

УДК 544.54:678.743

## Радиационно-модифицированный политетрафторэтилен: структура и свойства

С. А. Хатинов, Е. М. Конова, Н. А. Артамонов

*СЕРГЕЙ АМЕРЗЯНОВИЧ ХАТИПОВ — доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией радиационной стойкости полимерных материалов ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: физика полимерных и композиционных материалов, радиационная технология модификации полимеров. E-mail khatipov@cc.nifhi.ac.ru*

*ЕЛЕНА МИХАЙЛОВНА КОНОВА — научный сотрудник лаборатории радиационной стойкости полимерных материалов ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: физико-механические, триботехнические и электрофизические свойства полимерных систем, радиационное модифицирование полимеров. E-mail konova@cc.nifhi.ac.ru*

*НИКОЛАЙ АЛЕКСЕЕВИЧ АРТАМОНОВ — доктор технических наук, профессор, заместитель генерального директора по научной работе и инновационному развитию ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: технологии химических производств, теплообмен, гидродинамика. E-mail nmat@yandex.ru*

105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова, тел./факс (495)917-24-90, (495)916-67-94.

Политетрафторэтилен широко применяется во многих областях промышленности и техники. Особенно эффективен политетрафторэтилен в качестве уплотнительного и триботехнического материала [1—5]. Незаменим он в узлах «сухого» трения, поскольку обладает низким коэффициентом трения по стали и самосмазывающимися свойствами. Однако из-за низкой износостойкости и высокой ползучести политетрафторэтилен в чистом виде не используется в узлах трения. Обычно применяют композиции на его основе с различным содержанием и сочетанием наполнителей (кокс, графит, углеродное волокно, стекловолокно, металлы и их оксиды, ультрадисперсные соединения и др.) [4, 5]. Износ таких композиционных материалов на 2—3 порядка меньше по сравнению с чистым полимером.

Создание композиций до сих пор являлось единственным эффективным путем модифицирования политетрафторэтилена с целью повышения его износостойкости. Возможности химического модифицирования этого полимера крайне ограничены в силу его химической инертности, а синтез сополимеров тетрафторэтилена с другими перфторсоединениями не приводит к получению материалов со свойствами, близкими к композициям. Попытки радиационного модифицирования политетрафторэтилена при комнатной температуре в среде воздуха и в вакууме для повышения его износостойкости не дали практически значимых результатов — хотя износостойкость увеличилась в десятки раз, но

одновременно существенно ухудшились механические характеристики полимера [5].

Главным фактором, ограничивающим (а в большинстве случаев исключаящим) использование политетрафторэтилена как в чистом виде, так и в составе композиций в изделиях специальной техники, работающих в условиях воздействия радиации, является его чрезвычайно низкая радиационная стойкость [1, 5—7]. Действие радиации на политетрафторэтилен приводит к деструкции и значительному снижению его механической прочности при относительно низких с точки зрения радиационной химии поглощенных дозах (порядка 0,1—1 Мрад, что как минимум на порядок ниже дозы, вызывающей деструкцию других полимеров) [1, 6]. Радиационная обработка политетрафторэтилена в расплаве при 360—380 °С была положена в основу метода его утилизации [7]. Поэтому до недавнего времени технология радиационно-химического модифицирования не рассматривалась под углом зрения улучшения физико-химических свойств полимера.

Между тем сравнительно недавно было показано, что облучение политетрафторэтилена при температуре выше температуры плавления кристаллической фазы (327 °С) приводит к получению новых модификаций полимера, обладающих необычными свойствами [8—10]. В настоящее время в этом направлении ведутся интенсивные исследования, представляющие интерес как с точки зрения развития методов радиационного

модифицирования, так и с точки зрения получения новых перспективных материалов с улучшенным и уникальным комплексом свойств [11—22].

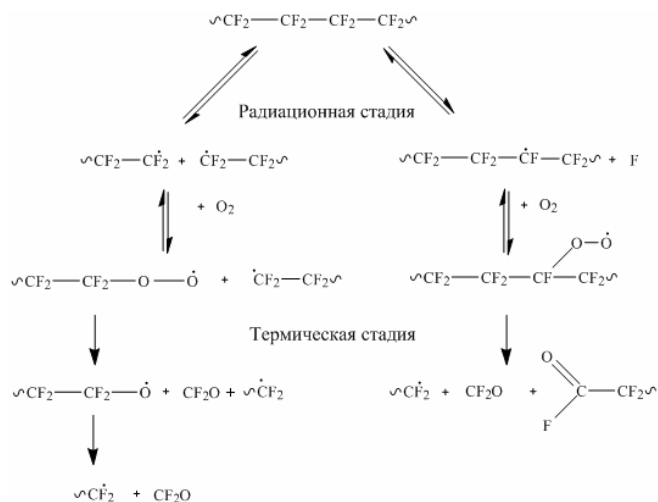
В работах по установлению структуры модификаций политетрафторэтилена с использованием широкого спектра физико-химических методов [12—20] изменение физико-химических свойств пленок было интерпретировано образованием пространственной сетки узлов сшивания полимерных цепей. Возможность радиационно-химического сшивания цепей политетрафторэтилена в расплаве обсуждалась в работах [23—25]. Аномалии в поведении полимера, связанные с неожиданно низкой степенью его деструкции вследствие облучения в расплаве, отмечались в работе [26].

В НИФХИ им. Л.Я. Карпова были синтезированы модификации политетрафторэтилена в виде блочных образцов при воздействии  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  (1,25 МэВ) [22]. В отличие от модификаций, полученных в упомянутых выше работах, облучение проводилось в присутствии примеси кислорода, растворенного в объеме блочных образцов при относительно малых поглощенных дозах (до 20 Мрад). Несмотря на небольшие дозы, были достигнуты неожиданно высокие изменения макроскопических свойств: износостойкости до  $10^4$  раз и ползучести до  $10^2$  раз. Сделан вывод о доминирующей роли в наблюдающихся эффектах изменения морфологии полимера за счет накопления радиационных дефектов в кристаллической фазе.

