

43. Невельская Т.И., Михайлов А.И., Баркалов И.М., Гольданский В.И. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 19, № 10, с. 778.
44. Авт. свид. СССР № 439159. Оpubл. Б.И., 1975, №1.
45. Казанский В.Б., Парийский Г.В., Мищенко Ю.А. Радиоспектроскопия твердого тела. М.: Атомиздат, 1967, с. 387—391.
46. Муйдинов М.Р. Дисс. ... канд. хим. наук. Черноголовка, 1979, 137 с.
47. Муйдинов М.Р. Дисс. ... докт. хим. наук. Москва, 2006.
48. Авт. свид. СССР № 249251, 1986.
49. Авт. свид. СССР № 257095, 1986
50. Муйдинов М.Р. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2002, т. 46, № 3, с. 72—74.

Создание нового антифрикционного и уплотнительного материала на основе радиационно-модифицированного политетрафторэтилена

С. А. Хатипов, Н. А. Артамонов

СЕРГЕЙ АМЕРЗЯНОВИЧ ХАТИПОВ — доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией ГНЦ РФ ФГУП «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова» (НИФХИ им. Л.Я. Карпова). Область научных интересов: физика полимерных и композиционных материалов, радиационные технологии модификации полимеров.

НИКОЛАЙ АЛЕКСЕЕВИЧ АРТАМОНОВ — доктор технических наук, профессор, заместитель генерального директора по научной работе и инновационному развитию НИФХИ им. Л.Я. Карпова. Область научных интересов: технологии химических производств, теплообмен, гидродинамика.

105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, НИФХИ им. Л.Я.Карпова, E-mail khatipov@cc.nifhi.ac.ru

По комплексу физико-химических и механических свойств политетрафторэтилен (техническое название — фторопласт-4, Ф-4) превосходит все известные полимеры. Вместе с тем имеются существенные недостатки, касающиеся применения данного фторполимера. Первый связан с его высокой ползучестью (хладотекучестью). В политетрафторэтилене развивается необратимая пластическая деформация при малых нагрузках, существенно меньше разрывных, и при низких температурах (ниже температуры перехода в стеклообразное состояние). Так, при комнатной температуре и нагрузке в 10 МПа, что в 2—3 раза ниже разрывной прочности политетрафторэтилена, за 100 ч развивается его необратимая деформация (более 200%) [1]. Второй недостаток связан с низкой износостойкостью — несмотря на очень малый коэффициент трения, интенсивность износа оказывается недопустимо высокой [2]. Оба отмеченных фактора приводят к необходимости частого ремонта узлов трения и уплотнений, где применяют этот полимер. Третий недостаток политетрафторэтилена — чрезвычайно низкая радиационная стойкость. Предельная доза облучения при эксплуатации составляет 10 кГр, что на 2—3 порядка ниже типичных значений для других полимеров. Поэтому политетрафторэтилен практически не применяется для изготовления изделий спецтехники, космической техники, в атомной промышленности.

Для устранения указанных недостатков в мировой практике было выработано два основных подхода, которые можно определить как физический и химический способы модифицирования. Первый основан на создании композиционных материалов путем введения в политетрафторэтилен мелкодисперсных (в последнее время ультрадисперсных и наноразмерных) наполнителей (графита, кокса, рубленого стекловолокна и углеродного волокна, оксидов металлов, наноалмазов и др.) [2]. Второй способ основан на сополимеризации тетрафторэтилена с другими частично или полностью фторированными мономерами [3, 4]. Оба способа позволили получить серию новых материалов с той или иной улучшенной характеристикой (по сравнению с исходным политетрафторэтиленом), но уступающих ему по ряду других свойств.

Композиционные материалы, отличающиеся более высокими износостойкостью и упругими свойствами, теряют преимущество в антиадгезионных, антифрикционных и диэлектрических свойствах, в химической и биологической стойкости.

Фторсодержащие сополимеры используются в основном как конструкционные материалы. Важным преимуществом их является то, что в отличие от политетрафторэтилена они перерабатываются экструзией и литьем под давлением, что позволяет получать изделия

сложной конфигурации. В то же время сополимеры имеют низкую износостойкость и не применяются в качестве антифрикционных материалов. Сополимеры (Ф-4МБ, Ф-40, Ф-42) обладают улучшенными физико-механическими характеристиками, но при этом проигрывают политетрафторэтилену по термостойкости, антифрикционным и диэлектрическим свойствам.

Радиационно-химическое модифицирование политетрафторэтилена

Совсем еще недавно можно было полагать, что в области материаловедения, касающейся политетрафторэтилена и композитов на его основе, сделано все возможное и существенного продвижения ожидать не приходится. Так, например, явно достигнут предел по износостойкости композитов на уровне $1,0 \pm 0,2$ мг/ч. Дальнейшего значительного улучшения свойств путем варьирования состава или типа наполнителя, включая наночастицы, достичь пока не удастся. То же самое можно сказать относительно сополимеров тетрафторэтилена.

Однако в течение последних 10—15 лет были получены результаты, неожиданные с точки зрения привычных представлений о радиолизе политетрафторэтилена, которые открывают новые, перспективные направления его модифицирования.

Ранее уже использовались радиационно-химические подходы для повышения износостойкости политетрафторэтилена. Так, было показано [5], что γ -облучение полимера при комнатной температуре на воздухе и атмосферном давлении дает значительный эффект уменьшения массового износа материала (приблизительно в 20 раз при поглощенной дозе 500—600 кГр). Однако присутствие молекулярного кислорода в воздухе сенсibiliзирует цепную радиационно-окислительную деструкцию политетрафторэтилена, поэтому такая обработка приводит к резкому снижению прочности, вплоть до разрушения образцов при дозах 1000 кГр.

