров не велик, - около одной десятой процента мирового производства полимеров, в стоимостном вы-

ражении этот сегмент рынка значительный – более 2,5 миллиардов долларов и имеет тенденцию к устойчивому росту. Фактором, сдерживающим более широкое применение фторполимеров, является их высокая стоимость. Стараются заменить фторполимеры на другие материалы во всех случаях, когда это возможно. Следует отметить, что стоимость фторполимерных продуктов сильно разнится. Если для порошка политетрафторэтилена она составляет десяток долларов, то для пленок типа Нафион она вырастает до нескольких десятков тысяч. Особенность современного рынка фторполимеров состоит в увеличении доли высокотехнологичных продуктов.

Другой удивительной особенностью фторполимеров является то, что они не имеют природных аналогов. Во многом поэтому, открытие базового фторполимера, политетрафторэтилена, носило случайный характер, а его многие свойства оказались неожиданными. Очевидно, что лимит случайности для фторполимеров исчерпан, и для дальнейшего развития фторполимерного производства, создания новых наукоемких материалов необходимы глубокие фундаментальные исследования.

Ещё одним замечательным моментом во фторполимерной истории - неясность многих особенностей строения фторполимеров, не смотря на семидесятилетний возраст этого раздела химии и активность исследований. Причин тому несколько, но основная из них - сложность строения и вариабельности построения супрамолекулярных систем, к которым фторполимеры относятся. Будучи «мягкими объектами», они проявляют чрезвычайную чувствительность своего строения и свойств к технологии получения и температурной предыстории образца, а также к внешним воздействиям.

Долгие годы фторполимеры были закрытыми материалами, поэтому обрели мифическую таинственность для широкой аудитории. Последнему, в значительной степени, способствовал недостаток хорошей отечественной монографической литературы по фторполимерам. Можно отметить лишь удивительную, для своего времени, монографию «Фторопласты», изданную еще в 1975 году, но не потерявшую до сих пор значения. Эта книга, в первую очередь была адресована специалистам, и для её прочтения от рядового читателя требовалась соответствующая научно-техническая подготовка. Поэтому не удивительно, что широкая читательская аудитория не достаточно проинформирована о состоянии и современном развитии химии, производстве и применении фторполимерных материалов. Имеется настоя-

тельная необходимость в книге, в которой в доступной форме излагались бы вопросы, связанные со фторполимерами. Существует несовместимость между ясностью, простотой изложения научно-технического материала с одной стороны и строгостью, с другой, подобно «соотношению Гейзенберга» в квантовой механике. Потому жанр популярного, просветительского изложения научного материала крайне тяжел, но необходим. В предлагаемой книге, написанной Б.А. Логиновым, делается попытка провести такое рассмотрение, и надо отдать должное смелости автора, рискнувшего взяться за её написание. По-видимому, автор столкнулся со сложностью изложения материала в единой сюжетной линии, и книга представлена в форме отдельных разделов, их выбор диктовался профессиональным опытом автора, проработавшего длительное время в отечественном фторполимерном производстве. Привязанность тем разделов к практике делает их интересными для людей, столкнувшихся с теми или иными сторонами использования фторполимеров. Задача книги - дать первичную информацию, которая увлечет читателя к изучению более строгого и глубокого материала, изложенного в специальной литературе. Надеюсь, что книга будет иметь широкую заинтересованную аудиторию.

Академик РАН
В.М. Бузник

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Неожиданно для меня книга «Удивительный мир фторполимеров» получила многочисленные отклики. Тираж книги был небольшой - всего 500 экземпляров, и они дошла до тех, кому предназначались. В основном откликнулись специалисты из разных отраслей промышленности, в том числе механики, энергетики и строители, проблемы которых мне особенно близки. Некоторые из них предложили шире рассмотреть вопросы практического применения фторполимеров в производственной деятельности. Положительные отклики пришли из отраслевых, научных и учебных институтов. Предлагалось опубликовать подробные таблицы свойств различных фторполимеров для более удобного сравнения и выбора нужного материала.

2008-й год - год семидесятилетия открытия американцем Роем Планкеттом тефлона (политетрафторэтилена). Этот год был насыщен событиями в российском мире фторполимеров. Активную работу развернул Консорциум при Российской Академии наук «Фторполимерные материалы и нанотехнологии». Практическую государственную поддержку получили ряд институтов, занимающихся фторполимерами. В октябре 2008 года в столице Российских фторопластов Кирово-Чепецке с большим успехом прошла Первая Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Фторполимерные материалы. Научно-технические, производственные и коммерческие аспекты». Организовали её Российская Академия наук, Кирово-Чепецкий завод полимеров и ОАО «ГалоПолимер». Участие в ней приняли более 130 учёных и ведущих инженеров из 60 институтов, предприятий, организаций. Было представлено 78 докладов. Среди них были весьма интересные сообщения, имеющие свежий взгляд на структуру изделий из фторполимеров, на перспективы их применения в новых разработках, в том числе и в нанотехнологиях.

Учитывая всё это, и имея достаточное количество нового материала для расширения объёма книги, я решил откорректировать и добавить некоторые разделы книги, а также приложить подробные

таблицы свойств фторполимеров, любезно предоставленные Заводом полимеров КЧХК и академиком РАЕН З.Л. Баскиным.

Предварительно новые материалы для книги публиковались мною в специализированных журналах: НефтьГазПромышленность («Икра с маслом на хлеб промышленности»), Химия и бизнес, Российский химический журнал, ХимАгрегаты, Территория НЕФТЕГАЗ («Фторполимеры играют в защите», «Материалы 21-го века» и другие), Строительная орбита («Фторопласты в строительстве») и т. д.

Первоначально я хотел изменить последовательность изложения. Логичнее, казалось бы, начать с общей характеристики и истории создания фторполимеров, а затем перейти к конкретному материалу. Но я вспомнил, какие споры и претензии возникали на первых порах между изготовителями и потребителями по размерам изделий, и решил сохранить первую главу. На втором месте были дискуссии по триботехническим характеристикам самого скользкого материала. Так как книга предназначена, прежде всего механикам и энергетикам производств, пришлось сохранить вторую и третью главу. Существенно изменилась восьмая глава.

В предыдущем издании были несколько ошибок, которые мне помогли выявить читатели.

Я с благодарностью приму все Ваши пожелания и предложения по данному изданию книги.

Б. Логинов

Книга посвящается Кирово-Чепецкому химическому комбинату имени Б.П.Константинова, с которым связано более 45 лет моей трудовой биографии.

Б. Логинов

ВВЕДЕНИЕ

В данной книге я попытался в популярной форме рассказать то, что я сам узнал за последние годы об удивительном материале – политетрафторэтилене (ПТФЭ), или как чаще его называют – фторопласте – 4, а также о других разновидностях фторопластов. Встречаясь с техническими руководителями всех отраслей Российской промышленности, я убедился в том, что о ПТФЭ или знают очень мало, или не знают ничего. Скорее всего, это связано с длительным засекречиванием лучших достижений советской науки и техники не только от зарубежных фирм, но и от своей гражданской промышленности, что привело к ее однобокости и консерватизму. При этом засекречивалось от «своих» даже то, что с успехом использовалось за рубежом.

Политетрафторэтилен - инертный материал, полученный искусственным путем. Обладая высокой химической стойкостью, он может эксплуатироваться в любой среде за исключением расплавов щелочных металлов, трехфтористого хлора и элементарного фтора. ПТФЭ характеризуется высокой плотностью, отличными электроизоляционными и хорошими механическими свойствами. При этом, механическую и электрическую прочность он сохраняет в области температур от -190°C до $+250^{\circ}\text{C}$.

ПТФЭ обладает самым низким среди всех полимеров, почти не зависящим от температуры коэффициентом трения. Материал совершен-

но гидрофобен, физиологически инертен. Диэлектрические свойства его не изменяются до $+200^{\circ}\text{C}$, а химические до $+300^{\circ}\text{C}$. По образному выражению академика И.Л. Кнуньянца – одного из ведущих советских ученых в области химии фтора и его соединений - «Фторопласты – это материалы, у которых орлиное сердце в шкуре носорога».

Эти удивительные свойства материала делают его незаменимым в технике 21-го века, в том числе не только в космических аппаратах, авиации и военной технике, но и в приборостроении, машиностроении, химической, электротехнической, атомной, энергетической, пищевой, легкой, медицинской и других отраслях промышленности.

Свойства фторопластов так увлекли меня, что я решил систематизировать свои знания и изложить их так, чтобы ими могли воспользоваться другие.

Я не ставил своей целью создавать научный труд, скорее наоборот. Мне хотелось простым языком рассказать о лучших достижениях науки и техники в области фторполимеров, через вопросы к читателю начать диалог, предложить производителям внедрить новинки в реальную жизнь. Надеюсь, ученый мир меня простит, что не сделано конкретных ссылок на замечательные научные труды, с которыми мне удалось познакомиться благодаря участию в работе Консорциума «Фторполимерные материалы и нанотехнологии» при Российской Академии Наук. Тот, кому будет интересно изучить материал глубже, найдут его по адресам, указанным в книге.

Порядок размещения материала не случаен. Наиболее часто технические споры среди потребителей изделий из фторопластов вызывали вопросы теплового расширения ПТФЭ, с чего и начинается мой рассказ. Не менее важен механизм трения самого скользкого полимера, что и отражено во второй главе. Далее рассматриваются некоторые технологические особенности производства, в том числе нанотехнологии, приведены характеристики основных выпускаемых фторопластов, композиционных материалов на базе фторопластов, их применение и т.д. К сожалению, в короткой книге невозможно рассказать обо всех сторонах прекрасного материала. В частности, я почти ничего не сказал о возможностях широкого применения фторполимеров в электротехнике, в бытовой технике, в спорте и строительстве. А мы встречаемся каждый день с чем-либо из таких применений ПТФЭ: тефлоновые антипригарные покрытия помогают приготовить нам завтрак, лыжные смазки на базе ПТФЭ обеспечили сборной ко-

манде России по биатлону победы в чемпионатах Мира и Европы, и так можно продолжать...

ПТФЭ уверенно завоёвывает ведущие позиции в химических производствах, в триботехнике. Особенно перспективно применение фторированных материалов в электротехнике. Замечательные изоляционные свойства фторопластов, элегаза, их негорючесть, пожаробезопасные перфторированные жидкости позволяют повысить уровень надёжности электрооборудования и энергосистем многократно. Современное строительство сейсмически безопасных и высотных зданий, мостов и других протяжённых сооружений не может обойтись без фторполимеров. Об этом я постараюсь рассказать в новом издании книги.

Книга предназначена, прежде всего, инженерному персоналу предприятий, применяющих фторопласты в своей производственной деятельности, а также широкому кругу читателей, интересующихся материалами с особыми свойствами.

Глава 1

О ТЕПЛОВОМ РАСШИРЕНИИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

ПТФЭ имеет ряд особенностей, которые надо учитывать при конструировании деталей. Одна из его особенностей – высокий коэффициент линейного теплового расширения (Клтр), который значительно выше, чем у стали. К тому же он нелинейно изменяется при изменении температуры.

Для сравнения теплового расширения фторопласта-4 и обычной углеродистой стали, можно представить себе стержень из того и другого материала длиной 1 метр. Если нагреть тот и другой стержень от 0 до 100 °С, то оба стержня удлинятся. Но если стальной стержень удлинится при этом примерно на один миллиметр, то фторопластовый стержень станет длиннее на 12 миллиметров. Вот в чём заключается разница в тепловом расширении фторопласта и стали.

Ученые так описывают физику процессов при нагревании ПТФЭ.

Молекула ПТФЭ в кристаллическом состоянии имеет форму спирали с полностью фторированным внешним слоем, что объясняет низкие адгезионные свойства и абсолютную химстойкость фторопласта - 4.

Спиральная конформация ПТФЭ объясняет фазовый переход и резкое изменение Клтр при 19-30°С от 0,12 до 0,34 ($\alpha \cdot 10^{-3}/^{\circ}\text{K}$).

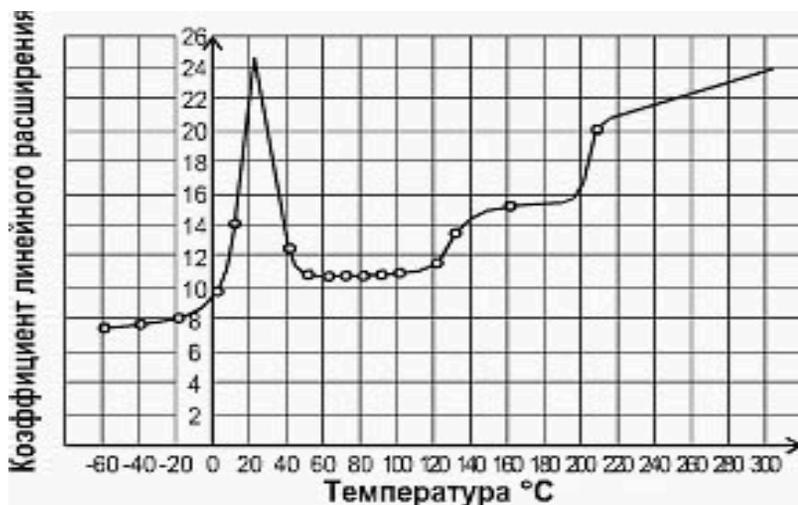
Ниже 19°С спираль имеет период в 13 атомов углерода на один поворот в 180 °, и такие спирали укладываются в триклинную решетку ($a=b=5,54\text{Å}$, $c=16,8\text{Å}$, $\gamma=119,5$). При 19,6°С наблюдается начало фазового перехода 1-го рода, спираль начинает раскручиваться до 15 атомов углерода в полупериоде, и решетка становится менее плотной и менее упорядоченной ($a=5,61\text{Å}$, $c=16,8\text{Å}$, $\gamma=120$).

При этом Клтр сначала резко возрастает. Пик его значения наступает около 23 °С. При росте температуры появляется 2-й фазовый пере-

ход, и до 30 °С цепи продолжают перестраиваться, образуя гексагональную упаковку. Клтр начинает убывать и снижается почти до перестроечных значений. При температуре выше 30°С спираль становится нерегулярно закрученной и до температуры плавления в кристаллической области сохраняется довольно упорядоченная псевдогексагональная упаковка цепей. Это отражается на Клтр, который плавно, почти линейно, растет, имея очередную «ступеньку» выше 120°С.

Молекулярные цепи и в расплаве сохраняют повышенную степень упорядоченности, сохраняя спиральную форму. Это предопределяет высокую вязкость расплава.

Ниже на рисунке графически показана примерная зависимость коэффициента линейного расширения фторопласта-4 от температуры. Этот рисунок не совсем точен, но наглядно представляет характер нелинейности процесса.



Далее мы покажем изменения КЛтр, полученные ВИАМ на различных марках фторопластов.

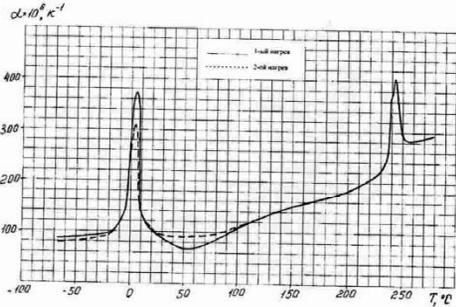


Рисунок 1. Термический коэффициент линейного расширения фторопласта марки Ф-40PM20

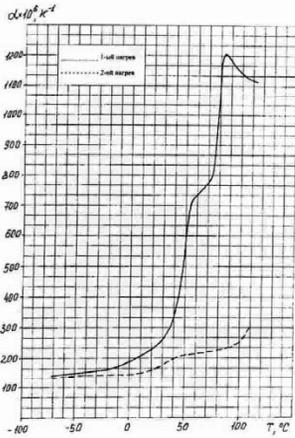


Рисунок 2. Термический коэффициент линейного расширения фторопласта марки Ф-40П

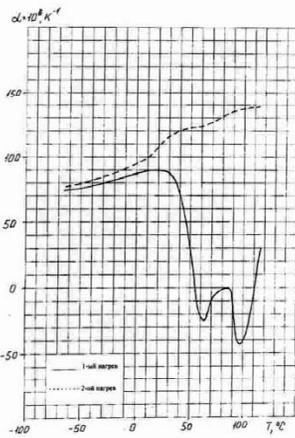


Рисунок 3. Термический коэффициент линейного расширения фторопласта марки Ф-40Т

Эти удивительные кривые характеризуют многообразие тепловых процессов, протекающих в различных марках фторопластов, и их непохожесть друг на друга.



Вопросы читателю.

1. Как Вы считаете, при каких температурах лучше производить изготовление точных деталей из заготовок Ф-4?
2. Должен ли конструктор на чертеже детали указывать особые температурные требования при изготовлении точных изделий?
3. Надо ли информировать потребителя фторопластов о тепловом поведении изделий в реальной работе оборудования?
4. Почему бесполезно приклеивать к металлу листовую фторопластовую футеровку цистерны, работающей в условиях значительных перепадов температур?

Глава 2

ПРОЦЕСС СКОЛЬЖЕНИЯ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Знание механизмов образования поверхностей трения и продуктов переноса при фрикционном контакте является основным фактором, определяющим возможность управления трибомеханическими свойствами фрикционных материалов.

Коэффициент трения ($K_{тр}$) ПТФЭ по разным источникам колеблется от 0,01 до 0,2, чаще встречается значение 0,04. На практике трение определяется температурно-скоростными условиями, шероховатостью контртела и качеством изделия из фторопласта.

При повышении скорости $K_{тр}$ несколько увеличивается. Повышение температуры его снижает, снижает плавно, почти линейно. Это определяет антифрикционность ПТФЭ даже в режиме сухого трения (происходит так называемое самосмазывание, которое усиливается при повышении скорости).

Шероховатость поверхности увеличивает $K_{тр}$. Так микронеровности от 0,05 мкм до 0,18 мкм повышают $K_{тр}$ в 3 раза.

Процесс скольжения ПТФЭ сопровождается образованием высокоориентированной в направлении скольжения волокнистой пленки переноса толщиной 10-30 нанометров, после чего происходит трение полимера по полимеру. Перенос происходит в результате адгезионного воздействия на площадках контакта при наличии значительного механического давления. Следует учитывать, что адгезия изменяется за счет химического влияния среды на продукты переноса в области трения.

Изнашивание ПТФЭ сопровождается образованием крупных, хлопьевидных частиц, которые переходят на стальную поверхность дискретно, участки переноса увеличиваются как по площади, так и по толщине. Топография поверхностей характеризуется наличием множества полос, канавок, царапин. На пленках переноса отсутствует железо, что говорит о трении фторопласта по пленке переноса, а не по металлу. Масс-спектрометрические исследования показали образование крупных фрагментов трибодеструкции ПТФЭ по связям -С-С- в виде димеров и тримеров. Долговечность изделия от этих факторов зависит в значительной степени.

Конструкторы пар трения нашли и продолжают искать многочисленные способы уменьшения влияния износа ПТФЭ на работу механизма.

Для повышения стойкости к истиранию, а также твердости, теплопроводности, снижения деформации под нагрузкой и коэффициента теплового расширения к фторопласту-4 добавляют различные наполнители, получая композиционные фторопласты.

Введение наполнителей не всегда приводит к наилучшим результатам. При повышении износостойкости, снижается механическая прочность и увеличивается Ктр. Эти замечания не относятся к наноккомпозитам, о которых мы поговорим далее. Выбор материала - наполнителя и его процентное содержание зависит от условий работы изделия (температура, давление, рабочая среда). Приведем некоторые показатели известных композитов в сравнении с фторопластом -4 (см. таблицу 2.1).

Таблица 2.1

Сравнительные показатели Ф-4 и композитов

Наименование показателя	Ф-4	Ф-4 К20	Ф-4 К15М5	Ф-4 С15	Ф-4 С15М5	Ф-4 УВ15
Плотность, кг/м ³	2120-2200	2050-2170	2100-2180	2170-2210	2190	2040-2100
Интенсивность износа, мм/км (через 3ч.)	0,15-0,25	0,03	0,02-0,03	0,05-0,06	0,04-0,05	0,015-0,02
Коэффициент трения по стали	0,04-0,07	0,14-0,30	0,10-0,39	0,15-0,30	0,1-0,2	0,09-0,14

Как мы можем заметить, все традиционные композиционные фторопласты имеют значительно меньшую интенсивность износа, но худшие показатели по коэффициенту трения, чем фторопласт-4.

Что еще влияет на коэффициент трения:

1. Коэффициент трения Ф-4 по Ф-4 меньше у образцов с большей кристалличностью, но и интенсивность износа у них несколько выше.

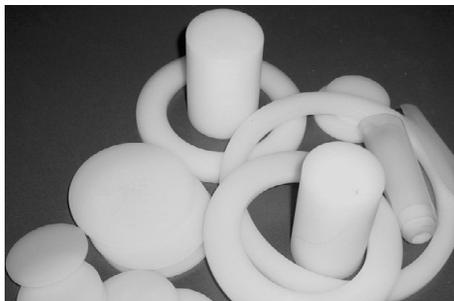
2. На поверхности трущихся пар присутствуют адсорбированные пленки рабочей среды, исключаящие непосредственный контакт поверхностей. В процессе трения происходит постоянное их разрушение и восстановление за счет нового притока внешней среды.

3. В вакууме нет рабочей среды и механизм трения несколько другой.

4. С увеличением твердости основания (с увеличением отношения твердости поверхностной пленки и основания) износостойкость и долговечность пар трения увеличивается.

5. Из-за низкой теплопроводности ПТФЭ при трении происходит перегрев в месте контакта и местное тепловое расширение. При температуре в зоне контакта выше 100°C происходит частичное отслоение наиболее нагретых участков. При этом заметно увеличение коэффициента трения за счет дополнительных усилий на разрыв материала в зоне контакта, а также возрастание интенсивности износа. Для уменьшения влияния этого фактора полезен отвод тепла из зоны трения и уменьшение теплового расширения, что достигается созданием специальных композиционных материалов с теплопроводящими наполнителями и (или) особой конструкцией узла трения..

6. Как отмечалось выше, шероховатость контртела отрицательно влияет на коэффициент трения



Вопросы читателю.

1. Для чего конструктору надо знать коэффициент трения между контактируемыми поверхностями при конструировании деталей трения?

2. Композиционные материалы, чаще всего, дороже фторопласта-4. Экономически оправдана ли цель повышения степени износостойкости композиционных полимерных материалов?

3. Если Вы считаете, что применение КПМ в ряде случаев оправдано, то почему?

Глава 3

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА БАЗЕ ФТОРОПЛАСТОВ

При обсуждении процессов приготовления композиционных материалов могут встретиться следующие термины:

АДГЕЗИЯ - обеспечение смачиваемости и дисперсности наполнителей — стекловолоконистых, минеральных, антипиренов, для усиления их сцепления с полимерной матрицей.

УПРОЧНЕНИЕ - общецелевое и суперупрочнение, включая сопротивление удару.

ПЛАСТИФИКАЦИЯ - снижение модуля упругости у жестких пластиков, которые становятся эластичными благодаря применению полимерных твердофазных добавок взамен жидких пластификаторов.

КОМПАТИБИЛИЗАЦИЯ - снижение межфазной энергии между двумя полимерами в процессе смешения для их равномерного распределения.

1. Особые свойства политетрафторэтилена

Политетрафторэтилен (фторопласт-4, тефлон) обладает высокими антифрикционными качествами, работает при низких и высоких температурах, в любых агрессивных средах. Благодаря высокой эластичности и отсутствию хрупкости, изделия из него более технологичны в изготовлении и удобны в эксплуатации.

К сожалению, политетрафторэтилен обладает не только достоинствами, которые мы заметили ранее, но у него есть и недостатки. В первой главе рассказывалось о высоком нелинейно изменяющемся коэффициенте теплового расширения ПТФЭ ($8...34 \cdot 10^{-5} / K^{-1}$). Есть у него и другие свойства, свидетельствующие об его уникальности, и заставляющие конструкторов новой техники отходить от стандартных приемов при использовании ПТФЭ.

Во-первых, он обладает так называемой хладотекучестью (ползучестью). Это явление проявляется даже при небольших нагрузках и температурах, когда ПТФЭ постепенно деформируется, а при снятии нагрузки не полностью восстанавливает свою первоначальную форму.

Во-вторых, материал обладает малой теплопроводностью ($0,24 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$), что не позволяет нагружать его при рабочих температурах выше 250°C даже в охлаждаемых узлах.

В-третьих, изделия из ПТФЭ имеют заметный износ в нагруженных узлах трения, при этом фторопласт особенно боится абразивного износа.

В-четвертых, его достоинство как самого скользкого материала переходит в недостаток, когда надо создать защитное покрытие из ПТФЭ. Получить покрытие из фторопласта с хорошей адгезией к металлу, бетону, дереву и другим основаниям научились, но это непросто.

Кроме того, недостаточные механические характеристики фторопласта - 4 ограничили применение его в особо нагруженных узлах трения и других ответственных деталях машин.

Учёные и инженеры сразу после начала серийного производства фторопласта-4 стали добавлять в него различные наполнители с целью улучшения заданных характеристик. Так появились композиты на его базе.

2. Первые композиты на базе Фторопласта – 4

В зависимости от задачи изменения свойств, фторполимеры пробовали наполнять графитом, металлами, стекловолокнами. С 1960-х годов и до сегодняшних дней серийно выпускается известный материал Ф4К20, созданный в НПО «Пластполимер», в котором присутствует 20% молотого кокса, а также его версия с 5% дисульфида молибдена Ф4К15М5. Сегодня в России это основные фторопластовые композиты. Они обладают достаточно хорошими механическими и триботехническими характеристиками, и применяется в машинах среднего режима нагрузок. К сожалению, защитив себя от интенсивного износа, вышеуказанные материалы не жалеют своего партнера по трению и подвергают его абразивному износу.

С 1980-х годов выпускается композит Флубон 15 (Ф4УВ15) и Флубон 20 (Ф4УВ20) с украинскими (г. Запорожье) углеволоконными марки «Хортиця». С конца 1990-х годов в Белоруссии был выпущен аналог Флубона, так называемый ФЛУВИС с белорусскими углеволоконными (аббревиатура *ФЛубон с УглеВолокном Из Светлогорск-химволокно*). Эти материалы стоят заметно дороже Ф4К20, но имеют более высокие потребительские характеристики, в частности, в 1,5-2 раза большую износостойкость и незначительный износ материала контртела (см. ниже таблицы 3.1, 3.2).

С 2005 года в Белоруссии начат серийный выпуск нового композита СУПЕРФЛУВИС, к описанию которого мы еще вернемся, т.к. его производство связано с нанотехнологией.

Выбор материала наполнителя зависит от условий работы изделия (температура, давление, рабочая среда), но главное правило - в качестве наполнителей применяют материалы, выдерживающие температуры выше спекания полимера (365-375°С).

3. Свойства, придаваемые композиционным полимерным материалам (КПМ) разными наполнителями

Наполнители улучшают ряд характеристик ПТФЭ: повышают износостойкость, твердость, прочность на сжатие, модуль упругости, снижают ползучесть (хладотекучесть) в 2-3раза, Клтр в 2-3раза; но параллельно ухудшают некоторые из них: снижают прочность на растяжение и изгиб, ударную вязкость.

Порошкообразные наполнители повышают износостойкость до 1000 раз, но снижают прочность на растяжение на 0,5-0,7 МПа на каждый

объемный процент наполнителя. Знание этих свойств позволяет подбирать наполнители для конкретных условий

- 3-10 % объемных наполнителя немного повышают износостойкость, но обеспечивают высокие прочностные характеристики сопротивлению изгибу и разрыву;

- 10-20 % объемных дают износостойкие КПП для невысоких скоростей и нагрузок;

- 20-35 % объемных дают наибольшую износостойкость и стойкость к деформациям при высоких скоростях и нагрузках, но недолговечны при знакопеременных нагрузках, плохо работают на растяжение и изгиб. Жесткость не позволяет поддерживать герметичность без создания высокого контактного давления, что усложняет конструкцию и снижает ресурс работы узла.

Антифрикционные наполнители: дисульфид молибдена (ДМ), графит и другие несколько снижают коэффициент трения ПТФЭ, но повышают его износостойкость. Однако при высоких давлениях газов такой КПП становится «прозрачным» для газа (наблюдается утечка газа через уплотнение). Следует заметить, что ученые Якутского государственного университета считают вредными для ПТФЭ добавки ДМ. Скорее всего, они правы, т.к. присутствие серы, даже в соединении, не желательно для ПТФЭ. ДМ можно заменить нитридом бора (НБ). Следует заметить, что сера снижает термостойкость, а кислород и окислы ее повышают.

Коллоидный графит повышает жесткость КПП, уменьшает хладотечность (композиты марок ФГ-15А, ФГ-30А, ФГ-40А). Взаимодействие ПТФЭ с поверхностью частичек графита приводит к резкому ограничению подвижности (ужесточению) молекулярных цепей, что тождественно увеличению узлов в пространственной сетке полимера.

Коксовая мука, графит, бронза, слюда, нитрид бора, а также силициды металлов в 200-1000 раз уменьшают износ, в несколько раз повышают теплопроводность, в 5-10 раз увеличивают прочность при сжатии и твердость. Нитрид бора (НБ) и свинец снижают Клтр, эти КПП отличаются высокой прирабатываемостью к стальным и чугунным парам в агрессивных сухих и влажных средах.

При использовании наполнителем свинца на поверхности контртела образуется зеленоватая пленка, способствующая уменьшению износа уплотнителя. Медный наполнитель значительно увеличивает тепло-

передачу и уменьшает тепловое расширение, но переносится на стальной вал, а это способствует возрастанию коэффициента трения.

Титан, ДМ, двуокись кремния при длительном трении образуют следы большого износа твердого контртела при малом износе КПМ. Объясняется эффектом резания контртела более твердым наполнителем в составе композита.

Стекловолокна, углеволокна, (реже кремнезем, асбестовые ткани) и другие волокнистые материалы, в том числе полимерные, например, полиимидные, увеличивают жесткость КПМ, уменьшают относительную деформацию при невысоких коэффициентах трения. Введение мелкорубленого стекловолокна до 30-40% повышает стабильность размеров изделий при водопоглощении, уменьшает усадку и тепловое расширение, повышает тепло- и износостойкость.

В качестве матрицы применяют не только Ф-4, Ф-4П, но и Ф40, Ф40П и другие фторопласты. Недостаток Ф-4 –его низкая твердость, уменьшающаяся при нагреве. Для улучшения механических и антифрикционных свойств в КПМ предпочтительнее применение Ф-4 марок Б и В, а также Ф-4ДП, Ф-4ДПТ, Ф-4М, а также небольшие добавки плавких фторопластов. Иногда Ф-4 применяют как наполнитель в полиамиде, поликарбонате и других полимерах.

4. Самосмазывающие материалы на основе фторопласта-4

Рассмотрим подробнее характеристики антифрикционных композиционных материалов на базе фторопласта Ф-4 с наполнителями из графита, коксовой муки, талька, нитрида бора, дисульфида молибдена и других (табл.3.1).

Таблица 3.1.

Композиционные материалы на основе фторопласта-4

Марка компози-та	Наполнитель, (массовая доля, %)	Плотность кг/м ³	Предел прочности МПа			КТЛР, $\alpha \cdot 10^5 \cdot K^{-1}$
			На разрыв	На сжатие	На изгиб	
Ф4К20	Кокс нефтяной (20%)	2120-2150	13,7-15,7	21,0	-	10-12
Ф4К15М5	Кокс (15%), MoS ₂ (5%)	2190	15,5	-	-	10-12
Ф4С15	Стекловолокно (15%)	2210	14,0	-	-	-
АФГМ	Графит (40%), MoS ₂ (5%)	2150-2300	-	8,0-16,0	10,0-15,0	4-7
АФГ-80BC	Графит (20%)	2050-2150	-	10,0	-	8-15
ФН-202	Порошок Ni, MoS ₂ (13%)	3200-3450	11,0-18,0	29,2-34,4	22,5	9,5
7В-2А	Графит (более 50%)	1900-2000	-	35,0	20,0-30,0	1,8-2,5
ФНК-7	Графит (21%), MoS ₂ (7%)	2110	11,6	17,0	-	7,0- 16,0
ФГ-33АО	Графит	2080	12,9	30	-	8,5

В результате введения наполнителей износостойкость повысилась в 500 и более раз, сопротивление деформации - в 10-20, жесткость - в 4-5, а теплопроводность - в 5-10 раз.

Наибольшее распространение с середины 60-х годов получил композит Ф-4К20. Из него и сегодня изготавливают торцевые и сальниковые уплотнения, опорные подшипники, поршневые кольца. В узлах компрессоров и насосов, работающих при криогенных температурах и сжатии сухих газов, вне конкуренции остается трехкомпонентный высоконаполненный материал АФГМ. Эти композиты работоспособны до давлений около 1,5 МПа.

Однако при давлении нагнетания 10,0-20,0 МПа ресурс уплотнений из Ф4К20 и АФГМ в условиях сухого трения оставался незначительным: 500-1000 ч. Недостатками этих композитов является экструзия материала, деформируемость, низкая механическая прочность.

В конце 1980-х годов появилась новая группа фторполимерных самосмазывающихся материалов, получивших название ФЛУБОНЫ. Первоначально серийное производство Флубона было освоено на ОАО «Галоген». Флубон-20 содержит двухкомпонентный наполнитель из высокомодульных и низкоимодульных углеродных волокон. Испытания показали, что Флубон-20 в 1,5 раза прочнее Ф-4К20, име-

ет вдвое большее допустимое удельное давление и противозжеструзионную стойкость, а главное - его износостойкость в 6-8 раз выше.

