



₹

8

2009

ЭНЕРГИЯ И БИЗНЕС



Фторопласт : закалка радиацией



Доктор физико-математических наук
С.А.Хатипов

Политетрафторэтилен, он же фторопласт-4, или тефлон, – особенный полимер. По химической стойкости он превосходит платину, кварц и графит, что делает его материалом номер один при работе с агрессивными средами. Это самый скользкий материал, обладающий очень низким коэффициентом трения, поэтому он просто незаменим в узлах трения. Он выдерживает очень высокие и очень низкие температуры, имеет самые высокие диэлектрические и антиадгезионные характеристики, надежно противостоит ферментам и микробам. Такой набор свойств обеспечил действительно уникальный спектр его применений в технике и быту, включая космические корабли и организм человека (вспомним искусственные кровеносные сосуды и клапаны сердца).

И все бы хорошо, если б не было другой крайности. Оказалось, что этот полимер обладает очень низкой стойкостью к истиранию, высокой ползучестью (необратимо деформируется при малых нагрузках) и совершенно нестоек к радиации. Причем по этим характеристикам он тоже рекордсмен. Так, доза, при которой его прочность снижается вдвое, на порядок ниже той, при которой стерилизуют продукты, и на два-три порядка ниже типичных значений для других полимеров. Аналогичным образом он отличается от других полимеров по износостойкости и текучести.

До сих пор с недостатками политетрафторэтилена (ПТФЭ) боролись путем его «скрещивания» с веществами другого химического состава. Например, механическая смесь ПТФЭ с мелкодисперсными добавками (коксом, графитом, оксидами металлов, угле- или стекловолокном) – это широко применяемые композиты, а химическое сшивание с другими углеводородами дает сополимеры. И композиты, и сополимеры имеют более высокую износостойкость и меньшую ползучесть, но уступают ПТФЭ по другим свойствам, например химической инер-

тности, коэффициенту трения или электрической прочности. Это и понятно – каждый новый материал на основе ПТФЭ разрабатывали для решения той или иной материаловедческой задачи, поэтому он имеет заданную область применения, а не обладает универсальностью прародителя.

Трудно было ожидать, что найдется такой способ модификации, который устранил бы недостатки ПТФЭ, но при этом максимально сохранил его преимущества и универсальность. Однако на рубеже XX и XXI веков такой способ появился. Более того, результат превзошел все ожидания: стойкость к истиранию новой модификации ПТФЭ увеличилась более чем на четыре порядка (в 10 000 раз!), а параметры текучести и радиационной стойкости улучшились на один-два порядка. При этом коэффициент трения даже снизился, а химическая и биологическая инертность, низкая поверхностная энергия и диэлектрические свойства остались такими же. Новая технология не требует каких-либо наполнителей или химических реагентов и целиком основана на изменении надмолекулярной структуры материала. Изменение происходит, если на него подействовать ионизирующим излучением – той самой радиацией, к которой он нестоек. Используя модную терминологию, можно сказать, что речь идет об управлении структурой материала на наноуровне. Теперь фторопластовые детали могут служить не полгода-год, а 10 лет и дольше...

Немного о химии и структуре

Любой полимер состоит из макромолекул, которые представляют собой непрерывную цепочку из повторяющихся звеньев. Самой простой линейный полимер с насыщенными связями – это полиэтилен ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)_n. Если атомы водорода заменить на фтор, то получатся фторполимеры (фторопласты): поливинилфторид ($-\text{CH}_2-\text{CHF}-$)_n, поливинилиденфторид ($-\text{CHF}=\text{CHF}-$)_n, политрифторхлорэтилен ($-\text{CF}_2-\text{CClF}-$)_n и политетрафторэтилен ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$)_n. Полная замена всех атомов



ТЕХНОЛОГИИ

водорода на фтор ведет к кардинальным изменениям свойств. Политетрафторэтилен настолько отличается от всех углеводородных полимеров и его аналогов фторопластов, что его можно было бы выделить в отдельный класс. Качественный скачок происходит в химических и электрических свойствах, параметрах кристаллических ячеек, динамике полимерных цепей (то, как цепь себя ведет в ответ на разные воздействия) и др. Подобно тому как при заполнении внешней электронной оболочки происходит переход от химически активного водорода или фтора к инертным газам гелию и неону, так и фторирование завершает построение полимерной цепи и приводит к качественному изменению полимера.