В [6] предложен способ получения износостойкого политетрафторэтилена путем его γ -облучения в отсутствие кислорода в среде ацетилена при 20—100 °С, давления 0,01—0,15 МПа и поглощенной дозе 30—60 кГр. Эффект повышения износостойкости по сравнению с исходным полимером составил три порядка величины. Недостаток способа связан с включением в объем политетрафторэтилена углеводородного модификатора (ацетилена), снижающего химическую и термическую стойкость полимера, и с неоднородным его распределением по объему. Кроме того, существенно ухудшаются физико-механические характеристики, поскольку облучение в этих условиях независимо от состава среды сопровождается достаточно высоким выходом реакции разрыва полимерных цепей, что неприемлемо на практике. Повышение износостойкости на три порядка также следует признать недостаточно высоким.

Радиационное модифицирование политетрафторэтилена применялось для улучшения его работоспособно-

сти в качестве уплотнительного материала. По способу радиационной обработки в бескислородной среде [7] уплотнительные изделия из политетрафторэтилена облучались при температуре 50—55 °С в инертной среде до поглощенной дозы 8 кГр. В результате такой обработки ресурс уплотнительных устройств увеличивается в несколько раз, физико-механические характеристики при этом изменяются мало.

По результатам упомянутых работ, а также других исследований взаимодействия политетрафторэтилена с ионизирующими излучениями [8, 9] можно было заключить о неперспективности радиационного метода.

Заметим, что исследования воздействия радиации на политетрафторэтилен имеют более чем полувековую историю [10—12]. Еще в 50-е годы прошлого столетия были обнаружены особенности в поведении этого полимера после его облучения при температуре выше точки плавления [12]. Был сделан вывод о том, что облучение в этой области температур не приводит к ожидаемому ухудшению физико-механических свойств полимера [13]. В работах [13, 14] было высказано предположение о протекании процесса сшивания полимерных цепей политетрафторэтилена при его радиационной обработке в условиях выше температуры его плавления. Следует отметить, что этот вывод сделан на основе косвенных данных: снижение прочности и относительного удлинения при разрыве, увеличение модуля упругости и предела текучести, уменьшение размеров кристаллитов и степени кристалличности. Такое поведение характерно для полиэтилена и других полимеров, для которых факт радиационно-химического сшивания полимерных цепей установлен достаточно надежно. Поэтому вывод о сшивании макромолекул политетрафторэтилена, сделанный в работах [13, 14], справедлив настолько, насколько справедлива аналогия в поведении этого полимера с другими полимерами. Прямые доказательства сшивания в политетрафторэтилене, например по данным о растворимости, получить невозможно ввиду его полной инертности к каким-либо растворителям.

В последнее десятилетие интерес к радиационной обработке политетрафторэтилена в расплаве возрос, работы в данном направлении развернуты в Японии [15—20] и Германии [21—24].

Было показано [15], что облучение политетрафторэтилена в бескислородной среде при температуре выше температуры плавления кристаллитов (327 °С) приводит к увеличению модуля упругости, предела текучести и радиационной стойкости (получен патент США на этот способ радиационного модифицирования политетрафторэтилена [16]). Принципиальным требованием способа является то, что облучение образцов проводится в среде, свободной от молекулярного кислорода. Хорошо известно, что в присутствии кислорода радиационно-химический выход деструкции цепей в политетрафторэтилене увеличивается. Поэтому требование отсутствия кислорода при высокотемпературной радиационной обработке кажется вполне естественным, тем более что в основе способа лежит идея о радиационно-хими-

ческом сшивании политетрафторэтилена — процессе, противоположном деструкции полимера. Другой отличительной чертой предложенного способа является модифицирование образцов только в виде пленок (толщина до 500 мкм), блочные изделия затронуты не были.

Для электронно-лучевой обработки пленок обычно используют электронные ускорители, позволяющие создавать высокую плотность потока электронов и соответственно большую мощность поглощенной дозы. Однако при этом возникает ограничение по толщине модифицируемого слоя материала в связи с ограниченным пробегом электронов в веществе. Для радиационной обработки материалов с характерной толщиной 10 мм и выше необходимо γ -излучение, обладающее высокой проникающей способностью и обеспечивающее получение однородного распределения свойств по объему модифицируемого изделия. В свою очередь использование γ -источников ограничено из-за малой интенсивности излучения и соответственно малой мощности поглощенной дозы. Для типичных гамма-установок (с изотопом ^{60}Co , средняя энергия квантов 1,25 МэВ) мощность дозы на 2—3 порядка ниже (обычно 1—10 кГр/ч), чем в случае электронных ускорителей. Поэтому, когда эффективность радиационного модифицирования не слишком высока и требуются большие поглощенные дозы, использование γ -установок оказывается чрезмерно затратным из-за необходимости поддержания технологических режимов в течение длительного времени.

Согласно [19], выход молекулярных сшивок при 1000 кГр невысок, 0,2/100 эВ, и снижается с уменьшением дозы (при 500 кГр сшивки вообще не были обнаружены!). На основе этих данных можно сделать вывод о том, что использование γ -излучения для радиационно-химического сшивания политетрафторэтилена в расплаве нецелесообразно и соответствующая технология модифицирования блочных изделий неперспективна. Этот вывод объясняет основное внимание немецких и японских исследователей к пленкам и использование электронных ускорителей, позволяющих проводить систематическое изучение процесса в широком интервале поглощенных доз, 500—10000 кГр, практически недоступных для γ -лучей.