Сравнительные испытания композиционных материалов проводились на уплотнениях поршня 4-й ступени компрессора 2РК-1,5/220С при давлении нагнетания 20,0 МПа без смазки (максимальный перепад давления - 18,0 МПа). Результаты испытаний представлены в табл.3.2.

Таблица 3.2

Сравнение интенсивности изнашивания различных композитов на основе фторопласта-4

Наименование материала	Средняя интенсивность износа колец по комплекту, мкм/ч		
	После первых 100 час.	После вторых 100 час.	После 200 часов
АФГМ	2,6	2,4	2,5
АФГ-5М	2,02	2,98	2,5
4ГВ-20	1,34	1,34	1,34
Ф4К20	1,3	1,3	1,3
Флубон-20	0,22	0,15	0,19

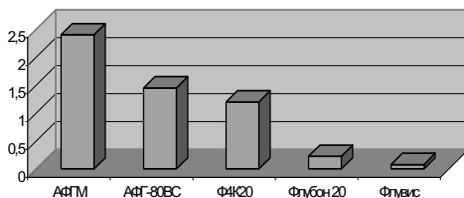
Промышленные испытания уплотнения штока с кольцами из Флубона-20 на компрессоре 4М40-680/22-320 при давлении 9,0 МПа и средней скорости 4,5 м/с в течение 29 тыс. часов работы без смазки установили отличные результаты: средняя интенсивность износа колец равна 0,01 мм за 1000 ч. На другом крупном компрессоре 2ШЛК-1420 уплотнение поршня 6-й ступени из Флубона-20 при давлении 32,0 МПа отработало более 2000 ч без разрушений, что на старых материалах было невозможно.

Последующие многочисленные испытания показали еще одно уникальное качество материалов группы Флубон – минимальный износ контртела, что дает возможность исключить капитальный ремонт цилиндропоршневой группы, а все ремонтные размеры колец свести к одному.

В конце 90-х годов начато производство новой группы композитов **ФЛУВИС**, разработанных специалистами Института механики металлополимерных систем им. В.А.Белого НАН Беларуси. Материалы Флувис отличаются от Флубона тем, что содержат в качестве наполнителя углеродные волокна белорусского производства с оптимальным соотношением количества и длины волокон. На рис. 3.1 ИМММС НАН Беларуси представил свое видение положения Флу-

виса среди других композиционных материалов.

Рис.3.1 Интенсивность износа самосмазывающихся материалов,



мм за 1000 часов

Области применения известных нам КИМ:

- Ф4С15-антифрикционные детали в среде сухих агрессивных газов,
- Ф4С15М5 – то же в вакууме, а также в агрессивных газах,
- Ф4С15В5(нитрид бора)- для деталей с повышенной износостойкостью в широком интервале температур,
- Ф4К15М5 –в среде влажных агрессивных газов.

Основные области применения Флубонов и Флувиса – поршневые кольца, торцевые уплотнения, подшипники (кроме высоконагруженных) в компрессорах, насосах, химическом оборудовании. Особенно необходимы эти материалы в условиях работы узлов трения без смазки в агрессивных средах, при высоких и низких температурах. Вследствие своей исключительной химической инертности они незаменимы в компрессорах, которые должны обеспечивать высокую чистоту сжимаемых газов.

Информация о составах современных зарубежных аналогах носит закрытый характер. Ранее выпускались следующие марки:

- «Дюпон»-США: тефлон 1346 (60% бронзы), тефлон 1303(15% СВ), 1305(25% СВ), 1374(СВ+МоS₂), 1371(СВ+графит);
- «Глассир» Англия: глассир DQ,DQ2 включают бронзу до 20%, графит до 30% , свинец;
- «Империал кемикал индастри» Англия: флюон VG-15, VG-20 (свинец 15 и 20%), VB-60(бронза до 60%), VR-15(графит 15%), VG-40;

- «Карл Хют» Германия: тефлон -2714 F(CB), 2714M(CB+MoS₂) и другие. Известен также флюоросит, содержащий слюду, что дает высокую стабильность размеров, высокую износостойкость за счет самосмазывающего эффекта, а также плавное скольжение.

5. Композиты для низких температур

Наиболее подвержены частым отказам в условиях низких температур – узлы трения: уплотнения и подшипники. Убытки от недополученной продукции в связи с такими поломками и от восстановительных ремонтов огромны.

Наиболее высокой морозостойкостью из полимеров обладают ПТФЭ, несколько ниже полиэтилен (СВМПЭ). Улучшением свойств этих материалов методами физической модификации с использованием в качестве модификаторов ультрадисперсных наполнителей (УДН), или нанонаполнителей, полученных плазмохимическим, детонационным и механохимическим синтезом занимаются учёные СО РАН в Новосибирске, Томске, Красноярске и Якутске.

5.1. Свойства УДН

УДН – переходное состояние конденсированных веществ с размером частиц 1-100нм (до 0,1 мкм). Их свойства значительно отличаются от свойств исходных материалов за счет размерных эффектов, связанных с соизмеримостью частиц и элементарных физических явлений: например, свободный пробег электронов и других элементарных частиц. Неоднородная деформация частиц УДН приводит к монотонному распределению атомной плотности от центра к поверхности частицы. При увеличении степени дисперсности доля поверхностных атомов возрастает. Неравновесное состояние и некомпенсированность связей у значительного количества поверхностных атомов приводит к изменению электронной плотности, потенциала ионизации, работы выхода электрона, и, как следствие, повышенной физико-химической (адсорбционной, каталитической, ионообменной и т.п.) активности УДН и энергичному взаимодействию с матрицей.

Частицы не имеют организованной кристаллической решетки, они неоднородно деформированы. **Я сравнил бы их с «ежиками» с застрявшими иголками.**

Их повышенная термодинамическая активность предопределяет использование в качестве высокоэффективных модифицирующих добавок при наполнении кристаллизирующихся полимеров, в частности ПТФЭ.

Особенности УДН: -высокая каталитическая способность,
-химическая стабильность на воздухе,
-повышенная активность при 200-400°C,
-высокие значения поглощения излучений,
-низкие температуры спекания (300-400°C).

В качестве УДН перспективны керамики на основе простых, двойных, тройных оксидов, нитридов и оксинитридов переходных металлов, полученных методами плазмо- и механохимического синтеза: Al_2O_3 – оксид алюминия, TiO_2 , SiO_2 , нитриды: AlN (алюминия), TiN (титана), Si_3N_4 (кремния), $CoO \times Al_2O_3$ – шпинель кобальта, Cr_2O_3 – оксид хрома, ZrO_2 – оксид циркония, $MgO \times Al_2O_3$ – шпинель магния, $CuO \times Al_2O_3$ – шпинель меди, $MgO \times Al_2O_3 \times SiO_2$ -кордиерит, $Si_3N_4 \times Y_2O_3$ - YN – оксинитрид иттрия, оксинитрид бора-кремния, синлон, искусственные алмазы и другие.

5.2. КПП с УДН на базе ПТФЭ

Учёные Якутского института неметаллических материалов сделали следующие выводы:

- Введение до 2% УДН снижает износ и способствует прочному закреплению пленки переноса на контртеле. Износ от хлопьевидного переходит в пылевидный. На поверхности трения отсутствует железо. При 317°C происходит активное выделение низкомолекулярных продуктов разложения. Трибодеструкция идет по основной полимерной цепи с разрывом -С-С- связей. Но параллельно имеют место структурирующие процессы, в которых УДН принимает самое активное участие за счет своей повышенной активности. В процессе трения *кристалличность поверхностного слоя* возрастает в 1,3 раза и резко возрастает износостойкость. Образуется новая структура, подобная структуре термотропных жидких кристаллов, что обеспечивает легкость скольжения и повышает износостойкость поверхностного слоя.

- Повышение % УДН до 5 массовых % сопровождается интенсификацией двух противоположных процессов, при которых наполнитель выступает агентом, как сшивки фрагментов, так и трибораспада мо-

лекул. Происходит локализация частиц УДН и железа в поверхностных слоях. Наличие железа на поверхности композита свидетельствует об абразивном воздействии УДН на контртело (шлифовка).

От химической природы (электронно-донорской активности) УДН зависит скорость сшивки фрагментов трибораспада на поверхности трения.

- Изнашивание ПТФЭ при 10-15% УДН интенсифицируется в первоначальный период (0,5-1 час), в дальнейшем процесс стабилизируется, и изнашивание становится низким не зависимо от времени. Полагают, что в начальный момент трения происходит самая интенсивная деструкция с образованием фторидов железа. Трибоокислительная деструкция происходит с разрывом не только -С-С-, но и -С-F связей. Параллельно усиливается каталитическая роль УДН в процессах сшивки по механизму донорно-акцепторного воздействия.

- Дальнейшее увеличение % УДН приводит к резкому снижению износостойкости материала, происходит выкрашивание фрагментов из-за нехватки связующего. Поэтому от 10% (для оксинитридов), до 15% (для шпинели кобальта) объемы УДН считаются критическими.

5.3. Экспериментальное использование УДН в композитах ПТФЭ

Введение 2% оксинитридов алюминия – кремния приводит к значительному снижению износа по сравнению с исходным ПТФЭ. Спустя 4 часа испытаний: для ПТФЭ – 16,4 мг/ч, для КПМ – 0,5 мг/ч., но шпинель кобальта дает ещё лучше результат – 0,1 мг/ч.

КПМ выдерживают температуру в зоне трения до 400°C, что объясняется глубиной трибохимических реакций под влиянием УДН. Установлена также низкотемпературная зона (от 250 до 300°C) газовой деления в продуктах износа, что соответствует выделению низкомолекулярных продуктов при рекомбинации реакций сшитых фрагментов макромолекул ПТФЭ.

Одним из активных УДН являются ультрадисперсные алмазосодержащие синтетические порошки (УДА). Введение их на уровне 0,2% не только не снижает, а даже повышает прочностные характеристики исходного полимера, а 2% добавки УДА приводят к улучшению триботехнических свойств на уровне 5% УДН из керамик.

5.4. Некоторые особенности технологии приготовления композитов с УДН, примененные в Якутском Институте неметаллических материалов

1. Подготовка матрицы - ПТФЭ по ГОСТ 10 007-80 со степенью кристалличности до спекания 90-95% и плотностью 2100кг/м³.
 - 1.1. Термообработка 3 часа при 180-200°C.
 - 1.2. Измельчение на вибромельнице.
 - 1.3. Просеивание через сито № 1К.
 - 1.4. Повторная термообработка.
2. Подготовка УДН (проверка влажности, сушка, дозировка необходимого количества).
3. Смешивание.
4. Холодное прессование при 50 МПа со скоростью прессования 0,42 МПа/сек.
5. Спекание при 375±5°C. Время выдержки 0,3 час/мм толщины изделия.
6. Охлаждение вместе с печью до комнатной температуры.

6. О влиянии дисперсности композитных материалов

Как показывают практические результаты многочисленных исследований композиционных материалов на базе политетрафторэтилена на изменение характеристик исходного ПТФЭ, которых мы пытаемся добиться введением наполнителя, влияют три основных фактора, присущих наполнителю: физико-химические свойства наполнителя, его дисперсность (крупность частиц), и способ соединения частиц матрицы и наполнителя.

Наибольший интерес представляют нанонаполнители композиционных фторопластов, т.к. им присуще значительно большее влияние на характеристики получаемых материалов.

Здесь мы рассмотрим механизмы формирования структуры полимерной матрицы и межфазных слоев и влияние соотношения дисперсности частиц матрицы и наполнителя.

Определяющую роль в усилении полимеров частицами наполнителя играют межфазные явления:

- 1) площадь контакта полимер-наполнитель, где реализуются указанные явления и формируются межфазные области;
- 2) молекулярные характеристики полимерной матрицы, определяющие ее способность к формированию межфазных областей.

При этом размер частиц матрицы D серьезно влияет на качество изделий как ненаполненного, и тем более наполненного фторопласта. Для получения высококачественных изделий применяются порошки Ф-4 крупностью от 20 до 90 мкм (чем мельче порошок, тем лучше качество изделий, но усложняется процесс прессования).

Размер частиц наполнителя d играет еще более существенную роль. Более мелкие частицы являются сильным модификатором структуры ПТФЭ, а более крупные – эффективным ингибитором полимера.

Размеры и соотношения структурных образований изменяются, каждый из классов композитов имеет характерный для него комплекс улучшенных свойств, а именно:

- композиты с микродобавками высокодисперсных частиц не показывают увеличения модуля упругости, но обладают существенно увеличенной пластичностью, сниженной на порядок газопроницаемостью и повышенной на порядок стойкостью к растрескиванию в активных средах;

- полимер-полимерные нанокompозиты обнаружили существенное нелинейное изменение модуля упругости и вязкости расплава, а также повышение предела текучести, снижение газопроницаемости и улучшение термических свойств. Так нанокompозиты, наполненные слоевым силикатом, при содержании последнего 5 % весовых показали увеличение модуля упругости в 2,5 раза и предела текучести – в 1,7 раза.

По данным ученых Якутского ИНМ СО РАН, нанокompозиты, наполненные ультрадисперсными алмазами 2% массовых, увеличили износостойкость изделий из ПТФЭ в 30-35 раз, предел прочности при сжатии в 1,4 раза. Кроме того, все испытываемые ультрадисперсные наполнители ($d = 25 - 50$ нм) в количестве 2% массовых не изменяли коэффициент трения ПТФЭ, в то же время износостойкость повысилась в десятки раз. При этом, наилучшие показатели получены (по убывающей): с оксинитридом иттрия – кремния, β -сиалоном, оксинитридом бора – кремния, шпинелью кобальта и оксинитридом алюминия-кремния, хуже - с дисульфидом молибдена. Увеличение % наполнителя до 5% усиливало эффект в 3 раза, но появлялся износ стального контртела.

Изучая процессы влияния модифицирующих добавок на надмолекулярную структуру и свойства полимера, наблюдается изменение самой структуры. Соответственно, изменяются физические показатели

ли: износостойкость, текучесть (упругость), прочность и даже плотность, появляются ранее ненаблюдаемые фазы тепловых характеристик и т.д.

По сообщению Красноярских ученых, они пытались пересчитать поштучно количество частиц матрицы и наполнителя, и оказалось, что в количественном соотношении (количество частиц матрицы на количество частиц наполнителя) и для достижения одинаковых результатов больше штук требуется добавок с малыми частицами. В этом есть прямая логика процессов, происходящих в двухфазных системах.

Логично так же, чем меньше по размерам частицы, тем меньше по массе и объему их требуется для изменения тех же свойств композита, так как при одинаковой массе мелкие частицы дадут больше точек сопряжения с матрицей.

К сожалению, практически невозможно ввести равномерно наполнитель в матрицу в «сухом» виде, особенно, когда количество наполнителя менее 2 - 3%. Физика процесса «сухого» смешивания включает многочисленные противодействующие составляющие, которые не могут привести к равномерному распределению малых частиц в матрице. Приходится применять «мокрый» процесс. После введения частиц в полимер путем получения взвесей или растворения в органических растворителях с последующим удалением растворителя методом выпарки, удастся получить достаточно равномерное распределение мелких частиц в ПТФЭ матрице. Но при этом снижается заряженность частиц, что является одним из главных факторов сшивания молекулярных цепей полимера. Эффективность влияния наночастиц на характеристики композита после этого несколько уменьшается.

Объемный % внесения наполнителя (α) от соотношения крупности частиц матрицы и наполнителя (β) для достижения одинаковых результатов по износостойкости математически с определенной степенью приближения можно выразить следующей формулой:

$$\lg \alpha = (n+/-0,03) - (\lg \beta)^n$$

Здесь: $\alpha = v/V \times 100\%$, $\beta = D/d$.

V и D объем и крупность частиц матрицы,

v и d объем и крупность частиц наполнителя,

n – коэффициент, близкий единице, зависит от молекулярных свойств наполнителя.

Для перехода к весовому $g\%$ необходимо применить коэффициент соотношения плотности наполнителя и матрицы,

$C_{пл} = \gamma_{нап} / \gamma_{мтфэ}$,

$g\% = \alpha\% \times C_{пл}$.

Вышеуказанные зависимости подтверждены рядом экспериментов и опубликованными данными по композитам, при этом отклонения остаются на уровне погрешностей приборов и точности расчетов и не превышают 15 %.

Следует особо отметить, что в процессе подготовки новых композиционных материалов кроме совместимости матрицы и наполнителя обязательными являются три основных технологических условия:

- 1). Применять высококачественные, сухие и особо чистые порошки выбранного фторопласта.
- 2). Тщательно подготовить наполнитель, а после модифицирования наполнителя не следует терять время, а сразу же приступить к приготовлению смеси.
- 3). Необходимо точное соблюдение технологического режима пресования и запекания изделий.

Все три условия невыполнимы без высокой культуры производства, современного оборудования, и, самое главное, высокопрофессиональных кадров.

Вопросы читателю.

1. Как Вы считаете, по какому пути пойдет технология композиционных материалов: к созданию универсального материала, применяемого в любых условиях или к созданию ряда материалов, каждый из которых предназначен для решения конкретных конструкторских задач?

2. Будет ли повышаться роль нанодисперсных наполнителей в производстве КПМ?

Глава 4

Механомодификация и механоактивация композиционных материалов

Проблема целенаправленного улучшения триботехнических свойств политетрафторэтилена, сочетающего превосходные термо- и химически-стойкие свойства с низким коэффициентом трения остается на сегодняшний день актуальной. Эффективное управление его свойствами достигается при введении в Ф-4 соединений ультра- и нанометрового размера (см. главу 3). Однако дорогостоящие методы синтеза нанодисперсных соединений ограничивают их практическое применение в производстве полимерных композиционных материалов.

1. Для создания рентабельного производства изделий из ПКМ необходим поиск эффективных наполнителей на основе природного сырья и новых технологий, позволяющих перевести природные соединения в высокоактивное состояние доступными методами. Из числа существующих технологий по созданию новых ПКМ перспективным методом воздействия на минеральные наполнители для усиления их реакционной способности является *механическая активация или трибоактивация*. Суть метода заключается в диспергировании твердых тел в измельчительных аппаратах (дезинтеграторах, планетарных мельницах и т.п.), при этом осуществляется их перевод в *неравновесное состояние*. Перспективность технологий механической активации связана с низкой энергоемкостью, экологической безопасностью процесса, возможностью расширения сырьевой базы. Для экспериментов в качестве наполнителя ученые и производственники выбрали дешевый природный минерал шунгит:

1) химический состав и структура: основные компоненты шунгита – углерод и оксид кремния – относятся к классическим наполнителям

фторопласта. В данном соединении они находятся в виде компонентов природного композита – высокодисперсные кристаллические силикатные частицы равномерно распределены в углеродной матрице;

2) дисперсность частиц порошка шунгита и развитая удельная поверхность: средний размер частиц использованного в работе шунгита - не более 1 мкм, удельная поверхность, 30 м²/г.

2. Результаты физико-механических и триботехнических испытаний, представленные в табл.4.1, показывают, что существенное повышение износостойкости фторопласта наблюдается при введении более высоких концентраций наполнителя (5 и 10 мас.%). Однако при этом механические характеристики композита значительно снижаются. Для повышения износостойкости материала с сохранением прочностных характеристик Ф-4 в стандартную технологию переработки фторопластовых композиций ввели операцию механоактивации компонентов.

Таблица 4.1.

Свойства ПКМ на основе Ф-4 в зависимости от содержания шунгита

Образцы	Содержание шунгита, С, масс. %	Предел прочности при разрыве, σ_p , МПа	Относительное удлинение при разрыве, ϵ_p , %	Модуль упругости, Е, МПа	Скорость изнашивания, I, мг/ч
1	-	19-21	300-320	350	74-75
2	0,1	21-23	400-420	568	84-85
3	0,2	20-22	360-380	560	74-75
4	0,5	17-19	310-330	541	48-50
5	1,0	19-21	300-320	589	35-46
6	1,5	20-22	325-345	547	18-19
7	2,0	21-23	355-375	579	12-13
8	3,0	18-20	300-320	556	10-11
9	5,0	15-17	275-295	583	5-6
10	10,0	11-13	130-140	633	1-1,5

Механическую активацию компонентов ученые Якутского ИНМ СО РАН проводили в планетарной мельнице, используя различные режимы и методы активации. Подбор оптимального режима и метода активации осуществляли при содержании в Ф-4 шунгита 2% массовых. Такое содержание наполнителя обусловлено результатами исследований, которые показывают, что для систем «Ф-4 – тонкодисперсный наполнитель» 2 % является пороговой концентрацией наполнителя, определяющей механические свойства ПКМ.

Результаты исследований физико-механических характеристик ПКМ полученных с использованием механоактивации (табл.4.2) показывают, что введение в Ф-4 предварительно активированного шунгита в планетарной мельнице со скоростью вращения барабанов 150 об/мин в течение 2 мин привело к значительному повышению упруго-деформационных характеристик ПКМ при сохранении предела прочности на уровне ненаполненного Ф-4. Относительное удлинение или предел упругой деформации, которого можно достичь, не создавая в образце остаточных деформаций, повысился по сравнению с исходным Ф-4 в 1,8 раз. Модуль упругости или способность материала противостоять деформации повысилась по сравнению с исходным полимером в 1,8 раз.

Повышение данных характеристик важно для улучшения герметизирующей способности ПКМ на основе Ф-4, т.к. высокий коэффициент теплового расширения и склонность к деформациям при незначительном давлении чистого Ф-4 являются основными причинами снижения герметичности уплотнительных деталей из него во время эксплуатации.

Таблица 4.2

Физико-механические свойства ПКМ в зависимости от режима и метода активации компонентов

Активация		Предел прочности при разрыве, σ_p , МПа	Относительное удлинение при разрыве, ϵ , %	Модуль упругости, E , МПа
Режим	Метод			
V=150 об/мин $\tau = 2$ мин	Активация наполнителя	20	440	624
V=240 об/мин $\tau = 1$ мин	То же	14	370	777
V=150 об/мин $\tau = 2$ мин	Совместная активация наполнителя и полимера	20	307	500
V=240 об/мин $\tau = 1$ мин	То же	21	322	502
Свойства исходного Ф-4		20	320	350

Обозначение: V-скорость вращения барабанов планетарной мельницы; τ – продолжительность активации.

Увеличение скорости вращения барабанов при активации шунгита до 240 об/мин. приводит к значительному снижению предела прочности при растяжении, при этом значение модуля упругости повышается еще больше. Известно, что чрезмерное повышение модуля упругости при снижении прочностных характеристик приводит к хрупкости материала и возможно при образовании агломератов (или слипаний) частиц дисперсной смеси.

Повышение упруго-эластических свойств в общем случае достигается при получении однородной дисперсной системы, в которой обеспечивается достаточно полное смачивание наполнителя полимером. Реализация полной смачиваемости зависит от многих факторов, в частности, от развитой удельной поверхности наполнителя, наличия различных по полярности фаз, дисперсности и т.д. Возможно, наряду с перечисленными характеристиками шунгита, на модифицирующую способность влияет его уникальная структура. Известно, что основными элементами надмолекулярной структуры шунгитового углерода являются глобулы – многослойные образования с размерами до 10 нм с порой внутри, благодаря которым частицы шунгита обладают высокими адсорбционными свойствами. Высокая адсорбционная способность содействует усилению адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз. Очевидно, данный режим активации позволил повысить модифицирующую способность шунгита, не разрушая присущую для него уникальную структуру. Однако, данное предположение требует проведения дополнительных структурных исследований.

3. Результаты исследования триботехнических характеристик ПКМ представлены в табл. 4.3. Анализ результатов исследований показывает, что в целом, использование технологии механоактивации компонентов приводит к повышению триботехнических характеристик ПКМ. Так, активация наполнителя при скорости вращения ротора планетарной мельницы 240 об/мин в течение 1 мин приводит к повышению износостойкости материала по сравнению с Ф-4 в 60 раз.

Триботехнические свойства ПКМ в зависимости от режима и метода активации компонентов

Активация		Линейный износ Z, мкм	Массовый износ, Δm , мг	Скорость массового изнашив., I_v , мг/ч	Коэфф. трения, f	Период приработки, ч
Режим	Метод					
V=150 об/мин $\tau = 2$ мин	Активация наполнителя	49-56	8,5	1,7	0,2	1,15
V=240 об/мин $\tau = 1$ мин	То же	37-44	6,6	1,3	0,3	2,15
V=150 об/мин $\tau = 2$ мин	Совместная активация наполнителя и полимера	111-119	18,7	3,7	0,4	2,30
V=240 об/мин $\tau = 1$ мин	То же	64-75	12,0	2,4	0,2	1,25
Свойства исходного Ф-4		288-291	370	75	0,04-0,2	-

Следует отметить, что износостойкость композитов, сформированных после *совместной активации компонентов* композита, в 2-3 раза ниже, чем композитов с механоактивированным наполнителем. Очевидно, это связано с теми же факторами, которые привели к повышению упруго-деформационных характеристик ПКМ – повышение поверхностной энергии частиц наполнителя при активации улучшает их смачиваемость полимерной матрицей, в результате осуществляется более эффективное адгезионное взаимодействие на границе раздела фаз.

Исследователями показано, что одним из факторов повышения износостойкости материалов, содержащих активированные наполнители, может быть усиление адгезионного взаимодействия компонентов в композите. По их мнению, увеличение износостойкости Ф-4 при введении небольшого количества тонкодисперсных наполнителей объясняется образованием пленки переноса из материала композита на сопрягаемой поверхности трения контртела, в результате чего трение происходит между идентичными по составу поверхностными слоями материала. Механоактивированные частицы могут способствовать усилению адгезии пленки переноса, образующейся в процессе трения к поверхности контртела. Кроме того, диспергирование наполнителя обеспечивает структурную однородность материала, сни-

жение локальных напряжений, что меньше сказывается на протекании релаксационных процессов.

4. Результаты исследований показывают, что при условии оптимального выбора режима и приема активации, минеральные добавки могут стать эффективными модификаторами Ф-4 для разработки триботехнических материалов, в частности, антифрикционного и герметизирующего назначения. Прочность на разрыв при введении шунгита практически не снижалась, а износостойкость по сравнению с исходным Ф-4 возросла в 60 раз, относительное удлинение - в 1,5 раза, модуль упругости - в 2 раза.

5. Применение в качестве связующих для антифрикционных материалов смеси полимеров – новое направление получения ПКМ. Чем ближе по химической природе компоненты, тем меньше межфазное натяжение и лучше их контакт в слое сегментальной совместимости, где происходит химическое взаимодействие.

Применение Ф-4МБ в качестве модифицирующего агента использовалось в работах А.А.Охлопковой (ИНМ СО РАН, Якутия).

Ф-4МБ является сополимером ТФЭ и гексафторпропилена, имеющего менее закрученную спиральную конформацию, чем Ф-4 с небольшим количеством боковых групп CF₃, которые создают дефекты в кристаллической решетке, уменьшается жесткость, увеличивается внутренняя подвижность и гибкость цепи макромолекул матрицы.

Добавка способствует интенсификации межфазной адгезии на границе раздела фаз ПОЛИМЕР – НАПОЛНИТЕЛЬ, что приводит к повышению уровня эксплуатационных свойств.

При введении Ф-4МБ предел прочности изделий на растяжение увеличился на 30%, относительное удлинение при разрыве – в 1,5-2раза, скорость изнашивания без наполнителя – в 1,5 раза , с введением наполнителя – в 220 раз.

Процесс приработки пар трения заканчивается в течение 1-1,5 часов, затем трибосистема переходит в равновесное динамическое состояние, характеризующееся крайне низким износом и Kтр.

Заключение

Процессы механоактивации и механомодификации присутствуют в технологии производства наполненных фторопластов, однако произ-

водственники о них только догадываются, пожимая плечами, когда казалось бы, при одинаковых условиях помола и приготовления смесей получали разные по механо- и триботехническим характеристикам заготовки. Это наводит на мысль, что производственные регламенты при изготовлении ПКМ надо более детализировать, принимая за базу процессы с наилучшими показателями. Тогда не придется каждый раз приглашать пенсионера дядю Васю помочь разобраться с браком и показать, как испечь «хороший пирог».



Вопросы читателю.

1. А Вам не приходилось сталкиваться с необъяснимыми явлениями при производстве ПКМ?
2. Как Вы считаете, сколько времени наполнитель поддерживает активное состояние после измельчения?

Глава 5

НАНОТЕХНОЛОГИИ

В обществе постепенно распространилось мнение о нанотехнологиях, как о чем-то весьма перспективном. В ряде стран принимаются национальные программы развития нанотехнологий.

1. Что же такое Нано?

Приставка «нано» переводится с греческого – «карлик». Фактически - это продолжение математического ряда малых чисел:

милли - 10^{-3} , или одна тысячная часть целого,

микро - одна миллионная часть целого,

нано - одна миллиардная часть целого.

Нанометр – это одна миллиардная часть метра. Но и это не самый малый размер. Для удобства измерения атомных и молекулярных масштабов в своё время была введена единица Ангстрем, равный одной десятой доле нанометра. Например, диаметр атома кислорода равен 1,4 А. Чтобы мысленно представить такую шкалу размеров, американский физик Ричард Фейнман в 1959 году предложил оригинальный образ: «... вот другой способ запомнить размер атома: если яблоко увеличить до размеров Земли, то атомы в яблоке сами станут размером с яблоко».

Говоря о нанотехнологиях, подразумевают совокупность методов, способов и средств получения вещества и создания материалов с использованием частиц вещества размерами от нескольких молекул до десятков нанометров. Нанотехнологический рынок включает в себя нанопорошки, применяемые в качестве исходного сырья при производстве композиционных и керамических материалов, сверхпроводников, солнечных батарей, фильтров, катализаторов химических процессов, добавок к смазочным материалам, красящих пигментов, косметических и многих других продуктов. Сюда же можно отнести оборудование для нанотехнологий (зондовые микроскопы, сенсоры), нанофотонику (светодиоды на базе полупроводниковых гетерострук-

тур, лазеры на квантовых точках), наноструктурированные материалы (фуллерены, углеродные нанотрубки), и т.п.

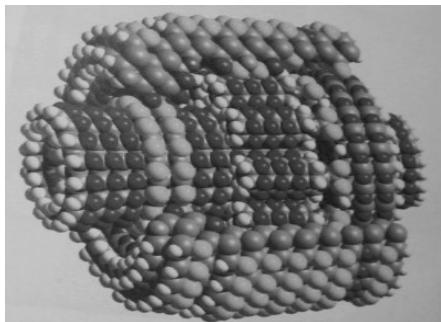


Рис. 5.1. Нанозапчасть. Если приглядеться, это самая настоящая коробка перемены передач, только состоящая из нескольких сотен атомов. Эрик Дрекслер прочитал такое устройство на компьютерной модели и убедился, что оно может работать, если соединить нужные атомы в определенном порядке.

2. Историческая справка

Общепризнанным основателем нанотехнологий считается Ричард Фейнман, оригинальное высказывание которого мы уже привели выше. Выступая на Рождественском приёме Американского физического общества в Калифорнийском технологическом институте в канун 1960 года, он в частности сформулировал следующее: «...Мне хочется обсудить одну малоизученную область физики, которая представляется весьма важной и перспективной и может найти множество ценных технических применений. Речь идёт о проблеме контроля и управления строением вещества в интервале очень малых размеров. Внутри пространства располагается поразительно сложный мир форм. Когда-нибудь (например, в 2000 году) люди будут удивляться тому, что до 1960 года никто серьёзно не относился к исследованиям этого мира...» Далее он сказал: «...Рискну предложить идею, рассчитанную на далёкое будущее, которая мне представляется исключительно интересной. Речь пойдёт о возможности располагать атомы в требуемом порядке – именно атомы, самые мелкие строительные детали нашего мира! Что произойдёт, когда мы научимся реально выстраивать атомы поштучно в заданной последовательности? Разумеется, что при этом будут сохраняться какие-то ограничения, например

на структуры, соответствующие нестабильным химическим соединениям...»

Технический прогресс ускорил развитие идей Фейнмана.

В 1981 году в Швейцарской лаборатории IBM физики Генрих Рорер и Герд Бинниг создали туннельный микроскоп, способный ощупывать отдельные атомы и переставлять их с места на место, отражая все это на экране. В 1986 году им вполне справедливо за это достижение была вручена Нобелевская премия по физике.

А в 1989 году другой сотрудник IBM Дональд Эйглер выложил на металлической пластине логотип своей фирмы из 35 атомов ксенона. Это положило начало работы с веществом на уровне атомов. Так зародилась нанотехнология.

В 1986 году «крёстный отец» нанотехнологий Эрик Дрекслер выпустил первую научно-популярную книгу о нанотехнологиях «Машины творения», а в 1992 году – он выпустил монографию «Наносистемы: молекулярные машины, производство и вычисления». Ведущий специалист первой в мире нанотехнологической компании «ZYVEX» Ральф Меркль выпустил монографию «Наномедицина».

В 1992 году Эрик Дрекслер попытался заинтересовать Конгресс США, выступив перед научным комитетом Конгресса с докладом о перспективах нанотехнологий. Этим заинтересовался конгрессмен Альберт Гор, а в 2000-м году президент США Билл Клинтон объявил о плане Национальной нанотехнологической инициативы.

В России в 2006-м году президент Путин заявил о необходимости развития нанотехнологий. Руководителем Российского проекта нанотехнологий был назначен директор Курчатовского института академик РАН Михаил Ковальчук. А во второй половине 2007 года он президент подписал закон «О Российской корпорации нанотехнологий». Правительством были выделены под программу нанотехнологий немалые деньги на закупку оборудования. Это дало определённый толчок развитию данного направления науки и технологий.