Какие же причины способствуют таким метаморфозам? Первое — это больший радиус Ван-дер-Ваальсового взаимодействия атомов фтора по сравнению с водородом. Атомы водорода в цепи полиэтилена между собой взаимодействуют очень слабо, поэтому соседние CH_2 -группы могут легко вращаться относительно друг друга. Макромолекула обычного полиэтилена имеет форму плоского зигзага, где атомы углерода расположены в одной плоскости, а для того, чтобы участок цепи превратился в свой изомер (при этом образуется складка), нужна очень малая энергия активации.

У политетрафторэтилена все не так — атомы фтора взаимодействуют между собой. Им тесно в пределах одного звена, и они настолько искажают валентные углы связи $\text{C}-\text{C}$, что углерод выходит из плоскости, а связь поворачивается. Поскольку это происходит с каждой связью «углерод-углерод», цепь постепенно закручивается в спираль. Поворот на 180° совершается через 15 групп $-\text{CF}_2-$. Теперь вращение соседних CF_2 -групп оказывается подавлено и возможными остаются лишь маятниковые движения, требующие большой энергии активации. В сечении макромолекула ПТФЭ выглядит как цилиндр, внешняя поверхность которого состоит из атомов фтора, а внутренняя — спираль из атомов углерода. Поскольку подвижность цепи ограничена, то полимерная цепочка стремится сохранить линейную конфигурацию. Разумеется, полимерные цепи в ПТФЭ тоже образуют складки, однако эти состояния термодинамически невыгодны. Но если заменить один или два атома фтора обратно на водород, то напряженность связей тут же снимается, спираль раскручивается и цепь становится подвижной.

Второй важный момент: связь $\text{C}-\text{H}$ слабее связи $\text{C}-\text{F}$, а последняя прочнее связи $\text{C}-\text{C}$. Поэтому все химические реакции углеводородных и частично фторированных полимеров начинаются с отрыва атома водорода, а уж потом реагируют образовавшиеся радикалы и свободные атомы водорода. В политетрафторэтилене отрыв атома фтора происходит наравне с разрывом связей между углеродами. Это одна из причин его химической стойкости по сравнению с углеводородами. До тех пор пока в звене фторполимера остается хотя бы один атом водорода, у него есть «ахиллесова пята».

И наконец, надо учесть, что атом фтора по отношению к углероду значительно более электроотрицательный элемент и, следовательно, стягивает электроны на себя, делая CF -связь поляризованной. Значит, внешняя цилиндрическая поверхность макромолекулы заряжена отрицательно, а участки со-

седних цепей отталкиваются между собой. Отсюда низкая поверхностная энергия и легкость их скольжения относительно друг друга.

Итак, заменив все атомы водорода в линейной цепочке полиэтилена на фтор, мы получаем другую конфигурацию и динамику цепи, а также совершенно иные химические свойства. Теперь самое время поговорить о том, каким образом строится твердое вещество из множества макромолекул.

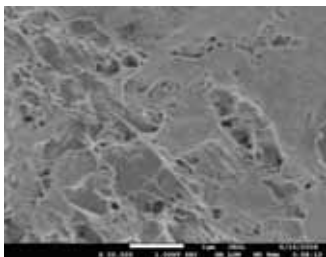
От молекулы – к твердому веществу

В линейных полимерах макромолекулы «выстраиваются» в кристаллиты (это области, в которых атомы расположены упорядоченно независимо от того, к какой полимерной цепи они принадлежат) и аморфные области (в них все расположено беспорядочно). В результате образуется второй уровень структуры полимера — надмолекулярный. В зависимости от условий полимеризации и дальнейшей технологической обработки, кристалличность и степень беспорядка в аморфной фазе могут быть самыми разными.

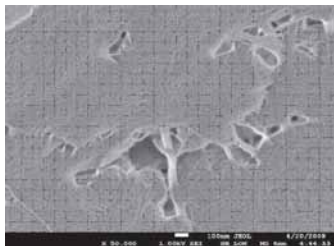
То же самое происходит и в твердом политетрафторэтилене. Его надмолекулярная структура сформирована кристаллитами с выпрямленными цепями и аморфной фазой, занимающей межкристаллитное пространство. Однако ПТФЭ не был бы собой, если б здесь обошлось без сюрприза. Выяснилось, что в твердом состоянии этот полимер имеет еще один, третий уровень самоорганизации, несвойственный ни одному полимеру. Рассмотрим этот факт более обстоятельно.