Вместе с тем следует отметить, что вся совокупность данных по структуре облученного в расплаве политетрафторэтилена, полученных в цитируемых работах методами ЯМР ^{13}C , ^{19}F и ИК спектроскопии, а также данных дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа и физико-механических исследований [15—24], не позволяет сделать однозначный вывод о сшивании полимерных цепей в политетрафторэтилене. Так, наличие боковой $-\text{CF}_2$ -группы [19], согласующееся с представлением о сшивке Т-типа, может быть объяснено образованием ответвлений типа C_2F_5 и C_3F_7 . В работах [17—24] рассматриваются только фторметильные ответвления, однако при радиоллизе политетрафторэтилена образуются не только CF_3 ·, но и

C_2F_5 · и более протяженные радикалы, способные рекомбинировать со срединными радикалами в основной цепи с образованием боковых ответвлений. Очевидно, что наличие третичных атомов углерода в основной цепи ($-\text{CF}<$) также не является доказательством сшивания, поскольку может быть объяснено присутствием тех же самых боковых ответвлений.

Нами был разработан радиационный способ структурного модифицирования политетрафторэтилена, который позволяет увеличить износостойкость материала в 10^4 раз и снизить ползучесть в 10^2 раз — беспрецедентное улучшение качества материала [25]. Главная особенность данного способа — обработка полимера проникающими лучами при температурах выше точки плавления политетрафторэтилена в газовой среде, содержащей примесь молекулярного кислорода, и использование относительно небольших поглощенных доз (не более 200 кГр). В основе метода лежит положение о доминирующей роли в изменении макроскопических свойств политетрафторэтилена процессов накопления радиационных дефектов в кристаллической фазе. Рекомендованный способ радиационной обработки политетрафторэтилена в расплаве [25] обеспечивает: 1) возможность модифицирования не только пленочных, но и блочных полимерных изделий, 2) отсутствие наполнителей и низкомолекулярных углеводородных сенсибилизаторов, 3) достижение значительного повышения износостойкости и снижения ползучести дозами, приемлемыми для γ -источников (существенно ниже 500 кГр), 4) получение равномерного распределения свойств по объему полимера.

Структурно-морфологические особенности радиационно-модифицированного политетрафторэтилена

По современной технологии политетрафторэтилен получают в виде порошка с различной степенью дисперсности методами эмульсионной и суспензионной полимеризации и далее изготавливают из него блочные изделия (стержни, втулки, диски и др.) методами порошковой металлургии. Степень кристалличности частиц порошка составляет 95—98%. Порошок подвергают холодному прессованию в пресс-формах и спекают при температуре 380 °С. Применение такой технологии обусловлено очень высокой вязкостью расплава и неспособностью его к течению (в расплаве политетрафторэтилен сохраняет чрезвычайно высокую вязкость, 10^{11} — 10^{12} Па·с). Энтальпия плавления мала, что наряду с высокой температурой плавления указывает на низкую энтропию процесса. Предполагается, что в состоянии расплава в интервале температур от 327 до 420 °С области, бывшие кристаллитами, остаются частично упорядоченными и образуют мезофазу, вначале смектического, а затем, с повышением температуры, нематического типа. Выше 420 °С наблюдается деполимеризация политетрафторэтилена с выделением мономера.

Таким образом, термическая обработка спрессованных блоков при 380 °С не приводит к плавлению кристаллитов в обычном понимании этого слова, а наблюдается именно спекание («склеивание») поверхностей кристаллитов за счет их частичной аморфизации (разупорядочения). При этом кристаллическое ядро частиц порошка не изменяется в течение всего технологического процесса (прессования, спекания, охлаждения).

Надмолекулярная структура блочных образцов политетрафторэтилена, «замораживаемая» после спекания, характеризуется укладкой вытянутых полимерных цепей с образованием протяженных кристаллитов (пачек), состоящих в основном из проходных цепей и неупорядоченных прослоек аморфной фазы. Рентгеновская степень кристалличности стандартных образцов обычно составляет 75%. Аморфная фаза полимера остается частично упорядоченной за счет высокой степени ориентации цепей в отличие от гибкоцепных углеводородных полимеров, в которых цепи в аморфной фазе стремятся принять форму клубка.

Другой морфологической особенностью строения политетрафторэтилена является пористость. Применение технологии порошковой металлургии для получения блоков этого полимера накладывает жесткие требования к качеству порошка (чистоте, дисперсности, молекулярной массе), режимам прессования и спекания. Очевидно, что на практике достичь идеальной гомогенности блока не удастся. Реальный блочный фторопласт-4 представляет собой достаточно пористое тело (1—2%), причем характер пористости зависит от типа изделия (стержень, втулка, пластина, трубка и др.), от способа прессования (вертикальное, горизонтальное, изостатическое, экструзионное), от геометрических размеров и марки используемого порошка. Отклонения от технологических режимов (например, смешение порошков различной дисперсности, наличие остатков катализатора и других примесей, отклонения от режимов прессования или спекания) приводят к дополнительному увеличению пористости материала вплоть до образования макроскопических протяженных областей «рыхлой» структуры с пористостью до 5% или более.

Ниже представлены экспериментальные результаты, позволяющие сделать вывод о природе изменений макроскопических свойств политетрафторэтилена в результате его облучения при температуре выше температуры плавления кристаллитов и в присутствии примеси кислорода.

На рис. 1 представлены данные по износостойкости радиационно-модифицированного образца полимера. Интенсивность износа лучших композиций на основе политетрафторэтилена при идентичных испытаниях составляет 1—2 мг/ч. Износостойкость облученного образца (доза 200 кГр) в интервале давлений молекулярного кислорода 10^{-2} —1 мм рт.ст. ниже этого уровня. При давлении вблизи 10^{-1} мм рт.ст. достигается оптимальный результат: износостойкость в 10^4 раз выше, чем исходного полимера, и в 10—20 раз выше, чем у композиционных материалов. В том же интервале дав-

лений наблюдается минимальная ползучесть модифицированного полимера: от 20 до 100 раз ниже, чем у исходного материала (рис. 2).