В данной статье представлены результаты исследований структуры и свойств радиационных модификаций политетрафторэтилена, получаемых при малых дозах облучения вблизи температуры плавления кристаллитов.

### Структурно-химические особенности радиационно-модифицированного политетрафторэтилена

Основными первичными продуктами при воздействии ионизирующего излучения на политетрафторэтилен являются концевые ( $\cdot\text{CF}_2\text{—CF}_2\text{—}$ ) и серединные ( $\text{—CF}_2\text{—}\cdot\text{CF—CF}_2\text{—}$ ) фторалкильные макрорадикалы, образующиеся в результате отрыва атомов фтора и разрыва основной цепи полимера (схема 1). Соотношение выходов концевых и серединных радикалов при радиационном модифицировании в вакууме при комнатной темпе-



ратуре составляет приблизительно 1:10 при суммарном радиационно-химическом выходе 0,07—0,25 (1/100 эВ) [27]. В присутствии молекулярного кислорода доминирующим процессом является образование концевых ( $\text{—CF}_2\text{—CFOO}\cdot$ ) и серединных ( $\text{—CF}_2\text{—CFOO}\cdot\text{—CF}_2\text{—}$ ) пероксидных макрорадикалов (схема 2) с соотношением выходов, близким к 1:1, и суммарным выходом 0,12—0,22 [27].

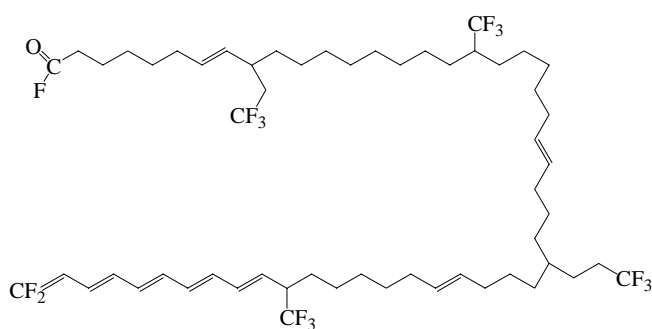
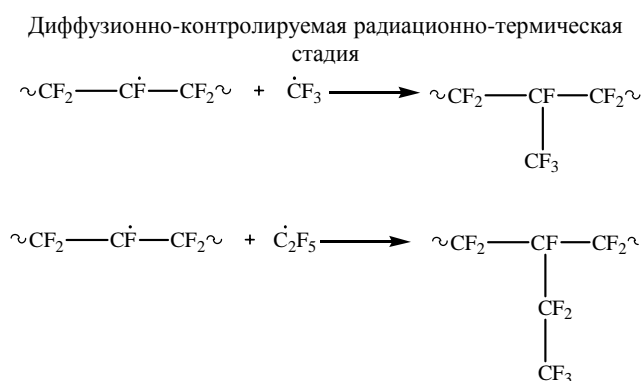
Фторалкильные и пероксидные радикалы в цепи политетрафторэтилена при комнатной температуре имеют очень большие времена жизни. Их термический распад наблюдается при температурах выше  $100\text{ }^\circ\text{C}$  и приводит к формированию концевых двойных связей ( $\text{—CF=CF}_2$ ), концевых групп  $\text{—CF}_3$  и  $\text{—CFO}$ , низкомолекулярных газообразных продуктов  $\text{CF}_2\text{O}$  и перфторалкенов (см. схемы 1 и 2). При термическом распаде макрорадикалов, локализованных вблизи концов цепи, образуются низкомолекулярные свободные радикалы  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\cdot$  ( $\text{CF}_3\cdot$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\cdot$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7\cdot$  и др.). В реакциях атомарного фтора с серединными и концевыми радикалами образуются серединные и концевые двойные связи, молекулярный фтор и фторметан [1, 27].

Таким образом, при высокотемпературном (выше  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) радиационном облучении политетрафторэтилена происходит накопление концевых трифторметильных и карбонильных групп, изолированных концевых и серединных двойных связей.

В случае облучения при температуре выше точки плавления политетрафторэтилена надежно идентифицировано образование разветвлений цепи ( $\text{—CF}<$ ), боковых ответвлений  $>\text{CF—CF}_3$  и  $>\text{CF—C}_2\text{F}_5$ , концевых ( $\text{—CFO}$ )-групп, двойных связей ( $\text{—FC=CF—}$ ,  $\text{—CF=CF}_2$ ), а также зафиксировано значительное увеличение концентрации концевых  $\text{—CF}_3$ -групп, возникающих за счет деструкции основных цепей полимера [13—20]. Обнаружена также еще одна группа дефектов, образующихся при облучении политетрафторэтилена в расплаве, а именно, полисопряженные  $\pi$ -связи, на существование которых указывает появление флуоресценции в видимой части спектра [21].

Все перечисленные продукты, за исключением разветвлений цепи, боковых ответвлений и полиенов, давно известны; они возникают при радиоллизе полимера и в условиях комнатной температуры, что указывает на протекание подобных радиационно-химических процессов. Однако в отличие от процесса, протекающего при частично кристаллическом состоянии политетрафторэтилена, в расплаве радиоллиз осуществляется более гомогенно не только в аморфной, но и в упорядоченной мезофазе, поскольку несмотря на высокую вязкость расплава газопроницаемость полимера вблизи и выше температуры плавления резко повышается [1]. Низкомолекулярные продукты имеют более высокую диффузионную подвижность, что способствует увеличению вероятности вторичных реакций этих продуктов с макрорадикалами.