3. Перспективы нанотехнологий

Сегодня с помощью нанотехнологий уже создаются сверхпрочные и износостойкие материалы, непачкающиеся и химически стойкие тка-

ни, мембраны для процессов разделения веществ и т.п., в электронике используются нанотрубки. Сделаны первые шаги к нанопроизводству. Так с помощью разработанной Дрекслером компьютерной программы «Наноинженер» моделируются наноустройства, содержащие тысячи атомов. Имеется проект нанофабрики, разработанный Крисом Фениксом.

В медицине нанотехнологии начинают применяться для лечения рака. А нанотехнолог Р. Фрайтас разработал несколько интересных проектов: респироцит - искусственная замена эритроцитов крови, микробивор – замена лейкоцитов, а также наноробот хромаллоцит для замены ДНК в клетках. Тем не менее, перспективы молекулярных технологий значительно шире. С помощью наноманипулятора можно брать отдельный атом и ставить его на нужное место, как на заводском конвейере. Из-за своих малых размеров наноробот сможет выполнять миллионы операций в секунду. Параллельно с ним будут работать миллионы нанороботов, которые быстро и недорого соберут любой предмет, задуманный человеком. Это и сверхмощные компьютеры, эффективные солнечные батареи, сверхпрочные материалы, как, например, сверхпрочный трос для космического лифта между геостационарной космической станцией и землёй, и многое другое. В медицине нанороботы на клеточном уровне смогут решить любые проблемы: очистить артерии от склеротических бляшек, уничтожить инфекционные или раковые клетки, при необходимости даже перепрограммировать клетку на генетическом уровне. Микроскопического хирурга раковых опухолей уже изобрели исследователи американского Университета Джона Хопкинса. Аппарат размером меньше частицы пыли проникает в организм человека. Ориентируясь на биохимические сигналы, исходящие от каждой клетки, определяет злокачественные и удаляет их своими клешнями. Дизайном миниатюрное зажимное устройство (микрогриппер) обязано крабу. Наноробот приводится в действие магнитным импульсом. Микрогрипперы содержат мельчайшие частицы никеля, воздействуя на которые с помощью магнитов, исследователи задают направление движению зонда.

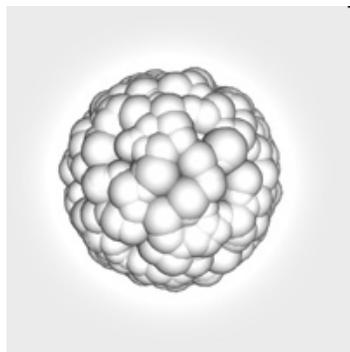
Ожидается, что первые молекулярные нанофабрики заработают уже к 2015 году. К сожалению, государственные программы разворачиваются чрезвычайно медленно. Чиновничья машина обюрокрачивает любое мероприятие и не только в России. Поэтому ведущие нанотехнологии Э. Дрекслер, Р. Фрайтас, Р.Меркль начали открытый проект

по разработкам в области молекулярного производства «Nanofactory Collaboration». С Российской стороны к проекту уже присоединились ряд организаций, в том числе Казанский государственный университет и другие.

4. Нанотехнологии в производстве фторполимеров

4.1. «ФОРУМ» - антифрикционный материал нового поколения для механизмов и машин.

Материалом нового поколения на базе ПТФЭ можно назвать противозносную антифрикционную добавку к смазочным материалам – «ФОРУМ». Так назван ФторОРганический Ультрадисперсный Материал, полученный по специальной технологии в Институте Химии Дальневосточного отделения РАН крупностью частиц около 1 микро-



рона. К нанотехнологиям процесс его получения относится с некоторой «натяжкой», однако, посмотрев на частицу Форума в микроскоп, мы заметим, что она похожа на капустный вилок. А он состоит из чешуек полимера размером менее 50-100 нанометров. Именно эти чешуйки и дают высокий эффект. Они с охлаждающим маслом вводятся в узлы трения механизма. За счет своей ультрадисперсности они

обладают способностью не задерживаться в фильтрах масла т.к. диаметр пор фильтра тонкой очистки примерно в 15 - 20 раз больше частиц Форума. Попадая в узлы трения, эти частицы под действием давления в точке трения прочно связываются с поверхностью металла и заполняют все неровности плотной пленкой, особенно в местах, подверженных интенсивному износу.

Такая пленка устраняет дефекты поверхности, увеличивает уплотнение деталей и приводит к резкому уменьшению коэффициента трения. При этом пленка выдерживает температуру в зоне трения до 415 °С. Следует заметить, что в узлах трения локально возникают очень высокие температуры в точках соприкосновения металла по металлу. Именно в этих точках происходит местное окисление и деструкция

масла, а также коррозия металла. Продукты триботехнического разложения требуют периодической замены масла. В узлах трения, обработанных Форумом, такой процесс практически сводится на нет. Фторполимерная наноплёнка защищает узлы трения от износа, коррозии и снижает коэффициент трения и температуру в узлах трения. Показательно, что вибрация машин при этом также снижается до 8 децибел.

Эффект от применения «ФОРУМА» в редукторах обнаруживается через 3-4 часа работы. За счет значительного уменьшения трения срок службы редуктора возрастает, шестерни работают в «мягком» режиме, уменьшается шум и вибрация, улучшается КПД редуктора. При вскрытии механизма мы обнаружим дополнительную защиту от внутренней коррозии.

Как известно, основным износ двигателей внутреннего сгорания (ДВС) происходит во время запуска, так как в данный момент масло еще находится в картере, а в трущихся парах происходит «сухое» трение.

«ФОРУМ» облегчает запуск двигателя в любых условиях, особенно при низких отрицательных температурах окружающего воздуха. Тонкая пленка ПТФЭ (сухая смазка) на внутренних поверхностях двигателя за счет низкого коэффициента трения устраняет пусковой износ и увеличивает срок жизни двигателя.

Ученые Института химии ДВО РАН провели следующий эксперимент. Они слили масло из картера двигателя автомобиля «Нисан», предварительно обработанного «ФОРУМом». Двигатель проработал без масла 45 минут и остановился от температурного расклинивания. В двигатель снова залили масло с «Форумом» и автомобиль длительно эксплуатируется без всяких проблем. Как показала практика, защитный слой ПТФЭ сохраняется до 1,5-2,5 тысяч часов работы механизма, после чего его надо возобновить.

На практике оказалось, что «ФОРУМ» защищает узлы трения от агрессивных и некачественных смазывающих материалов.

Он оказался полезен для гидравлических систем, т.к. снижает износ уплотнений, позволяет избежать потерь гидравлического масла и продлить срок службы механизма. «ФОРУМ» оказался просто необходим для подшипников качения, работающих в тяжелых условиях и в агрессивной среде.

Первыми по достоинству оценили «ФОРУМ» частные владельцы автотранспорта, затем авто- и мотогонщики, позднее – судовладельцы. И только сейчас потребность в «ФОРУМе» стали испытывать крупные предприятия, которые почувствовали значительное увеличение межремонтных пробегов техники за счет уникальной добавки. Использование «ФОРУМа» промышленными потребителями - одно из наиболее перспективных направлений общей стратегии продвижения ресурсосберегающих добавок.

Практика показала, что применение «ФОРУМа» дает экономию:

- на лесовозе КАМАЗ топлива и масла примерно на 30 -50 тыс. руб. за сезон;
- на экскаваторе или автокране г/п 16тн - на 25 – 40 тыс. руб. за год;
- в редукторах подъёмников и других электромеханизмов – экономия электроэнергии 15 – 20 тыс. руб. на каждый механизм в год;
- каждый рубль, затраченный на «ФОРУМ®» на производственных предприятиях, даёт экономию энергии не менее, чем на 40 - 50 рублей.

По моим предварительным расчетам применение «ФОРУМа» в двигателях, редукторах и механизмах крупного предприятия, как например, Кирово-Чепецкий химкомбинат, может дать экономию ресурсов более 50 млн. руб. ежегодно.

Нано-частицы ПТФЭ оказались волшебными не только для автолюбителей, но и для каждого энергетика, стремящегося к экономии энергоресурсов.

4.2. Модифицированный фторопласт триботехнического назначения – Форпласт.

Ученые ФГУП НИФХИ им. Л.Я.Карпова г. Москва путем квантового воздействия на заготовки исходного Фторопласта-4 в расплаве, получили полимер, который в 10 тысяч раз повысил износостойкость, в 300 раз стойкость против радиационного воздействия, полимер приобрел упругие свойства, уменьшив свою хладотекуемость.

Совместная работа института с нашими производственниками позволила получить первую полупромышленную партию модифицированного фторопласта, который довольно точно назвали **«ФОРПЛАСТОМ»** (ФОРсированный ПЛАСТИк). Испытания триботехнических характеристик «Форпласта» (износостойкости и коэффициента трения) проведены ведущими специалистами в этой области на Кирово-Чепецком химическом комбинате, в НПО им. С.А. Лавочкина (г. Химки, Московской обл.), в ИММС НАН им. В.А. Белого (г. Гомель, Белоруссия), в ОАО Галоген (г. Пермь).

Испытания деформационно-прочностных характеристик, климатической стойкости, потери массы и газовыделения проведены в НИФХИ им. Л.Я. Карпова (г. Москва), ОАО Институт пластмасс им. Г.С. Петрова (г. Москва), ОАО Композит

(г. Королев, Московской обл.).

Испытания теплового расширения и хладотекучести проведены и испытательном центре ФГУП ВИАМ. Форпласт проходил промышленные испытания на крупных машиностроительных предприятиях, в том числе на Московском компрессорном заводе «Борец», «Сумском научно-техническом центре компрессорного машиностроения», на автомобильном гиганте БелАЗ.

Первыми применили новый материал изготовители космической техники, затем конструкторы военной и авиационной техники, атомной энергетики, а также изготовители отечественной запорной арматуры для особо ответственных узлов, работающих в недоступных для человека местах.

Таблица 5.1.

Сравнительные характеристики исходного и модифицированного ПТФЭ

ПАРАМЕТР	ИСХОДНЫЙ ПТФЭ	МОДИФ. ПТФЭ
Коэффициент трения в кинематической схеме палец-диск	0.06 – 0.08	0.06 – 0.08
Коэффициент трения в кинематической схеме вал-втулка	0.10 – 0.12	0.08 – 0.14
Износ в кинематической схеме палец-диск при нагрузке 25 кг/см ² и скорости скольжения 1 м/с; мг/час	900	0.1
Износ в кинематической схеме вал-втулка при нагрузке 6.8 кг/см ² и скорости вращения вала 0.5 м/с; мг/м	25	0.06
Прочность при растяжении (пленка 100 – 250 мкм), МПа	25-30	20-25
Прочность при растяжении (пластина 2 мм), МПа	20-25	20-25
Относительное удлинение при разрыве, %	350-450	300-400
Модуль упругости при растяжении (пластина 2 мм); МПа	280	350
Предел вынужденной эластичности (пластина 2 мм); МПа	14	22
Ползучесть при комнатной температуре при статической нагрузке, составляющей 70% от разрывной прочности, за 100 часов; %	150	1-2
Ползучесть при 250 ⁰ С при статической нагрузке 0.5 МПа за 2 часа; %	11	1.5
Деформация при сжатии при нагрузке 14 МПа за 24 часа; %	16	10
Доля необратимой деформации при сжатии через 24 часа после снятия нагрузки, равной 14 МПа; %	75	0
Деформация при сжатии при нагрузке 28 МПа за 24 часа; %	41	29
Доля необратимой деформации при сжатии через 24 часа после снятия нагрузки, равной 28 МПа; %	61	30
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁹ Гц	2.1	2.1 – 2.2
Диэлектрические потери при 10 ⁹ Гц	2.0×10 ⁻⁴	(2.0 – 3.0)×10 ⁻⁴
Оптическая прозрачность (пленка 500 мкм), %	40 – 50	70 – 80
Температура эксплуатации, ⁰ С	260	260
Химическая стойкость	высокая	без изменений
Газовыделение, % (ГОСТ Р 50109)	менее 0.01	без изменений
Радиационная стойкость, Мрад	1	100-300

4.3. Суперфлувис

Институт МеханикиMetalлополимерных Систем им. В.А.Белого Национальной Академии Наук Беларуси в содружестве с ООО «ДЕВЯТЫЙ элемент» и ОАО «Галоген» с 2006 года работают над отработкой промышленной технологии так называемого «СУПЕРФЛУВИСА» - композитного материала нового поколения на базе фторопласта-4 с применением нанотехнологий. Суть процесса заключается в том, что углеволокно для приготовления композита проходит предварительную плазменно – химическую обработку (ПХО), при которой на него наносится нанометровый слой тетрафторэтилена. Происходит смачивание углеволокон полимером. После этого процесс приготовления композита ничем не отличается от технологии изготовления Флубона. ПХО приводит к увеличению сплошности композита, уменьшению микротрещин на границе матрица – наполнитель, уменьшению концентраторов напряжений при механическом воздействии на композиционный материал при его работе в механизме.

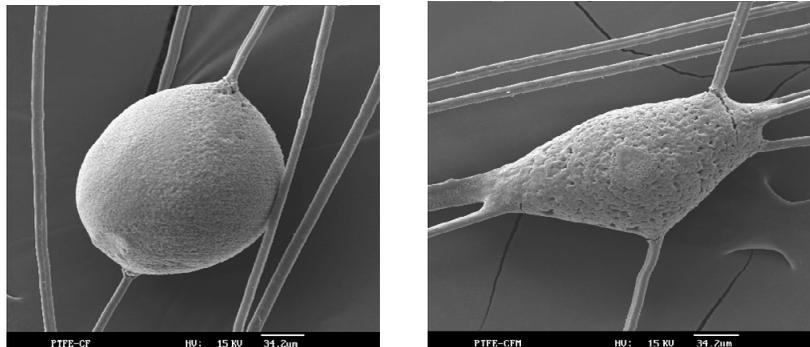
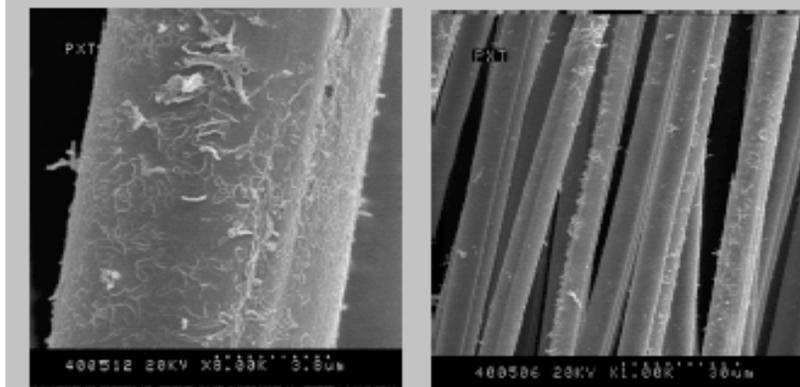


Рис. 4.1. Смачивание расплавом фторполимера исходных УВ (слева) и УВ с напылением из нанесенного в плазме фторполимера (справа).

Микроснимки угольных волокон после ПХО



Каждое углеволокно покрыто фторполимером толщиной 10...20 нанометров.

Ниже приведена сравнительная таблица данных ИММС НАН Беларуси о характеристиках нового композита.

Таблица 5.2.

Сравнительные характеристики композитов

	Флубон	Флувис-20	Суперфлувис-20
Плотность, кг/м ³	1800-1850	1950-1980	2050-2080
Предел текучести при сжатии, МПа	15	18-21	22-25
Прочность при растяжении, МПа	16-20	21-26	28-33
Нагрузка при сжатии при 5% деформации при 18°С/150°С	15/5	24/6	35/8
Модуль при 20°С	240-280	500-600	700-1100
150°С	90-120	130-150	280-300
Твердость по Бринеллю, НВ	-	58-68	74-78
Износ, 10-7мм ³ /Н*м	5-10	2,2-4,5	1,5

5. Фуллерены и нанотрубки

В 21 веке исследованиям фуллеренов стали уделять особое место. И это не случайно, в чём Вы сможете убедиться, дочитав эту страницу. Материал для неё мне любезно предоставил Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск.

Фуллерены в твёрдом состоянии – это молекулярные кристаллы углерода, которые наряду с алмазом и графитом являются ещё одной аллотропной формой углерода. Основным представителем фуллеренов является молекула C_{60} или бакминстерфуллерен (название дано в честь архитектора Фуллера, использовавшего для своих конструкций квазисферические полусферы). Молекула C_{60} состоит из 60 атомов углерода, составляющих икосаэдрическую шаровую поверхность, подобную поверхности футбольного мяча, и состоит из 12 пятиугольников. Размер молекула около 7 Ангстрем, т. е. это наноразмерный кластер. Существуют также высшие фуллерены C_{70} - C_{122} , имеющие более высокую химическую активность.

Фуллереновые соединения подразделяются на внутрисферные или эндофуллерены, гетерофуллерены – где ряд атомов углерода замещены на атомы других элементов, экзофуллерены – внешнесферные фуллерены. Можно встретить термины: фуллериды – это экзофуллерены с присоединёнными атомами металлов, гидрофуллерены (с присоединёнными атомами водорода), фуллерол (с присоединённой группой OH), фуллерит - фуллерены в твёрдом состоянии. Соединения подобные фуллеренам могут образовывать также атомы золота.

Свойства фуллеренов

Сродство к электрону у C_{60} составляет 2,65 эВ, потенциал ионизации -7 эВ, молекула может принимать до 12 электронов или отдавать один электрон.

Фуллерены являются единственной растворимой формой углерода. Они растворяются в неполярных органических растворителях и слабо растворимы в алканах нормального строения. При растворении образуются соединения донорно-акцепторного типа.

Фуллерит C_{60} в нормальных условиях имеет гранецентрированную кубическую решётку с постоянной решётки 14,198А.

Плотность C_{60} 1,72 г/см³, объёмный к-т термического расширения $6,1 \cdot 10^{-3} \cdot K^{-1}$.

Кристаллический фуллерен является полупроводником.

Фуллериты термодинамически менее устойчивы, чем алмаз или графит. Разрушение молекул C_{60} и C_{70} в конденсированном состоянии начинается при 1000°K , в газовой фазе при 2650°K и 2440°K соответственно.

Области применения фуллеренов:

- фотопроводники, полупроводники, солнечные батареи, специальные лазерные источники,
- электрохимические сенсоры,
- катализаторы,
- антифрикционные добавки и т.п.
- фуллерит, обработанный давлением 13 ГПа при $T=1830^\circ\text{K}$ превращается в ультратвёрдый материал, превосходящий алмаз!
- широкая перспектива в медицине и биологии.

Углеродные нанотрубки

Следующая структурная разновидность молекул углерода - нанотрубки (протяжённые одно- или многослойные цилиндрические структуры длиной от 1 нм до десятых долей мкм). Существует также – линейно-цепочный одномерный полимер углерода $(C-C)_n$ – карбин, на котором мы останавливаться не будем .

Приводимые ниже в таблице 1 характеристики мне предоставил Тамбовский Государственный университет. Материал, созданный на базе углеродных нанотрубок был назван УНМ «Таунит».

УНМ «Таунит» представляет собой одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита в виде сыпучего порошка черного цвета. Гранулы УНМ микрометрических размеров имеют структуру спутанных пучков многостенных трубок (MWNT).

Таблица 5.3.

Общая характеристика УНМ «Таунит»

Характеристика	Значение
Наружный диаметр, нм	15÷40
Внутренний диаметр, нм	5÷8
Длина, $\mu\text{м}$	2 и более
Общий объем примесей, %	до 1,5
в т.ч. аморфный углерод	0,3÷0,5
Насыпная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	0,4÷0,6
Удельная геометрическая поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	120 и более
Термостабильность, $^{\circ}\text{C}$	до 700
Средний объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0,22
Средний размер пор, Å	70

Области применения УНМ «Таунит»:

- Наполнители композитных конструкционных наноматериалов;
- Электропроводящие полимерные композиты;
- Газораспределительные слои в топливных элементах;
- Компоненты смазочных материалов;
- Аккумуляторы водорода;
- Фильтры широкого спектра назначения;
- Углеродные электроды литиевых батарей;
- Модифицирующие добавки в бетоны специального назначения.

Заключение

Мы прекрасно понимаем, что находимся в самом начале пути к замечательным открытиям, которые будут связаны с нанотехнологиями. Но как говорят в России: «только идущий освоит путь».

Ученые предполагают, что влияние нанопроизводства на мировую экономику будет значительно большим, чем Интернет и Промышленная революция вместе взятые.

Борьба за ключевую технологию 21-го века еще только в начальной стадии. Но победителя ждет чрезвычайный приз.

Вопросы читателю.

1. Какие разработки в вашей практике имеют связь с нанопроцессами?
2. Следует ли нести затраты на нанотехнологии не зная, когда будет результат?

Глава 6

РАЗНООБРАЗИЕ ВЫПУСКАЕМЫХ ФТОРОПЛАСТОВ

Фторопласты обладают удивительным комплексом уникальных свойств, о чем мы с Вами беседовали в предыдущих разделах книги. Эти свойства не только соответствуют современному ритму жизни, но и высоким требованиям, предъявляемым предприятиями химической, нефтяной, металлургической, энергетической и многих других отраслей промышленности.

Молекула ПТФЭ весьма похожа на живое существо. Взгляните на её формулу ($-CF_2 - CF_2 -$)_n. Линия связи $-C-C-$ многих тысяч атомов углерода это как бы позвоночник наносущества, по которому передается информация в электронном виде во все точки молекулы. Телом молекулы служит оболочка из атомов фтора, размещенных по спирали вокруг «позвочника». Оболочка защищает молекулу, воспринимает внешние сигналы и реагирует на них по команде позвоночника. Материал фторопласт - это коллектив молекул - наносуществ, который действует исключительно согласованно, как стая птиц в полете, обмениваясь информацией между собой пока еще неизвестным нам способом.

Применение фторопластов в промышленности настолько эффективно, что позволяет сделать вывод о безграничных его возможностях в будущем.

Ниже приведены сравнительные характеристики различных фторопластов с наиболее распространенными в народном хозяйстве полиэтиленом и полипропиленом.

Диаграмма 6.1.

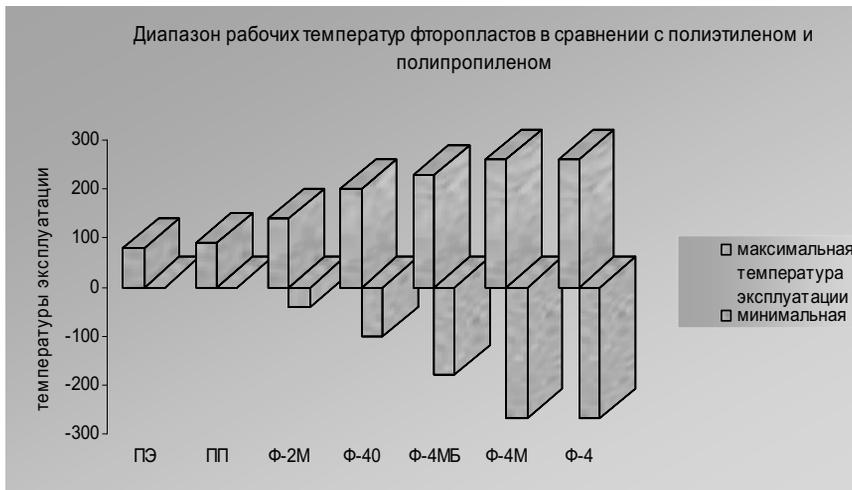


Диаграмма 6.2.



1. ФТОРОПЛАСТ-4 (ПТФЭ) ГОСТ 10007

Химическая формула $(-CF_2 - CF_2 -)_n$

Аналоги: TEFLON 7, FLUON G 163, 190, ALGOFLON F, HOSTAFLON TF 1702, POLYFLON M 12,14

Политетрафторэтилен (фторопласт-4) – первый продукт нашего ряда и о нем мы поговорим подробнее. Выпускается он нескольких марок в зависимости от среднего размера частиц, например, Ф-4, Ф-4ПН-90, Ф-4ПН-40, Ф-4ПН-20. Процесс получения ПТФЭ идет полимеризацией тетрафторэтилена. Ф-4 представляет собой легко комкующийся порошок белого цвета. Изделия из Ф-4 производятся методом холодного прессования с последующим запеканием при температуре $365 \pm 5^\circ C$. Ниже в таблице 1 приведены сравнительные характеристики различных марок Ф-4.

Таблица 6.1.

Характеристики различных марок Ф-4

Показатель качества	Марка			
	Ф-4	Ф-4ПН-90	Ф-4ПН-40	Ф-4ПН-20
Внешний вид	Легко комкующийся порошок белого цвета, без видимых включений			
Массовая доля влаги, %, не более	0,02	0,02	0,02	0,02
Плотность, $г/см^3$, не более	2,18-2,21 (в зависимости от марки)	2,19	2,19	2,19
Прочность при разрыве незакаленного образца, МПа ($кгс/см^2$), не менее	26 (260) – 15 (150) (в зависимости от марки)	25 (255)	25 (255)	25 (255)
Относительное удлинение при разрыве незакаленного образца, %, не менее	350 – 150 (в зависимости от марки)	350	350	350
Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	50 – 60 (в зависимости от марки)	-	60	60
Средний размер частиц, мкм	100-180 (не нормируется)	46-135	21-45	6-20

По химической стойкости ПТФЭ превосходит благородные металлы, эмали, нержавеющие стали. Самые агрессивные химические ве-

щества (кислоты, щелочи, окислители, растворители) не оказывают на Ф-4 никакого воздействия даже при высокой температуре.

На ПТФЭ оказывают воздействие только расплавы щелочных металлов, растворы их в аммиаке, трехфтористый хлор и элементарный фтор при высоких температурах.

Изделия из ПТФЭ могут применяться при температуре от минус 269 до плюс 260°C и кратковременно при температурах до плюс 300°C. Благодаря отличным диэлектрическим свойствам в широком диапазоне частот и температур ПТФЭ - уникальный диэлектрик. Сопротивление изоляции изготовленной из него очень велико — превышает 10^{16} Ом×см.

ПТФЭ — материал с достаточно высокими механическими свойствами. При низких температурах он обнаруживает высокую прочность, вязкость и свойства самосмазки; при отрицательных температурах до - 80°C ПТФЭ сохраняет гибкость. Под действием внешней нагрузки ПТФЭ имеет способность к холодному течению (псевдо- или хладотекучесть). ПТФЭ в сравнении с другими полимерами имеет наиболее низкий коэффициент трения по стали (около 0,04).

При нагревании выше плюс 327°C происходит плавление кристаллитов, но полимер не переходит в вязкотекучее состояние вплоть до температуры начала разложения (плюс 415° С).

Применение Ф-4 в химической промышленности

Высокая химическая стойкость, широкий диапазон рабочих температур делают фторопласт-4 незаменимым антикоррозионным материалом в химической промышленности. Используя фторопласт-4, можно во многих процессах получать продукты высокой степени чистоты.

Из Ф-4 можно изготовить: аппараты, ректификационные колонны, насосы, трубы, клапаны, сильфоны, облицовочные плитки, сальниковые набивки и т.п. При использовании Ф-4 в качестве конструкционного материала необходимо учитывать зависимость его механических свойств от температуры (хладотекучесть и высокий к-т теплового расширения).

Применение Ф-4 в электротехнике

ПТФЭ нашел самое широкое применение в электротехнической промышленности. Как диэлектрик, ПТФЭ успешно применяется в

технике высоких и ультравысоких частот. Например, прокатанная фторопластовая пленка используется при изготовлении высокочастотных кабелей, проводов, конденсаторов, для изоляции катушек, пазов электрических машин и других электроизоляционных изделий. Очень важное свойство - изоляторы из Ф-4 не загрязняются.

Применение Ф-4 в машиностроении

ПТФЭ обладает очень низким коэффициентом трения. Свойства его улучшаются с введением наполнителей (смотрите главу «Композиции на основе Фторопласта-4»).

В качестве конструкционного материала фторопласт-4 применяется при изготовлении различных деталей машин и аппаратов. Особо широкое применение фторопласт-4 находит при изготовлении подшипников, работающих без смазки, с ограниченной смазкой и при наличии коррозионной среды.

Применение Ф-4 в медицине

Абсолютная биологическая и химическая инертность определяют широкое и все возрастающее применение изделий из ПТФЭ в сердечно-сосудистой и других областях восстановительной хирургии.

Изделия из него значительно (в 2-3 раза по сравнению с другими пластическими материалами) сокращают время реактивных тканевых процессов, а также не вызывают отложения фибрина и тромбообразования на своей поверхности.

Фторопласт-4 применяется для изготовления емкостей коронарной крови и сосудов с пеногасителем к аппарату искусственного кровообращения. Кроме того, фторопласт-4 используется при изготовлении держателей протезов митральных клапанов сердца, облегчающих замену пораженных естественных клапанов искусственными.

Другие области применения Ф-4

Сочетание физиологической инертности и антиадгезионности позволяет применять фторопласт-4 в пищевой промышленности (для облицовки валов при раскатке теста, для формования кондитерских изделий в пивоварении и виноделии, для антипригарных покрытий и т. д.).

Антиадгезионные свойства могут быть использованы в аппаратуре для изготовления и нанесения клеящих веществ (например, в лакокрасочной промышленности).

Хорошие механические свойства фторопласта-4 при отрицательных температурах можно использовать в криогенной технике.

2. ФТОРОПЛАСТ-4М (Ф-4М) ТУ 2213-054-00203521-99

Фторопласт-4М (Ф-4М) – также является продуктом полимеризации тетрафторэтилена с введением небольшого количества модификатора. Ф-4М обладает теми же свойствами, что и Ф-4, но наряду с этим он обладает более высокой прочностью, меньшей пористостью, высокой устойчивостью к изгибающим и знакопеременным нагрузкам.

Фторопласт-4М применяется в тех же областях, что и Фторопласт-4. Выпускаются следующие марки Ф-4М (см. таблицу 6.2).

Таблица 6.2.

Характеристики марок Ф-4М

Наименование показателя	Марка				
	Ф-4М	Ф-4МЛ	Ф-4МТ	Ф-4МО	Ф-4МН
Внешний вид	Легко комкующийся порошок белого цвета, без видимых включений				
Массовая доля влаги, %, не более	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Плотность, г/см ³ , не более	2,18	2,19	2,19	2,20	2,22
Прочность при разрыве незакаленного образца, МПа (кгс/см ²), не менее	28 (287)	24 (245)	24 (245)	15,7 (160)	10 (102)
Относительное удлинение при разрыве незакаленного образца, %, не менее	310	400	400	350	150
Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	60	30	Не нормируют	Не нормируют	Не нормируют

3. ФТОРОПЛАСТ) -4Д (Ф-4Д ГОСТ 14906

Аналоги: TEFLON 6, FLUON CD, POLYFLON F 103, 104.

Фторопласт-4Д (Ф-4Д) - представляет собой тонкодисперсную модификацию политетрафторэтилена с меньшим молекулярным весом, чем Ф-4. Практически свойства Ф-4Д и фторопласта-4 одинаковы. Выпускаются следующие марки Ф-4Д (см. Таблицу 6.3).

Таблица 6.3.

Наименование показателя	Марка				
	Ф-4Д марка «Ш»	Ф-4Д марка «Л»	Ф-4Д марка «Э»	Ф-4Д марка «Т»	Ф-4Д марка «У»
Внешний вид	Мелкий рассыпчатый порошок белого цвета				
Массовая доля влаги, %, не более	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Плотность, г/см ³ , не более	2,21	2,21	2,23	2,23	2,24
Прочность при разрыве незакаленного образца, МПа (кгс/см ²), не менее	24,0 (244)	22,5 (230)	22,5 (230)	20,6 (210)	13,2 (135)
Относительное удлинение при разрыве незакаленного образца, %, не менее	350	350	340	330	250
Пластичность, %, не менее	15	Не нормируют	Не нормируют	Не нормируют	Не нормируют

Фторопласт-4Д в отличие от Ф-4 легко перерабатывается экструзией; на его основе можно готовить также суспензии. Это позволяет изготавливать из Ф-4Д изделия, которые из Ф-4 получить невозможно (тонкостенные трубки, пленочные покрытия).

Применение Ф-4Д позволяет сделать производство изделий из ПТФЭ более производительным и экономичным.

Из суспензии Ф-4Д получают волокна, пленки, покрытия. Порошок фторопласта-4Д применяется для изготовления фторопластового уплотнительного материала (ФУМ), тонкостенных трубок, изоляции проводов, лент для уплотнения резьбовых соединений и других изделий.

Уплотнительные изделия из Ф-4Д применяются в широком диапазоне температур и давлений (материал ФУМ — при температуре от -60°С до +150°С и давлении до 64 кгс/см²).

4. ФТОРОПЛАСТ-4ДМ.

Фторопласт-4ДМ (Ф-4ДМ) — модифицированный политетрафторэтилен, получаемый полимеризацией тетрафторэтилена с введением небольшого количества модификатора. Выпускаются следующие марки Ф-4ДМ (см. табл.6.4).

Таблица 6.4

Показатели	Э	Т	О
Внешний вид	Мелкий рассыпчатый порошок белого цвета		
Средний размер частиц, мкм	350-650	350-650	Не нормируется
Массовая доля влаги, не более %	0,02	0,02	0,02
Плотность, г/см ³ , не более	2,21	2,23	2,30
Прочность при разрыве, Мпа (кгс/см ²), не менее	21,0 (214)	19,0(194)	12,0 (122)
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	330	300	150
Пластичность, %, не менее	7,0	4,0	Не нормируется
Давление экструзии, Мпа, не более, К _{сж} = 1600	660	800	Не нормируется

Введение модификатора позволяет получить полимер, который в отличие от Ф-4Д может перерабатываться при более высоких коэффициентах сжатия (до 2000:1), что позволяет повысить производительность процессов переработки и качество готовых изделий.