После полимеризации тетрафторэтилена получается не твердый массив полимера, а порошок, состоящий из частиц размером порядка десятков микрон и степенью кристалличности до 98%. Так вот, оказалось, что твердые частицы порошка полимера при нагревании до температуры плавления (327°C) и выше сохраняют чрезвычайно высокую вязкость. Причем настолько высокую (10^{11} Пуаз), что его расплав не течет. Причина этого — в уже упомянутой жесткости и стержнеобразной форме негибких макромолекул, высокой молекулярной массе (до 2×10^7), а значит, большой длине цепей, способных участвовать в образовании многих кристаллических частиц. В результате система оказывается сильно связанной — отсюда такая вязкость и нетекучесть в расплавленном состоянии.

Практически все известные полимеры превращаются в жидкости, поэтому готовые изделия из них получают литьем, горячей штамповкой или экструзией. Но для ПТФЭ эти методы непригодны, поскольку частицы порошка не образуют однородную жидкую смесь. Промышленная технология, которую разработали еще в 40-е годы XX века, близка к методам порошковой металлургии — порошок прессуют в форме, затем спекают в печах при температурах плавления. Однако что при этом делать с высокой вязкостью, которая по-прежнему не позволяет частицам смешиваться, а значит, не дает образоваться однородному твердому телу? Ответ на этот вопрос до сих пор не найден. Поэтому весь фторопласт, выпускаемый в мире, имеет сверхвысокую по сравнению с нормальными полимерами пористость, которая так и остается в заготовке после ее спекания. Вокруг пор образуются иные надмолекулярные структуры, чем в основной массе полимера. Прежде всего, это протяженные нитеобразные кристаллиты диаметром 5—10



1
Поры в ПТФЭ после прессования и спекания



2
Внутренняя структура частиц порошка в ПТФЭ

нм, хорошо видные на электронных микрофотографиях ПТФЭ (рис. 1). Исследования показывают, что нитеобразные кристаллиты и поры образуются еще на стадии полимеризации в частицах порошка до их переработки в твердый полимер (рис. 2). Собственно, они-то и формируют новую надмолекулярную структуру в готовом изделии, сохраняющуюся после спекания частиц порошка.

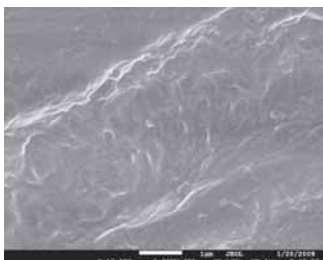
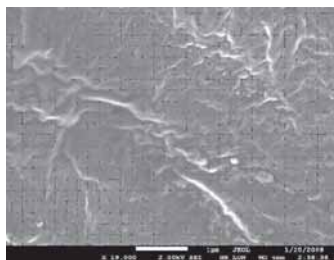
Есть еще два фактора, способствующие образованию пор в политетрафторэтилене: низкая поверхностная энергия и малая растворимость газов в кристаллической фазе. Первый ответствен за то, что в вязкой среде сохраняются «пузырьки», которые не могут схлопнуться за счет поверхностного натяжения. Второй приводит к тому, что при спекании порошка при высоких температурах растворенные в полимере газы стремятся выпасть в отдельную фазу. Подобное же явление мы наблюдаем при нагревании воды — это так называемая стадия кипения «белый ключ».

Существуют также трудно контролируемые технологические факторы, влияющие на этот уровень самоорганизации полимера. Так, типичный образец может содержать 1—2% пор, а нетипичный — до 5%. По современной классификации все это наноструктуры, поскольку основная часть нитеобразных кристаллитов и пор имеет размеры 10—100 нм. Именно они оказывают драматическое влияние на макроскопические свойства ПТФЭ, о чем пойдет речь ниже.

Радиацией по полимеру

Известно, что фторопласт боится радиации — она вызывает разрывы С—С—связей в основной цепи. Однако однозначного ответа на то, почему даже малые дозы так резко уменьшают прочность полимера, пока нет. Впрочем, радиационную нестойкость ПТФЭ проявляет при умеренных температурах, не выше температуры плавления.