Наибольший интерес представляют низкомолекулярные свободные радикалы  $C_nF_{2n+1}^{\bullet}$ , рекомбинация которых с макрорадикалами приводит к образованию разветвлений цепи и боковых ответвлений (схема 3). Образование полиенов связано с ростом цепи сопряжения за счет миграции свободной валентности и ее стабилизации вблизи двойной связи [21]. Этот механизм обеспечивает локализацию процесса накопления ненасыщенности в пределах выделенного участка полимерной цепи. Обобщенная структура полимерной цепи модифицированного политетрафторэтилена представлена на схеме 4.



Дефекты, замороженные после облучения в кристаллической фазе, разрушают кристаллическое ядро частиц, уменьшают размер кристаллитов и способствуют

увеличению прочности кристаллитов к сдвиговой деформации. Все это приводит к возникновению физических зацеплений кинетических сегментов макромолекул, гомогенизации надмолекулярной структуры и снижению пористости.

### Характеристики радиационных модификаций политетрафторэтилена

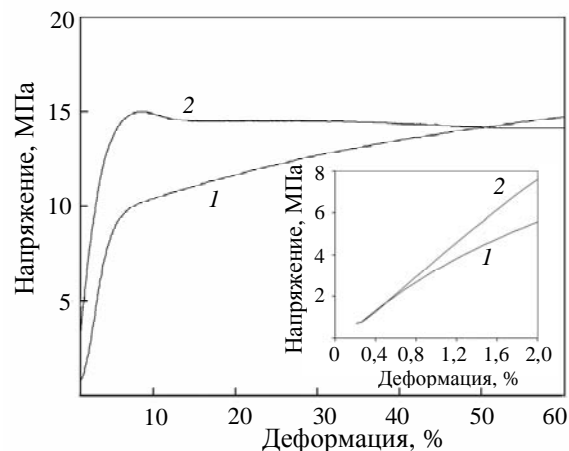
#### Прочность при растяжении

Ниже представлены результаты испытаний механических свойств стандартных исходных и облученных пластин и пленок политетрафторэтилена, полученных строжкой исходных и облученных блоков.

Рис. 1 показывает зависимость напряжения от относительной деформации исходной и облученной пластин при равномерной скорости растяжения 20 мм/мин. Для исходной пластины (кривая 1) характерно монотонное нелинейное нарастание напряжения в области малых и больших деформаций.

Деформационные кривые для исходного полимера свидетельствуют об отсутствии явно выраженного предела текучести и гомогенном характере деформации за счет пространственно однородного сдвига полимерных цепей. На начальном участке в области малых деформаций зависимость также нелинейна, что указывает на значительный вклад пластической неупругой деформации. Наличие кристаллических областей не является препятствием для развития такой деформации в связи с низкой прочностью кристаллитов политетрафторэтилена по отношению к деформации сдвига [1]. Данные рентгеноструктурного анализа, полученные нами для исходных политетрафторэтиленовых пластин, подвергнутых вытяжке до 200%, показали, что степень кристалличности в процессе деформации увеличивается с 59 до 67%. Этот результат прямо указывает на реорганизацию надмолекулярной структуры в направлении действия внешней силы в ходе развития ползучести.

Для облученного политетрафторэтилена характер



**Рис. 1.** Деформационные кривые для исходной (1) и радиационно-модифицированной (2) пластины политетрафторэтилена (толщина 3 мм).

Скорость растяжения 20 мм/мин; поглощенная доза 200 кГр

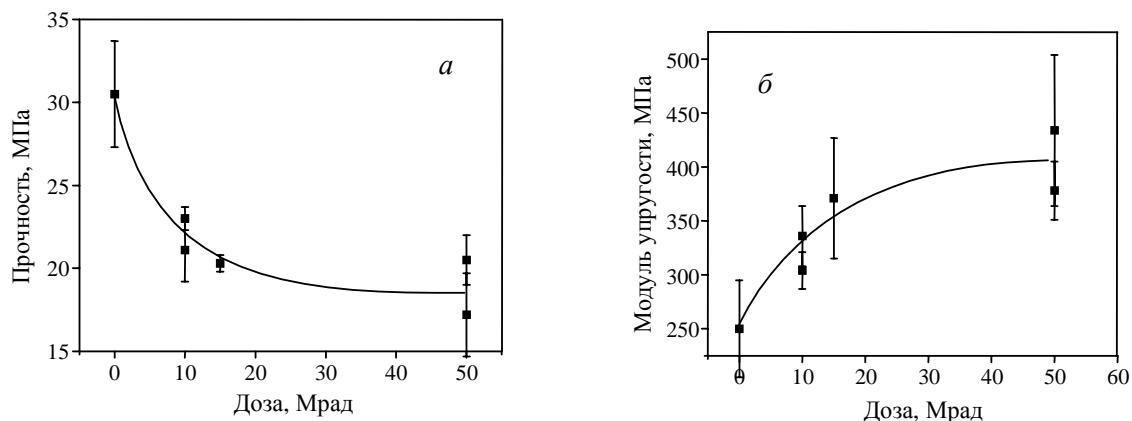


Рис. 2. Зависимость прочности (а) и модуля упругости (б) пленки политетрафторэтилена (толщина 150 мкм) от поглощенной дозы.

Скорость растяжения 10 мм/мин

зависимости напряжения от деформации существенно иной. На деформационных кривых появляется максимум, соответствующий образованию шейки, за ним следует плато, отвечающее области удлинения шейки (рис. 1, кривая 2). Начальный участок деформации близок к линейному.