5. ФТОРОПЛАСТ-4ТГ (Ф-4ТГ) ТУ 2213-016-136993708-2004

Фторопласт-4 марки «ТГ» (термогранулированный) является предварительно спеченным ПТФЭ, с последующим помолом. Данная марка фторопласта используется при переработке методом плунжерной экструзии для получения стержней и втулок точного размера. Производят следующие марки Ф-4ТГ (см. таблицу 6.5).

Таблица 6.5.

Наименование показателя	Ф-4ТГ		Ф-4ТГ-2
	Марка 1	Марка 2	
Внешний вид	Гранулы белого цвета без видимых включений		
Насыпная плотность, г/дм ³	600-800	450-800	450-600
Средний размер частиц, D ₅₀ , мкм	600-800	Не нормируется	Не нормируется
Сыпучесть, сек, не более	Не нормируется	7	7
Индекс текучести, сек	12-16	Не нормируется	Не нормируется
Гранулометрический состав, %, не более: - фракция размером более 1 мм; - фракция размером менее 0,25 мм	Не нормируется	50 40	50 40

6. ФТОРОПЛАСТ-4А (Ф-4А) ТУ 6-05-1999

Аналоги: TEFLON 8, FLUON G 307, HOSTAFLON TF 1640, POLYFLON M 30.

Фторопласт-4А является свободно-сыпучим полимером, и обладает всеми свойствами Ф-4. Он более технологичен при переработке, не комкуется и не слипается при хранении и транспортировке.

Ф-4А служит для получения изделий точного размера методами автоматического, изостатического и компрессионного прессования и плунжерной экструзии.

Таблица 6.6.

Показатели качества Ф-4А

Наименование показателя	Марки		
	Ф-4А-1	Ф-4А-2	Ф-4А3
Внешний вид	Свободнoсыпучий порошок белого цвета		
Массовая доля влаги, %, не более	0,02	0,02	0,02
Насыпная плотность, кг/м ³ , не менее	710	690	670
Сыпучесть, не более: Угол естественного откоса, градус	36	36	36
Гранулометрический состав полимера, %, не более			
- массовая доля остатка на сите 1К;	15	20	35
- массовая доля остатка после просева через сито 0,20К	5	11	15
Прочность при разрыве, МПа (кгс/см ²), не менее	26 (265)	21 (214)	21 (214)
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	310	275	250

6.ФТОРОПЛАСТ-4НТД-2

Фторопласт-4НТД-2 – является низкомолекулярным тонкодисперсным фторопластом-4 с размером частиц 5-30 мкм, представляющий собой продукт полимеризации ТФЭ. Фторопласт-4НТД-2 предназначен для использования в качестве сухой смазки в узлах трения, наполнителя пластмасс, каучуков, загустителя масел и пластичных смазок.

Фторопласт-4НТД-2 обладает высокой химической стойкостью и термостойкостью. Выпускаемый Ф-4НТД-2 имеет следующие показатели качества (см. табл.6.7).

Таблица 6.7.

Наименование показателя	Значение
Внешний вид	Мягкий порошок белого цвета
Температура плавления, °С, не более	329
Термостабильность - потеря массы (300°С, 5 часов), %, не более	2,0
Остаток после просева на сите с сеткой 1К, %, не более	10
Насыпная плотность, г/см ³	0,5±0,3

ПЛАВКИЕ ФТОРПОЛИМЕРЫ

Кроме политетрафторэтилена выпускается ряд термопластичных фторполимеров, способных перерабатываться высокопроизводительными методами: горячим и литьевым прессованием, экструзией, литьем под давлением.

Плавкие фторопласты несколько уступают ПТФЭ по теплостойкости, антифрикционным и антиадгезионным свойствам, однако они надежны в работе при высоких механических нагрузках и повышенной радиации.

Плавкие фторопласты различаются по температуре плавления, плотности, твердости, жесткости, интервалу рабочих температур, атмосферостойкости, стойкости к различным химическим средам.

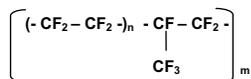
Плавкие фторопласты могут быть получены в виде концентрированных суспензий. Покрытия из таких суспензий отличаются повышенной адгезией к металлу и низкой проницаемостью.

Из многих плавких фторопластов можно получить покрытия методом порошкового напыления.

Некоторые плавкие фторопласты (Ф-42, Ф-32Л, Ф-2М) обладают избирательной растворимостью в органических растворителях, что дает возможность, применяя методы переработки полимеров из растворов, расширить ассортимент изделий: пленки, покрытия, лакокраски, волокна.

7. ФТОРОПЛАСТ-4МБ (Ф-4МБ) ТУ 301-05-73, а также

Фторопласт-4МБ-2 (Ф-4МБ-2) ТУ 6-05-041-622, Фторопласт-4МБ-К (Ф-4МБ-К) ТУ 6-05-041-909 имеют химическую формулу:



Аналоги: TEFLON LON FER, NEOFロン FER, HOSTAF

Ф-4МБ способен перерабатываться методом экструзии и литья под давлением, что связано с пониженной вязкостью расплава (Ф-4МБ - $10^3 - 10^5$ Па·с при плюс 300°C ; ПТФЭ - 10^{16} Па·с при плюс 370°C).

Полностью фторированный характер этого полимера позволяет сохранить стойкость ПТФЭ к различным коррозионным средам и растворителям.

Фторопласт-4МБ применяется в промышленности при температурах от - 190°С до +220°С в тех же областях, что и фторопласт-4. Переработка Ф-4М методами литья, экструзией, горячим прессованием расширяет ассортимент изделий из политетрафторэтилена. Из Ф-4МБ могут быть изготовлены изделия сложной конфигурации.

8. ФТОРОПЛАСТ-40 (Ф-40) ТУ 301-05-17

Химическая формула (- CF₂ - CF₂ - CH₂ - CH₂ -)_n

Аналоги: TEFZEL, HOSTAFYLON ET, NEOFYLON ETFE.

Сополимер ТФЭ с этиленом. Имеет большое практическое значение. Являясь частично фторированным полимером, сохраняет достаточную термо- и химическую стойкость, высокие диэлектрические показатели, отличается прочностью, жесткостью, сопротивлению истиранию, стойкостью к радиационному излучению. Фторопласт-40 стоек к действию кипящих концентрированных серной, азотной и соляной кислот, плавиковой кислоты, 45%-ного раствора едкого натра и большинства известных растворителей. При действии этих сред физико-механические свойства практически не изменяются.

Материал не стареет при длительном световом и атмосферном воздействии. Изделия, подвергнутые тепловому (до плюс 200° С) и световому воздействию, в течение тысяч часов не изменяют механических свойств.

Высокое удельное объемное электрическое сопротивление (до 10¹⁷ ом×см) фторопласт-40 сохраняет до температуры плюс 120—130° С. При температуре плюс 150°С оно снижается до 10¹⁰ ом×см.

Фторопласт-40 применяется для изготовления изделий, при эксплуатации которых требуется сочетание высоких диэлектрических свойств с теплостойкостью и химической стойкостью.

Для химической промышленности из фторопласта-40 изготавливаются трубы, прокладки, сосуды, мембраны, клапаны, вентили, детали насосов и другие изделия, предназначенные для работы в агрессивных средах при температуре от минус 60°С до плюс 200°С.

Фторопласт-40 пригоден для изготовления различного рода изоляторов, так как его диэлектрические свойства не зависят от температуры и частоты. Несмачиваемость и ненабухание в воде позволяют использовать изоляцию из фторопласта-40 в условиях повышенной влажности и загрязнений.

Композиции из фторопласта-40 с различными наполнителями применяются для изготовления антифрикционных изделий.

Все изделия из фторопласта-40 благодаря его высокой радиационной стойкости могут эксплуатироваться под действием практически любого вида излучения в определенных дозах.

При этом отмечаются недостатки потребительских свойств этого продукта: темный цвет гранул и изделий и склонность к растрескиванию. Кардинальное улучшение свойств наблюдается при химической модификации Ф-40 в процессе синтеза – получение фторопласта Ф-40М. Ф-40М - является модифицированным аналогом Ф-40 со всеми присущими Ф-40 свойствами. Этот продукт значительно более стабилен, меньше склонен к растрескиванию, гранулы его значительно светлее.

9. ФТОРОПЛАСТ-2 (Ф-2, поливинилиденфторид), а также ФТОРОПЛАСТ-2М

Химическая формула $(-CF_2 - CH_2 -)_n$

Поливинилиденфторид – кристаллический полимер белого цвета с молекулярным весом выше 100 000. Плотность промышленного полимера 1,76 г/см³, температура плавления 171 - 180°C, температура кристаллизации 141 - 151°C, стеклования - 40°C. Он растворяется в диметилсульфоксиде, диметилацетамиде, диметилформамиде и не растворяется в кетонах и эфирах.

Поливинилиденфторид обладает высокой механической прочностью, износо- и атмосферостойкостью, устойчивостью к УФ- и ионизирующему излучению, действию минеральных кислот, за исключением дымящей серной, щелочей, галогенов и углеводородов. Он легко окрашивается в яркие цвета.

Поливинилиденфторид не изменяет своих свойств в течение года при нагревании до 150°C; при 340°C деструктируется с отщеплением HF, а после потери до 70% массы стабилизируется за счет образования сопряженных двойных связей.

ФТОРОПЛАСТ-2М (Ф-2М) – представляет собой модифицированный полимер винилиденфторида. Выпускаются следующие марки Ф-2М: в гранулах «А», «Б», «Ж», в виде порошка «В», «Г», «Д», «Е».

Ф-2М значительно уступает фторопласту-4 по теплостойкости (температуре плавления и эксплуатации), диэлектрическим свойствам, антифрикционным и антиадгезионным свойствам.

Фторопласт-2М – отличается от других фторопластов самой большой прочностью, твердостью (до 90 МПа по Бринеллю), он *не имеет хладотекучести* под действием нагрузки, обладает повышенной упругостью, стойкостью к абразивному износу, истиранию, а также устойчивостью к воздействию ультрафиолетовой и ионизирующей радиации.

Ф-2М - трудногорючий материал. Диапазон рабочих температур – от минус -40°C до плюс 150°C .

Ф-2М стоек к кислотам, щелочам, сильным окислителям, галогенам и большинству органических соединений. Исключение составляют олеум и другие сульфлирующие агенты при высоких температурах, а также ацетон и другие полярные растворители (диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид) и первичные амины (бутиламин и др.).

Разрушающее напряжение при растяжении плёнок из Ф-2М после выдержки в течение месяца в концентрированных кислотах, щелочах, перекиси водорода, четырёхоксида азота, хлора и брома, триэтиламина, изооктана, трихлорэтилена и других растворителях почти не изменяется.

Ф-2М легко сваривается и перерабатывается из расплава всеми известными для термопластов способами при сравнительно невысоких температурах (от плюс 180 до плюс 240°C).

Материал идеально подходит для защиты от коррозии в химической, и металлургической, обрабатывающей отраслях промышленности, в атомной энергетике, и для применения в особо чистых производствах типа фармацевтического, пищевого, полупроводникового.

Очень широкое применение в промышленности находят листовые покрытия из Ф-2М, используемые для футеровки различных, особенно крупногабаритного химического оборудования: реакторов, ёмкостей, фильтров и т.п.

Прочная пленка из фторопласта-2М, выдерживающая стерилизацию, может применяться для упаковки реактивов, медицинских инструментов.

10. ФТОРОПЛАСТ-50 (Ф-50) ТУ 6-05-041-663

Аналоги: Teflon-PFA (Du Pont), Neoflon-PFA (Daikin), Hostaflon-PFA (Dyneon), Hyflon-PFA (Ausimont).

Фторопласт-50 – перфторированный сополимер, аналогичный по свойствам ПТФЭ (Ф-4), в том числе и по термостойкости, но обладающий в отличие от него способностью перерабатываться из расплава. В зависимости от требования потребителей выпускаются марки Ф-50: В виде порошка «П», в гранулах «А», «Б», «К».

По механической прочности при высоких температурах и радиационной стойкости Ф-50 превосходит Ф-4, практически не уступает ему по химической стойкости, диэлектрическим свойствам и по диапазону рабочих температур (от -196 до +250°С). Наряду с этим Ф-50 обладает эластичностью, стойкостью к многократным перегибам, повышенной адгезией к различным субстратам и *нехладотеку*.

Относительно высокая стоимость Ф-50, по сравнению с другими фторополимерами, окупается высокой производительностью при изготовлении изделий в сочетании с большим ресурсом их эксплуатации.

11. ФТОРОПЛАСТ – 3 (Ф-3) ГОСТ 13744,

Химическая формула (- CF₂CFCL-) _n

Аналоги: KEL-F, VOLTALEF, NEOFLOX CTFE.

Фторопласт-3 (Ф-3) - является полимером трифторхлорэтилена. По химической стойкости и рабочему диапазону температур фторопласт-3 несколько уступает ПТФЭ, но значительно превосходит большинство известных полимерных материалов.

Он стоек к действию серной, азотной и соляной кислот, „царской водки”, щелочей и многих других химикатов. Ф-3 обладает хорошей морозостойкостью. Изделия из него могут работать при очень низких температурах (минус 196° С). Материал при температуре минус 269,3°С разрушается только при нагрузке 3000 кг/см²

Ценным качеством фторопласта-3 по сравнению с фторопластом-4 является *отсутствие хладотекучести* и более высокие прочностные показатели. Ф-3 в закаленном состоянии, *прозрачен* для видимого света. Для инфракрасных лучей материал прозрачен в пределах длин волн от 2 до 7,5 мкм.

Фторопласт-3 имеет пониженные диэлектрические свойства и высокие диэлектрические потери (по сравнению с Ф-4), которые ограничивают применение этого полимера в высокочастотной технике. Однако, при низких частотах он является ценным электроизоляционным материалом. Фторопласт-3 не горюч, дугостоек, имеет высокое (до 10^{20} ом×см) удельное объемное электрическое сопротивление.

Кроме того, он не смачивается и не набухает в воде, поэтому его диэлектрические свойства не изменяются в условиях повышенной влажности.

Применение Ф-3 в химической промышленности

Хорошая химическая стойкость, высокая твердость и практическое отсутствие хладотекучести позволяет применять прокладки из фторопласта-3 на фланцевых разьёмах при высоких давлениях.

Фторопласт-3 может применяться при температурах от - 195°С до + 100°С с учетом изменения механических свойств от температуры.

Манжеты из фторопласта-3 из-за его твердости можно применять только специальных типов (например, шевронные по 3—4 штуки в гнезде) при высоких давлениях и температуре не выше плюс 70° С.

Из фторопласта-3 могут быть изготовлены сложные детали с большим количеством отверстий и с металлической арматурой (катушки, основания, гнезда, панели для электронных ламп, транзисторов и т.д.).

Из фторопласта-3 могут быть изготовлены седла и тарелки клапанов для высоких давлений.

Различные диафрагмы можно изготавливать из хорошо закалённого или пластифицированного фторопласта-3.

Хорошо закалённый фторопласт-3 прозрачен и может использоваться для изготовления смотровых стекол и трубок для уровнемеров.

Для работы в агрессивных жидкостях можно применять детали из фторопласта в различных механизмах: насосах, счетчиках и т. д.

Необходимо учитывать возможность набухания фторопласта-3 в органических растворителях, поэтому при использовании фторопласта-3 в органических растворителях следует провести соответствующие предварительные испытания.

Применение Ф-3 в электротехнике

Вполне удовлетворительные диэлектрические свойства фторопласта-3, не зависящие от влажности среды, позволяют применять его в качестве диэлектрика в технике сильных токов в особо ответственных деталях и устройствах.

Применение Ф-3 в пищевой промышленности

Фторопласт-3 не оказывает никакого воздействия на вкус и запах пищевых продуктов. Поэтому из него можно изготовить детали машин для обработки пищевых продуктов, а также покрытия металлических форм и конвейерных лент. Эти покрытия устраняют адгезию и не требуют смазки. Они выдерживают длительный нагрев до плюс 100°С и кратковременный до плюс 120°С.

Другие области применения Ф-3

Антиадгезионное свойство фторопласта-3 может быть использовано в аппаратуре для изготовления и нанесения клеящих веществ (покрытие аппаратов для “варки” клея и распылительных приспособлений).

Пленки, покрытия и изделия из фторопласта-3 могут быть использованы в фармацевтической промышленности и в медицине.

12. ФТОРОПЛАСТ – 3М (Ф-3М) ТУ 6-05-1812

Фторопласт-3М представляет собой модифицированный фторопласт-3, отличающийся от немодифицированного меньшей скоростью кристаллизации, меньшим размером образующихся при кристаллизации сферолитов и более высокой молекулярной массой; степень кристаллизации медленно охлаждаемых образцов Ф-3М составляет 60% – против 80% у Ф-3.

Фторопласт-3М эластичен, легко перерабатывается, даже при очень медленном охлаждении не приобретает хрупкости.

Свойства изделий практически не зависят от скорости охлаждения. Отсутствие необходимости в закалке – при изготовлении изделий упрощает технологию прессования, нанесения покрытий. Изделия из фторопласта-3М более прозрачны, чем изделия из фторопласта-3.

13. ФТОРОПЛАСТ -32Л (Ф-32Л) ОСТ 6-05-432,

а также ФТОРОПЛАСТ-32ЛОН (Ф-32ЛОН) ТУ 6-05-05-161

Химическая формула $[(- CF_2CFCL -)_n - CF_2 - CH_2 -]_m$

Фторопласт-32Л (Ф-32Л) – химически стойкий полимер, хорошо растворяющийся в кетонах, сложных эфирах, хладоне-113, тетрагидрофуране. Фторопласт-32Л выпускается двух марок: Ф-32Л Н – низковязкая, Ф-32Л В - высоковязкая.

Ф-32Л – обладает прекрасными влагозащитными свойствами и хорошей стойкостью к таким агрессивным средам, как концентрированная азотная кислота, соляная кислота, олеум, уксусная кислота, концентрированные растворы щелочей. Выдержка в этих средах в течение месяца при комнатной температуре вызывает набухание, не превышающее 1%.

Фторопласт-32Л применяется для изготовления лаков и защитных покрытий на их основе. Лаки на основе фторопласта-32Л (Ф-32Л) обладают низкой степенью кристалличности, и являются одними из лучших влагозащитных лаков. Влагопроницаемость покрытий из них равна $0,16 \times 10^{-15}$ кг/(с*м*Па) $\{0,08 \times 10^{-9}$ г/(ч*см*мм рт.ст.) $\}$, это в 30 раз меньше, чем влагопроницаемость полиэтилена, в 40-60 раз меньше, чем влагопроницаемость эпоксидных лаков, и в 80-120 раз меньше, чем пленок масляных лаков. Покрытия из лака обладают хорошими антикоррозионными, диэлектрическими и оптическими свойствами, атмосферостойкостью. Покрытие хорошо отмывается от радиоактивных загрязнений.

Лаковые покрытия рекомендуются для защиты ёмкостного оборудования, труб, арматуры, различных деталей, датчиков КИП от воздействия агрессивных сред при температуре до плюс 60-70°C. Покрытия, находящиеся в контакте с такими жидкими агрессивными средами, как царская водка, азотная кислота (концентрацией 12, 3 и 1М), серная, соляная, уксусная и щавелевая кислоты (концентрацией 1М), едкий натр (1М), работоспособны в течение нескольких лет. При введении в лак пигментов получают влагозащитные эмали, стойкие

также к углеводородам и агрессивным средам, термостойкие до плюс 200°С (кратковременно до плюс 250°С).

Максимальная температура эксплуатации покрытий из лаков на основе Ф-32Л составляет плюс 150-170°С (кратковременно до плюс 200°С).

Прозрачность в ИК-области спектра позволяет использовать покрытия из фторпласта-32Л в оптической промышленности.

Покрытия из Фторопласта-32Л можно наносить не только на различные металлические поверхности, но и на стекло для защиты его от корродирующего воздействия плавиковой кислоты.

За рубежом аналог Фторопласта-32Л выпускает фирма Solvay Solexis – торговое название Solef марки 31008 и 30003.

14. ФТОРОПЛАСТ-42 (Ф-42) ГОСТ 25428,

а так же ФТОРОПЛАСТ-42Э (Ф-42Э) ТУ 6-05-041-768

Фторопласт-42 (Ф-42), один из немногих растворимых фторсодержащих полимеров, отличается высокой прочностью, химической стойкостью к самым агрессивным средам, радиационной стойкостью и стойкостью к атмосферным воздействиям и низким коэффициентом трения.

Фторопласт-42 растворим в кетонах, особенно в ацетоне при плюс 20°С, в сложных эфирах и диметилформамиде – при плюс 50°С; не растворим в спиртах, ароматических и хлорированных углеводородах.

Особенностью Ф-42 является склонность к сшиванию с частичной или полной потерей растворимости при температуре, превышающей температуру плавления кристаллитов, и при радиационном облучении.

Несмотря на хорошую растворимость в некоторых растворителях, Ф-42 отличается высокой химической стойкостью к концентрированным кислотам, щелочам и окислителям.

Ф-42 – это кристаллический полимер с температурой плавления кристаллитов плюс 155-160°С.

Фторопласт-42 отличается высокой стойкостью к световому старению. Облучение лампой ПРК-4 в течение 200 часов не вызывает по-

явления карбонильных групп и двойных связей в ИК-спектре полимера. Тонкий слой фторопласта-42, нанесенный на покрытие из несветостойкого материала, защищает его от действия УФ-лучей.

Из растворов Ф-42 в ацетоне формируют волокно, отливают пленку фторлон, получают покрытия и лакоткани.

15. ФТОРОПЛАСТОВЫЕ СУСПЕНЗИИ

Суспензии фторопластовые выпускаются следующих марок:

Ф-4Д, Ф-4ДВ ТУ 6-05-1246-81, Ф-4МД-А, Ф-4МД-Б ТУ 6-05-2012-86

Химическая формула $(-CF_2-CF_2-)_n-$

Аналоги: TEFLON 30, FLUON AD, HOSTAFLON TF5000, POLYFLON D

Суспензии фторопластов предназначены для получения химически и термостойких противоналипающих, антифрикционных и антикоррозионных покрытий, пропиток для различных материалов, свободных пленок, эмальпроводов, эластичных емкостей, фольгированных диэлектриков, рукавных шлангов для транспортировки агрессивных жидкостей и других изделий.

Отличаются они друг от друга характерным сочетанием свойств, обуславливающих конкретные области применения.

Суспензия фторопласта-4Д применяется для получения покрытий, пропиток и свободных пленок. Суспензия фторопласта-4Д представляет собой взвесь частиц полимера Ф-4Д (размером 0,06-0,4 мкм) в воде, в которую для стабилизации и улучшения смачивания введено 9-12% поверхностно-активных веществ (от массы сухого полимера). Покрытие из суспензии Ф-4Д наносится окунанием, пульверизацией, поливом или кистью. Толщина его обычно не превышает 10-15 мкм, поэтому часто наносятся многослойные покрытия, с сушкой и спеканием каждого слоя. Сушка производится на воздухе, в термостате или под инфракрасной лампой при температуре не выше 100°C. Для получения сплошного, бездефектного покрытия следует нанести, высушить и спечь последовательно до 10 слоев суспензии общей толщиной до 100 мкм. Во многих случаях (антиадгезионные и антифрикционные покрытия) достаточно нанести 2-3 слоя суспензии. После сплавления пленочное покрытие прозрачное или мутноватое, ровное,

без трещин, белого или светло-желтого цвета. При нанесении на алюминий к 90 вес.ч. 60%-ной суспензии добавляется 10 вес.ч. хромовой кислоты и 100 вес.ч воды, при этом адгезия увеличивается примерно в 6 раз, а если при нанесении на сталь к 70-80 вес.ч. 60%-ной суспензии добавить 10-15 вес.ч. хромовой кислоты и 10-15 вес.ч. фосфорной кислоты, то адгезия увеличивается в 30-40 раз.

Суспензия Ф-4МД обладает высокой термостойкостью и стойкостью к действию агрессивных сред, отличными диэлектрическими свойствами в широком диапазоне температур и используется в электронной и электротехнической промышленности, в химическом машиностроении.

Концентрированная суспензия Ф-4МД пригодна для получения свободных пленок, лакотканей, стеклопластиков, пленки полиимидной с фторопластовым покрытием; для нанесения антикоррозионных, антифрикционных, электроизоляционных покрытий на металлические поверхности. Интервал рабочих температур покрытий от минус 196 до +205°C.

За рубежом суспензию Ф-4МД, выпускают фирмы DuPont (США, под торговым названием Teflon, марка Teflon FEP-120), Daikin Kogyo Co Ltd (Япония, торговое название Neoflon, марки Neoflon ND-1, Neoflon ND-3, Neoflon ND-4X).

16. ФТОРКАУЧУКИ

Фторкаучук СКФ-26 ГОСТ 18376, Фторкаучуки СКФ-26/3, СКФ-26/4, СКФ-26/5, СКФ-26/6 СТП 044-363, фторкаучуки СКФ-26НМ, СКФ-26ОНМ ТУ 6-05-1652, Фторкаучук СКФ-32 ГОСТ 18376, Латекс СКФ-26 ТУ 6-05-05-137.

Химическая формула $[-CF_2-CFCl-(-CF_2-CH_2-)]_n$

По своим свойствам фторкаучуки значительно превосходят углеродородные (натуральный, нитрильный, акрилатный и др.) и предназначены для работы в таких жестких условиях, которые не выдерживают углеродородные и натуральные каучуки.

По химической стойкости фторкаучуки превосходят все известные эластомеры. Они устойчивы к концентрированным и разбавленным минеральным кислотам, многим алифатическим и ароматиче-

ским хлорированным и нехлорированным углеводородам, бензину, различным маслам, смазкам и газу.

Способность фторкаучуков растворяться в некоторых кетонах и сложных эфирах позволяет использовать их для производства герметиков и клеев.

Таблица 6.8.

Сравнительные свойства резин на основе фторкаучуков и натурального каучука

Показатели	Резина на основе фторкаучука СКФ-32	Резина на основе фторкаучука СКФ-26	Резина на основе фторкаучука СКФ-264	Резина на основе натурального каучука
Предел прочности при растяжении, кгс/см ²	190—300	140—210	140-200	180
Относительное удлинение при разрыве, %	100—300	150—350	150-350	550
Твердость по Шору	65-75	65-75	65-75	—
Морозостойкость, °С	От -20 до -40	От -20 до -40	От -14 до -30	-55
Теплостойкость, °С	+200	+250	+250	+ 100

17. ФТОРЛОНЫ

Фторлоны - это новый вид материалов на базе фторопластов. В небольшом баллоне ёмкостью 300 мл находится аэрозольная дисперсия ультрадисперсного фторопластового порошка. При распылении на поверхность металла, бетона, стекла, дерева и т.п. создаётся водоотталкивающий защитный слой ПТФЭ, значительно уменьшающий трение и налипание.

Применяются и в промышленности и в быту. Фторлоны оказались прекрасным разделительным агентом в пресс-формах, штампах. Могут быть использованы для смазки вращающихся, и поворотных конструкций, особенно в труднодоступных местах (например замерзающих замков). Зарекомендовали себя для покрытия резьбы соединительных фитингов трубопроводов и других соединений.

Выпускаются два типа: «Фторлон -270» и «МДФ – 288». Свойства их идентичны.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ФТОРОПЛАСТА И КОМПОЗИЦИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

- Поршневые кольца компрессоров

Фторопласт с наполнителями часто используется для изготовления поршневых колец компрессоров.

Основные достоинства таких колец:

1. Возможность работы без смазки или с минимальной смазкой. При истощении смазки не возникает аварийных ситуаций.
2. Пониженный износ как поршневого кольца, так и сопряженной поверхности.
3. Стойкость к химическому воздействию агрессивных газов.
4. Совместимость с некруглыми поверхностями.
5. Отсутствие необходимости обкатки.
6. Простота установки – эластичность колец позволяет использовать одноблочную конструкцию.

Компрессоры с возвратно-поступательным движением поршневых колец из наполненного фторопласта успешно работают без смазки в цилиндрах диаметром до 1 м. При минимальной смазке скорость поршня может достигать 300 м/мин.

Наиболее часто в компрессорах без смазки используют поршневые кольца из композиции фторопласта с графитом. Некоторые конструкторы предпочитают композиции, содержащие различные комбинации угля, графита, углеволокна, дисульфида молибдена, стекла и керамики.

- Уплотнения штоков компрессоров

Большая часть вышесказанного относится также и к уплотнениям штоков компрессоров. В отличие от поршневых колец они делаются обычно разрезными. Отдельные части удерживаются пружиной. Разрезаются они либо радиально, либо по хорде. Учитывая очень высокие давления на этой ступени компрессора, можно применять ограничители в виде металлических колец, которые также рассеивают тепло.

- Опорные поршневые кольца компрессоров

Эти кольца, укрепленные на поршне, удерживают его в нужном положении. Они предотвращают контакт металлического цилиндра с

металлическим поршнем и позволяют должным образом функционировать уплотнительным кольцам. Часто они делаются из того же материала, что и уплотнительные кольца, но их делают шире, чтобы увеличить площадь подшипника. Нагрузка на такое кольцо гораздо меньше, чем на уплотнительное поршневое кольцо.

- Поршневые кольца в гидравлических системах

В гидравлических системах фторопластовые композиции часто используют для поршневых и опорных колец. Успешно применяются композиции с такими наполнителями, как смесь кокса с графитом, стекло и бронза. Кольца из графитовых композиций обычно используют в автомобильных амортизаторах, а кольца из бронзовых композиций - в больших гидравлических системах. В отличие от колец для компрессоров, гидравлические уплотнительные кольца обычно делают неразрезными.

- Осевые подшипники

Осевые подшипники из фторопластовых композиций имеют несколько преимуществ перед более традиционными роликоподшипниками или бронзовыми подшипниками: малое трение, отсюда малый пусковой момент; отсутствие скачкообразного движения и то, что они могут быть и электроизолирующими, и электропроводящими. Но самое большое преимущество в том, что они могут работать без смазки.

Подшипники из фторопластовых композиций:

- уменьшают эксплуатационные расходы;
- могут использоваться в температурном диапазоне от -270°C до $+260^{\circ}\text{C}$;
- могут использоваться там, где нежелательна смазка, например, в пищевой, текстильной или фармацевтической промышленности;
- могут работать в агрессивных средах;
- могут работать в полном вакууме;
- могут устанавливаться в труднодоступных местах, где уход и смазка затруднительны или невозможны;
- не вызывают аварийных ситуаций при внезапном прекращении поступления смазки.

Подшипники могут быть изготовлены механической обработкой из цельной спеченной заготовки или методом автоматического прессования.

При конструировании подшипника следует иметь в виду следующее: толщина колец должна быть от 0,8 до 2,3 мм; более толстые кольца можно углублять в корпус или в вал на половину их толщины; канавки для удаления частиц увеличивают срок службы подшипника; попадание грязи и пыли в подшипник следует исключить с помощью подходящей манжеты; из-за большого теплового расширения деталей из фторопластовых композиций следует предусмотреть достаточный зазор между валом и подшипником.

Поскольку тепло, выделяемое при трении, является самым основным фактором риска, в конструкции необходимо предусмотреть максимальное рассеивание тепла. Добавление жидкой смазки уменьшает трение.

Вышесказанное относится в первую очередь к неразъемным подшипникам. Фторопласт с наполнителем используется также и как материал для сепараторов шарико- и роликоподшипников в криогенных бессмазочных машинах.

- Манжеты V-образного сечения

Эти манжеты используются для уплотнения относительно медленно движущихся штоков и поршней плунжерных насосов и клапанов. Их герметизирующее действие усиливается металлической пружиной. Обычно используют набор из 3-5 манжет. Они могут применяться при высоких давлениях, но из-за ограниченной способности к теплопередаче их можно использовать только при относительно медленном движении штока. Для газов рекомендуется скорость штока не более 0,5 м/сек, а для жидкостей - 5 м/сек. Лучше всего использовать здесь композиции с графитовым или стеклянным наполнителем.

- Осевые сальники

В двигателях внутреннего сгорания, в химической промышленности, при обработке пищевых продуктов или в фармацевтической промышленности штоки необходимо герметизировать при работе с агрессив-

ными средами, при высоких температурах, с малым количеством смазки или вообще без нее. Сальники из эластомеров часто отказывают в таких условиях, тогда как фторопласт с наполнителем используется очень успешно. Обычная конструкция предусматривает наличие металлической пружины для поджатия манжеты.

В автомобильной промышленности часто используется упрощенный вид сальника, без пружины. Прижим сальника к штоку достигается за счет так называемой «памяти» фторопласта. Сальник делается в виде плоского кольца, а затем загибается. При нагревании кольцо пытается вернуться к своей прежней плоской форме, за счет чего и происходит прижим его к штоку.

Основными достоинствами обоих видов уплотнительных манжет являются их прочность, малое трение и истирание. Рекомендуются композиции с графитом, стеклом или волокнистым наполнителем. Сальник без пружин обычно делают из композиций с небольшим содержанием наполнителя для сохранения эластичности.

- *Седла клапанов*

Для седел клапанов большое значение имеют малое трение, антиадгезионные свойства и стойкость к действию химикатов. Кроме того, существенную роль играет низкая деформация под нагрузкой. Рекомендуются композиции со стеклом, углеродным волокном или минеральными наполнителями.