Таким образом, из приведенных данных видно, что относительно невысокий с точки зрения радиационной химии уровень воздействия (200 кГр) вызывает аномально высокие изменения макроскопических свойств — износостойкости и ползучести.

На рис. 3 показаны диаграммы растяжения исходного и облученного образцов политетрафторэтилена. Для исходного материала характерны две основные особенности. Первая особенность связана с высоким вкладом необратимой пластической деформации уже на начальном периоде действия механической нагрузки. Прямолинейный участок диаграммы растяжения, соответствующий упругой деформации, вообще не регистрируется. В случае других полимеров (например, полиэтилена, полипропилена, Ф-40) этот участок деформации проявляется отчетливо и интерпретируется релаксационным механизмом изменения конфигурации полимерной цепи в направлении действия механической нагрузки. При достижении предела вынужденной эластичности (с повышением механической нагрузки) прямолинейный участок упругой деформации обычно сменяется областью пластической деформации (текучести). Нелинейный характер отклика политетрафторэтилена в области малых деформаций вполне объясним, если учесть морфологические особенности его строения: высокую степень кристалличности, высокую степень ориентации цепей в аморфной фазе, линейную конфигурацию цепи, в сочетании с низкой прочностью кристаллитов к сдвиговой деформации. Эти факторы приводят к возникновению хладотекучести, нехарактерной для других полимеров и проявляющейся в развитии процесса необратимой пластической деформации уже на начальном участке диаграмм растяжения. Такой характер деформации

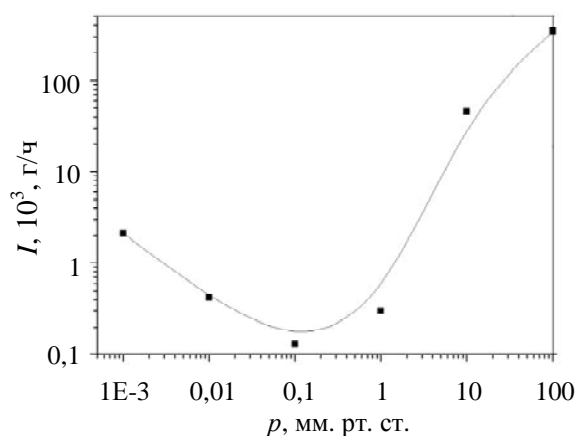


Рис. 1. Зависимость интенсивности среднего массового износа блочных образцов модифицированного политетрафторэтилена от давления кислорода в реакционной камере.

Поглощенная доза 200 кГр. Кинематическая схема испытаний — «палец-диск», нагрузка 2,5 МПа, скорость скольжения 1 м/с, путь трения 10000—15000 м

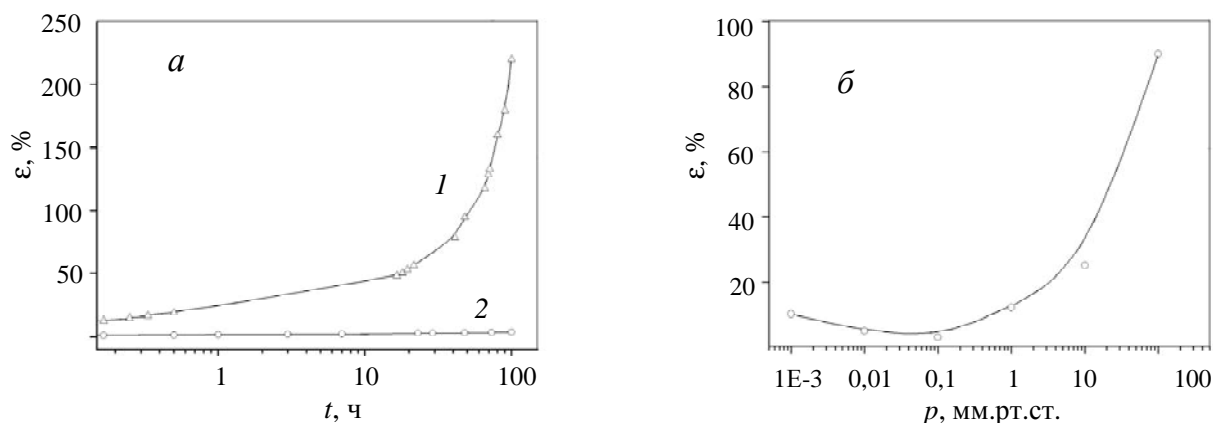


Рис. 2. Изменение относительной деформации ϵ исходной (1) и модифицированной (2) пленки политетрафторэтилена в режиме ползучести во времени (а) и модифицированной пленки в зависимости от давления кислорода в реакционной камере (б).

Толщина пленки 100 мкм, ширина и длина рабочей части 5 и 20 мм, соответственно, нагрузка 11 МПа, рабочая температура 18—20 °С. Условия модифицирования: поглощенная доза 200 кГр, давление кислорода 10^{-1} мм рт.ст.

приводит ко второй особенности: структурно-морфологической равномерной вытяжке образца по всей рабочей части без образования шейки вплоть до разрыва образца (рис. 3, кривая 1).

Вид кривых деформации облученного политетрафторэтилена в области малых деформаций подобен такому для исходного образца (рис. 3, кривая 2 на вставке). Однако на диаграмме «напряжение—деформация» появляется пик, соответствующий пределу вынужденной эластичности и переходу в состояние вязкого течения (рис. 3, кривая 2). Облученный образец полимера в этой области деформируется с образованием шейки.

Полученные результаты указывают на то, что облучение политетрафторэтилена в расплаве приводит к

увеличению степени межмолекулярного связывания полимерных цепей. Одним из объяснений этого может быть сшивание полимерных цепей. Однако, как отмечалось выше, наличие швов в политетрафторэтилене пока не имеет однозначных экспериментальных доказательств и, кроме того, не ясны причины, которые бы могли привести к изменению направления радиационно-химических процессов при переходе точки плавления на прямо противоположное — от деструкции к сшиванию. В литературе пока отсутствуют какие-либо объяснения на этот счет.