На рис. 2 приведены данные испытаний пленочных образцов. Видно, что модуль упругости, определенный по наклону деформационных кривых на начальном участке (обычно в интервале величины деформации от 0,5 до 2%), увеличивается с ростом дозы облучения, а прочность уменьшается.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что радиация нарушает совершенство кристаллических областей полимера и тем самым затрудняет развитие гомогенного скольжения в них. Для такого пластичного полимера, как политетрафторэтилен, у которого сильно выражен неупругий компонент деформации, препятствия развитию ползучести заметно повышают модуль упругости. Эффект затрудненного гомогенного

сдвига способствует формированию шейки и переходу в состояние ньютоновского течения в области плато. Шейка в процессе вытяжки утончается вплоть до разрыва, не распространяясь на всю рабочую часть образца, при этом прочность при разрыве оказывается существенно ниже, чем у исходного полимера. Величина деформации при достижении предела текучести при поглощенных дозах 10—50 Мрад составляет 7—10%. Относительное удлинение при разрыве 100—250%. Отметим, что прочность при растяжении радиационно-модифицированного политетрафторэтилена становится близка к типичным значениям для композиций на основе полимера, выпускаемых промышленностью: Ф-4К20 (литейный кокс марки КЛ-1 — 20%), Ф-4С15 (алюмоборосиликатный стеклопорошок — 15%) и Ф-4УВ15 (углеродное волокно грален — 15%).

#### Ползучесть при растяжении

При исследовании ползучести радиационно-модифицированного политетрафторэтилена измеряли

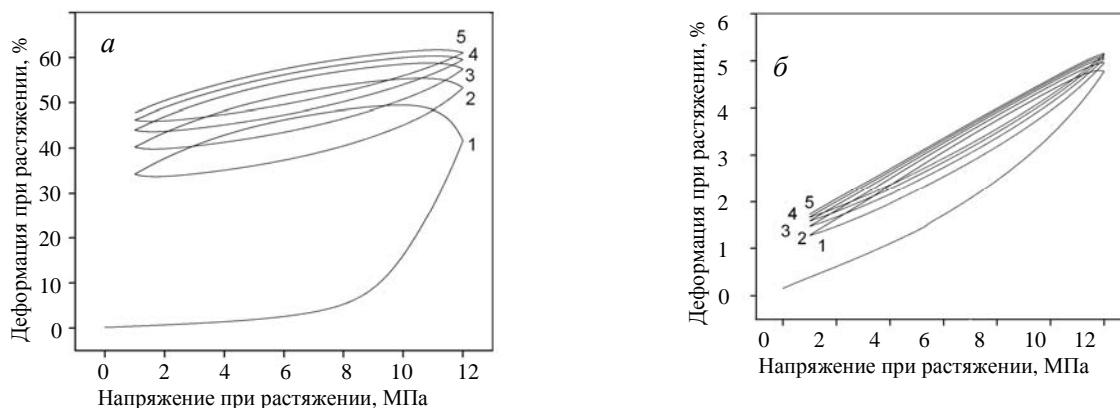
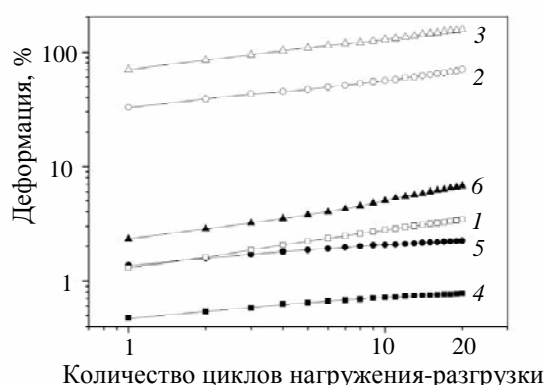


Рис. 3. Деформация исходной (а) и радиационно-модифицированной (б) пластины политетрафторэтилена (толщина 3 мм) при циклическом растяжении.

1, 2, 3, 4, 5 — номера циклов; максимальная и минимальная нагрузка в цикле 12 и 1 МПа, соответственно, скорость нагружения-разгрузки 4 МПа/мин. Поглощенная доза 20 Мрад



**Рис. 4.** Зависимость деформации исходной (кривые 1—3) и модифицированной (кривые 4—6) пластин политетрафторэтилена (толщина 3 мм) от количества циклов нагружения-разгрузки (в логарифмических координатах).

Поглощенная доза 20 Мрад. Максимальная и минимальная нагрузка в цикле 12 и 1 МПа, соответственно; скорость нагружения-разгрузки 4 МПа/мин

деформацию образцов при циклическом нагружении (рис. 3). Деформационные кривые для исходного полимера (рис. 3а) имеют вид восходящей спирали. После достижения максимальной деформации в первом цикле нагружения и снижения нагрузки до минимального значения размер образца не восстанавливается до первоначального значения, т.е. возникает неупругая (или медленно обратимая) пластическая деформация. Каждый последующий цикл нагружения-разгрузки приводит к нарастанию общей деформации и ее необратимой части. Обратимая часть деформации с увеличением числа циклов уменьшается от 20% в первом цикле, до 15% — во втором. При этом доля обратимой деформации в ее общей величине составляет ~25%.

Поведение облученной пластины при циклической нагрузке существенно иное: значительно снижается общая деформация и ее необратимая часть (рис. 3б). Величина обратимой деформации мало зависит от числа циклов, а ее доля в общей деформации увеличивается до 72%.