- *Вкладыши подшипников скольжения*

Уникальные свойства фторопласта делают его особенно пригодным для использования в подшипниках, работающих при высоком давлении и малых скоростях. Используется фторопласт, как без наполнителей, так и со стеклянными наполнителями, причем последние имеют преимущество - малую деформацию под нагрузкой, что устраняет необходимость заглубления фторопластового подшипника в металл и позволяет увеличивать нагрузку. Рекомендуемая нагрузка для вкладышей из композиции, содержащей 25% стеклянного наполнителя, составляет от 3,5 до 30,0 н/мм².

- Прокладки

Плоские прокладки, иногда очень больших размеров, используют для герметизации фланцев в трубопроводах и оборудовании, изготовленном из стали, стекла, керамики или эмалированной стали. Фторопласт обладает свойствами, которые делают его чрезвычайно пригодным для изготовления прокладок: он химически стоек, термостоек и относительно мягок. Однако под нагрузкой он деформируется, особенно при высоких температурах - фторопласт без наполнителя теряет свою способность к герметизации при температуре выше 150°C. Подтягивание фланцевых болтов приводит к ползучести материала прокладок. В конце концов, происходит полный отказ.

Композиции (фторопласт + наполнитель) являются гораздо лучшим материалом для фланцевых прокладок. Чаще всего в качестве наполнителя применяют стекловолокно, при этом используется его стойкость к химикатам и растворителям, низкий коэффициент теплового расширения и высокая термостойкость. Для сред, не позволяющих использовать стекло, можно применять компаунды с графитом, фтористым кальцием, углеродным волокном, слюдой или глиноземом. Для получения оптимальной герметизации при использовании плоских прокладок из таких композиций следует соблюдать такие рекомендации:

1. Болты затягивать гаечным ключом с регулируемым крутящим моментом и подтягивать их снова через 24 часа.
2. Максимальная сила при затягивании должна составлять 15 Н/мм².
3. Для получения максимальной контактной площади толщина прокладки не должна превышать 2-3 мм.

Заключение

Мы рассмотрели ряд основных производимых нашей промышленностью фторполимеров, их свойства и применение. Следует отметить, что на самом деле количество фторполимеров бесконечно велико.

Как мы могли заметить из материала данной главы, изменение свойств фторполимеров происходит при незначительном изменении состава молекулы полимера. *Фторполимеры предоставляют нам ог-*

ромное поле деятельности для управления их свойствами с помощью нанотехнологий.

Вопросы читателю.

1. В какой отрасли промышленности применение фторполимеров наиболее эффективно, и почему?

Глава 7

Фторопласты – лучшие материалы для химической защиты оборудования и трубопроводов

1. Еще раз об особенностях фторопластов

Фторопласты – уникальные продукты, которые все шире заменяют дорогостоящие материалы не только в оборонной и космической отраслях, но и в химической, нефтегазовой, машиностроительной, электронной, промышленности, энергетике, и этот список продолжает расти.

По триботехническим характеристикам тефлон занесен в Книгу рекордов Гиннеса, как самый скользкий из всех известных полимеров. Он гидрофобен и к нему ничто не прилипает, а многие производственники отлично знают как это важно в большинстве технологических процессов.

По этим причинам фторопласты – лучшие материалы для защиты оборудования и трубопроводов. Закрывая металл фторопластом, мы защитим его от воздействия любых агрессивных сред (за исключением расплавов щелочных металлов, трехфтористого хлора и элементарного фтора), а также от налипания веществ к поверхности и от истирания в узлах трения.

2. Производство химически стойкого оборудования

За последнее время кроме традиционных изделий из фторопластов: втулок, стержней, труб, пластин и пленок, на наших предприятиях освоено производство крупногабаритного коррозионностойкого оборудования.

Если открыть каталоги ОАО «ГалоПолимер», то можно заметить, насколько расширилась номенклатура выпускаемого оборудования и уникальных изделий за последние годы:

1. Изготовление трубопроводов и деталей трубопроводов (отводов, тройников, крестовин, переходов, переходных фланцев) футерованных фторопластом-4, Ф-4М, от Ду-25 мм до Ду-500 мм.
2. Изготовление запорных мембранных клапанов футерованных Ф-2М, Ф-4МБ, от Ду-25 мм до Ду-100 мм.
3. Футеровка динамических деталей аппаратов сложной конструкции – мешалок, лопаток вентиляторов и т.п.
4. Изготовление корпусов емкостей из фторопласта-4 емкостью 70, 400 и 2000 литров.
5. Изготовление широкого спектра изделий из заготовок по чертежам заказчика
– кольца, прокладки, вкладыши и многое другое.

Тем не менее, в освоении новых видов продукции заводы пошли еще дальше. В настоящее время они предлагают широкий спектр инжиниринговых услуг:

6. Проектирование и изготовление химически стойких технологических линий, а также отдельных аппаратов: стальных скрубберов, реакторов, колонных аппаратов (ректификационных и других колонн), теплообменников, футерованных различными фторполимерами в соответствии с требованиями заказчика.

Компоновка крупногабаритного емкостного оборудования производится из отдельных футерованных фторопластом царг, максимальный диаметр царги - 2,6 метра, высота царги – 1,3-1,5 метра, общая высота колонны до 15-20 и более метров.

7. Проектирование и изготовление емкостей с внутренней футеровкой из листа Ф-2М толщиной 2 - 6 мм.
8. Предлагаются варианты футеровки рабочих емкостей заказчика.

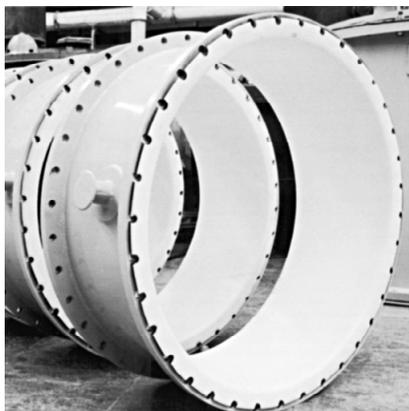


Рис.7.1. Фотография цапги
 $\Phi = 2000$ мм.



Рис. 7.2. Фотография деталей
трубопроводов.

3. Способы химзащиты оборудования

3.1. Футеровка листовыми фторопластами

3.1.1. Прочное приклеивание

В производстве емкостей, колонн, реакторов, которые эксплуатируются при средних температурах (до 120°C), преимущественно используется покрытие из фторполимеров, которое прочно соединяется с металлической основой аппарата. При этом обшивочные пленки или панели с одной стороны металлизируются. Для напыления на фторопласт могут быть использованы любые порошкообразные материалы - металлы, сплавы, окислы, карбиды. Толщина их слоя от 10 мкм до 5 мм. Далее при помощи клеящих материалов, обладающих химической и термической устойчивостью, обшивочные материалы металлизированной стороной приклеиваются к стенкам аппаратов. Затем их края привариваются друг к другу для гарантированной герметичности. Важным преимуществом данного антикоррозионного покрытия является его устойчивость к вакууму. Проникновение частиц химикатов в материал обшивки регулируется выбором материала и толщины защитного слоя.

Металлизированные фторопласты представляют собой ленты, пластины, профили, лакоткани из фторопласта– 4 или композиций на его основе, с нанесенным металлическим или композиционным слоем, сочетающие в себе не только все антиадгезионные свойства фторопласта, но и обладающие способностью склеиваться. При этом адгезионная прочность склеенного шва составляет не менее 10 кг/см². Выбор клея определяется условиями эксплуатации изделия и требованиями к клеевому соединению.

Металлизированные изделия могут использоваться в качестве:

- Антиадгезионных и химзащитных покрытий и внутренних оболочек трубопроводов и ёмкостей.
- Антиадгезионной защиты форм под отливки ЖБИ, гипсовых и прочих изделий. Их применение позволяет получить зеркальные поверхности формируемых изделий, облегчает их вынимание из формы.
- Направляющих для металлорежущих станков. Обеспечивают плавность и равномерность перемещения подвижных узлов станков.
- Облицовки валов, каландров.
- Транспортных лент.

3.1.2. Свободное крепление

Эксплуатационные температуры выше 120°С являются пределом использования прочно приклеиваемых антикоррозионных систем, т.к. не существует клеящих материалов, обладающих достаточной устойчивостью к химическому воздействию при высоких температурах, да и степень проникновения химикатов при повышении температуры резко возрастает.

По этой причине при эксплуатации выше 120°С применяется крепление покрытия способом «свободной рубашки». Покрытие, изготовленное из фторполимера, монтируется к металлу резервуара без жесткого крепления. Футеровка емкостей листами из Ф-4, Ф-4М, Ф-2М, Ф-4МБ выполняется в виде свободных сварных цилиндрических листовых вкладышей, помещаемых в защищенную емкость. Для дальнейшего придания формы вкладышу производятся отбортовки его на металлические фланцы корпуса. Для закрепления вкладышей используются фланцы: эластичный фторполимер загибается при помощи специальной технологии на этих участках над поверхностью фланца и после монтажа обшивки служит также материалом уплотнения.

Максимально возможное снижение проникновения химикатов достигается путем выбора марки и толщины фторполимера. Однако толщина покрытия ограничена как по технологическим, так и по экономическим причинам. Кроме того, слишком толстые стенки характеризуются низким знакопеременным изгибом, что следует учитывать в комбинации материалов фторполимер - сталь по причине большой разницы их коэффициентов теплового расширения.

Используя листовые материалы из плавких фторполимеров, такие как фторопласт -2М, фторопласт-4МБ, фторопласт - 50 которые легко свариваются между собой, а также современное оборудование, заводы имеют возможность футеровки оборудования со сложными геометрическими формами, а также произвести химзащиту оборудования на промплощадке предприятия - заказчика.

3.2. *Напыление порошковых фторполимеров*

Покрытия из фторопластовых порошковых материалов применяют для защиты от коррозии, газоходов, вентиляторов, вытяжных шкафов, ёмкостей, и другого оборудования работающего в агрессивных средах, а также, в качестве высококачественных электроизоляционных, антиадгезионных и термостойких покрытий.

Сущность процесса напыления состоит в нанесении и сплавлении частиц порошка фторполимера непосредственно на поверхности изделия. Накопленный опыт применения порошковых полимерных материалов подтвердил их высокую эффективность. Применяя данный метод защиты, можно делать покрытия для оборудования со сложными геометрическими формами.

Методом напыления фторполимеров получают антикоррозионные, декоративные, электро-, тепло- и звукоизоляционные покрытия по металлу, бетону, стеклу, керамике, а также некоторые полые крупногабаритные изделия, например ёмкости. Трудоёмкость метода сравнима с трудоёмкостью получения лакокрасочных покрытий, и эффективнее гальванических в 5 раз. Для напыления используют широкий ассортимент плавких порошковых фторопластов. Эти материалы не содержат органических растворителей, что важно как с экологической, так и с санитарно-гигиенической стороны.



Рис. 7.3. Защита из Ф – 2М рабочего колеса насоса.

3.3. Применение суспензий и лаков на основе фторполимеров

Покрытия на основе лаков и суспензий обладают высокими противокоррозионными и защитными свойствами, не набухают в воде и других жидкостях. Они устойчивы к кислотным и щелочным средам (98% азотная кислота, 37% соляная кислота, 50% уксусная кислота, 50—98% серная кислота, 50—90% фосфорная кислота, 40% раствор едкого натра), и также к агрессивным газам и парам, содержащим фтористый водород, окислители и другие агрессивные компоненты.

Покрытия из фторопластовых лаков и суспензий применяют для защиты от коррозии, газоходов, вентиляторов, вытяжных шкафов, зондов и другого оборудования работающего в агрессивных средах, а также для термостойких и электроизоляционных покрытий в электронике, оптике, атомной энергетике и на предприятиях энергетического комплекса.

Интересен опыт применения метода в пищевой промышленности, для защиты емкостей и фильтров при производстве пива, вина и других продуктов.

Фторполимерные покрытия на основе лаков и суспензий и композиций на их основе наносятся всеми методами, присущими лакокрасочной технологии.

Лаки на основе растворимых фторсодержащих полимеров предназначены для получения защитных покрытий по металлам, стеклопластикам, пластмассам, дереву, резине, стеклу, и другим материалам.

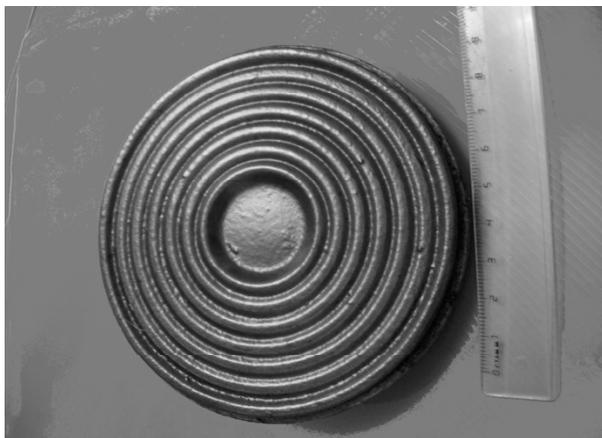


Рис. 7.4. Покрытие поверхности фторлаком

4. Контроль качества фторполимерных покрытий на производстве

Применение многоступенчатого контроля при производстве материала для защиты оборудования от коррозии, а также проверка готовых изделий позволяют обеспечить стабильное качество и получать продукцию с высокой надежностью, что повышает конкурентоспособность предприятия на рынке.

Оценка качества выпускаемой продукции проводится на каждой стадии производства. Первоначально определяются характеристики поступающего сырья.

В цехе синтеза фторопласта проводится двухступенчатый входной контроль технологического сырья на соответствие требованиям нормативно-технической документации: 1-наличие сертификата или документа о качестве, 2 - определение характеристик продукта в со-

ответствии с требованиями ГОСТ, ТУ, или технологического регламента. При контроле исходных продуктов проверяется качество каждого продукта, используемого в производстве.

Полученные в процессе синтеза порошки фторопластов также проверяются на соответствие технической документации, а на основании испытаний оформляется документ о качестве.

Для изготовления антикоррозионной защиты технологического оборудования проводится тщательный отбор фторопластов, удовлетворяющих требованиям заказчика. При этом обязательно контролируются: физико-механические показатели, чистота исходного продукта, стойкость к многократному циклическому изгибу, низкая проницаемость материала при испытаниях по методу проникновения гелия и другие.

Партии порошка фторопласта, отобранные для химической защиты, доставляются в специальный цех на изготовление конечной продукции.

При завершении изготовления антикоррозионной защиты технологического оборудования защитный элемент фторполимера дополнительно подвергается испытаниям, в числе которых обязательными являются: определение индекса растяжения пор, физико-механические испытания при высокой температуре, тестирование сварных швов и соединений на целостность электроискровым методом; гидравлические испытания. Кроме того, цеховой и центральной заводской лабораториями проводятся испытания материала на стойкость к воздействию агрессивных сред при различных концентрациях в широком диапазоне интервала температур; динамические испытания; испытания масштабных моделей и другие специализированные виды тестирования готовой продукции.

Изготовители химической защиты имеют лицензии на все виды работ и несут ответственность за качество продукции. Вся продукция сертифицирована в соответствии с требованиями Российского законодательства.

5. Инжиниринг

Инжиниринг - (англ. Engineering, от лат. Ingenium - изобретательность, выдумка, знания), одна из форм коммерческих связей в сфере науки и техники, основное направление которой - предоставление услуг по доведению научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок до стадии производства.

Выделяют следующие направления инжиниринга:

- Инжиниринг консультативный - инжиниринг, связанный, главным образом, с интеллектуальными услугами при проектировании объектов, разработке планов строительства и контроля над проведением работ.

- Инжиниринг технологический - предоставление заказчику технологий, необходимых для строительства промышленного объекта и его эксплуатации (договоры на передачу производственного опыта и знаний), разработка проектов по энергоснабжению, водоснабжению, транспорту, разработка нестандартизированного оборудования и другие.

- Инжиниринг финансовый - разработка новых финансовых инструментов и операционных схем.

Инжиниринг в современном понимании возник в Великобритании в середине 19-го века. В современной Европе и США без инжиниринговых услуг не обходится ни одно крупное промышленное производство. В нашей стране до сих пор мало кто может четко сформулировать, что это такое и зачем это нужно. Но ситуация на глазах меняется. Большинство крупных промышленников начинают понимать, что ему не нужны поставки оборудования и комплектующих изделий для реконструкции или ремонта собственных производств «согласно спецификации». Нужен высокоинтеллектуальный сервис, направленный на решение всей проблемы в целом: начиная от разработки чертежей, и заканчивая комплектной поставкой полного объема необходимого оборудования, материалов и изделий, включая нестандартизированные, для всего проекта. Данный сервис может сопровождаться шефмонтажем и участием в пуско-наладочном процессе

Инжиниринговая компания, во-первых, имеет своих высококлассных специалистов, способных разработать самый сложный инженерный проект. Во-вторых, у нее имеется опыт сотрудничества с ведущими отраслевыми институтами и проектными организациями. В-третьих, она досконально знает рынок оборудования и постоянно отслеживает все изменения, новинки и тенденции в интересующих заказчика областях. Поэтому, инжиниринговая фирма сделает то, чего никогда не сделает обычная фирма – поставщик: проведет экспертизу заказываемой продукции на соответствие нормативным документам, при необходимости пересогласует с проектной организацией необходимые замены, подберет оптимальных производителей по соотношению цена – качество. Кроме того, организует производство, если из-

деле нигде не производится, разработает логистическую цепь поставки заказа в монтаж, предложит удобную для заказчика схему финансирования, включая кредитную линию.

Для примера инжиниринг можно сравнить с ремонтом квартиры. Вы можете сами год ремонтировать свою квартиру, согласовывать перепланировку, осваивать строительные специальности, выискивать на рынке подходящие материалы. Но можете доверить ремонт профессионалам, посвятив свое время любимому делу, которое принесет Вам достаточно средств на ремонт. В итоге, Вы получите прекрасный ремонт и не станете расходовать свое здоровье и нервы на то, что Вам может быть никогда не потребуется.

«ДЕВЯТЫЙ элемент» - одна из немногих российских компаний, предлагающая полный комплекс услуг от разработки проекта, изготовления и футеровки оборудования до проведения монтажа на предприятии заказчика, а также гарантийного и послегарантийного обслуживания.

Обладая высококвалифицированными кадрами, новейшими технологиями и современными материалами, компания предлагает проведение следующих работ:

- Разработать новые и модифицировать известные антикоррозионные полимерные материалы, подобрать защитные покрытия для конкретных условий эксплуатации;
- Провести ускоренные лабораторные и опытно-промышленные испытания защитных покрытий и выдать рекомендации по их применению;
- Произвести расчеты и спроектировать оборудование, исходя из условий его работы;
- Изготовить и выполнить защиту оборудования, работающего в агрессивных средах;
- Провести монтажные работы фторполимерной химзащиты и предоставить профессиональное гарантийное обслуживание.

«ДЕВЯТЫЙ элемент» - дает интересные решения, несет ответственность за качество и предоставляет квалифицированное гарантийное обслуживание.

6. Опыт эксплуатации защищённого фторопластом оборудования и трубопроводов

Опыт эксплуатации показал, что аппараты и трубопроводы, защищённые фторопластом, работают 25-30 лет и более в жестких условиях агрессивных химических производств. Они зарекомендовали себя на многих предприятиях России и СНГ: ОАО «Щёкино АЗОТ», ОАО «Ульяновскэнерго», ФГУП «Сибирский Химический Комбинат», ГМК «Криворожсталь», ОАО «Волжский трубный завод», ОАО «Волгограднефтеоргсинтез», ОАО «Азот» (г. Березники), «Томск-НефтеХим», ОАО «Мосэнерго», «ЭХМЗ» г. Электросталь, на предприятиях «РосАтома» и на других.

Однако первые аппараты были изготовлены Кирово - Чепецким химкомбинатом для собственных нужд, где они успешно и безаварийно работают на протяжении многих лет.

В таблице 7.1 приведены показатели работы оборудования заводов ОАО КЧХК, защищенного фторопластом.

Показатели работы оборудования

Наименование оборудования	Материал футеровки	Условия эксплуатации	Ввод в эксплуатацию	Срок службы по проекту/фактич.
Колонна смешения кислот Ø 500	Фторопласт-4 С колпачковыми тарелками из фторопласта - 4	0,7 кгс/см ² ; HF, HCl + 10 ÷ +80 °С	1976 г.	5 / 33
Колонна смешения Ø 500	Фторопласт-4 С колпачковыми тарелками из фторопласта - 4	0,7 кгс/см ² ; HF, HCl + 30 ÷ +100 °С	1981 г.	5/ 28
Колонна отмывочная Ø 600	Фторопласт-4	0,6 кгс/см ² ; F, HF, элегаз + 40 ÷ +120 °С	1998 г.	6 / 11
Колонна абсорбционная Ø 1600	Фторопласт-4М, С колпачковыми тарелками из фторопласта - 4	0,7 кгс/см ² ; HCl и 50% фторхлорорганические вещества - 30 ÷ +80 °С	2003 г. 2004 г.	5 / 6 5 / 5
Колонна абсорбционная Ø 1000	Фторопласт-4М, С колпачковыми тарелками из фторопласта - 4	0,7 кгс/см ² ; HCl и 50% фторхлорорганические вещества - 30 ÷ +80 °С	2006 г.	5 / 3
Колонна санитарная Ø 800	Фторопласт-4М, С колпачковыми тарелками из фторопласта - 4	0,7 кгс/см ² NaOH конц. 180 г/л. + 20 ÷ +120 °С	2006 г.	5/3
Колонна «Гаспарян» Ø 1200	Фторопласт-4М, С колпачковыми тарелками из фторопласта - 4	0,7 кгс/см ² ; HCl конц. 35% - 30 ÷ +1300 °С	2006 г.	5/3

Вопросы читателю.

Чем отличается химическая защита оборудования фторполимерами от других полимеров?

2. Какой способ химической защиты Вы бы выбрали?

Глава 8

Новые направления в технологиях фторопластов

1. Коротко о технологии получения фторопластов

Из многообразия химических элементов природа выбрала для создания органического вещества лишь небольшое количество элементов: углерод, водород, азот, кислород, серу и фосфор. Углероду в данном ряду принадлежит особое место, так как большинство природных соединений его имеют в своём составе. Современная химия научилась вводить в органические соединения всё разнообразие элементов и получать новые вещества, а на их базе – новые материалы, без которых стремительный технический прогресс был бы невозможен. Из таких элементов следует выделить фтор.

Несколько слов о ФТОРЕ.

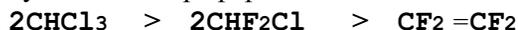
Положение фтора в Периодической системе указывает на его уникальные свойства и возможности. Наиболее замечательной из них оказалась способность фтора замещать любое количество атомов водорода в органическом соединении. При этом связь углерод-фтор с энергией разрыва не менее 100 ккал/моль является самой прочной в органических соединениях. При замещении сохраняются многие присущие органическому веществу свойства, такие, как подвижность, летучесть, плавкость, и в то же время появляются принципиально новые свойства: химическая инертность, термостойкость и т.п. Особенно ярко это проявляется при полной замене водорода на фтор. А это означает и трансформацию органической химии в химию фторуглеродов – соединений с удивительными свойствами, благодаря которым они всё шире проникают в современную науку и технику, а также во многие сферы нашей повседневной жизни.

Вспомним и об УГЛЕРОДЕ

Углерод – удивительный элемент, созданный природой. Он находится в середине второго периода таблицы Менделеева и наиболее склонен образовывать неполярные связи в отличие от своих соседей справа и слева. Углерод – первый элемент четвёртой группы таблицы Менделеева. Химическая связь атомов С-С очень прочная. Это подтверждает самый прочный природный материал – алмаз, кристаллическая решётка которого состоит только из атомов углерода. Но прочность связи С-С сохраняется и в том случае, когда атомы углерода одновременно связаны и с другими атомами. Этим объясняется тот факт, что 95% из всех природных химических соединений – это соединения, включающие в себя животворный углерод. Остальные природные соединения – безуглеродные. В этот малый процент входит и двуокись кремния SiO₂, где связь атомов кремния и кислорода оказалась довольно высокой, но безжизненной (на Земле – это многочисленные пустынные пески).

Перейдём к рассмотрению этапов технологии ПТФЭ.

Наиболее важный фторсодержащий мономер – тетрафторэтилен получают из хлороформа:



Тetraфторэтилен полимеризуется при действии радикальных инициаторов, таких, как перекисные соединения. С этим связано случайное открытие его полимеризации. Шестого апреля 1938 года сотрудник американской фирмы «Дюпон» Рой Планкетт, работая с фреонами, обнаружил на стенках баллона с газообразным тетрафторэтиленом странный порошок белого цвета. Газа там не оказалось, но вес баллона сохранился, следовательно, порошок образовался из тетрафторэтилена. Последующие попытки растворить порошок в различных кислотах и щелочах не дали результата. Благодаря пунктуальности исследователя, мы имеем и точную дату данного открытия, и мир узнал об уникальных свойствах тефлона (ПТФЭ).

Процесс полимеризации идёт с инициатором примерно следующим образом: из тетрафторэтилена $n(\text{CF}_2 = \text{CF}_2)$ вырастают огромные молекулы политетрафторэтилена $(-\text{CF}_2 - \text{CF}_2-)_n$.

Полимеризация тетрафторэтилена экзотермична в значительной степени (40ккал/моль), и при бесконтрольном её течении может произойти взрыв. Поэтому при полимеризации требуется эффективное

охлаждение. Для безопасного хранения ТФЭ тщательно очищают от кислорода и к нему добавляют ингибиторы полимеризации.

2. Изготовление изделий из фторопластов

Процессы, протекающие при современной технологии изготовления блочных изделий, просто и понятно описали учёные НИФХИ им. Л.Я.Карпова (Москва). Я приведу их с некоторыми сокращениями. Как известно стержни, втулки, диски, пластины и другие изделия изготавливают из порошков фторполимеров и КПП методами порошковой металлургии. Степень кристалличности частиц порошка 95-98%. Приготовленный для изделий порошок подвергается холодному прессованию в пресс-формах. Далее спрессованная заготовка запекается при температуре около 365 - 375°C. Применение такой технологии обусловлено очень высокой вязкостью расплава (10^{11} - 10^{12} Па·с) и неспособностью его к течению. Энтальпия плавления мала, что наряду с высокой температурой плавления указывает на низкую энтропию процесса. Предполагается, что в состоянии расплава в интервале температур 327-420°C области, бывшие кристаллитами, остаются частично упорядоченными и образуют мезофазу, вначале смектического, а затем, с повышением температуры, нематического типа. Выше 420°C наблюдается деполимеризация ПТФЭ с выделением мономера ТФЭ.

Таким образом, термическая обработка спрессованных блоков не приводит к плавлению кристаллитов, а наблюдается спекание (склеивание) поверхностей кристаллитов за счёт их частичной аморфизации (разупорядочения). При этом кристаллическое ядро частиц порошка не изменяется в течение всего технологического процесса (прессование, спекание, охлаждение).

Надмолекулярная структура блочных образцов ПТФЭ, «замораживаемая» после спекания характеризуется укладкой вытянутых фторполимерных цепей с образованием протяжённых кристаллитов (пачек), состоящих в основном из проходных цепей и неупорядоченных прослоек аморфной фазы. Рентгеновская степень кристалличности стандартных образцов обычно составляет 75%. Аморфная фаза полимера остаётся частично упорядоченной за счёт высокой степени ориентации цепей. Цепи в аморфной фазе гибкоцепных углеводородных полимеров стремятся принять форму клубка.

Другой морфологической особенностью ПТФЭ является пористость. Применение методов порошковой металлургии для получения блоков ПТФЭ накладывает жёсткие требования к качеству порошка (чистоте, дисперсности, молекулярной массе), а также к режимам технологии. Очевидно, что на практике достичь идеальной гомогенности блока не удаётся. В связи с этим реальный блочный Ф -4 представляет из себя достаточно пористое тело (1-2%). Причём характер пористости зависит от типа и геометрических размеров изделия, от способа прессования (вертикальное, горизонтальное, изостатическое, экструзионное), от марки используемого порошка. Нарушения технологических режимов, например смешение порошков разных партий, наличие остатков катализатора и загрязнений, отклонения от режима прессования, приводят к увеличению пористости вплоть до образования макроскопических протяжённых областей «рыхлой» структуры с пористостью до 5% и более.

В традиционных методах переработки ПТФЭ используется длительный энергоёмкий процесс нагрева. Это лимитирует общую производительность перерабатывающего оборудования. В этой связи весьма многообещающим являются разработки экологически чистых и ресурсосберегающих технологических процессов.

3. Твёрдофазные технологии

Учёные Института Структурной Макрокинеки и проблем материаловедения РАН (г. Черноголовка) и Тамбовского ГТУ (руководители профессор Столин А.М. и профессор Баронин Г.С.) разрабатывают методы твердофазной технологии переработки полимеров, которые лишены указанных выше недостатков. Получены первые обнадеживающие результаты, которые были продемонстрированы на конференции по Фторполимерам в Кирово-Чепецке в 2008 году. Практические приложения этих технологических процессов связаны с получением функционально-градиентных материалов, сплавов, керамических и композиционных материалов, особо чистых химических соединений, наноматериалов и т.д. Примерами твердофазных технологий являются твёрдофазные экструзия, штамповка и прессование. Общая особенность этих методов состоит в том, что исходные компоненты и конечные продукты находятся в твердом состоянии. Сокращается расход энергии и повышается производительность труда.

4. Ротационная футеровка

Ещё одним из новых направлений в технологии переработки ФП является ротационная футеровка. За рубежом этот процесс используется с начала 1990-х годов, т.е. с тех пор, как Россия занялась решением своего промышленного могущества.

Ротационная футеровка - это нанесение покрытия путем помещения сверхчистого термопластичного фторполимерного порошка высокой текучести в полость литейной формы (полые сосуды, разъемные пресс-формы и т. д.) и нагревания основы при вращении формы вокруг оси фигуры и оси вращения. Таким образом, на внутренней поверхности основы за счет центробежной силы формируется ровный однородный и бесшовный слой покрытия.

Мы расскажем об опыте Европейской фирмы по обработке фторопластов - компания Rudolf Gutbrod GmbH.

Для ротационной футеровки здесь применяются высококачественные частично или полностью фторированные материалы, например, Ф40 (ETFE) и Ф50 (PFA), а также КПМ, в том числе и электропроводные варианты композитов. Перед нанесением покрытия производится тщательная предварительная обработка покрываемой поверхности. Особенность покрывного материала и технология электростатического напыления ФП порошков дополняют друг друга. Структура напыляемых слоев и ротационный метод обеспечивают получение сплошной (без мельчайших пор), защиты поверхности толщиной до 1,5-2 мм, жестко соединенной с материалом подложки.

Качество поверхности остаётся высоким даже для фасонных деталей со сложными формами. Покрытие не требует дополнительной механической обработки, имеет гладкую антиадгезионную поверхность, тем самым предотвращая налипание технологических продуктов или рост бактерий.

Благодаря прочной связи футеровки с материалом подложки изделия могут работать в вакууме.

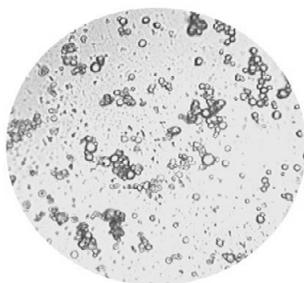
5. Флуралит

Компания «Флуралит синтез» (Москва) специализируется на производстве высокодисперсного фторопласта под маркой «Флуралит».

Структура выпускаемого по особой технологии фторполимера несколько отличается от уже известных мелкодисперсных фторопластов Ф-4НТД2, «Форум» и других аналогов.

Компания представила нам физико-химические свойства фторопласта «Флуралит»:

- Внешний вид - мелкий рассыпчатый порошок белого цвета;
- Гранулометрический состав порошка: размер частиц менее 5 мкм 98 %;
- Массовая доля влаги, % не более 0,024;
- Насыпная плотность, г/см³ 500 ± 50;
- Температура плавления кристаллов, °С 286;
- Температура стеклования аморфных участков, °С минус 120;
- Температура разложения, °С выше 380;
- Коэффициент трения по стали 0,05.
- в составе имеет более 85% аморфной структуры;
- не комкуется;
- инертен к агрессивным химическим жидкостям и растворителям;
- устойчив к ультрафиолетовому и атмосферному воздействию;
- гидрофобен.



1.
*Рис.8.1 .Микроснимок частиц «Флуралита» в масле
(масштаб 2000:1).*

Использование «Флуралита» аналогично Ф-4НТД2 и «Форума».

6. Получение сверхтонких волокон из ПТФЭ

Одним из направлений применения фторопластов является получения из них микро- и нановолокон. Среди промышленных методов получения таких волокон и волокнистых структур на их основе процесс

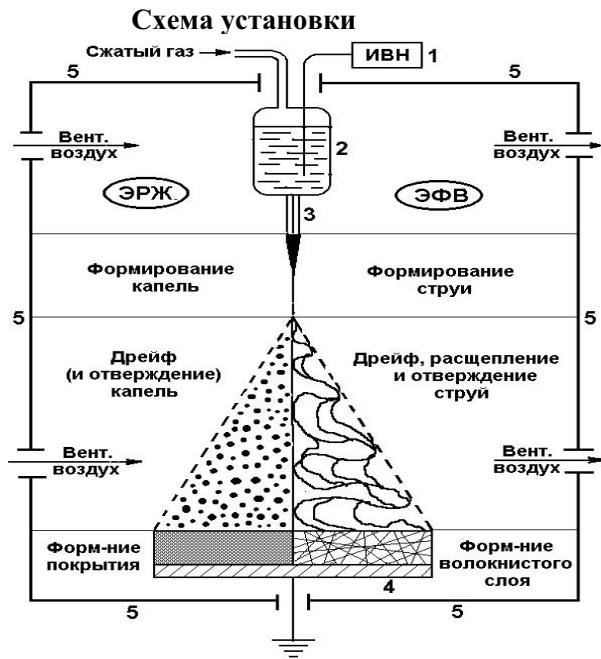
электроформования (ЭФВ - процесс, зарубежная терминология: electrospinning) занимает особое место, отличаясь аппаратурной простотой и гибкостью технологического процесса.