Между тем увеличению степени межмолекулярного связывания в политетрафторэтилене можно дать другое объяснение, основанное на возникновении и увеличении беспорядка в системе за счет образования и накопления радиационных дефектов. С учетом особенностей строения этого полимера радиационные дефекты в кристаллической и аморфной фазах должны оказывать существенное влияние на надмолекулярную структуру и деформационные свойства.

Основными дефектами, возникающими при облучении политетрафторэтилена в бескислородной среде, являются концевые ($\cdot\text{CF}_2\text{-CF}_2$) и срединные ($-\text{CF}_2-\cdot\text{CF}-\text{CF}_2-$) фторалкильные макрорадикалы. В присутствии молекулярного кислорода образуются концевые ($-\text{CF}_2\text{-CFOO}\cdot$) и срединные ($-\text{CF}_2\text{-CFOO}\cdot-\text{CF}_2-$) пероксидные макрорадикалы с соотношением выходов, близким к 1:1 [26]. В результате термического распада фторалкильных и пероксидных радикалов при температурах выше 100 °С образуются концевые двойные связи ($-\text{CF}=\text{CF}_2$), концевые группы $-\text{CF}_3$ и $-\text{CFO}$, свободные радикалы ($\cdot\text{CF}_3$, $\cdot\text{C}_2\text{F}_5$, $\cdot\text{C}_3\text{F}_7$), нейтральные продукты CF_2O , CO , CO_2 и перфторалкены. Наличие примеси кислорода способствует общему увеличению количества продуктов радиолитического распада, включая радиационные дефекты в основной цепи (концевые группы, двойные связи и др.).

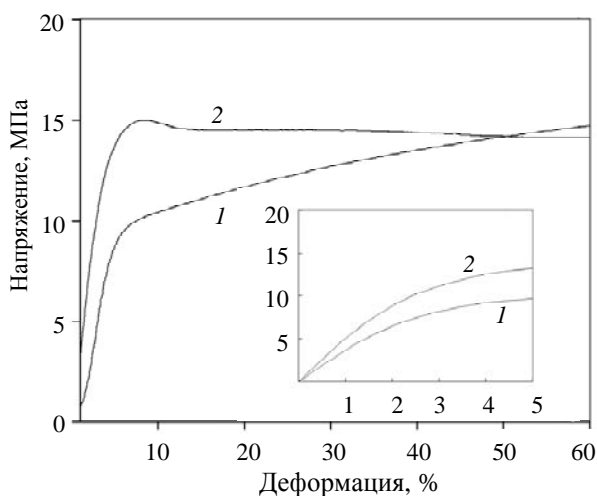


Рис. 3. Деформационные кривые исходного (1) и радиационно-модифицированного (2) политетрафторэтилена.

На вставке — кривые деформации в области малых деформаций. Поглощенная доза 200 кГр, давление кислорода в реакционной камере 10^{-1} мм рт.ст.

В настоящее время получены надежные доказательства образования при облучении политетрафторэтилена при температуре выше точки плавления разветвлений цепи ($-CF<$), боковых ответвлений $>CF-CF_3$ и $>CF-C_2F_5$, концевых $-CFO$ -групп, двойных связей ($-FC=CF-$, $-CF=CF_2$), а также значительного увеличения концентрации концевых $-CF_3$ -групп [19, 21—23], возникающих за счет деструкции основных цепей полимера. Все эти продукты, за исключением разветвлений цепи и боковых ответвлений, образуются при радиоллизе политетрафторэтилена и при комнатной температуре, что указывает на протекание подобных радиационно-химических процессов. Вместе с тем в отличие от поведения полимера при низких температурах в состоянии расплава низкомолекулярные продукты приобретают значительно более высокую диффузионную подвижность и способность перемещаться во всем объеме полимера, включая области, бывшие кристаллитами, что способствует увеличению вероятности протекания вторичных реакций этих продуктов с серединными макрорадикалами с образованием боковых ответвлений.

Радиационно-химический выход ответвлений определяется конкуренцией трех процессов: 1) термического распада фторалкильных макрорадикалов, 2) их взаимодействия с молекулярным кислородом с образованием пероксидных макрорадикалов с последующим термическим распадом последних, 3) рекомбинации фторалкильных макрорадикалов с низкомолекулярными свободными радикалами. В отсутствие кислорода доминирует первый процесс при общем невысоком содержании продуктов радиолиза, при избыточном содержании кислорода — второй. В промежуточном случае следует ожидать увеличения вклада реакций рекомбинации фторалкильных макрорадикалов со свободными радикалами. Необходимо подчеркнуть, что при таком радиационно-химическом сценарии наличие примеси молекулярного кислорода играет принципиальную роль и способствует увеличению выхода боковых ответвлений за счет общего увеличения продуктов радиолиза.

Важной особенностью рассматриваемых радиационно-химических превращений является то, что при температурах выше плавления они протекают гомогенно во всем объеме полимера, т.е. не только в аморфной, но и в упорядоченной мезофазе. Этот вывод прямо следует из того факта, что, несмотря на высокую вязкость, газопроницаемость политетрафторэтилена вблизи и выше температуры плавления резко увеличивается. Это приводит к образованию упомянутых радиационных дефектов (концевые группы, боковые ответвления, двойные связи) в областях, бывших кристаллитами, что при последующем охлаждении нарушает кристаллическую структуру полимера.