На рис. 4 и в табл. 1 представлены результаты измерений неупругой деформации для 20-ти циклов при

различных величинах максимальной нагрузки в цикле. Как видно из рис. 4, зависимость деформации от числа циклов во всех случаях практически линейна, т.е. ее зависимость от времени при заданных условиях испытаний представляет собой степенную функцию  $\epsilon \sim t^\alpha$ , а скорость ползучести уменьшается со временем по закону  $\dot{\epsilon} \sim \alpha t^{\alpha-1}$ . Как видно из приведенных в табл. 1 данных, скорость ползучести модификаций политетрафторэтилена уменьшается по отношению к исходному материалу в четыре раза при нагрузке 4 МПа и приблизительно в 30 раз при нагрузке 14 МПа. Что касается показателя  $\alpha$ , то он изменяется менее значительно, причем при нагрузке 14 МПа для облученного материала он становится выше, чем у исходного. Это связано с тем, что нагрузка 14 МПа для модифицированного образца близка к разрывной, тогда как для исходной пластины она составляет только 50—60% от разрывной прочности. При одинаковых относительных величинах нагрузки ползучесть облученного материала существенно ниже, чем у исходного.

С увеличением поглощенной дозы скорость ползучести модифицированного политетрафторэтилена монотонно снижается: в 27 раз по сравнению с исходным образцом при дозе 20 Мрад и 52 раза — при дозе 40 Мрад. Но поскольку увеличение дозы ведет также к уменьшению прочности полимера, то оптимальная эффективность модифицирования достигается при промежуточных значениях дозы облучения.

#### Ползучесть при сжатии

Значительное снижение ползучести и появление упругой компоненты деформации для радиационных модификаций политетрафторэтилена подтверждаются результатами испытаний на сжатие. Определяли общую деформацию цилиндрических образцов за 24 ч действия нагрузки ( $\epsilon_\Sigma$ ) и остаточную (необратимую) часть деформации через 24 ч после снятия нагрузки ( $\epsilon_{необр}$ ). При нагрузке 14 МПа деформация модифицированных стержней за 24 ч имеет практически полностью упругий характер. Остаточная деформация составляет небольшую величину — всего 2%, тогда как для исходного материала она равна 75% (табл. 2). При увеличении нагрузки до 28 МПа эти величины для исходного и мо-

Таблица 1

#### Скорость ползучести исходных и радиационно-модифицированных политетрафторэтиленовых пластин при различных значениях максимальной нагрузки в цикле.

Толщина пластины 3 мм, поглощенная доза 20 Мрад.

$\alpha$  — показатель степенной зависимости деформации от времени в условиях циклической нагрузки:  $\epsilon \sim t^\alpha$ ;  $V_{20} = (d\epsilon/dt)_{20}$  — скорость ползучести в момент окончания 20-го цикла

Параметр	Исходный образец				Модифицированный образец			
	Нагрузка, МПа				Нагрузка, МПа			
	4	8	12	14	4	8	12	14
$\alpha$	0,17	0,32	0,25	0,27	0,06	0,17	0,17	0,36
$V_{20}$ , %/мин	0,08	0,43	14,78	60,04	0,02	0,07	1,35	2,25

Таблица 2

**Деформация при сжатии исходного и модифицированного образцов политетрафторэтилена.**

Образцы — стержни диаметром 10 мм и высотой 20 мм. Доза облучения 20 Мрад.

$\epsilon_{\Sigma}$  — общая деформация за 24 ч действия нагрузки,  $\epsilon_{\text{необр}}$  — необратимая деформация через 24 ч после снятия нагрузки,  $\epsilon_{\text{необр}}/\epsilon_{\Sigma}$  — доля необратимой деформации

Параметр	Исходный образец		Модифицированный образец	
	Нагрузка, МПа		Нагрузка, МПа	
	14	28	14	28
$\epsilon_{\Sigma}$ , %	16	40	8	23
$\epsilon_{\text{необр}}$ , %	12	25	0,2	5
$\epsilon_{\text{необр}}/\epsilon_{\Sigma}$ , %	75	62	2	22

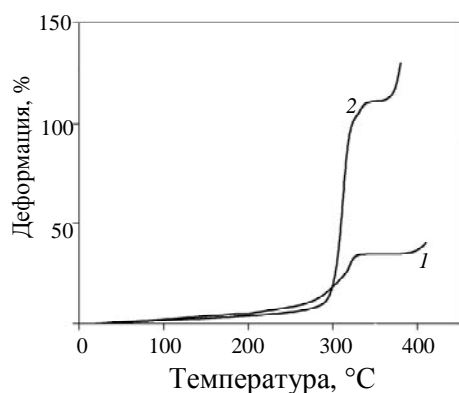
дифицированного образцов политетрафторэтилена составляют соответственно 62 и 22%.

Таким образом, скорость ползучести модифицированного политетрафторэтилена при сжатии остается много меньше, чем для исходного образца.

*Термомеханические свойства*

Согласно выше представленным результатам вероятной причиной снижения ползучести и появления упругой реакции в радиационно-модифицированном политетрафторэтилене является накопление радиационных дефектов в кристаллической фазе. В связи с этим представляло интерес исследовать температурную зависимость деформации модификаций полимера вблизи и выше точки плавления кристаллитов. Такие зависимости были получены для пленочных образцов толщиной 100 мкм при скорости нагрева 2—3 град/мин (рис. 5).

Вид термомеханических кривых показывает, что при приближении к температуре плавления кристаллитов



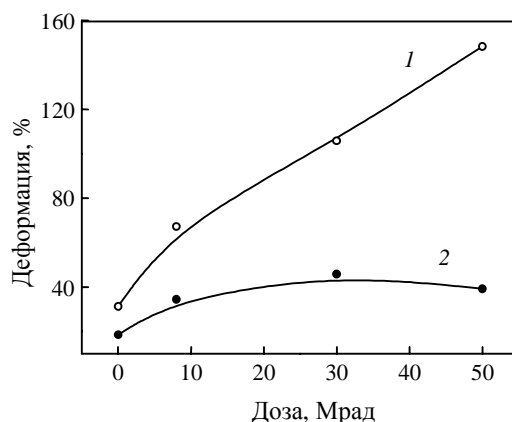
**Рис. 5.** Температурная зависимость деформации исходной (1) и радиационно-модифицированной (2) пленок политетрафторэтилена.