Прототипом процесса ЭФВ является метод электрогидродинамического распыления жидкостей (ЭРЖ), в котором вытекающая из дозирующего сопла, находящегося под постоянным высоким электрическим напряжением, жидкость распыляется на мелкие капли, которые осаждаются на противоположный электрод. В ЭФВ - процессе деформация исходного полимерного раствора, последующий перенос отверждаемых при испарении растворителя волокон и формирование волокнистого слоя осуществляется исключительно электрическими силами.

Ниже на схеме изображена типичная для этих процессов схема установки, на которой условно выделены три характерные зоны, соответствующие их основным стадиям. К рабочей жидкости подводится регулируемое, высокое электрическое напряжение от источника 1. Из емкости 2 под собственным весом или избыточным давлением газа вытекает рабочая жидкость с заданным объемным расходом через капилляр 3. Под действием электрических сил образуется утончающаяся свободная струя, ось которой совпадает с направлением электрического поля. Одновременно происходит интенсивное испарение растворителя, при этом струя отверждается. Образующиеся волокна дрейфуют во внешнем электрическом поле на осадительный электрод 4.

Подача прядильного раствора может осуществляться как через капилляры, так и непосредственно с поверхности раствора при наличии условий концентрации напряжения – заостренные иглы, материалы с различной проводимостью и др. Эффективная скорость волокнообразования может меняться от нескольких метров до нескольких десятков тысяч метров в секунду.

В настоящее время работы по исследованию ЭФВ - процесса на основе фторопластов ведет лаборатория электроформования волокнистых материалов НИФХИ им.Л.Я.Карпова. Волокнистые фторопластовые материалы применяются для изготовления высокоэффективных аэрозольных фильтров, которые могут работать в агрессивных средах, в сепараторах химических источников тока.



7. Фторполимерные плёнки

ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург) является основным российским изготовителем пленок из плавких фторполимеров.

Фторполимерные плёнки получают методом плоскоцелевой экструзии с приемом на охлаждающийся барабан. В зависимости от назначения, возможно получение пленок различной ширины (до 500 мм), толщиной от 0,010 мм до 0,50 мм.

На основе вышеуказанных пленок получают комбинированные пленочные материалы с таким комплексом свойств, который не может обеспечить фторполимер в чистом виде. Эти плёнки невзрывоопасны, негорючие, при непосредственном контакте при температуре $(25 \pm 10)^\circ\text{C}$ не оказывают влияния на организм человека. При работе с пленкой из фторопластов специальных мероприятий по охране окружающей среды не требуется. Наибольшей механической прочностью и твердостью обладают пленки из поливинилиденфторида (Ф-2М), что делает их незаменимыми в изделиях с повышенными требова-

ниями к абразивному износу и стойкостью к царапанию. Высокая стойкость к ультрафиолетовому излучению обеспечивает эффективное применение Ф-2М в покрытиях и изделиях массового применения, в сочетании с относительно низкой стоимостью.

Свойства пленок из термопластичных фторполимеров приведены в приложении № 4.

Области применения плёнок весьма широки:

- в качестве антикоррозионных, электроизоляционных, антифрикционных материалов в различных отраслях промышленности и для товаров народного потребления;
- в качестве кровельных и облицовочных материалов в строительстве;
- в виде фигурных прокладок, мембран, компенсаторов в машино- и приборостроении;
- в антенных устройствах;
- для антиадгезионных покрытий транспортерных лент;
- для упаковки медицинских препаратов, особо чистых продуктов.

Я не случайно остановился так подробно на фторполимерных плёнках. Их применение в нашей стране находится ещё только в начальной стадии реализации. Как показал опыт технически развитых стран, их применение во всех отраслях промышленности имеет прекрасную перспективу. В частности об этом пойдёт речь в следующей главе.

8. Фторполимеры в строительстве



Рис. 8.2. Пример куполообразного сооружения с применением ФП.

Строительная индустрия России за последние годы развивается быстрыми темпами. Появляются новые технологии, связанные с высотным и подземным строительством, энергосбережением. В связи с этим возрастает потребность в новых высокоэффективных материалах для создания современных зданий и сооружений. В ряду таких материалов фторополимерам (ФП) отводится одна из ведущих ролей.

С 1970-х годов на западе плёночные покрытия из фторопласта стали всё шире применяться для стадионов, различных павильонов, искусственных катков, аэропортов, вытесняя традиционные благодаря своей выборочной светопроницаемости, негорючести, атиадгезионности и долговечности.

В строительстве ФТОРОПЛАСТ-4 (Ф-4) и его композиции используются в качестве подшипников в подвижных опорах мостов, нефте- и газопроводов, других длинномерных сооружениях, на верфях - в качестве салазок для спуска судов на воду, в шарнирных конструкциях.

В конструкциях мостов и опор трубопроводов подшипники скольжения из Ф-4 надёжно работают многие годы и не требуют ни замены, ни дополнительных затрат на обслуживание. В частности, в 2008 году ООО «Девятый элемент», активно сотрудничал с предприятиями крупнейших российских объединений РОСНЕФТЬ и ВАНКОР-НЕФТЬ. Поставляемые компанией скользящие элементы для строительства новых нефтепроводов, с успехом заменили дорогостоящие импортные аналоги.

Этот опыт передовые строительные проектные организации перенесли на сейсмически устойчивые здания и сооружения. Оправдано применение фторопластовых пластин на опорных конструкциях колонн под укладываемые балки перекрытий, в фундаментных узлах, где предполагаются свободные перемещения. Применение фторопластовых уплотнительных материалов в соединительных узлах сантехнических устройств используется с давних времен, и были рекомендованы ещё в советское время отраслевыми нормами ВСН 279-71.

ФТОРОПЛАСТ Ф-2М занимает второе место по объёмам использования в строительстве после Ф-4. Он отличается прочностью, жёсткостью, стойкостью к истиранию, радиации и атмосферным воздействиям. Кроме того он не подвержен хладотекучести. Применяется в качестве защитных покрытий, плёнок, ламинатов для защиты конструкций. Это позволяет увеличить их срок службы до 30 и более лет без изменения свойств. Отличительная его особенность - при нагре-

вании растворяться в некоторых органических растворителях, что позволяет применять его в лакокрасочных покрытиях. Благодаря тому, что покрытия из Ф-2М не притягивают пыль, их применение предпочтительно во внешней отделке зданий, в оконных рамах высотных зданий.

Перспективно применение сополимеров тетрафторэтилена (**Ф-40, Ф-42 и других**) в качестве отделочных материалов снаружи и внутри общественных зданий и сооружений. Они невосприимчивы к загрязнениям, легко моются водой и не выцветают со временем. Плёнки и панели пользуются в развитых странах большим спросом в гражданском строительстве, особенно для частных домов, так как длительное время не требуют ремонта и сохраняют свежий цвет окраски и привлекательный вид.

Работы по замене стекла в коллекторах солнечных батарей на лёгкие небьющиеся плёнки из ФП широко ведутся на западе. Плёнки из ФП позволяют увеличить долговечность данных сооружений в 10 и более раз. Парники из плёнки Ф-40 могут эксплуатироваться более 15 лет. Металлизированные алюминием и серебром плёнки из ФП используются в параболических солнечных зеркалах.

Многослойные плёночные купола из ФП используются при строительстве крупных спортивных и зрелищных сооружений. Стоимость такого купола значительно ниже стоимости аналогичных железобетонных сооружений.

Использование ФП позволяет реализовать в строительстве новые оригинальные технические решения. Например, в местах с тёплым климатом облицовка зданий Ф-4 позволяет минимизировать их нагрев за счет естественного белого цвета и высокой отражательной способности материала. Теплицы, изготовленные из плёнки Ф-40 с селективной светопроницаемостью, конструктивно предусматривают циркуляцию теплоносителя. Избыток тепла в такой конструкции в жаркое время отводится в специальный аккумулятор, а в холодное время возвращается для обогрева.

Покрытия из ФП имеют преимущество перед другими для отделки небоскрёбов, антикоррозионной защиты мостов, так как имеют не только идеальную защиту от атмосферного воздействия, но и сохраняют привлекательный вид без дополнительных затрат на обслуживание (мытьё и пр.).

Для долговременной защиты бетона разработаны высокоэластичные фторкаучуки - ЭЛАФТОРЫ, которые предотвратят проникнове-

вание к таким конструкциям диоксида азота - главного врага железобетонных изделий.

Применение традиционных ФП в строительстве сдерживалось их стоимостью. Они дороже ПВХ. Однако прекрасные эксплуатационные характеристики и длительный срок службы ФП обеспечивают экономическую целесообразность их использования. Например, применение скользящих опор из фторопласта в мостовых конструкциях позволило значительно повысить надёжность и упростило конструкцию данного узла. Здесь налицо не только удешевление и уменьшение металлоёмкости, но и существенное снижение эксплуатационных затрат. Применение высокоэффективной солнечной электростанции с КПД 80%, где используется плёнка ФП, окупается в течение трёх месяцев. Затраты на сооружение коллектора из плёнки Ф-40 для обогрева плавательного бассейна окупаются ещё быстрее.

Экономически оправдано применение кровельных материалов из ФП. Чаще всего такие крыши не требуют очистки от снега, что для Российского климата особенно актуально.

С 1992 года успешно используются металлизированные фторлакоткани для защиты поверхности форм при изготовлении ЖБИ. Изделия легко вынимаются из форм и выглядят привлекательно, так как образуют глянцевую поверхность

К сожалению, внедрению передовых технологий и современных материалов мешает нормативная база. Передовые Российские проектные организации готовы применять в новых проектах фторполимеры, дающие явные преимущества в уникальных сооружениях. Но наши строительные нормы и правила (СНиП) явно отстают от западных и азиатских.

Приведём примеры использования фторполимеров в строительных конструкциях:

— В России наиболее распространено применение фторопластовых антифрикционных (скользящих) пластин в подвижных опорах мостов, путепроводов и трубопроводов. Они незаменимы при сооружении морских нефтяных и газовых платформ. Передовые строительные фирмы используют ФП покрытия для защиты фундаментов ответственных сооружений длительного срока эксплуатации.

— Первые здания с использованием ПТФЭ были построены в Калифорнии (США) в 1970-х годах.

— В Нидерландах самая большая кровля площадью 3600 м² с использованием ФП была построена в зоопарке города Арием в 1988 году.

В этой же стране были применены 110 трёхслойных элементов ФП для создания купола над плавательным бассейном с тропическим климатом. Диаметр купола 75 метров, высота 25 метров, площадь 3250 м².

— В Германии в 1979 году была создана куполообразная крыша из ПТФЭ над искусственным катком, после чего ФП стали широко использоваться в строительстве.

—Надувной купол из ФП площадью 26 000 м² используется в Сиракузском университете.

— Купол из ФП в международном аэропорту Саудовской Аравии состоит из двух половин общей площадью 506 000 м².

— Ламинат из ПВХДФ и стеклоткани был использован при создании полужёсткой галереи в пресс-центре Кувейта.

— В Токио куполообразные крыши из ФЭП используются для спортивных залов школ.

— Шестнадцать уплотнительных колец из ПТФЭ диаметром 1330мм защищают от воздействия морской воды крупнейший в мире шарнир массой 150 тн на дне Северного моря, который поддерживает стальную колонну высотой 145 метров.

— Во Франции широко используются плёнки из ПВХДФ для облицовки зданий, дорожных и других знаков.

— В Великобритании возрастает использование сополимера фторэтилена и алкилвиниловых эфиров. Наиболее известен материал под торговой маркой «Lumiflon». Покрытия используются с отвердителем при естественных температурах, и наносятся на пластмассы, сталь, алюминий, бетон. Они отличаются исключительной атмосферостойкостью при любых температурах, долговечностью, а также сохранением глянца обработанных поверхностей.

— В Швеции, Норвегии и Дании для обеспечения жилых домов и небольших коллективных установок горячей водой с температурой до 100°С широко используются высокоэффективные солнечные батареи, в которых используется плёнка ФЭП.

9. Фторполимеры в электроэнергетике

Крупнейшая в истории отечественных систем электроснабжения авария в сетях Мосэнерго в мае 2005 года показала необходимость совершенствования конструкций маслонаполненных трансформаторов, выключателей и другого силового электрообор-

рудования с целью повышения его эксплуатационной надежности и экологической безопасности.

Радикальное решение этой проблемы возможно при комплексном применении фторированных жидкостей и фторполимеров в качестве теплоносителей, конструкционных, изолирующих и уплотнительных материалов, антикоррозионных, антиадгезионных и противообледенительных покрытий.

Уже более 40 лет фторуглероды применяются в качестве теплоносителей и охлаждающих жидкостей, уплотнительных и изолирующих материалов, антикоррозионных и противообледенительных покрытий в военной технике. Термодинамические и физические свойства ряда негорючих диэлектрических теплопроводных фторорганических жидкостей с температурой кипения от 100 до 180°C позволяют использовать их в качестве эффективных переносчиков тепла в силовых трансформаторах взамен горючего углеводородного трансформаторного масла. Охлаждение обмоток трансформаторов достигается за счет кипения фторированных жидкостей без принудительного перемешивания. Габариты охлаждаемого оборудования при той же мощности в случае применения фторуглеродов уменьшились в четыре раза, а масса – в два раза. В таких трансформаторах меньшая часть обмотки погружена в жидкость. Пары фторуглеродов при избыточном давлении 1 бар имеют диэлектрическую прочность, равную прочности жидкости. Благодаря этому допускается частичное заполнение трансформатора и исключается пробой изоляции обмоток.

В мощных силовых трансформаторах обмотки постоянно орошаются фторированной жидкостью, которая, испаряясь с нагретых поверхностей, отбирает тепло, затем конденсируется в баке и возвращается в резервуар, откуда подается к форсункам для орошения обмоток. В этом случае для охлаждения трансформатора достаточно несколько литров фторированной жидкости. Опасность загорания масла в таком трансформаторе полностью исключена. Положительными свойствами фторуглеродных трансформаторных жидкостей являются также низкие значения температуры замерзания, вязкости и поверхностного натяжения, высокая плотность, теплопроводность и способность к самогашению.

Известны эффективность и эксплуатационная надежность обмоточных и монтажных проводов и кабелей во фторопластовой изоляции, уплотнений из резины на основе фторкаучуков, фтор-

полимерных антикоррозионных покрытий оборудования и металлоконструкций в изделиях военной техники. Поэтому весьма перспективно использовать:

- вместо горючего трансформаторного масла негорючие диэлектрические фторированные жидкости на основе трифторхлорэтилена и перфторэфиров, обладающие высокой диэлектрической прочностью, теплостойкостью и морозостойкостью, химической и биологической инертностью;
- вместо бумажной изоляции проводов и обмоток фторопластовую изоляцию из Ф-4, Ф-4Д, Ф-2М, Ф-4МБ, обладающих непревзойденными электроизоляционными свойствами, теплостойкостью и морозостойкостью, химической стойкостью;
- резины, герметики и клеи на основе фторкаучуков СКФ-26, СКФ-260, отличающиеся превосходной химической стойкостью, износостойкостью, атмосферостойкостью, термо- и морозостойкостью для уплотнения корпусов и кабельных вводов электрооборудования;
- лаки на основе растворимых фторопластов Ф-32Л, Ф-42Л и фторопластовый лак ФПР для антикоррозионной, антиадгезионной и противообледенительной защиты оборудования.

Комплексное использование фторполимеров позволяет увеличить время межремонтного пробега силового электрооборудования до 30 лет и более, обеспечить экологическую безопасность объектов и высокую надёжность электроснабжения.

10. Многослойные оболочки

Применение многослойных оболочек в промышленности практикуется с давних времён. И это связано с тем, что природа не создала универсальных материалов, обладающих всеми необходимыми человеку свойствами. Поэтому инженеры пытаются изобретать определённые сочетания, отвечающие поставленной практической задаче.

Одна из таких задач - необходимость создания высокопрочных и лёгких оболочек, имеющих достаточную химическую и (или) радиационную стойкость, неналипаемость продукта и т.п.

Примерами двойных оболочек являются футерованные фторопластами стальные трубопроводы, ёмкости, реакторы и другие химические аппараты, гуммированные цистерны для хранения и перевозок кислот и т. п. Однако они трудоёмки в изготовлении и металлоёмки. Перед нами стоит задача получения химически стойких и лёгких сравнительно недорогих оболочек, способных заменить традиционные виды оборудования, применявшиеся в 20-м веке.

В этом направлении весьма перспективно применение лёгких стеклопластиковых оболочек с внутренним или наружным покрытием из фторполимеров. При этом стеклопластики обеспечивают необходимую прочность и лёгкость конструкции, а фторполимеры - химическую и атмосферную стойкость, «нелипаемость» технологических продуктов, антиадгезию любых технологических жидкостей и эмульсий, включая клеи, радиационную стойкость оболочек, исключительную биологическую нейтральность, исключаящую загрязнение продукта и т.п.

Высокотехнологичные трубопроводы и аппараты, изготовленные из такого сочетания, могут применяться при значительных колебаниях температур от -100 до + 200°C и высоких давлений и будут всё более востребованы технологами 21 века.

Основные преимущества в эксплуатации химического оборудования и его элементов из стеклопластика перед аналогичными изделиями из традиционных материалов:

- химическая стойкость к воздействию агрессивных сред (кислот, щелочей, растворителей, окислителей), отсутствие коррозии и гниения;
- высокая прочность при малом собственном весе, что значительно снижает затраты на штатные поддерживающие конструкции, а также

издержки по транспортировке, погрузочно-разгрузочным операциям и монтажным работам;

- высокая надежность в эксплуатации в рабочем диапазоне температур от -50°C до $+150^{\circ}\text{C}$;
- высокая атмосферостойкость;
- низкая теплопроводность и высокие электроизоляционные свойства,
- исключение сварочных работ при монтаже, так как применяются фланцевые или муфтовые соединения;
- более низкие эксплуатационные расходы в связи с высокой ремонтоспособностью.

ОАО «Авангард» совместно с ООО «ДЕВЯТЫЙ элемент» приступили к разработке модульного ряда фторполимерных стеклопластиковых оболочек, используя универсальный принцип намотки. При этом используются в качестве граничного слоя с агрессивной средой плавкие фторполимеры. В качестве силового корпуса наматываются стеклопластиковые слои. В технологии применяются промежуточные эпоксидно - фторполимерные (фторкаучуковые) наполнители. Конфигурация таких оболочек может отвечать любой инженерной фантазии. Первые практические результаты уже получены в лаборатории ОАО «Галоген» исследователем Острером С.Г.

11. Способы повышения адгезионной прочности фторполимерных (фторлоновых) покрытий

Проблема значительного повышения адгезионной прочности и увеличения срока службы ФП покрытий может быть решена путем модификации их структурообразователями. Особенность модификаторов - структурообразователей состоит в том, что они обладают по сравнению с ФП более высокой поверхностной энергией и содержат в своем составе набор активных групп, способных химически взаимодействовать с поверхностью подложки. Наиболее эффективными в улучшении эксплуатационных свойств ФП покрытий являются модификаторы с мезоморфной, плоско ориентированной структурой макромолекул регулярного строения. Модификаторы адсорбируются на границе с подложкой. Концентрация их понижается в последующих слоях покрытий.

В Московском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева для повышения адгезии разрабатываются принципы

создания послойно- неоднородной структуры в покрытиях из ФП композиций разного вида: водных дисперсий, наносимых методом электроосаждения; а также растворов и порошковых систем, наносимых методом распыления в электростатическом поле. Для этой цели применяется структурообразователь марки АМС (около 1%). Для покрытий из растворов сополимеров Ф-42Л и Ф-32Л здесь были предложены полифункциональные силаны, в молекулах которых присутствуют этоксильные и аминогруппы типа АГМ-9, АГМ-3, АСОТ-2. Перед нанесением покрытий поверхность металла обезжиривалась толуолом, обрабатывалась в 3%-м растворе модификатора в органическом растворителе методом окунания. Установлено, что химическое модифицирование поверхности стали и алюминия приводит к увеличению адгезионной прочности до 3000–4000 Н/м вместо 10–15 Н/м для исходных металлов. Стабильность адгезии в воде и растворах электролитов тоже увеличивается на 2–3 порядка. Самые высокие адгезионные свойства обнаружены при использовании в качестве модификатора защищаемой поверхности АСОТ-2 с наибольшим числом активных функциональных групп.

Для повышения адгезионной прочности покрытий из растворов фторполимерных сополимеров сотрудниками Московского государственного университета прикладной биотехнологии (МГУ ПБ) предложены модификаторы -структурообразователи марки А-2, которые в оптимальном количестве вводятся непосредственно в состав растворов сополимеров. Они обеспечивают диспергирование структурных элементов ФП композиций и формирование послойномодифицированной структуры, при этом в несколько раз увеличиваются адгезионная прочность, защитные свойства и долговечность покрытий.

12. Антипригарные покрытия для пищевой промышленности

По информации МГУ БП разработаны модифицированные ФП покрытия из порошковых композиций с повышенной экологической безопасностью по отношению к продуктам питания, подвергаемым тепловой обработке. Покрытия отличаются высокой термостойкостью в условиях длительной непрерывной эксплуатации при температурах до 250–300°C. Как известно, они широко применяются в хлебопекарной промышленности. Особенность этих покрытий состоит в том, что с помощью модификаторов -структурообразователей в них формиру-

ется послойнонеоднородная структура. Термостойкие стабилизаторы обеспечивают высокую адгезионную прочность к металлу формирующей тары. Слои покрытий, контактирующие с различными пищевыми продуктами (хлебом, мясом, рыбой, кондитерскими изделиями), обладают высокими антиадгезионными свойствами, что полностью исключает применение растительного масла и других пищевых жиров при тепловой обработке (при пиролизе смазочных жиров образуются ароматические соединения, обладающие канцерогенными свойствами и способствующие онкологическим заболеваниям).

Введение оптимального количества структурообразователей - модификаторов серии СКМ способствует повышению физико-механических, адгезионных показателей, термо- и износостойкости.

Новизна потребительских свойств созданных покрытий и улучшенное соотношение «цена/качество» по сравнению с потенциальными аналогами обусловлены как новизной состава композиции, так и способами ее модификации.

Как считают разработчики, порошковая композиция на основе фторопласта Ф - 4МБ для антипригарных покрытий не имеет аналогов в стране и за рубежом.

14. Особенности создания защитных пленок ПТФЭ на поверхностях

14.1. Фторполимерные защитные пленки на базе раствора теломера ПТФЭ

В Институте проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН г. Черноголовка) проведены системные исследования радиационно-химических процессов, приведшие к получению растворов теломеров ТФЭ с использованием ионизирующего излучения (γ -излучение Co^{60}), а так же разработке технологий радиационной прививки мономеров ТФЭ. Руководит – работами доктор химических наук Д.П. Кирюхин.

Полученные растворы могут быть использованы для создания тонких защитных, гидрофобных, антифрикционных покрытий на различных материалах и изделиях (металл, стекло, дерево, искусственные и натуральные ткани, бумага, порошки, и т.д.). При нанесении раствора на поверхность происходит испарение растворителя с образование сорбированного слоя теломера. При прогреве до 180-200°C в течение ~30 минут из слоя удаляются остатки раствора и происходит полимеризационный процесс с образованием сплошной фторполи-

мерной пленки толщиной 1-5 мкм обладающей свойствами, близкими к свойствам ПТФЭ. Вариацией параметров процесса можно выбрать необходимые условия синтеза теломеров ТФЭ с наиболее оптимальными свойствами для нанесения защитного покрытия.

Нанесение покрытия не вызывает трудностей и не отличается от традиционных способов нанесения (кистью, окунанием, пульверизатором). Растворы могут сохраняться в закрытых сосудах без изменения своих свойств длительное время. Раствор теломеров ТФЭ можно применять для пропитки тканей, дерева, асбеста, цемента, строительного кирпича и облицовочных материалов, металлических и керамических изделий и других объектов, для придания им химической стойкости, водоотталкивающих и антифрикционных, противоизносных свойств. Малая толщина покрытия позволяет получать такие покрытия с хорошей теплопроводностью, прозрачностью и выгодными экономическими показателями. Разрабатываемый способ предполагает организацию несложного, непрерывного процесса. В этой связи производительность установок для синтеза теломеров будет существенно выше, а себестоимость продукта ниже, чем при использовании суспензионных методик.

14.2. От радионуклидов до озонидов

Альберт Эйнштейн говорил: «Все знают, что нельзя. Но находится тот, кто этому не поверил. И он сделал открытие...». Как Вы уже заметили, город Черногловка славится такими учёными.

Технология радиационной прививочной полимеризации Института проблем химической физики РАН открывает широкие возможности, в том числе:

модифицирование практически любых сорбентов, используемых в хроматографии, экологии, биотехнологии и медицине, носителей гетерогенных катализаторов, силиконовых каучуков и изделий на их основе, высокотемпературных сверхпроводников.

- Получение наполнителей на основе оксида алюминия, кремнезёмов, каолина, перлита, стекловолокна, металлического алюминия, графита, кокса, технического углерода и других.

Такие композиционные материалы приобретают уникальные свойства и уже нашли практическое применение.

Но учёные на этом не остановились. После глубокого изучения физико-химических процессов радиационного воздействия они открыли роль озонидов перфторолефинов как инициаторов полимеризации

тетрафторэтилена на поверхности (руководитель исследований доктор химических наук М.Р. Муйдинов).

Это было совсем необычно, так как до этого было известно, что молекулярный кислород – это «тормоз» радикальной полимеризации. Но не это главное. Исследователи разработали методику, при которой при комнатной температуре и атмосферном давлении даже без радиационного воздействия удаётся равномерно покрыть тонким слоем политетрафторэтилена поверхности предметов сложной формы. Толщина такой плёнки составляет несколько десятков нанометров. Новая методика не требует сложного оборудования и серьёзных капиталовложений. Метод может быть применён там, где производятся фторопласты. Необходимо лишь иметь озониды, которые можно синтезировать на месте. Разработанными методами получили углеродные и минеральные материалы с поверхностью, покрытой прочно удерживаемым на ней слоем политетрафторэтилена. Учёные как бы «смочили» поверхность наполнителя композитного материала веществом матрицы. Полученный таким образом наполнитель обладает высокой степенью совместимости с фторполимерной матрицей, что обеспечивает гомогенность всей композиции.

14.3 Поверхностная закалка полимеров фтором

Среди полимеров нет равных по своим параметрам политетрафторэтилену. Но это один из самых дорогих полимеров, что связано с особенностями технологии его производства. Как совместить достоинства ПТФЭ с распространёнными полимерами?

Филиал института энергетических проблем химической физики (ФИНЭП ХФ РАН г. Черноголовка) решает эту проблему. На базе исследований доктора физико-математических наук А.П. Харитонова разрабатывается уникальная технология прямого фторирования полимерных трубопроводов.

Первые опыты дали впечатляющие результаты. Явление фторирования поверхности различных полимеров можно сравнить с поверхностной закалкой металлов, когда на сравнительно мягкой стальной детали создается твердый поверхностный износостойкий слой. Так изготавливают рельсы железных дорог и многие другие детали машин. Но вернемся к нашей теме.

В лаборатории института удалось добиться замещения атомов водорода и хлора на поверхности полимеров на фтор, и создать поверх-

ностный слой близкий по своим параметрам к ПТФЭ. Технология прямого фторирования трубопроводов и оборудования не требует больших затрат и будет доведена до мобильной установки, которая позволит производить работы по фторированию даже в полевых условиях. Что это дает?

1. Мы сможем произвести поверхностную закалку фтором всех действующих полимерных трубопроводов, что равносильно защите их от налипания и зарастания, от растворителей, кислот и щелочей и т.д. А это позволит значительно продлить сроки службы действующих трубопроводов и удлинить их межремонтные циклы.
2. Уже на стадии проектирования и строительства можно заменить дорогостоящие фторопластовые трубопроводы там, где позволяют температурные режимы, на более дешевые полиэтиленовые, полистирольные и т.п. с последующим фторированием их внутренней поверхности после монтажа трубопровода. Это даст существенную экономию средств без снижения качества трубопровода.

Упрощается технология защиты оборудования от коррозии под действием агрессивных сред. Как известно, защитный слой фторопласта нанести на металл сложно из-за отсутствия адгезии. А проблем с нанесением ряда других полимеров нет. Таким образом, мы можем нанести защитный слой выбранного конструктором полимера и фторировать его на заданную глубину. Получим технологичное покрытие ПТФЭ необходимой толщины на металле.

14.4. Способ химической защиты цистерн методом прямого напыления

Процесс защиты цистерн, в том числе железнодорожных, перевозящих активные жидкости, интересен тем, что нам не требуется защищать всю внутреннюю поверхность цистерны защитным слоем. Обычно более всего подвержена коррозии та часть цистерны, где происходит разделение фаз «жидкость – газ». Эта зона должна быть защищена особо тщательно, что позволит продлить время эксплуатации цистерн многократно. Кроме того, эта зона должна защищаться простым «полевым» способом, что даст существенную экономию на увеличении межремонтных пробегов за счет текущих ремонтов.

Наиболее предпочтительной химической защитой в широких температурных пределах обладает фторопласт-4. Однако он совершенно не «прилипает» к металлу. Это является главным препятствием создания фторопластовой защиты металла. Потому широко применяется

так называемая футеровка емкостей и труб. Практически это обозначает создание двухкорпусного оборудования и трубопроводов, имеющих разные коэффициенты теплового расширения и работающих как бы независимо друг от друга (см. главу 7).

Футерованные фторопластом цистерны большого объема ненадежны в эксплуатации, т.к. «крепко» приклеить к металлу большую поверхность футеровки не удастся, прочность приклеивания не выдерживает даже однократного цикла перепада рабочих температур, и начинает отслаиваться от металла. Только благодаря тому, что внутренний корпус изготовлен целиком из сваренных фторопластовых листов, футеровка может определенное время работать, то сжимаясь при охлаждении независимо от металла, то расширяясь при нагревании. Этот процесс постепенно приведёт к разрыву внутреннего защитного корпуса (надо заметить, что на футерованных трубопроводах это явление почти не проявляется).

Таким образом, футеровка и приклеивание листов к поверхности в нашей задаче не подходит. Нам предстоит создать «пояс» фторопластового покрытия в цистерне на участке наибольшей коррозии другим способом. Как показала практика, наиболее прочными, работающими совместно с металлом покрытиями оказались напылённые газодинамическим методом пленки. Токопроводящие композитные покрытия с низким коэффициентом трения с 5% содержанием ПТФЭ Российская наука сумела создать давно (можно подробнее об этом узнать в монографии академика РАН В.М. Бузника и других «Металлополимерные нанокompозиты. Получение, свойства, применение»). Мы попробуем на базе метода холодного газонапыления (ХГН) создать на металле непроницаемое покрытие из ПТФЭ.

Работу проводим в несколько этапов.

1. Подготовка металлической поверхности (песко- или дробеструйка).
2. Активация поверхности на повышенных скоростях рабочим носителем, который входит в состав композита.
3. Напыление и закрепление композитной пленки с рабочим носителем + ПТФЭ до 5%.
4. Напыление и запекание 3-4 слоев химстойкого композита ПТФЭ на элементы ПТФЭ, напыленные на 3-м этапе.
5. Проверка сплошности покрытия и исправление дефектов.
6. Испытание покрытия и сдача в эксплуатацию.

Четвертый пункт требует дополнительных исследований, чтобы выбрать наиболее приемлемый вариант композита и способа напыления.

Рассмотрим существующий в Кирово-Чепецком Заводе полимеров метод получения покрытий на металле с использованием в качестве основы *плавких* ФП. Суть его заключается в следующем.

В камере, имеющей отсос воздуха, с помощью специального пистолета - распылителя, генерирующего электростатический заряд до 30 000 Вольт, сжатым воздухом (избыточное давление 0,2 – 1,2 кгс/см²) производится распыление порошка в сторону заземленной металлической поверхности, с одновременным улавливанием порошка, не попавшего на поверхность и возвращаемого в процесс.

После создания достаточного слоя порошка, производится процесс термообработки каждого из 3-х – 9-ти слоев в печи при температурах, зависящих от марки фторопласта (от 180 до 360 °С) с выдержкой до 20 минут.

Для малых поверхностей этот вариант подходит. Но как создать высокую температуру в цистерне? Попробуем найти варианты.

1 вариант это локальное воздействие горячим воздухом на каждый нанесенный слой с помощью высокотемпературного фена.

2 вариант разгон частиц с такими скоростями, чтобы они при ударе о преграду разогревались выше температуры плавления. При этом пятно напыления, перемещаясь, дает возможность остывать и создавать очередной слой покрытия.

3 вариант смешанный, когда параллельно с распылителем движется сопутствующий фен, доплавляющий нанесенный слой горячим воздухом.

Возможны и другие варианты «крепко зацепиться» на поверхности металла, имеющей слой композита на базе ПТФЭ, но это тема для разработки заинтересовавшимися читателями.

14.5. Методы газонапыления на поверхности металлов, освоенные в г. Щербинка.