Нами обнаружен еще один тип радиационных дефектов, образующихся при облучении политетрафторэтилена в расплаве [27]. Это полисопряженные π -связи, на существование которых однозначно указывает приобретаемая облученным полимером способность к флуорес-

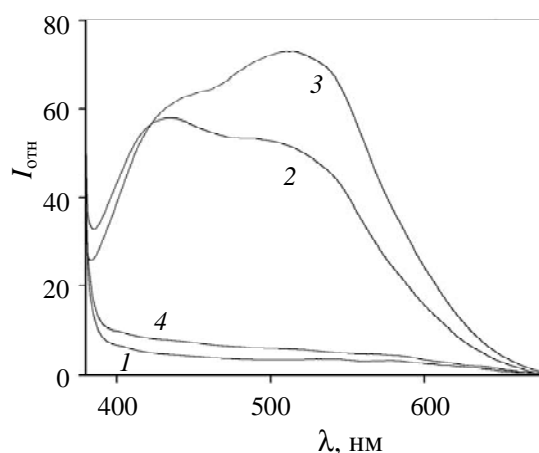


Рис. 4. Спектры флуоресценции модифицированного политетрафторэтилена при возбуждении светом с длиной волны $\lambda = 365$ нм.

Поглощенная доза 200 кГр, давление кислорода: 10^{-3} (1), 10^{-1} (2), 1 (3), 100 (4) мм рт.ст.

ценции в видимой части спектра. Исходный полимер не обладает поглощением в области спектра 200—800 нм и не флуоресцирует при возбуждении УФ светом в области длин волн 200—400 нм. Модифицированный политетрафторэтилен обладает яркой флуоресценцией в видимой части спектра (рис. 4). Радиационная обработка при давлениях выше 1 и ниже 10^{-2} мм рт.ст. приводит к резкому ее ослаблению.

Флуоресцирующие центры в модифицированном политетрафторэтилене представляют собой полиеновые структуры с разным числом сопряженных двойных связей. Эти структуры не обнаруживают фосфоресценции при охлаждении образцов до 77 К, что является характерным признаком наличия сопряженных структур цепочечного строения $-(CF=CF)_n-$. Циклические структуры с π -системой обладают как флуоресценцией, так и фосфоресценцией [28]. Максимумы полос поглощения полиенов смещаются в область больших длин волн по мере роста числа n [29]. Расчет показывает, что фторполиены в полимерной цепи модифицированного политетрафторэтилена характеризуются значениями $n = 4—7$. Если принять, что значение коэффициента поглощения для них близко к таковым для алкилполиенов, 80000—140000 л/(моль·см), можно оценить их концентрацию и радиационно-химический выход: $(1—5) \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ и $(0,1—0,5)/100$ эВ, соответственно. Насколько нам известно, это первый случай обнаружения и прямого доказательства образования полиенов в политетрафторэтилене.

Относительное содержание сопряженных структур в модифицированном политетрафторэтилене не превышает 0,1%, что не может существенно повлиять на его химическую стойкость, диэлектрические и иные характеристики. Концентрация других радиационных дефектов находится на уровне 0,1—1,0%, что следует из типичных значений радиационно-химических выходов.

Рассмотренные радиационно-химические дефекты снижают жесткость и увеличивают конформационную подвижность (гибкость) полимерной цепи, уменьшают межмолекулярное отталкивание и затрудняют скольжение цепей относительно друг друга. Дефекты, «замороженные» после облучения в кристаллической фазе, «разрыхляют» кристаллическое ядро частиц, снижают размер кристаллитов, способствуют увеличению прочности кристаллитов к сдвиговой деформации. Все это приводит к возникновению физических зацеплений кинетических сегментов макромолекул («перепутыванию» макромолекул), гомогенизации надмолекулярной структуры и снижению пористости.

Само по себе образование радиационных дефектов в столь малой концентрации (не более 1%) не может привести к существенному изменению макроскопических свойств, но, как следует из приведенного анализа, может являться причиной включения механизма морфологического усиления их влияния на механические свойства (износостойкость и ползучесть) за счет изменения кристалличности, размера и дефектности кристаллитов. В отличие от гибкоцепных полимеров закалка политетрафторэтилена (быстрое охлаждение из расплава), снижающая кристалличность на 10—20%, заметно улучшает его вязкоупругие свойства. В этом отношении поведение политетрафторэтилена прямо противоположно поведению других полимеров, в которых снижение кристалличности ведет к ухудшению механических свойств.

Рентгеновские исследования показали, что при облучении политетрафторэтилена в расплаве дозой 200 кГр степень кристалличности увеличивается на 7% (увеличение кристалличности в области малых доз согласуется с ранее полученными результатами (см., например, [16]), однако средний размер кристаллитов существенно уменьшается (поперечный — более чем в два раза). Последнее приводит к увеличению оптической прозрачности образцов: исходный образец — белый, что обусловлено диффузным рассеянием света на кристаллитах,

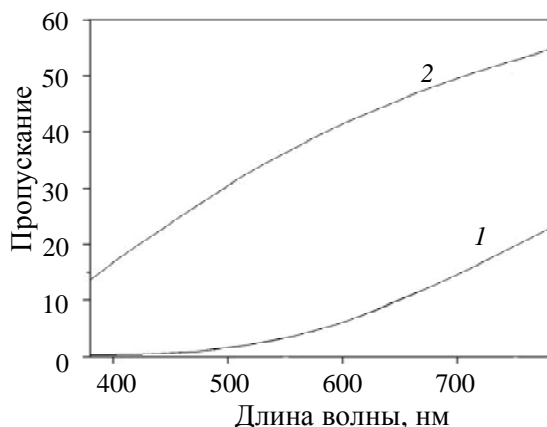


Рис. 5. Спектр пропускания исходной (1) и радиационно-модифицированной (2) пленки (толщина 100 мкм).

Поглощенная доза 200 кГр, давление кислорода 10^{-1} мм рт.ст.