Толщина пленки 100 мкм; нагрузка 0,625 МПа; поглощенная доза 20 Мрад

деформация резко увеличивается, причем для модифицированного политетрафторэтилена скачок деформации значительно выше, чем для исходного материала. После прохождения точки плавления устанавливается плато — деформация остается постоянной и не зависит от температуры. Вблизи 400 °С на термомеханических кривых наблюдается второй скачок, связанный с развитием разрывной деформации.

Таким образом, если для модифицированных образцов в кристаллическом состоянии при заданной нагрузке суммарная деформация значительно ниже, чем для исходных образцов, то в области расплава картина обратная: суммарная деформация модифицированного образца значительно выше. Для определения соотношения необратимой и обратимой частей деформации в ходе регистрации термомеханических кривых проводили разгрузку образцов. На рис. 6 показаны зависимости общей и необратимой деформации от дозы облучения. Оказалось, что общая деформация модифицированных образцов возрастает в основном за счет увеличения ее обратимой части. При повышении дозы облучения необратимая деформация в области расплава изменяется незначительно, а обратимая деформация увеличивается существенно. Для исходных образцов она составляет 40%, а для модифицированных образцов достигает 80%. Таким образом, в состоянии расплава модифицированные образцы обнаруживают каучукоподобное поведение (развитие достаточно большой обратимой деформации — более 100%).

Полученный результат указывает на увеличение межмолекулярного связывания полимерных цепей в кристаллических областях полимера за счет радиационных дефектов. В частности, возможно образование сшивок полимерных цепей. Однако, согласно [14], выход сшивок при 100 Мрад невысок (0,2/100 эВ) и снижается с уменьшением дозы (при 50 Мрад сшивки вообще не были обнаружены). Возможна также деструкция полимерных цепей с образованием трифторметильных и карбонильных концевых групп, ненасыщенных



**Рис. 6.** Зависимость деформации пленки политетрафторэтилена (100 мкм) в области температур выше точки плавления от поглощенной дозы:

1 — общая деформация; 2 — необратимая часть деформации

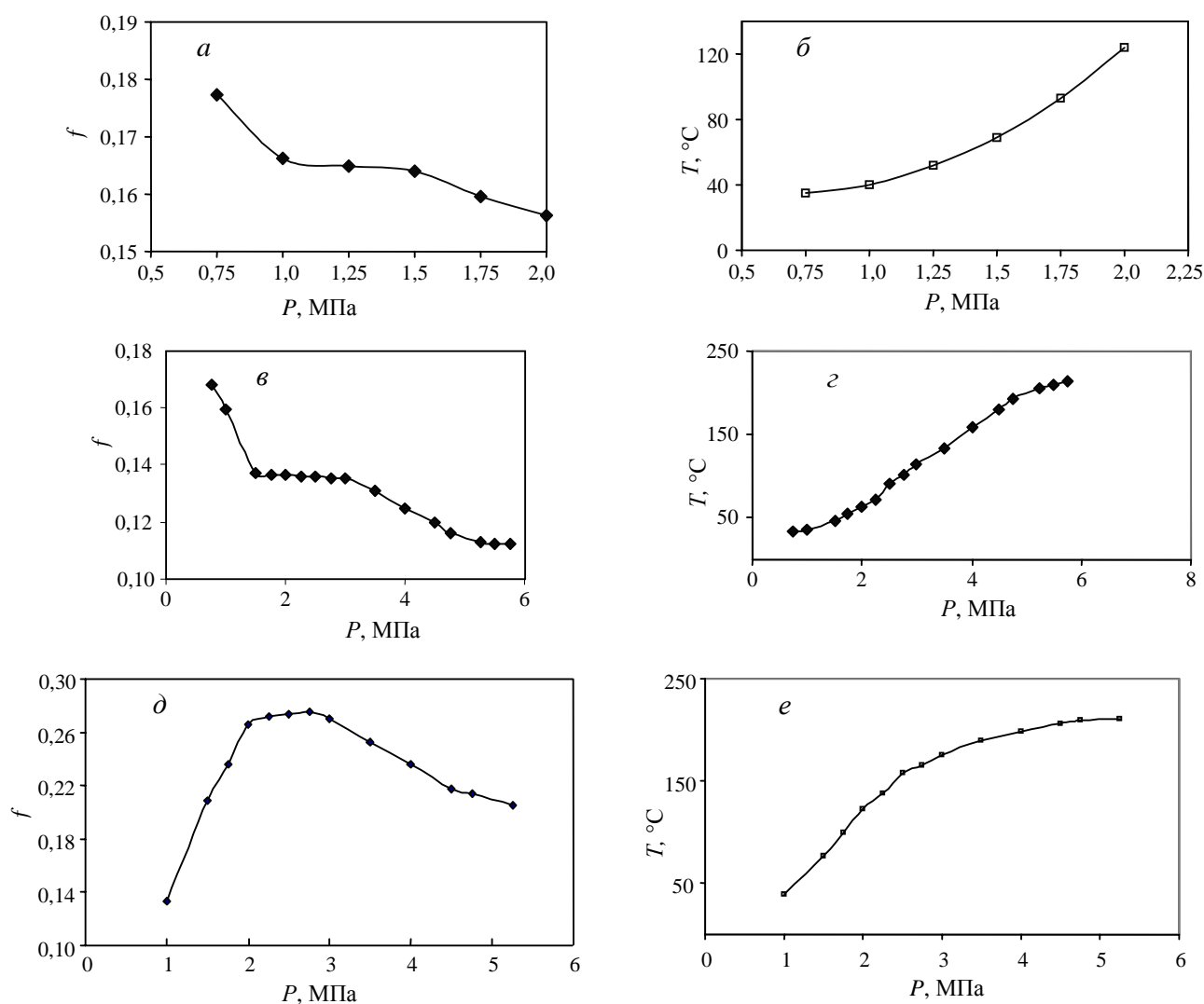


Рис. 7. Зависимость коэффициента трения  $f$  и температуры в зоне контакта от нагрузки  $P$  для исходной (а, б) и радиационно-модифицированной (в, з) композиций Ф-4КС2 и радиационной модификации политетрафторэтилена (д, е).