Мы можем использовать в своей технологии накопленный опыт напыления. В частности, предлагаю ознакомиться с методами газонапыления, применяемыми в ООО «Технологические системы защит-

ных покрытий». Будем учитывать, что они работают не с полимерными порошками.

Высокоскоростное газопламенное напыление

Высокоскоростное газопламенное напыление по праву считается наиболее современной из технологий напыления. В странах Европы и Северной Америки высокоскоростное напыление практически вытеснило гальванику и методы вакуумного напыления во многих отраслях. Твердосплавные покрытия, нанесенные методами высокоскоростного напыления, по всем статьям превосходят гальванические покрытия, процесс создания которых признан чрезвычайно канцерогенным.

В начале 80-х годов появились простые по конструкции установки высокоскоростного напыления, и основанные на классической схеме жидкостного реактивного двигателя (ЖРД), со скоростью газового потока более 2000 м/с. Плотность покрытий достигает 99%. В качестве наносимого материала используют порошки карбидов, металлокарбидов, сплавов на основе Ni, Cu и др. Для увеличения скорости частиц увеличивают скорость истечения продуктов сгорания путем повышения давления в камере сгорания до 1,0...1,5 МПа, а в конструкцию соплового аппарата вводят сопло Лавала. На рис. 8.3 представлена схема распылителя системы ВСН.

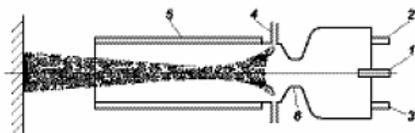


Рис. 8.3.

Схема высокоскоростного порошкового распылителя:

- 1 - подача порошка (осевая);
- 2 - подача кислорода;
- 3 - подача топлива;
- 4 - подача порошка (радиальная);
- 5 - ствол.

При газопламенном проволочном напылении в покрытии содержится меньше оксидов, чем при порошковом напылении. Это имеет особо важное значение для получения плотных коррозионно-стойких покрытий. Однако относительно малая скорость частиц при газопламенном напылении не обеспечивает плотного формирования покры-

тий. Поверхность частиц успевает окислиться. Особенность конструкции проволочного высокоскоростного (ВСН) распылителя заключается в том, что камера сгорания приближена к выходному отверстию сопла (рис. 8.4).

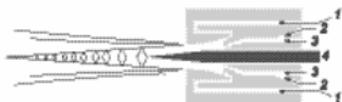


рис. 8.4.

Схема высокоскоростного проволочного распылителя:

- 1 - сжатый воздух;
- 2 - топливо;
- 3 - кислород;
- 4 - проволока;
- 5 - ствол.

Увеличение скорости частиц при меньшей их температуре позволило снизить уровень окисленности частиц и повысить плотность порошкового покрытия. В порошковых распылителях ВСН первого и второго поколений использовалось цилиндрическое сопло (рис. 8.5а).

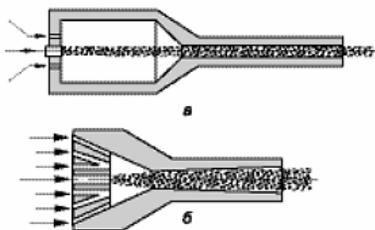


рис. 8.5.

Сопла, используемые в ВСН:

- а - цилиндрическое;
- б - расширяющееся (сопло Лавалья).

Для систем первого поколения давление в камере сгорания составляло 0,3...0,5 МПа, скорость частиц - 450 м/с для WC-Co (83-17) грануляцией 10...45 мкм. К таким системам относились Jet Cote, CDS, Top Gun 6, Diamond Jet и др. Для систем второго поколения давление в камере сгорания составляло 0,6...1,0 МПа, скорость частиц - 600...650 м/с для WC-Co (83-17) грануляцией 10...45 мкм. Расход по-

рошка - 10 кг/ч. В системах третьего поколения применялись расширяющиеся профильные сопла Лаваля.

К таким системам относятся установки высокоскоростного напыления ТСЗП-HVOF-2001, GTV K2 и др. Расход порошка составляет до 18 кг/ч..

Динамическое напыление.

Детонационно-газовый метод напыления является одним из видов газотермического нанесения покрытий, использующих энергию горючих газов (в основном пропан-бутана) в смеси с кислородом, а также со сжатым воздухом (азотом, аргоном). Детонационно-газовый метод, используя энергию взрыва газовых смесей, является циклическим процессом, обладает высокой удельной мощностью и значительным упрощением преобразования энергии в полезную работу.

Преимуществами детонационного метода напыления являются:

- высокая адгезия покрытия (80-250 МПа),
- низкая пористость покрытия (0,5-1%),
- отсутствие деформации напыляемой детали.

К недостаткам следует отнести низкую производительность и недостаточную надежность существующего оборудования.

Технология детонационно-газового напыления позволяет не только восстановить рабочие поверхности деталей, но и существенно повысить эксплуатационный ресурс за счет применения износостойких материалов. Детонационно-газовый способ позволяет наносить покрытия из металлов, их сплавов, оксидов и карбидов металлов, композиционных порошков (плакированных и конгломерированных) а также механических смесей.

Тенденция развития газотермических износостойких покрытий заключалась в увеличении прочности и плотности покрытий. С этой целью была разработана фирмой Union Carbide (UC), США в 50-х годах высокоскоростная детонационная установка. Скорость истечения газов на срезе ствола длиной 1,4 м составляла 1300 м/с. Плотность покрытий была доведена до 98 %. Главным недостатком процесса напыления на детонационной установке была низкая производительность, связанная с дискретным режимом работы.

На применяемых способах напыления металлокерамик мы остановились лишь для того, чтобы понять методологию процессов и разнообраз-

разие разработанного оборудования для этих процессов. Некоторые элементы конструкций или аналоги возможно будут применимы и в системе ХГН.

Вопросы читателю.

1. А Вас заинтересовали представленные в данной главе технологии?
2. Какие из технологий Вы считаете наиболее применимыми для своего производства?
3. Что нового Вы сами могли бы предложить в области ФП?

Глава 9

Сотрудничество науки и производства способствует внедрению новых технологий

Темпы внедрения новых технологий в производство в России значительно отстают, и требуется в среднем около 30 лет, чтобы достичь коммерческого внедрения на 50%. Лучшие показатели в сфере телекоммуникаций – 16 лет, в фармацевтике – 12 лет, на рынке ТНП – 8 лет.

Учитывая создавшееся за последние годы российское отставание в сфере новейших технологий, в настоящее время требуется технологический прорыв, чтобы достойно конкурировать с западными и восточными производителями.

Одним из таких направлений является создание некоммерческих структур, объединяющих науку и производство. Таким примером может считаться Консорциум «Фторполимерные материалы и нанотехнологии» при Российской Академии Наук. Руководит текущей работой Консорциума академик РАН Бузник Вячеслав Михайлович.

В состав Совета консорциума входят ведущие ученые России, руководители академических институтов РАН:

- директор Института физико-химических проблем керамических материалов РАН, академик Солнцев К. А.,
- директор Института проблем химической физики РАН, академик Алдошин С.М.,
- директор Института элементарных соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, академик Бубнов Ю.Н.,
- директор Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, член-корр. РАН Новоторцев В.М.,
- и.о. директора Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, д.х.н. Орешкин И.А.,

- генеральный директор ФГУП ГНЦ РФ «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», академик Каблов Е.Н.,
- директор Института энергетических проблем химической физики РАН, проф., д.ф.-м.н. Емохонов В.Н.,
- а также директор Института механики метало-полимерных систем НАН Беларуси, профессор, д.т.н. Мышкин Н.К..
- От холдинга российских производителей фторполимеров ОАО «ГалоПолимер», включающего предприятия ОАО «Галоген», и ООО «Завод полимеров КЧХК», директор ООО «ДЕВЯТЫЙ элемент» Ушерович Е.М.

Для технологического прорыва сегодня как никогда нужна государственная поддержка. Времена меняются к лучшему, и Консорциум уже начал получать такую поддержку. Однако в рамках Консорциума уже сейчас, не теряя времени можно внедрять в технологию производства новейшие научные разработки:

Новые технологии могут быть направлены на решение как узких мест в производстве (прочное и стойкое напыление фторполимера на металл, прямое фторирование полимеров, создание теломерных покрытий), так и созданию новой конкурентно способной продукции на базе ПТФЭ со свойствами, которые будут востребованы развивающейся промышленностью, как например Форум, Форпласт, или Суперфлувис.

Академик В.М. Бузник сформулировал в общих чертах свое видение присутствия производителей в Консорциуме:

- совместное участие в Государственных тендерах на получение дополнительных средств на новейшие научные разработки и оборудование для ФП промышленности РФ;
- подготовка совместных публикаций в научные журналы о новых разработках и методах;
- формулирование направлений научных работ, необходимых для практической реализации в промышленности;
- практическая помощь академическим членам Консорциума в реализации разработок, в том числе безвозмездно и по договорам,
- подготовка научных кадров из одаренных производителей.

«ДЕВЯТЫЙ элемент» предложил рассмотреть возможности Консорциума в следующих направлениях научных разработок:

- создание простого «полевого» метода, например холодное газодинамическое напыление (ХГН), на стальных деталях машин (рабочие колеса насосов, вентиляторов и т.п.) и внутренних поверхностях аппаратов прочных фторопластовых покрытий толщиной до 2-4мм, имеющих должную адгезию к металлу, для долговременной защиты от агрессивных сред и от налипаний продуктов;

- академическую поддержку создания сравнительно недорогих композиционных материалов нового поколения с улучшенными триботехническими и прочностными характеристиками, чтобы опередить Китайскую экспансию на отечественный рынок ПТФЭ;

- содействие ДЭ и ИПФХ в создании технологии и установки «Прямого фторирования аппаратов и трубопроводов с полимерными покрытиями».

В 2007 году на очередном заседании Консорциума были рассмотрены более конкретные направления, на базе которых возможно дальнейшее продвижение совместных разработок:

1. Имеется общая мировая тенденция смещения спектра производства к плавким фторполимерам, как Ф4МБ, Ф-40, Ф-50 и т.п., что непременно мы должны учитывать в своей перспективе.
2. Следует развивать спортивную и развлекательную тематику, что должно приносить наибольшие доходы: Фторполимерные пленочные покрытия кортов и стадионов, лыжные ускорители, смазки для водных лыж, скутеров, катеров, яхт и т.п.
3. Нанокompозиты с нанонаполнителями (порошками металлов, керамики, наноалмазов) с различными свойствами, а также фторполимерные нанопокpытия на стекловолокнах (по примеру суперфлувиса) и других традиционных (кокс, стекловолокно...), а также нетрадиционных (двуокись кремния, корунд, шунгит и т.п.) наполнителях.
4. Пленочные Фторполимерные покрытия на различных поверхностях (металл, различные металлоформы, бетон, фасады зданий и т.д.). Теломеры, фторполимеры в растворах, позволяющие применять «полевые технологии» создания пленочной защиты.
5. Фторлаки нового поколения.
6. Фторполимерные диафрагмы, фторполимерные фильтры.

В рамках работы Консорциума в октябре 2008 года в столице отечественных фторполимеров Кирово-Чепецке была организована Всероссийская научно-практическая конференция «Фторполимерные материалы: научно-технические, производственные, коммерческие ас-

пекты». Эксперты оценили это знаменательное событие не только как знак возрождения отечественной фторполимерной промышленности, но и как один из шагов на пути становления России в качестве инновационной державы.

Организаторами конференции выступили Российская академия наук и холдинг производителей Российских фторопластов ОАО «ГаллоПолимер». Конкретную подготовку конференции вели Завод полимеров КЧХК, Консорциум «Фторполимерные материалы и нанотехнологии» и ООО «Девятый элемент».

Итоговый документ конференции не требует комментариев.

Итоги Первой Всероссийской научно - практической конференции с международным участием «Фторполимерные материалы. Научно – технические, производственные и коммерческие аспекты»

С 6 по 9 октября 2008 года в г. Кирово – Чепецке на базе Завода полимеров Кирово – Чепецкого химического комбината прошла Первая Всероссийская научно – практическая конференция «Фторполимерные материалы. Научно – технические, производственные и коммерческие аспекты».

Целями конференции были: анализ фундаментальных и прикладных исследований в области фторполимеров, методов их получения и переработки, проводимых в научных организациях; расширение областей применения наукоемких изделий из фторполимеров; анализ российского и мирового рынков фторполимеров, определение стратегии и тактики продвижения фторполимерной продукции; определение путей подготовки и повышения квалификации специалистов в области фторполимеров для промышленности и науки.

На конференции было представлено 78 докладов, в том числе: 7 пленарных, 34 устных на секциях «Производство и переработка фторполимеров» и «Свойства и применение фторполимеров», 29 стендовых докладов, 8 выступлений на заседании Круглого стола, посвященном состоянию и перспективам отечественной фторполимерной науки, производства, рынка и подготовке кадров.

В конференции приняли участие более 130 ученых и инженеров от 60 организаций из 20 городов России, а также из 3 городов Белоруссии, 2 городов Казахстана, а также из Франции. Участники представляли 12 институтов Российской академии наук; Российскую Академию естественных наук, коллективными членами которой являются

ООО «Завод полимеров Кирово – Чепецкого химического комбината им. Б.П. Константинова»; 2 института Национальной Академии наук Белоруссии; 10 отраслевых институтов России; 20 промышленных предприятий; 5 малых производственных предприятия; 4 коммерческих организации и французскую компанию «Аркема Франс». В конференции участвовали 26 докторов наук, 29 кандидатов наук, 16 директоров и главных инженеров промышленных предприятий.

Участники получили комплект научно-технической литературы по тематике конференции. Компания «ГалоПолимер» представила трехтомный каталог – справочник «Фторполимерные материалы. (1 том. Свойства и применение. 2том. Изделия из фторопластов. 3том. Фторированные смазки, жидкости, фторуглеродные и фторполимерные присадки)». Инновационно - технологический центр РАН «Черноголовка» организовал выпуск специального номера «Российского химического журнала» - журнала РХО им. Д.И. Менделеева, т. LII №3, 2008 г. Журнал «Химия и бизнес» посвятил ряд статей фторполимерам - №5 (93), 2008г. ООО «Девятый элемент» издал книгу Б.А. Логинова «Удивительный мир фторполимеров». Издательство «Энергоатомиздат» выпустило монографию З.Л. Баскина «Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений».2008г. Этот материал вместе со сборником тезисов докладов, сделанных на конференции, составил блок интеллектуальной продукции, который был предоставлен участникам конференции.

Была организована выставка продукции предприятий компании «ГалоПолимер», НПФ «Экофлон», НИФХИ им. А.Я. Карпова, Кирово - Чепецкого филиала ЗАО «Интера», ООО «Томфлон», Института проблем химической физики РАН и других участников конференции. Участники конференции познакомились с фторполимерными материалами и изделиями производства Завода полимеров КЧХК и посетили музей трудовой славы Кирово – Чепецкого химического комбината.

Был проведен конкурс докладов молодых специалистов, аспирантов и студентов, участвовавших в конференции. Победители по трем номинациям (лучшая студенческая, лучшая аспирантская работа и лучшая работа молодого специалиста) были награждены грамотами и денежными премиями. Остальные участники молодежного конкурса были отмечены грамотами оргкомитета.

На заключительном пленарном заседании был отмечен вклад ООО «Завод полимеров Кирово – Чепецкого химического комбината им. Б.П. Константинова», ООО «Девятый элемент», Компании «ГалоПолимер», Инновационно – технологического центра РАН «Черно-головка», Российского фонда фундаментальных исследований, Консорциума «Фторполимерные материалы и технологии» в организацию и проведение конференции. Участники поблагодарили оргкомитет, обеспечивший хорошую организацию и успешное проведение конференции.

Решение конференции

1. По мнению участников, конференция стала необходимым и своевременным мероприятием. Она позволила возобновить старые и организовать новые контакты между представителями научных, промышленных и коммерческих организаций, работающих в области фторполимерных материалов и продуктов. Были рассмотрены актуальные научные и производственные проблемы отрасли, предложены новые технические решения, имеющие практическую полезность и экономическую эффективность. Конференция будет способствовать не только развитию научных исследований, но и совершенствованию производства и развитию рынка фторполимеров.

2. В результате всесторонних обсуждений была достигнута договоренность о проведении ряда конкретных мероприятий, направленных на совершенствование производства фторполимеров на промышленных предприятиях ОАО «ГалоПолимер» и малых инновационных предприятиях, организацию выпуска новых перспективных для рынка продуктов. Перечень мероприятий приведен в Приложении.

3. Одобрить инициативу академических институтов и Консорциума «Фторполимерные материалы и нанотехнологии» по координации научно-исследовательской деятельности. Расширить число участников Консорциума за счет представителей отраслевых институтов, производственных структур, включая малые инновационные предприятия и других организаций.

4. Считать необходимым создание в рамках РАН Совета по координации научных исследований и разработок в области создания, производства, переработки и применения фторполимеров в научных и промышленных структурах.

5. Поддержать предложения ОАО «ГалоПолимер» и ООО «Девятый элемент» по защите отечественных производителей фторполимеров и изделий из них от экспансии зарубежных продуктов сомнительного качества и контрабанды.

6. Особую тревогу участников конференции вызывает катастрофическая ситуация с подготовкой кадров для исследовательской и производственной деятельности в области фторполимеров. Необходима незамедлительная выработка мероприятий, направленных на улучшение подготовки молодых специалистов, повышение профессионального уровня сотрудников научных и производственных организаций.

7. Целесообразно проведение отраслевых научно-технических конференций на регулярной основе, не реже одного раза в три года. Место и время проведения следующей конференции будет уточнено.

Председатель заключительного заседания



академик РАН **В.М. Бузник**

Секретарь



академик РАН

З.Л.Баскин.

Вопросы читателю.

1. Какие из вышеназванных направлений внедрения в производство Вы считаете наиболее перспективными?
2. Академическая наука «оторвана» от практики. Стоит ли производственникам терять время на контакты с нею? И почему?

Глава 10

Коротко об истории создания фторполимеров в России



В США, на фирме Дюпон работы по фторполимерам начались в 1938 году. Первые фторопласты увидели россияне в американской военной технике, поставляемой по межгосударственному соглашению из США в суровые годы Великой отечественной войны. Ученых

удивили великолепные свойства невиданного ранее материала, примененного в различных уплотнениях и подшипниках. Оказалось, что странная пластмасса, названная тефлоном, не растворяется даже в «царской водке» - смеси азотной и соляной кислот, в которой растворяется золото. Однако сведений о технологии получения политетрафторэтилена в американской научной литературе не оказалось. У них, и у нас всё было в то время строго засекречено, никакого обмена информацией не существовало. А материал имел стратегическое значение. Развивающаяся атомная энергетика, авиация, ракетно-космическая техника не могли обойтись без фторполимеров – новых, сверхнадежных материалов для самых жестких условий эксплуатации. В послевоенной, полуразрушенной России (тогда СССР) нашлись светлые умы, которые понимали, что на фоне бесконечного множества срочных текущих проблем важно правильно выбрать приоритетные направления.

В марте 1947 года в Ленинграде в научно – исследовательском институте полимеризационных пластиков (НИИПП) (теперь ОАО «Пластполимер») были начаты работы по созданию российских фторполимеров. Решением ЦК КПСС была создана новая лаборатория № 1 при данном институте, которую возглавил замечательный руководитель – основоположник российских фторполимеров – Лев Викентьевич Черешкевич. Первоначально лаборатория состояла из 7 сотрудников. Кроме руководителя в ней были собраны талантливые ученые: Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С., Наумова З.К., Егорова А.В., Иванова В.И., Павлова А.В.

Молодые ученые лаборатории № 1 шли неизведанными путями. Всё делалось впервые – изобретались и создавались лабораторные установки по полимеризации взрывоопасных, токсичных фторолефинов, придумывались хитрые приемы, разрабатывались неизвестные методики, получались первые образцы. Были и неприятности, связанные с особенностями продуктов переработки. Первую партию фторопласта– 4 получили на экспериментальном заводе при институте в реакторе – полимеризаторе объемом 130 литров.

Параллельно в Государственном институте прикладной химии (ГИПХ) г. Ленинград был разработан процесс получения мономера – тетрафторэтилена. Он был получен на опытной установке ГИПХа в кварцевой трубке с электронагревом. А сырье для ГИПХа – хладон 22 поставлял Кирово – Чепецкий завод № 752.

В 1948 году постановлением Совета Министров СССР было поручено заводу при НИИПП освоить производство тефлона в количестве 100 тн.

В 1949 году в НИИПП уже работало первое в стране опытное производство ПТФЭ (фторопласт-4), за ним в 1953-56 годах последовали фторопласт-3, СКФ-32, СКФ-26, термопластичные сополимеры Ф-40, Ф-42, Ф-3М. Однако качество продуктов было невысоким, лишь малая его часть могла быть переработана в изделия. Требований к исходным продуктам не существовало, шло препирательство по поводу качества исходного продукта между институтами и заводом в Кирово-Чепецке. Такая ситуация Министерство химической промышленности (МХП) не могла устроить. Было принято решение строить производство фторопластов на заводе № 752 в Кирово - Чепецке.

О той атмосфере, что творилась в предпусковой период на заводе красноречиво говорит письмо директора завода Я.Ф.Терещенко заместителю министра химической промышленности Д.П.Новикову от 15.03.1956 года, когда до пуска цеха фторопластов оставалось 3 месяца. Я его публикую с сокращениями:

«Ознакомившись с производством в ГИПХе и НИИПП, отмечаем:

1) Процессы пиролиза хладона – 22, ректификации пиролизата, полимеризации мономера недостаточно изучены. Как следствие, при переработке хладона – 22, соответствующего ТУ, получается полимер с низкой термостабильностью... В ГИПХе и НИИПП не уделяется достаточно внимания изучению различных примесей на качество фторопласта – 4 и разработке новых методов ...

2) В НИИПП в полимеризатор боятся загружать 25 кг. мономера (из-за взрывов – прим. автора), а нам в проект заложили 32,5 кг.

3) В ГИПХе рекомендуют проводить двойную ректификацию, хотя после первой продукт соответствует ТУ».

С сентября 1956 года производство мономера и полимера в Кирово - Чепецке было пущено в работу. Проектная мощность 100 тн фторопласта – 4 в год. 25 % продукта тогда расходовалось на конденсаторную пленку.

В 1961 году вышел проект строительства производства фторопласта на заводе № 749 в г. Перми (ныне ОАО «Галоген»).

В 1962 – году объем производства фторопласта достиг 4800тн. А с 1968 года начались поставки продукта на экспорт. В 1968 году впервые изделия из фторопластов экспонировались на ВДНХ в павильоне «Машиностроение».

Большую роль в развитии производства фторопластов сыграли инженеры КирОВО-Чепецкого завода полимеров: Зверев Б.П., Эльский В.Н., Шальнов Ю.В., Паншин Ю.А., Захаров В.Ю., Масляков А.И., Уткин В.В., Дедов А.С., Колесниченко И.Н. Царёв В.А., Абрамов О.Б. и другие.



Глава 11

Заключительная

Вы прочитали последнюю страницу моей короткой книги о фторполимерах.

Но это не значит, что о них все сказано. Самые интересные страницы об этом удивительном творении рук человеческих еще не написаны. И я думаю, что к их написанию, а главное, к созданию новых технологий и продуктов будут причастны мои читатели.

Выражаю глубокую благодарность за предоставленные материалы ученым институтам, входящих в консорциум «Фторполимерные материалы и нанотехнологии» и в первую очередь академику Бузнику В.М., доктору технических наук, зав. лабораторией ОАО «Пластполимер» Логиновой Н.Н., а также своим коллегам, работающим в фирме «ДЕВЯТЫЙ элемент» и «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химкомбината», и прежде всего Ушеровичу Е.М., Баскину З.Л., Выражейкину Е.М., Дедову С.А., Анохиной С.В. и другим

Б.А.Логинов

Таблицы свойств

Фторполимеров,

композитов на их основе

и фторированных материалов

Подробные характеристики фторопласта Ф-4

Фторопласт-4 (Ф-4) - это кристаллический полимер, с температурой плавления кристаллитов (мелких кристаллов, не имеющих ясно выраженной ограниченной формы) 327°C и температурой стеклования* аморфных участков от -100 до -120°C. Даже при температуре выше температуры разложения (415°C) Ф-4 не переходит в вязкотекучее состояние (при 370°C вязкость его расплава равна $\approx 10^{11}$ П, т.е. в 1000000 раз больше вязкости, необходимой для литья под давлением, поэтому переработка его возможна только методом спекания отпрессованных таблеток).

*Стеклообразное состояние это твёрдое аморфное состояние вещества, образующееся при затвердевании его переохлажденного расплава.

В зависимости от скорости охлаждения (до температуры ниже 250°C) после спекания можно получить закаленные изделия со степенью кристалличности $\approx 50\%$ и плотностью $\approx 2,15$ г/см³ или незакаленные со степенью кристалличности более 65% плотностью выше 2,20 г/см³.

При температуре эксплуатации и от -69°C до +260°C степень кристалличности, достигнутая при данном режиме охлаждения, не меняется, при температуре выше 260°C степень кристалличности постепенно увеличивается, особенно быстро она вырастает при 310 – 315°C .

Таблица 1.1.

Соотношение степени кристалличности и плотности.

Степень кристалличности, %	Плотность при 23°C, г/см ³	Степень кристалличности, %	Плотность при 23°C, г/см ³
40.0	2.1 2	69.4	2.21
43.2	2.13	72.8	2.22
46.5	2.14	75.2	2.23
49.7	2.15	78.0	2.24
53.0	2.16	80.7	2.25
56.3	2.17	82.6	2.26
59.7	2.18	85.2	2.27
63.1	2.19	89.0	2.28
66.5	2.20	-	-

Об отсутствии пористости свидетельствует полная прозрачность образца во время спекания при 370-390°C. Даже незначительная пористость вызывает мутность образца. Пористость, равная примерно 0,1-0,2%, заметно влияет на точность определения плотности.

Данные о зависимости удельного объема и плотности от температуры для образца со степенью кристалличности 68% (плотность медленно охлажденного изделия) приведены в таблице 1.2:

Таблица 1.2.

Зависимость удельного объема и плотности от температуры для образца со степенью кристалличности 68%

Температура, °С	Удельный объем, см ³ /г	Плотность, г/см ³	Температура, °С	Удельный объем, см ³ /г	Плотность, г/см ³
-50	0.440	2.27	175	0.4769	2.10
-25	0.443	2.26	200	0.482	2.08
0	0.447	2.24	225	0.488	2.05
+25	0.453*	2.21	250	0.495	2.02
+50	0.456	2.19	275	0.503	1.99
+75	0.459	2.18	300	0.514	1.95
+100	0.463	2.16	325	0.534	1.88
+125	0.467	2.14	327	0.640**	1.57
+150	0.471	2.12	350	0.655	1.53

При нагревании от 19,6 до 22°C удельный объем увеличивается на 0,74%. При 327°C удельный объем увеличивается на 20%.

Основные показатели физико-механических свойств фторопласта-4 приведены в таблице 1.3:

Таблица 1.3.

Основные показатели физико-механических свойств фторопласта-4

Разрушающее напряжение, кгс/см ²	Значения
при растяжении:	
- незакаленный образец (кристалличность 50-80%)	140-350*
- закаленный образец (кристалличность 50%)	160-315*
при сжатии:	
- напряжение при 1%-ной деформации	100
- напряжение 10%-ной деформации	185
Сопротивлению изгибу (стрела прогиба 6 мм)	185
Относительное удлинение при разрыве %	250-500
Остаточное удлинение, %	250-350
Напряжение при 10%-ном удлинении, кгс/см ²	110-120
Модуль упругости, кгс/см ²	
- при изгибе при 20°C	4700-8500
- при сдвиге 20°C	2700
Ударная вязкость, кгс·см/см ²	100 (не ломается)
Ударное растяжение, кгс·см/см ² (DIN 53448)	
- при 20°C	650
- при 23°C	680
Твердость:	
по Бринеллю, кгс/мм ²	3-4
по Шору при 20°C:	
- шкала С	85-87
- шкала D	55-59
Твердость по Роквеллу (шкала I)	80-95

зависимости от того, как вырезан образец: поперек направления прессования - высокие значения, вдоль направления прессования - малые.

Таблица 1. 4.

**Сравнительные характеристики
незакалённых и закалённых образцов Ф-4**

Показатели	Температура, °С									
	-60	-40	-20	0	20	40	60	80	100	120
Разрушающее напряжение при растяжении, кгс/см ²										
незакаленный образец	-	350	325	300	200	180	-	135	115	-
закаленный образец	-	500	440	330	250	240	-	200	190	-
Относительное удлинение при разрыве, %										
незакаленный образец	-	70	100	150	470	650	-	600	540	-
закаленный образец	-	100	160	190	400	500	-	500	480	-
Модуль упругости, кгс/см ²										
При сжатии										
незакаленный образец	18000	17000	15000	11000	7000	4500	3300	2400	1700	-
При растяжении										
незакаленный образец	27800	23900	23300	18100	8500	5100	4800	3800	-	2450
закаленный образец	13200	11300	9800	7400	4700	4000	2900	2180	-	1100

Таблица 1.5.

Физико-механические свойства фторопласта-4 при низких температурах

Показатели	Температура, °С					
	-93	-123	-153	-193	-223	-269
Разрушающее напряжение при сжатии *, кгс/см ²	350	-	980	1260	1554	1750-1960
Модуль упругости при сжатии, кгс/см ²	-	52500	-	-	-	70000

- Разрушающее напряжение при сжатии равно напряжению, при котором деформация составляет 0,2%.

Зависимость деформации фторопласта-4 при сжатии от температуры

Деформация, %	Нагрузка, вызывающая деформацию, кгс/см ²						
	-50°С	0°С	25°С	50°С	100°С	150°С	200°С
1	203	157	62	49	31	17,5	11
2	304	210	92	66	39	27	20
3	350	236	105	77	48	33	27
4	374	251	120	85	59	39	31
5	390	262	127	92	62	44	35

Одним из важнейших прочностных показателей является предел текучести при растяжении, т.е. то напряжение, при котором возникают остаточные деформации. Он зависит от степени кристалличности, скорости растяжения и температуры. При степени кристалличности 65% и скорости растяжения 100 мм/мин зависимость предела текучести от абсолютной температуры Т (°К) описывается эмпирической формулой (справедливой от 20 до 300°С):

$$\lg(\sigma_T) = 0,53166 + 483,64/T$$

Ниже в таблице 1.7 приведены значения пределов текучести **Ф - 4** для некоторых температур, рассчитанные по этой формуле:

Таблица 1. 7.

Значения пределов текучести Ф-4 для некоторых температур

Температура, °С	25	50	75	100	150	200	250
Предел текучести, кгс/см ²	42,4	106,9	83,5	67,2	46,6	35,5	28,6

Примечание: при длительном воздействии нагрузок остаточные деформации возникают при меньших напряжениях (40-50% от рассчитанных по формуле).

Явление ползучести

При конструировании изделий из фторопласта-4 следует учитывать ползучесть. Ползучесть (деформация при длительном действии нагрузки) рассчитывается по формуле:

$$\lg(\gamma_t) = \lg(\gamma_1) + a \cdot \lg t$$

где γ_t - деформация за t сут; γ_1 - деформация за 1 сут; a - коэффициент, зависящий в основном от температуры и в меньшей степени от нагрузки, если она не превышает 40-50% предела текучести.

Значения коэффициента a и некоторые данные о ползучести для образцов со степенью кристалличности 50% приведены в таблице. Деформация за 1 сут (γ_1) при других нагрузках и температурах определяется опытным путем. При степени кристалличности 65-68% ползучесть меньше.

Таблица 1. 8.

Ползучесть фторопласта-4

Температура, °С	Нагрузка, кгс/см ²	Деформация, %		Коэффициент a
		1 сут (γ_1)	4 сут (γ_4)	
Сжатие		1 сут (γ_1)	4 сут (γ_4)	-
20	33	6,00	6,25	0,030
20	21	3,05	3,19	0,032
Растяжение		1 сут (γ_1)	4 сут (γ_4)	-
40	28	2,72	2,87	0,038
100	28	5,58	5,90	0,040
140	21	4,67	4,94	0,042
200	14	4,08	4,50	0,048
250	14	5,17	5,58	0,055

Коэффициент трения

Данные о зависимости коэффициента трения Ф-4 от статической и динамической нагрузки (при малых скоростях коэффициенты трения фторопласта-4 по стали без смазки одинаковы) приведены в таблице 1.9.

Таблица 1.9.

Зависимость коэффициента трения Ф-4 от нагрузки

Нагрузка, кгс/см ²	1	3	10	20
Коэффициент трения	0,4	0,1	0,06	0,05

Примечание: при наличии смазки Ктр примерно в 2 раза меньше.

Динамический коэффициент трения фторопласта-4 по стали без смазки при нагрузке ~ 20 кгс/см² зависит от скорости скольжения:

Таблица 1.10.

Скорость скольжения, см/с	4	8	20	40	80	160
Динамический коэффициент трения	0,05	0,1	0,15	0,23	0,24	0,27

Теплофизические свойства фторопласта Ф-4

В присутствии наполнителя при малых скоростях скольжения коэффициент трения несколько выше, а при больших скоростях - ниже, чем коэффициент трения чистого фторопласта-4 по стали.

При 327°C (на поверхности трения) коэффициент трения фторопласта-4 по стали резко возрастает (в несколько раз), что приводит к катастрофически быстрому износу и разрушению подшипника.