В 90-е годы прошлого столетия японские ученые (Я.Табата, А.Осима и др.) опровергли устоявшееся мнение о радиационной деструкции ПТФЭ. Они обнаружили, что если воздей-



3
Залечивание пористых наноструктур радиационной закалкой



4
Заготовки из ПТФЭ

ствовать на полимер радиацией при температурах выше температуры плавления, то полимерные цепочки не разрываются, а сшиваются. Сегодня это направление — радиационное сшивание ПТФЭ в расплаве — интенсивно развивают японские и немецкие исследователи, применяя для этого мощные электронные ускорители. Ускоренные электроны (обычно используют 5 МэВ) имеют ограниченный пробег в веществе, поэтому западная технология предполагает модификацию пленок, лент или пластин толщиной нескольких миллиметров.

В России у подобных исследований гораздо более давняя история, поскольку они проводились с начала 50-х годов прошлого столетия. Хорошо известны работы ученых Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я.Карпова по радиолитизу ПТФЭ в расплаве (Н.А.Словохотова, В.С.Тихомирова и др.). Тогда же (в 50-е и затем в 70-е годы) были опубликованы первые результаты об упрочнении ПТФЭ после облучения в расплаве и высказано предположение о сшивании полимерных цепей.

Действительно, для простейшего углеводорода полиэтилена надежно доказано, что при облучении происходит сшивание цепей. Под действием радиации отрывается атом водорода и получается радикал, который соединяется с радикалом соседней цепи и образует поперечную сшивку. Механические характеристики (модуль упругости, предел текучести и др.) при этом улучшаются. По аналогии ученые предположили, что с политетрафторэтиленом происходит то же самое, хотя с ним все далеко не так очевидно.

Мы вернулись к этим исследованиям в начале 2000-х годов. Согласно данным японских авторов, сшивание макромолекул во фторопласте происходит при дозах облучения более 50 Мрад. Казалось бы, меньшие дозы не должны были бы сильно изменять свойства полимера. Однако мы обнаружили, что это не так. Облучение ПТФЭ гамма-лучами в расплаве малыми дозами (не более 20 Мрад) приводит к модификации с уникальным сочетанием свойств. Надо сказать, что у гамма-квантов есть преимущество — их пробег в веществе гораздо больше, чем у электронов, а значит, появляется возможность обрабатывать крупные заготовки полимера. После такой модификации получается фторопласт, лишенный недостатков исходного полимера, но обладающий всеми его преимуществами. Он приобретает сверхвысокую износостойкость (эта характеристика улучшается в 40 000 раз!), меньшую скорость ползучести (в 30—50 раз), повышенную радиационную стойкость (в 10^2 и более раз) и оптическую прозрачность в видимой области спектра (в 2—3 раза). При этом коэффициент трения даже снижается (на 20—30%), а диэлектрические, антиадгезионные и химические свойства остаются такими же, как у исходного полимера.

Оказалось, что вовсе не сшивка макромолекул ответственна за столь драматические изменения свойств, а другие процессы. В них радиации отводится роль спускового крючка — она запускает механизм надмолекулярной перестройки, или дру-



5
Заготовки ПТФЭ в опытной установке перед закалкой

гими словами механизм реорганизации наноструктур. Как действует этот механизм? Очень просто. Вспомним, что радиация вызывает деструкцию макромолекул, их укорочение, соответственно уменьшая вязкость системы в расплаве. Что происходит при нагревании вязкой среды, в которой есть пузырьки воздуха? Они лопаются в тот момент, когда сила поверхностного натяжения становится больше предела текучести среды. То же самое происходит в ПТФЭ. Предел текучести и вязкость при температурах выше точки плавления снижаются (от 50 до 100 раз), и пористые структуры реорганизуются: вначале исчезают поры с малым радиусом (большей величиной поверхностного натяжения), затем с большим. В этом и заключается механизм реорганизации наноструктур, который управляется радиацией. Вместо пористых формируются новые, более совершенные структуры: кристаллиты и аморфные прослойки (рис. 3).

Вообще, с точки зрения механизма не совсем правильно называть получаемый нами продукт радиационной модификацией ПТФЭ, поскольку под этим обычно понимают изменение химической структуры вещества. В данном случае она изменяется незначительно (разве что цепи становятся короче и увеличивается концентрация концевых групп). Более корректно говорить о способе получения совершенного ПТФЭ путем радиационной «закалки».

Наука — производству

Полимеры изменили окружающий нас мир и теперь их функциональные свойства определяют качество нашей жизни. Уникальность политетрафторэтилена еще и в том, что он не загрязняет окружающую среду — ведь из-за химической стойкости он не разлагается и не выделяет вредных веществ. ПТФЭ не отторгается организмом человека, когда его вшивают в качестве имплантата. Его применяют во всех сферах деятельности человека: в химическом производстве, машиностроении, автомобилестроении, электронике, в бытовой, пищевой, медицинской и космической технике. Несмотря на относительно высокую стоимость (он в 10 раз дороже полиэтилена), его применение часто оказывается просто безальтернативным.