модифицированный образец в тонком слое практически прозрачен и не рассеивает свет (рис. 5). Увеличение кристалличности объясняется известным эффектом докристаллизации политетрафторэтилена, протекающей в аморфной фазе за счет деструкции полимерных цепей, облегчающей процесс структурной релаксации. Снижение среднего размера кристаллитов объясняется накоплением кристаллических дефектов.

Таким образом, описанная выше совокупность протекающих при облучении политетрафторэтилена в расплаве физико-химических процессов приводит к существенному изменению надмолекулярной структуры аморфной и кристаллической областей полимера. С учетом особенной связи надмолекулярной структуры и макроскопических свойств политетрафторэтилена это дает основание предполагать, что необычные радиационные эффекты, обнаруженные в расплаве полимера, имеют структурно-морфологическую природу.

Основные технические характеристики и области применения радиационно-модифицированного политетрафторэтилена

На основе радиационно-модифицированного политетрафторэтилена разработан антифрикционный и уплотнительный материал, обладающий существенно более высокими характеристиками по отношению к исходному полимеру и его композициям. Новый материал характеризуется более высокой износостойкостью (до 10^4 раз), в 100—150 раз более низкой ползучестью при сжатии и растяжении, в несколько раз более высокой оптической прозрачностью в видимом спектральном диапазоне. Диэлектрические характеристики и коэффициент трения сохраняются на уровне показателей исходного материала. Кроме того, ввиду низкой концентрации продуктов радиолитиза (радиационных дефектов) сохранены такие важные свойства полимера, как хемо-, био-, термостойкость.

Основные сравнительные характеристики исходного и радиационно-модифицированного политетрафторэтилена представлены в таблице.

К числу перспективных областей применения нового материала относятся отрасли промышленности, традиционно потребляющие политетрафторэтилен. Комплекс свойств радиационно-модифицированного полимера, сочетающий исходные и придаваемые характеристики, обеспечивает значительное увеличение рабочего ресурса тех изделий, где политетрафторэтилен уже используется, и позволяет решать материаловедческие проблемы там, где его использование до сих пор было невозможно.

В настоящее время обычный (немодифицированный) политетрафторэтилен широко применяется в качестве уплотнительных элементов поршней бесшмазочных компрессоров, уплотнений гидро- и пневмоцилиндров, уплотнений шаровых кранов на магистральных и промышленных нефте- и газопроводах и др. Благодаря комплексу вышеперечисленных свойств разработанный нами радиационно-модифицированный политетрафторэтилен резко увеличит их надежность и ресурс.

Сравнительные характеристики исходного и радиационно-модифицированного фторопласта-4

| Параметр | Исходный образец | Модифицированный образец |
|---|---|----------------------------|
| Коэффициент трения в кинематической схеме «палец-диск» | 0,06—0,08 | 0,06—0,08 |
| Износ в кинематической схеме «палец-диск» при нагрузке 25 кг/см ² и скорости скольжения 1 м/с, мг/ч | 800—1000 | 0,03—0,15 |
| Прочность при растяжении, МПа | 25—30 | 14—18 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 350—450 | 100—250 |
| Модуль упругости при растяжении, МПа | 280—350 | 300—400 |
| Модуль упругости при сжатии, МПа | 450—500 | 560—740 |
| Напряжение при деформации 10%, МПа | 15 | 25 |
| Предел вынужденной эластичности, МПа | Текучесть в области малых деформаций и нагрузок | ≥14 |
| Ползучесть при комнатной температуре при статической нагрузке, составляющей 70% от разрывной прочности, за 100 ч, % | 150 | ≤ 5 |
| Деформация при сжатии (нагрузка 14 МПа) за 24 ч, % | 16 | ≤ 10 |
| Доля необратимой деформации при сжатии через 24 ч после снятия нагрузки (14 МПа), % | 75 | ≤ 1 |
| 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 |
| Оптическое пропускание пленки 100 мкм в области 400—800 нм, % | ≤ 25 | ≤ 60 |
| Температура эксплуатации, °С | 250 | 250 |
| Химическая стойкость | Высокая | Без изменений |
| Газовыделение (ГОСТ Р 50109), % | Менее 0,01 | Без изменений |
| Радиационная стойкость, Мрад | 1 | 100—300 |

Новым перспективным направлением применения радиационно-модифицированного политетрафторэтилена в авиационной технике будет создание высокотемпературного уплотнительного материала для пневмо-, гидро- и топливных систем с рабочим давлением 28 МПа и температурой до 200 °С. До настоящего времени эта проблема не решена.

В области создания материалов инженерно-технического, санитарно-гигиенического и медицинского назначения перспективным представляется изготовление из радиационно-модифицированного политетрафторэтилена мембран и фильтров, работающих в агрессивных жидких и газообразных средах. Преимущества предлагаемого продукта по сравнению с применяемыми материалами связаны с более высокими показателями по комплексу вышеупомянутых свойств.

Значительное расширение областей применения политетрафторэтилена ожидается в связи с приданием ему более высокой радиационной стойкости. Это позволит использовать его в космической технике в качестве терморегулирующих покрытий класса солнечный отражатель, узлов трения и бортовой кабельной изоляции на внешних поверхностях космических аппаратов. Во многих случаях использование модифицированного поли-

тетрафторэтилена будет более предпочтительным по сравнению с Ф-4МБ (сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом), поливинилхлоридом, полиэтилентерефталатом и полиимидом, которые применяются в настоящее время.

В атомной промышленности может быть решена актуальная проблема создания уплотнительного элемента в контуре охлаждения атомных реакторов. В настоящее время в качестве такого элемента используются медные прокладки, которые не обеспечивают необходимого уплотнения в течение длительного времени, в результате чего возникают течи. Графитовые уплотнения, которые в последнее время рекомендуются, обладают большим, чем медные, рабочим ресурсом, но уступают политетрафторэтилену по механическим свойствам, обеспечивающим качество уплотнения.