Неспеченный фторопласт-4 (в виде порошка) имеет степень кристалличности 95 - 98%, после спекания - от 50% (закаленный) до 68 - 70% (незакаленный). Ниже 19,6°C элементарная ячейка кристалла фторопласта-4 состоит из 13 групп CF_2 , выше 19,6°C - из 15 групп CF_2 . При 19,6°C трехклинномерная* упаковка переходит в менее упорядоченную, гексагональную*, что сопровождается увеличением объема кристаллитов на 0,0058 $см^3/г$ (1,2 объемн. %), или увеличением объема образца при степени кристалличности 68% на 0,74%. При наличии внешнего давления точка перехода понижается на 0,013°C на каждую атмосферу. При 30°C имеет место второй переход кристаллической структуры, но изменение объема составляет едва 1/10 часть изменения объема при 19,6°C. Под высоким давлением (4500 $кгс/см^2$ при 70°C) возникает третий переход.

*трехклинномерная - три неравные, под косыми углами, кристаллические оси.

*гексагональная - тройная ось симметрии.

Температура стеклования аморфных участков, определенная по температуре хрупкости, колеблется от -97 до -100°C, а по точке перегиба кривой зависимости модуля упругости составляет -120°C. Температура перехода аморфного твердого тела в переохлажденную жидкость равна 127°C.

При 327°C кристаллиты фторопласта-4 плавятся, и он становится полностью аморфным, совершенно прозрачным (при отсутствии пористости), высокоэластичным, но не течет. Объем возрастает на 20%.

Точка плавления зависит от внешнего давления - на каждую атмосферу повышается на 0,154°C. При остывании расплава ниже 327°C образец мутнеет и становится непрозрачным - молочно-белым. Скорость кристаллизации зависит от температуры (максимальная скорость при 310-315°C), от продолжительности выдержки в расплавленном состоянии при 370-390°C (чем больше время спекания, тем быстрее кристаллизуется образец) и от среднего молекулярного веса полимера (чем ниже молекулярный вес полимера, тем быстрее он кристаллизуется). На этом основан метод косвенной оценки молекулярного веса фторопласта-4: образец в виде диска толщиной 2 мм спекают при 370°C в течение 13 ч и охлаждают от 370 до 250°C в течение 5 ч. По плотности полученного образца при 23°C можно оценить молекулярный вес: 2,16-2,19 $г/см^3$ -для высокомолекулярного полимера, 2,20-2,22 $г/см^3$ -для низкомолекулярного.

Ниже в таблицах 1.11, 1.12, 1.13 приведены некоторые **теплофизические свойства фторопласта-4**.

Таблица 1.11.

Теплофизические свойства фторопласта-4

Теплостойкость по Вика (при нагрузке 5 кгс), °С	110
Удельная теплоемкость, ккал/(кг·°С)	-
при 0 °С	0,23
при 50 °С	0,25
Коэффициент теплопроводности, ккал/(м·ч·°С)	0,20

Таблица 1.12.

Зависимость коэффициента теплового линейного расширения от температуры

Температура, °С	от -60 до -10	19,6	30	40	200	300
Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^{-5}$, °С ⁻¹	8	34	28	11	25	64

Примечание:

На практике удобнее пользоваться средними значениями термического коэффициента линейного расширения для определенных интервалов температур. Следует также учитывать, что при нагревании изделий из фторопласта-4 в них часто возникают внутренние напряжения, вызывающие необратимое изменение размеров. Иногда вместо ожидаемого при нагревании удлинения образца он сокращается.

Таблица 1.13.

Данные усреднённого Клтр, приведенные ниже, относятся к образцам, в которых полностью отсутствуют внутренние напряжения:

Температура, °С	Тепловой коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^{-5} \cdot 1/^\circ\text{C}$	Изменение размеров изделия*, %	Температура, °С	Тепловой коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^{-5} \cdot 1/^\circ\text{C}$	Изменение размеров изделия*, %
от -193 до +25	8,6	-1,85	от +25 до +100	12,4	+0,93
от -150 до +25	9,6	-1,68	от +25 до +150	13,5	+1,59
от -100 до +25	11,2	-1,40	от +25 до +200	15,1	+2,64
от -50 до +25	13,5	-1,01	от +25 до +250	17,4	+3,92
от 0 до +25	20,0	-0,50	от +25 до +300	21,8	+5,99
от +25 до +50	12,4	+0,31	от +25 до +300	21,8	+5,99

* От размера при 25°С.

Электрические свойства фторопласта-4

Показатели электрических свойств фторопласта-4 приведены в таблицах 1.14, 1.15.

Таблица 1. 14.

Показатели электрических свойств фторопласта-4

Удельное электрическое сопротивление:	
-поверхностное, Ом·см	$>10^{17}$
-на воздухе со 100%-ной относительной влажностью	$>10^{12}$
-объемное (до 150 °С), Ом·см	$10^{17} - 10^{20}$
-после длительного пребывания в воде не меняется	
Диэлектрическая проницаемость (при 60 - 10^{10} Гц)	1,9-2,2
Тангенс угла диэлектрических потерь (при 60 - 10^{10} Гц)	$\leq 0,0002$
Электрическая прочность, кВ/мм:	
-при толщине образца 4 мм	25-27
-при толщине образца 0,1 - 0,3 мм	40-80
-при толщине образца 0,005 - 0,02 мм	200-300
Дугостойкость, (сплошного токопроводящего слоя при воздействии дуги не образуется)	250-700

Таблица 1.15.

Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты

Частота, Гц	60	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7
$\text{tg}\delta \cdot 10^4$	0,5	0,3	0,4	0,7	0,7	0,7

Примечания:

1. Тангенс угла диэлектрических потерь остается постоянным при температуре от -60 до 250°С.
2. Прогрев при 300°С в течение 6 месяцев не влияет на диэлектрические свойства фторопласта-4.

Химические свойства

Фторопласт-4 является самым стойким из всех известных материалов - пластмасс, металлов, стекол, эмалей, сплавов и т.п. На него совершенно не действуют кислоты, окислители, щелочи, растворители. На фторопласт-4 действуют только расплавленные щелочные металлы и их комплексные соединения с аммиаком, нафталином, пиридином, а также трехфтористый хлор и элементный фтор при повышенных температурах. При температурах выше 327°C фторопласт набухает в жидких фторуглеродах, например в перфторкеросине. При 20°C фторопласт-4 слегка набухает (3 - 9%) в фторхлорсодержащих газах (фреонах).

Выше 350°C фторопласт-4 реагирует с щелочземельными металлами и их соединениями (окислами и карбонатами), а также с окислами некоторых других металлов (свинца, кадмия, меди). Фторопласт-4 не смачивается водой при кратковременном погружении (угол смачивания 126°), но смачивается при длительном пребывании в дистиллированной воде (15 - 20 суток). В соленой воде (например, морской) на поверхности фторопласта-4 через 15 - 20 суток отлагается пленка солей, смываемая дистиллированной водой.

Водопоглощение за 24 часа (и более продолжительное время) - ниже ошибки взвешивания (0,00%).

Фторопласт-4 абсолютно стоек в тропических условиях и не подвержен действию грибков (но и не подавляет их развитие).

Влагопроницаемость при 20°C равна $3 \cdot 10^{-9} - 6 \cdot 10^{-9}$ г/(см·ч·мм рт. ст.);

Паропроницаемость при 20°C равна $0,6 \cdot 10^{-9} - 1,2 \cdot 10^{-9}$ г/(см·ч·мм рт. ст.).

Данные о газопроницаемости пленки из фторопласта-4 (при отсутствии пор) толщиной 0,1 мм при 20оС [в см³/(см·с·мм рт. ст.)] приведены в таблице 1.16.

Таблица 1.16.

Воздух	$1,1 \cdot 10^{-9}$
Азот	$0,7 \cdot 10^{-9}$
Кислород	$2,3 \cdot 10^{-9}$
Водород	$6,3 \cdot 10^{-9}$
Двуокись углерода	$4,8 \cdot 10^{-9}$

При наличии пористости проницаемость может увеличиваться до 1000 раз.

Прозрачность плёнок

Фторопласт-4 прозрачен для видимого света только при малой толщине пленки (см. таблицу 1.17).

Таблица 1.17.

Толщина пленки, мм	0,05	0,10	0,15	1,00
Пропускание видимого света, %	88	47	20	5

**Таблицы свойств
Фторполимеров, композитов на их основе
и фторированных материалов**

Электрические и физические свойства фторполимеров

Таблица 2.1.

Свойство	Ф-4	Ф-4Д	Ф-4МБ	Ф-40 Ф-40М	Ф-42	Ф-2М	Ф-3	Ф-3М	Ф-32Л
Электрические свойства									
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом/м	10^{15} - 10^{18}	10^{14} - 10^{18}	$>10^{15}$	$5 \cdot 10^{14}$ - 10^{15}	10^9 - 10^{10}	(0,5-9)* 10^{11}	10^{15} - 10^{18}	$5 \cdot 10^{14}$ - 10^{15}	$>10^{14}$
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	$>10^{17}$	$>10^{17}$	$>10^{16}$	10^{12} - 10^{14}	10^{10} - 10^{11}	-	10^{16} - 10^{17}	(0,5-1)* 10^{17}	-
Тангенс угла	диэлектрических потерь								
При 1 кГц	(2-2,5)* 10^{-4}	(2-3)* 10^{-4}	(2-3)* 10^{-4}	(2-3)* 10^{-3}	(2-3)* 10^{-2}	(1,2-2)* 10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	(1-1,5)* 10^{-2}	(1-2)* 10^{-3}
При 1 МГц	(2-2,5)* 10^{-4}	(2-3)* 10^{-4}	(6-8)* 10^{-4}	(6-8)* 10^{-3}	0,1-0,2	0,17	(0,7-1)8 10^{-2}	$<0,02$	(1,5-2)* 10^{-2}
Диэлектрическая	проницаемость								
При 1 кГц	1,9-2,1	1,9-2,2	1,9-2,1	2,5-2,6	9-11,3	8-10	2,8	2,7	2,5-2,7
При 1 МГц	1,9-2,1	1,9-2,2	1,9-2,1	2,5-2,6	8,2	7	2,3-2,8	2,5-3,0	2,5-2,7
Электрическая прочность (толщина образца 2мм), МВ/м	25-27 б=4мм	25-27 б=4мм	25-35	20-25	10,6-17	18-22	20-25	23-26	20-30
Дугостойкость, с	250-700	250-700	165	72	-	>350	>350	-	-
Физические свойства									
Плотность, кг/м ³	2150-2190	2190-2260	2140-2170	1650-1700	1900-2000	1750-1800	2090-2160	2020	1920-1950
Температура плавления кристаллов, °С	327	327	230-250	250-270	150-160	142-156	210-215	170-190	105
Температура стеклования, °С	-120	-120	-90	-100	-45		50	46	30
Теплостойкость по Вика, °С	110		90-120	140	97-105	95-118	130	46	30
Удельная теплоемкость, кДж/кг*К	1,04	1,04	1,17				0,92		
Коэффициент теплопроводности, Вт/м*К	0,25	0,29	0,26	0,24			0,2-0,4		
Коэффициент теплового линейного расширения*10 ⁻⁵ , 1/°С	8-25	8-25	9	6-9	9-12	8-12	6-12	7-12	
Рабочая температура, °С									
минимальная	-269	-269	-180	-100	-60	-55	-195	-195	-60
максимальная	260	260	200	200	200	150	125	125	150-170

Механические и прочие свойства фторополимеров

Таблица 2.2

Свойство	Ф-4	Ф-4Д	Ф-4МБ	Ф-40	Ф-42	Ф-2М	Ф-3	Ф-3М	Ф-32Л
Механические свойства									
Прочность при разрыве, МПа	14,7-33	12,7-30	15,6-28	20-42	14,6-45,1	34,3-55	26,5-44,1	23,5-44	8,3-27,5
Относительное удлинение при разрыве, %	250-500	250-500	270-360	100-350	200-580	350-550	60-200	150-250	150-300
Модуль упругости, МПа при расширении/при сжатии	410/680	410/680	340-400/-	1200/625-1270			1340-1580/1470		
При статическом	изгибе								
При 20°C	460-830	440-830	540-590	770-1500	390-490	930-1370	1140-2540	940-2260	490-690
При минус 60°C	1290-2700	1370-2700	940	1440-1730	1170-2740	3920-4420	2550	2060-2260	2750-3140
Разрушающее напряжение, МПа при сжатии/при статическом изгибе	11,8/10-14	11,8/10-14	15-16/20-29	50/29-33	-/29-39	-/54-83	49-59/60-75	-/34-58	
Ударная вязкость, кДж/м ²	125	125	>125	>125	134-190	147-210	20-150	Не разрушается	Не разрушается
Твердость по Бреннелю, МПа	29-39	29-39	29-49	55-66	39-49	68-88	100-130	68-78	29-39
Коэффициент трения по стали	0,04	0,04	0,05-0,2	0,09	0,04		0,30	0,15	0,04
Прочие свойства									
Температура разложения	Более 415	Более 415	Более 380	Более 350	Более 360	Более 350	Более 315	Более 315	-
Термостабильность (потеря массы), %	0,2 (420°C, 3 час.)	-	0,1-0,4 (300°C, 3 час.)	0,2-0,3 (275°C, 5 час.)	0,2-0,6 (275°C, 5 час.)	0,05-0,2 (270°C, 5 час.)	0,05-0,2 (270°C, 5 час.)	0,1-0,3 (270°C, 5 час.)	0,1-1,0 (270°C, 5 час.)
Стойкость к действию	химических реагентов								
Кислоты концентрированные	С	С	С	С	С	С	С	С	С
Органические растворители	С	С	С	С	ОС	С	С	С	ОС
Щелочи	С	С	С	С	С	С	С	С	С
Окислители	С	С	С	С	-	С	С	С	С
Горючесть	Не горят	Не горят	Не горят	Не горят	Не горят	Самозатухают	Не горят	Не горят	Не горят
Горючесть по кислородному индексу, %	95	95	100	30	75	100	100	100	-
Стойкость к облучению, Гр	0,5-2*10 ⁴	0,5-2*10 ⁴	10 ⁴	(1-3)*10 ⁶	0,5-2*10 ⁴	10 ⁵	-	24*10 ⁴	-
Атмосферостойкость	Превосходная								

Химическая стойкость фторполимеров

Таблица 2.3.

Среда	Концентрация, %	Температура, °С	Ф-4	Ф-4МБ	Ф-4М	Ф-4Д	Ф-2М	Ф-50
Азотная	Любая	20-150	С	С	С	С		
Борная	Любая	Кипения	С	С	С	С		
Бромистоводородная	40-50		С/С	С/С	С/С	С/С		
Кремнефтористоводородная	До 35		С/С	С/С	С/С	С/С		
Мышьяковая		25	С	С	С	С		
Серная	Любая	20-150	С	С	С	С	С	С
Соляная	1-37	100	С	С	С	С	С	
Фосфорная	Любая	20-130	С/С	С/С	С/С	С/С		
Фтористоводородная	До 50-60 и выше		С/С	С/С	С/С	С/С		
Хлорная	До 60		С/С	С/С	С/С	С/С		
Хлорноватистая			С/С	С/С	С/С	С/С	С/С	С/С
Хромовая	До 10 50		С/С	С/С	С/С	С/С		
Цианистоводородная			С/С	С/С	С/С	С/С		
Бензойная	До 2,2		С/С	С/С	С/С	С/С		
Уксусная	Любая Ледяная		С/С	С/С	С/С	С/С		
Уксусный ангидрид			С/С	С/С	С/С	С/С		С/С
Щавелевая			С/С	С/С	С/С	С/С		С/С
Щелочи концентрированные			С/С	С/С	С/С	С/С	С/С	С/С
Аммиак (газ)			С/С	С/С	С/С		С/С	С/С
Водород			С/С	С/С	С/С		С/С	С/С
Кислород			С/С	С/С	С/С		С/С	С/С
Углерода оксид			С/С	С/С	С/С		С/С	С/С
Фтор			С/С	С/С	С/С		С/С	С/С
Хлористый водород			С/С	С/С	С/С		С/С	С/С
Ацетон		20	С	С	С	С	С	С
Бензин		До 60	С	С	С	С		С
Бензол		20	С	С	С	С	С	С
Дихлорэтан			С/С	С/С	С/С		С	С/С
Керосин			С	С	С			С
Сероуглерод		До 25	С	С	С			С
Этиловый		До 60	С	С	С	С		С
Толуол		До 70	С	С	С		С	С
Фенол		20	С	С	С	С		С
Хлороформ			С/С	С/С	С/С		С	С/С

Условные обозначения: С – стойкие. В числителе приведена стойкость при комнатной температуре, в знаменателе – стойкость при температуре 60°C и выше, вплоть до максимально возможных рабочих температур для данного материала.

Таблица 2.4.

Показатели качества выпускаемых фторкаучуков

Наименование показателя	СКФ-32	СКФ-26	СКФ-26НМ	СКФ-60НМ	СКФ-26/3-8	СКФ-264/3-8	СКФ-264В/3-6 64В/3-6
Вязкость по Муни:							
МБ (4+4) 160°С	70-95	*	*	*	*	*	*
МБ (4+4) 150°С	*	80-105	*	*	*	*	*
МБ (1+10) 120°С	*	*	*	*	30-85	30-89	30-90
МБ (4+4) 100°С	*	*	40-95	*	*	*	*
Динамическая вязкость 40%-го раствора в ацетоне, МПа*С	*	*	*	40-79	*	*	
Массовая доля влаги, %, не более	0,15	0,15	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Термостабильность (потеря массы при 270°С) %масс., не более	0,15	0,20	1,5	2,0	*	*	*
Усадка, %	16-25	16-25	*	*	*	*	*
Массовая доля железа, %, не более	0,0005	0,0005	*	*	*	*	*
Содержание F, %	66-67	54-55	-	-	66-67	68-69	70-71
Содержание Cl, %	14-16	-	-	-	-	-	-
Температура стеклования, °С	-17	-17		-50	-17	-13	-5

* – не нормируется

Таблица 2.5.

Сравнительные свойства резин на основе фторкаучуков и натурального каучука

Наименование показателя	Резина на основе			
	фторкаучука СКФ-32	фторкаучука СКФ-26	фторкаучука СКФ-264/8	Натурального каучука
Предел прочности при растяжении, кгс/см ²	190-300	140-180	140-180	180
Относительное удлинение при разрыве, %	100-300	130-300	200-350	550
Твердость по Шору	65-75	65-75	65-75	-
Морозостойкость, °С	от -20 до -30	от -20 до -30	от -13 до -20	-55
Теплостойкость, °С	+200	+250	+250	+100
Стойкость к маслам, озону	стойка	стойка	стойка	не стойка

* – не нормируется

Таблица 2.6.

**Параметры материала, температуры переработки
и области применения фторопласта-4**

Марка материала	Параметры материала, режимы термообработки			Применение
	Средний размер частиц, мкм	Насыпная плотность, кг/м ³	Интервал температур, °С	
Суспензионный политетрафторэтилен				
Ф-4ПН	100-180	450-520	320-390	Изготовление изделий повышенной надежности и электротехнических изделий
Ф-4ПН90	46-135	450-500	320-390	Для изготовления изделий повышенной надежности
Ф-4ПН40	25-45	350-420	320-390	Изготовление тонких пленок, листов, профильных изделий
Ф-4ПН20	6-20	350-420	320-390	Изготовление тонких пленок, листов, профильных изделий
Ф-4НМ	120-250	450-530	320-380	Изготовление изделий общего назначения
Ф-4М	70-110	450-550	320-390	Изготовление изделий повышенной надежности, стойких к знакопеременным нагрузкам
Ф-4А	550-780	650-800	320-390	Получение изделий автоматическим прессованием и поршневой экструзией
Ф-4ТГ	600-800	600-800	320-380	Получение изделий методом плунжерной экструзии
Композиции ПТФЭ				
Ф-4К20 Ф-4К15М5			375±5	Изготовление изделий антифрикционного назначения: подшипников скольжения, уплотнительных манжет, работающих при температурах от -60°С до +260°С

Продолжение таблицы 2.6.

Мелкодисперсный ПТФЭ

Ф-4НТД-2	5-20	200-800	375±5	Загуститель консистентных смазок, наполнитель красок, смазок, каучуков, сухая смазка в узлах трения для повышения износостойкости и снижения коэффициента трения
Эмульсионный ПТФЭ				
Ф-4Д	650-900	450-500	320-390	Для изготовления кабелей изоляции, СКП, ФУМ, трубок, труб, стержней
Ф-4ДМ	400-600	400-500	320-390	Для изготовления тонкостенных трубок и кабельной изоляции при высоких степенях сжатия

Таблица 2.7.

Плавкие фторполимеры

Наименование	Марка	ПТР, г/10 мин	Температура переработки, °С	Рабочая температура, °С		Применение
				нижняя	верхняя	
Ф-4МБ	А	2-7	220-380	-196	200	Электроизоляционные изделия, уплотнения, облицовка химической аппаратуры, трубы, лабораторная посуда, эластичные емкости
	Б	4,5-8	220-380	-196	200	
	ВН	0-8 (при 300°С)	220-380	-196	200	
Ф-40 Ф-40М	П	0,01-4 4-60	200-380	-100	200	Прессованные прокладки и уплотнения, изоляция проводов и кабелей
	Ш		200-380	-100	200	
	ЛД		200-380	-100	180	
Ф-2М	Б	7-20	135-270	-55	150	Уплотнения, прокладки, футеровка, обмотка кабелей, защитные покрытия строительных конструкций
	В	4-7	135-270	-55	150	
	Е	3-8	135-270	-55	150	
	Ж	2-8	135-270	-55	150	
Ф-42	В	Вязкость раствора		-60	120	Волокно для спецодежды, сальниковые набивки, прокладки, трубы, антикоррозионные, теплоизоляционные покрытия
	ЛД-1			-60	120	
	ЛД-2			-60	120	
	Л			-60	120	
	П			-60	120	
Ф-3	Б	240-260 (ТПП)	220-300	-195	170	Смотровые стекла, прессованные изделия, износостойкие покрытия
	В	265-285 (ТПП)				
Ф-3М	А	0,3-5	190-270	-195	125	Изделия и пленочные покрытия для эксплуатации в агрессивных средах
Ф-50	П	1-20	230-390	-195	250	Гибкие трубы, детали насосов, пленки для антиадгезионной и антикоррозионной защиты, изоляция проводов, химически стойкие волокна, футеровка труб
Ф-32Л	В	Вязкость раствора		-60	150-170	Для получения покрытий, обладающих высокой стойкостью к агрессивным средам. Для изготовления влагозащитных пленок методом экструзии. Для изготовления высококачественных концентрированных лаков
	Н			-60	150-170	

**Свойства перфторированных жидкостей и смазок
Завода полимеров КЧХК**

Показатель	Х-350	кар-богал	ГЖН	ПФД	Б-1	М-1	УПИ	КСТ	КСК
Плотность кг/м ³ (температура °С)	1800 (25)	1850 (20)	1980 (20) 1940 (40) 1900 (60) 1855 (80)	2000 (20)	2000 (20)	1950 (20)	2000(20)	2000(20)	2000(20)
Кинематич. вязкость мм ² /сек (температура °С)	1.18 (20)	0,87 (20)	100(-40) 3,32(20)	2,7 (20)	230-900 (-10) 15-35 (20) 3-5 (60)	1500-4000 (-7) 50-110 (20) 1,8 (100)	2000-6000 (20) 22,5(70)	30-40(70)	Более 30(70)
Температура замерзания, °С	-30	-115	-70	От 0 до -10	От -30 до -17	От -14 до -10	От 0 до -5	От 0 до -5	0
Температура кипения, °С (давление мм рт. ст)	75 (760)	103 (760)	160 (760)	142 (760)	80-100 (10) 200-225 (760)	100-120(10) 0 225-250(760)	более130 (10) более300 (760)	более145 (10) более300 (760)	более145(10) более300(760)
К-т теплового расширения (т-ра, °С) $\alpha \cdot 10^{-5} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	138 (0) 190 (76)	123 (0) 178 (102)	97(0)	10(0)	90(0)	70(0) 78(80)	Нет данных	Нет данных	Нет данных
Давление насыщения паров при 20°С, атм.	0,141	0,048	0,0029	0,016 при 37°С	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001
Теплопроводность, мВт/м·°С	59,9	60,4	57,5	58	50-55	50-55	50-55	50-55	50-55
Содержание фтора, % масс.	73-78	73-78	73-78	73-78	73-78	73-78	73-78	73-78	73-78
Термическая устойчивость, °С	До 400-450	До 400-450	До 400-450	До 400-450	До 400-450	До 400-450	До 400-450	До 400-450	До 400-450
Пробивное напряжение без фильтр.(с фильтр), кВ/2,5 мм	18	(45)	(40)	20	18(43)	28(66)	25		

Приложение 3

Новые марки фторкаучуков и латексов Завода полимеров КЧХК (с 2007г.)

Таблица 3.1.

Фторкаучуки Элафтор серии 2000 (СКФ-26/3-8)

Показатели	СКФ-26/3	СКФ-26/4	СКФ-26/5	СКФ-26/6	СКФ-26/7	СКФ-26/8
	Элафтор 2031	Элафтор 2041	Элафтор 2051	Элафтор 2061	Элафтор 2071	Элафтор 2081
Химический состав	Сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена					
Внешний вид	Гранулы					
Содержание F, % масс.	66					
Вязкость по Муни ML(1+10)120 ⁰ C	30-35	36-45	46-55	56-65	66-75	76-85
Плотность, г/см ³	1,83					
T стеклования, ⁰ C	-17					
Вулканизация:	бисфенольная, аминная					

Таблица 3.2.

Фторкаучуки Элафтор серии 3000 (СКФ-264/3-8)

Показатели	СКФ-264/3	СКФ-264/4	СКФ-264/5	СКФ-264/6	СКФ-264/7	СКФ-264/8
	Элафтор 3031	Элафтор 3041	Элафтор 3051	Элафтор 3061	Элафтор 3071	Элафтор 3081
Химический состав	Терполимер винилиденфторида, гексафторпропилена и тетрафторэтилена					
Внешний вид	Гранулы					
Содержание F, % масс.	68					
Вязкость по Муни ML(1+10)1200C	30-39	40-49	50-59	60-69	70-79	80-89
Плотность, г/см ³	1,87					
T стеклования, ⁰ C	-13					
Вулканизация:	бисфенольная, аминная					

Таблица 3.3.

Фторкаучуки Элафтор серии 7000 (СКФ-264В/3-6)

Показатели	СКФ-264В/3	СКФ-264В/4	СКФ-264В/5	СКФ-264В/6
	Элафтор 7031	Элафтор 7041	Элафтор 7051	Элафтор 7061
Химический состав	Терполимер винилиденфторида, гексафторпропилена, тетрафторэтилена и модификатора			
Внешний вид	Гранулы или листы			
Содержание F, % масс.	70			
Вязкость по Муни ML(1+10)1200С	30-39	40-49	50-59	60-69
Плотность, г/см ³	1,91			
Т стеклования, °С	-5			
Вулканизация:	пероксидная			

Таблица 3.4.

**Латексы Элафтор 3000 и Элафтор 7000
(Латексы СКФ-264 и СКФ-264В)**

Наименование показателя	Латекс СКФ-264	Латекс СКФ-264В
	Латекс Элафтор 3000	Латекс Элафтор 7000
Полимерная основа	Терполимер винилиденфторида, гексафторпропилена и тетрафторэтилена	Терполимер винилиденфторида, гексафторпропилена, тетрафторэтилена и модификатора
Массовая доля сухого остатка, %	60-70	60-70
pH	5-9	5-9
Содержание фтора, % масс.	68	70
Интервал рабочих температур, °С	-40 ÷ +200	-35 ÷ +200

Приложение 4

Свойства и применение пленок из термопластичных фторполимеров

Таблица 4.1.

Российские марки	Мировые аналоги	Толщина, мкм	Ширина, мм, не менее	Прочность при разрыве, кгс/см ² , не менее	Относительное удлинение, %, не менее
Ф-2М	PVDF	20 -150	400	400 - 500	400
Ф-62	PVDF	20 – 300	400	200 - 300	600
Ф-10	нет	100 – 300	500	250	150
Ф-4МБ	FEP	50 – 500	400	250	300
Ф-4МБ-2	FEP	10 – 30	90 - 300	170 - 200	200 - 300
Ф-50	PFA	30 – 150	250	200	250
Ф-40	Tefzel	5 0 – 400	90 - 400	250 – 350	200 – 300

Экструзионные пленки из фторполимеров группы Ф-4МБ.

Наиболее широко применяются пленки из материалов группы Ф-4МБ, объем производства которых составляет 30% мирового объема выпуска пленок из термопластичных фторполимеров.

Пленки Ф-4МБ обладают высокой теплостойкостью, низкой проницаемостью для газов, паров и жидкостей, химической стойкостью к большинству органических растворителей и химикатов, высоким коэффициентом светопропускания, характеризуются ударопрочностью, стойкостью к раздиру, проницаемостью для ультрафиолетовых лучей, могут эксплуатироваться в криогенных условиях.

Пленки Ф-4МБ прозрачные, термопластичные, их можно сваривать, термоформовать, склеивать, металлизировать, ламинировать с рядом других материалов.

Температура их эксплуатации: от - 200 до + 200°С.

Удельная масса, г/см³: 2.1-2.2

Характеристики пленок из Ф-2М

Отличительные свойства плёнок из Ф-2М: высокая механическая, химическая, атмосферная и радиационная стойкость, устойчива к абразивному износу, имеется технология её сварки.

Характеристики пленок из Ф-40

Особенные свойства: стойкая к действию кислот, щелочей и органических растворителей, радиации, влаги, хороший диэлектрик.

Характеристики пленок из Ф-10

Особенные свойства: обладает уникальной химической стойкостью, в том числе в особо агрессивных средах в сочетании с повышенной эластичностью. Пленка является хорошим диэлектриком, прозрачная.

Характеристики пленок из Ф-50

Особенные свойства: термостойкость, высокие электроизоляционные свойства, стойка к агрессивным средам при повышенных температурах.

Рекомендации по применению различных плёнок

Пленки Ф-4МБ

- как защита химического оборудования, трубопроводов, оборудования и устройств нефтедобычи;
- в качестве диэлектрических термостойких материалов в электротехнике (кабели, пазовая изоляция в электрических машинах и т.п.);
- прозрачные, светостойкие покрытия для солнечных батарей;
- металлизированные пленки Ф-4МБ для систем терморегулирования внешних поверхностей различных устройств;
- *наиболее емкое и важное потребление пленок Ф-4МБ – антиадгезионные слои при изготовлении крупногабаритных деталей из стеклопластика для авиации (детали крыла, фюзеляжа, хвоста), в судостроении и машиностроении.*

Новые применения пленок Ф-4МБ:

- прозрачные, незагрязняющиеся купольные своды спортивных и других сооружений;

Плѐнки Ф2М:

- уплотнения резервуаров, пленочные защитные покрытия для электронагревательных приборов и инструментов;
- упаковка медицинских инструментов, облицовка упаковочной тары;
- изоляция обмоток электродвигателей;
- изготовление печатных плат.

Плѐнки Ф-40:

- пленочные кровельные покрытия.
- для изготовления электроизоляционных прокладок и изоляции проводов;

Плѐнки Ф10: эластичные ёмкости, мембраны, защитные чехлы.

Плѐнки Ф-50:

- для антиадгезионной и антикоррозионной защиты при повышенных температурах;
- в качестве разделительного антиадгезионного слоя при вакуумном формовании;
- для изоляции проводов и т.п.

Приложение 5.

Торговые названия фторопластов и композиций на их основе

Таблица 5.1.

<i>Марки фторопласта</i>	<i>Зарубежные аналоги по применению и основным свойствам:</i>
Фторопласт-4	TEFLON 7, FLUON G 163,190, ALGOFLON F, POLYFLON M 12, 14
Фторопласт-4А (Ф-4А) ТУ 6-05-1999	TEFLON 8, HOSTAFLON TF 1640, POLYFLON M30, FLUON G 307
Фторопласт-4МБ (Ф-4МБ) ТУ 301-05-73-90	TEFLON FEP, HOSTAFLON FEP, NEOFロン FEP
Фторопласт-4Д (Ф-4Д) ГОСТ 14906-77	TEFLON 6, FLUON CD, POLYFLON F 103, 104
Фторопласт-40 (Ф-40) ТУ 301-05-17-89	TEFZEL, HOSTAFLON ET, NEOFロン ETFE
Фторопласт-2М (Ф-2М) ТУ 6-05-1781-84	KYNAR, SOLEF, NEOFロン VDF
Фторопласт-2МЭ (Ф-2МЭ) ТУ 2213-028-00203521-97	KYNAR, SOLEF, NEOFロン VDF
Фторопласт-3 (Ф-3) ГОСТ 13744-87	KEL-F, VOLTALUF, NEOFロン CTFE
Суспензии фторопластовые Ф-4Д, Ф-4ДВ ТУ 6-05-1246-81, Ф-4МД-А, Ф-4МД-Б ТУ 6-05-2012-86	TEFLON 30, FLUON AD, HOSTAFLON TF5000, POLYFLON D

Для заметок

Б.А. Логинов

Удивительный мир фторполимеров

В авторской редакции

Подписано в печать 18.06.2009. Формат 60x84/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл.-печ. л. 9,8
Тираж 1000 экз. Заказ № 1587.

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленных материалов в ОАО «Дом печати — ВЯТКА»
610033, г. Киров, ул. Московская, 122
Факс: (8332) 25-58-83, 53-53-80
<http://www.gipp.kirov.ru>
e-mail: order@gipp.kirov.ru

ISBN 978-5-85271-311-7