Поглощенная доза 20 Мрад

связей и короткоцепных боковых ответвлений [14, 16—20]. В случае жесткой спиральной конфигурации цепи такие дефекты увеличивают ее гибкость, нарушают симметрию кристаллитов и затрудняют скольжение участков цепей относительно друг друга и в целом сдвиговую деформацию кристаллитов.

#### Износостойкость радиационных модификаций

Наиболее ярко эффект радиационного модифицирования проявляется в отношении износостойкости. Испытания на износостойкость по кинематической схеме «палец-диск» (при скорости 1 м/с и нагрузке 2,5 МПа) показали, что износ радиационных модификаций политетрафторэтилена снижается в  $10^4$  раз по сравнению с исходным полимером и он меньше, чем у таких широко применяющихся композиций на основе политетрафторэтилена как Ф-4К20, Ф-4УВ15, Ф-4С15 и Ф-4КС2 [4, 22].

Одним из параметров, характеризующих работоспособность материала в узле трения, является  $pV$ -фактор. Считается, что для многих материалов произведение давления на линейную скорость скольжения в зоне трения является универсальной величиной в широком интервале значений. Тогда, зная предельную величину  $pV_{пр}$ , можно найти предельные значения скорости или нагрузки в зависимости от того, какой параметр задан по условиям работы. При определении  $pV_{пр}$  постепенно увеличивают нагрузку на испытуемый образец или скорость в зоне трения с одновременной фиксацией текущих значений температуры в зоне трения и коэффициента трения. Эксперименты проводятся до момента разрушения образца, определяемого по резкому нарастанию износа. Такие испытания политетрафторэтилена и его модификаций были проведены нами в режиме «ролик-вкладыш» при скорости скольжения 1 м/с.

Таблица 3

**Результаты коррозионных испытаний сплавов в контакте с радиационно-модифицированным политетрафторэтиленом (доза облучения 20 Мрад)**

Испытуемый образец	Состояние поверхности образцов после испытаний	
	контрольная поверхность	поверхность в контакте с полимером
<b>Испытания при 60 °С</b>		
Алюминиевый сплав АМГ-6М, не анодированный	Небольшая равномерная коррозия	Небольшая равномерная коррозия, питтинги
Алюминиевый сплав Д16Т (не плакированный, анодированный)	Без изменений	Без изменений
Алюминиевый сплав Д16АТ, плакированный	Помутнение зеркальной поверхности	Помутнение зеркальной поверхности
Алюминиевый сплав Д16АТ с анодно-оксидным нихромованным покрытием	Без изменений	Без изменений
Нержавеющая сталь Х18Н10Т химически пассивированная	Без изменений	Без изменений
Конструкционная сталь 30ХГСА	Единичные питтинги и язвы до 1 мм	Единичные питтинги и язвы
Конструкционная сталь 30ХГСА, с хромированным покрытием	Без изменений	Без изменений
Титановый сплав ОТ4-1	Без изменений	Без изменений
<b>Испытания при 250 °С</b>		
Нержавеющая сталь Х18Н10Т, химически пассивированная	Без изменений	Без изменения
Конструкционная сталь 30ХГСА	Единичные питтинги и язвы до 1 мм	Питтинги и язвы
Конструкционная сталь 30ХГСА с хромированным покрытием	Без изменений	Без изменений
Титановый сплав ОТ4-1	Без изменений	Без изменений

На рис. 7 представлены зависимости коэффициента трения и температуры в зоне трения от величины нагрузки для радиационной модификации политетрафторэтилена, исходной и радиационно-модифицированной композиций Ф-4КС2 (наполнитель — кобальт синий, 2%). (Данные для исходного политетрафторэтилена не приводятся, поскольку он разрушается в условиях эксперимента при нагрузках менее 1 МПа.) Показательно, что радиационное модифицирование композиции Ф-4КС2 приводит к существенному снижению коэффициента трения и температуры в зоне контакта и почти в три раза увеличивает  $pV_{тр}$ : 2,0 и 5,75 МПа·м/с для Ф-4КС2 и ее модификации, соответственно. Уровень значений  $pV_{тр}$  для радиационной модификации ненаполненного политетрафторэтилена увеличивается до значений, характерных для лучших антифрикционных композиций, а температура в зоне трения при сопоставимых нагрузках значительно ниже [28].

*Коррозионная активность радиационных модификаций*

Для применения модификаций политетрафторэтилена в качестве деталей антифрикционного и уплотнительного назначения важную роль играет их взаимодей-

ствие с поверхностью контртела. Испытанию на коррозионную активность в контакте с различными металлами подвергались образцы в виде ленты (толщина 1 мм, размер 30×70 мм), полученной строжкой модифицированного блока политетрафторэтилена (доза облучения 20 Мрад). Проведено восемь циклов испытаний, режим одного цикла: нагрев образца до 60 и 250 °С и выдержка в течение 12 ч с последующей обработкой в влагокамере в течение 6,5 сут.