Возможно применение радиационно-модифицированного политетрафторэтилена в качестве материала опор скольжения (например, шаровых опор автомобильных подвесок) и изделий медицинского назначения. Особенно актуально применение нового материала в медицинских изделиях, подвергаемых радиационной стерилизации, что до сих было практически исключено.

ЛИТЕРАТУРА

- Хатинов С.А., Цвелев В.М., Алексеев С.В. В сб.: Актуальные вопросы проектирования космических систем и комплексов. Вып. 6. Под ред. Г.М. Полищука и К.М. Пичхадзе. М.: Блок-Информ-Экспресс, 2005, с. 53.
- Машков Ю.К., Овчар З.Н., Суриков В.И., Калистратова Л.Ф. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. М.: Машиностроение, 2005, 239 с.
- Пугачев А.К., Росляков О.А. Переработка фторопластов в изделия. Л.: Химия, 1987, 182 с.
- Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978, 228 с.
- Истомин Н.П., Семенов А.П. Антифрикционные свойства композиционных материалов на основе фторполимеров. М.: Наука, 1981, 460 с.
- Патент РФ № 2207351 С2, С08J5/16, С08J7/18, С08L27/18, 2003, Бюл. изобр. № 24.
- Авт. свид. № 1642730 А1, С08J3/28, 1999, Бюл. изобр. № 17.
- Брук М.А., Словохотова Н.А., Муромцев В.И. и др. Докл. АН СССР, 1968, т. 178, № 1, с. 138.
- Фторполимеры. Под ред. Л. Уолла. Пер. с англ. Под ред. И.Л. Кнунынца и В.А. Пономаренко. М.: Мир, 1975.
- Карпов В.Л. Сессия Академии наук СССР по мирному использованию атомной энергии. Заседание Отделения химических наук. М.: Изд. АН СССР, 1955, с. 3.
- Словохотова Н.А. В кн.: Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. Отв. ред. проф. С.Я. Пшежецкий. М.: Изд. АН СССР, 1958, 416 с.
- Янова Л.П., Таубман А.Б. В кн.: Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. Отв. ред. проф. С.Я. Пшежецкий. М.: Изд. АН СССР, 1958, 416 с.
- Абрамова И.М., Казарян Л.Г., Тихомиров В.С. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 8, с. 572.
- Абрамова И.М., Казарян Л.Г., Большакова Н.И., Тихомиров В.С. Там же, 1991, т. 32, № 1, с. 28.
- Oshima A., Tabata Y., Kudoh H., Seguchi T. Rad. Phys. Chem., 1995, v. 45, № 2, p. 269.
- Патент США № 5444103. C08F 2/46; C08J 3/28; 1995.
- Oshima A., Ikeda S., Seguchi T., Tabata Y. Rad. Phys. Chem., 1997, v. 49, № 2, p. 279.
- Oshima A., Seguchi T., Tabata Y. Ibid., 1999, v. 55, № 1, p. 61.
- Katoh E., Sugisawa H., Oshima A., Tabata Y., Seguchi T., Yamazaki T. Ibid., 1999, v. 54, № 2, p. 165.
- Tabata Y., Ikeda S., Oshima A. Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res., 2001, v. 185, № 1—4, p. 169.
- Lappan U., Geißler U., Lunkwitz K. Rad. Phys. Chem., 2000, v. 59, № 3, p. 317.
- Lappan U., Geißler U., Lunkwitz K. J. Appl. Polym. Sci., 1999, v. 74, № 6, p. 1571.
- Lappan U., Geißler U., Haußler L., Jehnichen D., Pompe G., Lunkwitz K. Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B, 2001, v. 185, № 1-4, p. 178.
- Lunkwitz K., Lappan U., Scheler U. J. Fluor. Chem., 2004, v. 125, № 5, p. 863.
- Патент РФ № 2304592 С1, С08J7/18, С08J5/16, 2007, Бюл. изобр. № 23.
- Миличук В.К., Клинипонт Э.Р., Пшежецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980.
- Хатинов С.А., Нурмухаметов Р.Н., Селиверстов Д.И., Сергеев А.М. Высокомолек. соед. А, 2006, т. 48, № 2, с. 263.
- Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971.
- Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974.

Лазерная абляция политетрафторэтилена

П. Н. Гракович, Л. Ф. Иванов, Л. А. Калинин, И. Л. Рябченко,
Е. М. Толстопятов, А. М. Красовский

ПЁТР НИКОЛАЕВИЧ ГРАКОВИЧ — кандидат технических наук, заведующий отделом «Физика и технология тонких пленок» Института механики металлополимерных систем им. В.А. Белого (ИММС) НАН Беларуси. Область научных интересов: взаимодействие лазерного излучения с полимерами, свойства низкотемпературной плазмы в среде сложных органических соединений, материаловедение композитов на основе фторполимеров.

ЛЕОНИД ФЁДОРОВИЧ ИВАНОВ — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник ИММС НАН Беларуси. Область научных интересов: взаимодействие лазерного излучения с полимерами, научные основы лазерной технологии политетрафторэтилена, технология, свойства и применение тонких полимерных покрытий.

ЛЕОНИД АЛЕКСАНДРОВИЧ КАЛИНИН — аспирант ИММС НАН Беларуси. Область научных интересов: взаимодействие лазерного излучения с фторполимерами, структура и свойства продуктов лазерной абляции фторполимеров.

ИГОРЬ ЛЕОНИДОВИЧ РЯБЧЕНКО — научный сотрудник ИММС НАН Беларуси. Область научных интересов: научные основы лазерной технологии политетрафторэтилена.