Современные технологии производства обеспечивают довольно широкий ассортимент заготовок. Их выпускают в виде стержней, втулок, пластин с заданным набором размеров (рис. 4), поскольку, как мы говорили выше, порошок прессуют в формах. Потом из заготовок делают детали, обрабатывая их механически. Крупные производители ПТФЭ в России — это Кирово-Чепецкий химический комбинат и завод «Галоген» в Перми. Из зарубежных производителей самый крупный и известный — американская фирма «Дюпон», лидер фторопластовых технологий в мире. Кстати, сам политетрафторэтилен открыл 6 апреля 1938 года один из сотрудников фирмы «Дюпон». Дата известна точно, поскольку педантичный доктор Рой Дж. Планкет вел дневник своих исследований.



6
Футеровка трубопровода ПТФЭ



ТЕХНОЛОГИИ

Низкая износостойкость и высокая ползучесть, о которых мы уже говорили, сильно ограничивали использование ПТФЭ в машинах и механизмах, где он был бы очень кстати в узлах трения и как уплотнительный материал. Многочисленные композиции на его основе немного исправили ситуацию, и сегодня работы в этом направлении продолжаются. Ученые пытаются использовать ультрадисперсные наполнители, применяют разнообразные методы предварительной обработки наполнителя, чтобы он стал активнее и лучше взаимодействовал с полимерной матрицей. Одна из новинок в этом направлении — суперфлувис (композиция на основе углеволокна). Его износостойкость выше, чем у других композиций всего на 10—20%. Надо сказать, что без кардинальной модификации самой полимерной матрицы достичь серьезного результата невозможно. Какой бы наполнитель мы ни вводили, на 80% матрица остается исходной, со всеми особенностями надмолекулярной структуры, о которых шла речь выше. Наполнитель не может запустить механизм перестройки пористых наноструктур, которые и отвечают за нестойкость материала к истиранию, нагрузке и радиации. В этом смысле радиационная закалка в расплаве дала то, чего нельзя было достичь никаким другим способом. Полученные образцы ПТФЭ по износостойкости более чем в 10 раз лучше самых удачных композиций.

Экспериментальные образцы мы получили в 2000–2001 годах, а первый патент — в 2003-м. В 2006 году нас поддержало Российское агентство по науке и инновациям, благодаря которому в нашем институте было создано опытно-промышленное производство (рис. на заставке и рис. 5). Радиационной обработке мы можем подвергать практически все заготовки ПТФЭ, которые выпускает сегодня отечественная промышленность. Конечно, мощность производства (40 тонн/год) — капля в море фторопластов, но в ближайшем будущем новая технология обязательно наберет силу.

В каких областях нужен новый материал? В первую очередь его потребителями станут регулирующая, обратная, запорная, распределительная, смесительная и другая арматура для оборудования теплосетей, нефте- и газопроводов (рис. 6). Речь идет о компрессорах, насосах, шаровых кранах, задвижках, затворах, клапанах. Безусловно, еще одно важнейшее направление — его применение в гидроцилиндрах, а это экскаваторы, бульдозеры, карьерные самосвалы, скреперы, автогрейдеры, бетононасосы, краны, сельхозмашины, гидроманипуляторы, гидропрессы, горно-шахтное оборудование, станочное оборудование, гидроподъемники, гидравлический инструмент и др.

Радиационно-модифицированный ПТФЭ прошел испытания и уже применяется в специальных изделиях с повышенным ресурсом (в шаровых кранах, клапанах, насосах, гидроцилиндрах и др.). Например, в цилиндрах подвески на карьерных самосвалах «БелАЗ». Выгоды очевидны — ресурс увеличивается в 10 и более раз. Но очевидны и трудности — устоявшиеся производственные отношения, корпоративные интересы производителей. Повышенная радиационная стойкость также открыла новому фторопласту дорогу в космос. Он участвует в проектах «Электро», «Фобос-Грунт», «Спектр-УФ», «Фрегат», МЦА в деталях электротехнического, антифрикционного и уплотнительного назначения.

Впереди разработка новой серии композитов, но теперь на основе радиационно-закаленной матрицы.