Визуальная оценка состояния поверхности образцов после испытаний (табл. 3) показала, что при контакте металлических материалов с модифицированным политетрафторэтиленом при температурах 60 и 250 °С не наблюдается усиление коррозии алюминиевых сплавов АМГ-6М, Д16АТ плакированного, Д16АТ с анодно-оксидным покрытием, нержавеющей стали Х18Н10Т химически пассивированной, конструкционной стали 30ХГСА без покрытия и с хромовым покрытием, титанового сплава ОТ4-1.

Таким образом, модификация политетрафторэтилена практически не утрачивает химической стойкости и как исходный аналог может применяться при температурах до 250 °С в контакте с нержавеющими сталями, хромированными конструкционными сталями, алюминиевыми и титановыми сплавами.



### Заклучение

Представленные данные указывают на перспективность применения радиационно-химической технологии получения модификаций политетрафторэтилена. Радиационно-модифицированный полимер обладает повышенными эксплуатационными характеристиками и имеет преимущества перед композиционными материалами в применении в качестве деталей антифрикционного и уплотнительного назначения.

\* \* \*

Авторы выражают глубокую признательность за участие в проведении испытаний и обсуждение результатов сотрудникам НПО им. С.А. Лавочкина (Москва) В.М. Цвелеву и С.В. Алексееву, ИММС им. В.А. Белого (Гомель, республика Беларусь) В.Н. Адерихе и П.Н. Граковичу, ВИАМ (Москва) Э.Я. Бейдеру и Ю.В. Сытому, ОАО «Галоген» (Пермь) С.Г. Остреру.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского агентства по науке и инновациям в рамках государственного контракта № 02.523.12.3002.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Фторполимеры. Под ред. Л. Уолла. Пер. с англ. Под ред. И.Л. Кнунынца, В.А. Пономаренко. М.: Мир, 1975, 448 с.
2. Пугачев А.К., Росляков О.А. Переработка фторопластов в изделия. Л.: Химия, 1987, 182 с.
3. Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978, 228 с.
4. Машков Ю.К., Овчар З.Н., Суриков В.И., Калистратова Л.Ф. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. М.: Машиностроение, 2005, 239 с.
5. Истомин Н.П., Семенов А.П. Антифрикционные свойства композиционных материалов на основе фторполимеров. М.: Наука, 1981, 460 с.
6. Радиационная стойкость органических материалов. Справочник. Под ред. В.К. Милинчука, В.И. Тупикова. М.: Энергоатомиздат, 1986, 171 с.
7. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987, 448 с.
8. Oshima A., Tabata Y., Kudoh H., Seguchi T. Rad. Phys. Chem., 1995, v. 45, № 2, p. 269—278.
9. Sun J.Z., Zhang Y.F., Zhong X.G. Polymer, 1994, v. 35, № 13, p. 2881—2883.
10. Sun J.Z., Zhang Y.F., Zhong X.G., Zhu X.G. Rad. Phys. Chem., 1994, v. 44, № 6, p. 655—679.
11. Ohima A., Ikeda S., Seguchi T., Tabata Y. Ibid., 1997, v. 49, № 2, p. 279—286.
12. Tabata Y., Ikeda S., Tabata Y., Suzuki H., Miyoshi T., Katsumura Y. Ibid., 2008, v. 77, № 9, p. 401—408.
13. Oshima A., Ikeda S., Katoh E., Tabata Y. Ibid., 2001, v. 62, № 1, p. 39—45.
14. Katoh E., Sugisawa H., Oshima A., Tabata Y., Seguchi T., Yamazaki T. Ibid., 1999, v. 54, № 2, p. 165—171.
15. Lappan U., Geißler U., Lunkwitz K. Ibid., 2000, v. 59, № 3, p. 317—322.
16. Lappan U., Geißler U., Haußler L., Jehnichen D., Pompe G., Lunkwitz K. Nucl. Instrum. and Meth. In Phys. Res. B., 2001, v. 185, № 1—4, p. 178—183.
17. Lappan U., Fuchs B., Geißler U., Scheler U., Lunkwitz K. Polymer, 2002, v. 43, № 13, p. 4325—4330.
18. Lappan U., Fuchs B., Geißler U., Scheler U., Lunkwitz K. Rad. Phys. Chem., 2003, v. 67, № 4, p. 447—451.
19. Lunkwitz K., Lappan U., Fuchs B., Scheler U. J. Fluor. Chem., 2004, v. 125, № 5, p. 863—873.
20. Fuchs B., Scheler U. Macromolecules, 2000, v. 33, № 1, p. 120—124.
21. Хатинов С.А., Нурмухаметов Р.Н., Селиверстов Д.И., Сергеев А.М. Высокомолек. соед. А, 2006, т. 48, № 2, с. 263—270.
22. Патент РФ № 2304592, 2007.
23. Tutiya M. J. Appl. Phys., 1972, v. 11, № 10, p. 1542—1546.
24. Абрамова И.М., Казарян Л.Г., Тихомиров В.С. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 8, с. 572—576.
25. Абрамова И.М., Казарян Л.Г., Большакова Н.И., Тихомиров В.С. Там же, 1991, т. 32, № 1, с. 28—32.
26. Янова Л.П., Таубман А.Б. В кн.: Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. Отв. ред. проф. С.Я. Пшежецкий. М.: Из-во АН СССР, 1958, с. 314—324.
27. Милинчук В.К., Клинипонт Э.Р., Пшежецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980, 264 с.
28. Гракович П.Н., Адериха В.Н., Хатинов С.А., Логинов Б.Н., Острер С.Г. Тез. докл. Междунар. научно-техн. конф. «Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб-2007)». Гомель, Беларусь, 16—19 июля 2007 г., с. 27.