

**Б.А. Логинов, А.Л. Виллемсон, В.М. Бузник**

# **РОССИЙСКИЕ ФТОРПОЛИМЕРЫ:**

**история, технологии, перспективы**

**МОСКВА**

2013

Б.А. Логинов, А.Л. Виллемсон, В.М.Бузник.  
**РОССИЙСКИЕ ФТОРПОЛИМЕРЫ: история,**  
технологии, перспективы. В авторской редакции.  
320 стр. с иллюстрациями и таблицами.

В книге изложены материалы, касающиеся истории создания в СССР и России уникальных химических продуктов, объединённых одним термином фторполимеры (ФП), отражено состояние современного производства и рынка ФП, рассмотрены направления развития фторполимерной отрасли и новые разработки российских ученых и производителей.

Представлены фотографии и краткие сведения о главных участниках исторических событий. Для специалистов приложены таблицы свойств различных фторполимеров и другие справочные материалы.

Книга рассчитана на широкий круг читателей: производителей, научных работников, преподавателей, студентов и аспирантов технологических специальностей, а также всех тех, кто интересуется данным разделом полимерной химии.

ISBN 978-5-9904690-1-3

© Б.А.Логинов, А.Л.Виллемсон, В.М.Бузник

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие .....	5
Введение.....	7
<b>РАЗДЕЛ 1.</b>	
Создание отечественного производства фторполимеров ....	13
<b>ГЛАВА 1. ФОРМИРОВАНИЕ «атомного щита» СССР</b>	13
<b>ГЛАВА 2. ПЕРВЫЙ СОВЕТСКИЙ ПРОМЫШЛЕННЫЙ</b> <b>ФТОРОПЛАСТ .....</b>	17
<b>ГЛАВА 3. ПЕРЕРАБОТКА ФТОРОПЛАСТОВ</b> <b>В ИЗДЕЛИЯ .....</b>	33
<b>ГЛАВА 4. ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ</b> <b>ПРОИЗВОДСТВА.....</b>	37
<b>ГЛАВА 5. ПОИСК АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ</b> <b>И НОВЫХ ФТОРПРОДУКТОВ .....</b>	42
<b>ГЛАВА 6. ЗАВОД ПОЛИМЕРОВ ПОЛУЧАЕТ</b> <b>ХОЗЯЙСТВЕННУЮ САМОСТОЯТЕЛЬНОСТЬ.....</b>	45
<b>ГЛАВА 7. КИРОВО-ЧЕПЕЦКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ</b> <b>КОМБИНАТ.....</b>	47
<b>ГЛАВА 8. ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА</b> <b>ФТОРПОЛИМЕРОВ на заводе «ГАЛОГЕН» .....</b>	53
<b>ГЛАВА 9. СОТРУДНИЧЕСТВО НАУКИ И</b> <b>ПРОИЗВОДСТВА при реализации стратегически важных</b> <b>государственных проектов СССР .....</b>	59
<b>ГЛАВА 10. О РОССИЙСКИХ КОНФЕРЕНЦИЯХ ПО</b> <b>ФТОРПОЛИМЕРАМ .....</b>	67
<b>РАЗДЕЛ 2.</b>	
Современное состояние Российской фторполимерной отрасли.	74
<b>ГЛАВА 11. РОССИЙСКИЕ ПРОИЗВОДИТЕЛИ</b> <b>ФТОРПОЛИМЕРОВ .....</b>	74
<b>ГЛАВА 12. ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ФТОРПОЛИМЕРНЫЕ</b> <b>ПРОДУКТЫ.....</b>	78
<b>ГЛАВА 13. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ</b> <b>ПРОИЗВОДСТВА РОССИЙСКИХ ФТОРПОЛИМЕРОВ.</b>	99
<b>ГЛАВА 14. СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЕ</b> <b>ФТОРПОЛИМЕРОВ .....</b>	108
<b>ГЛАВА 15. ОСНОВНЫЕ СФЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ</b> <b>ФТОРПОЛИМЕРОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ</b> <b>ПРОМЫШЛЕННОСТИ .....</b>	113

<b>ГЛАВА 16. ХАРАКТЕРИСТИКА СОВРЕМЕННОГО РЫНКА ФТОРПОЛИМЕРНОЙ ПРОДУКЦИИ.....</b>	<b>116</b>
<b>РАЗДЕЛ 3. Перспективные направления развития Российских фторполимеров .....</b>	<b>138</b>
<b>ГЛАВА 17. НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИЯХ ПРОИЗВОДСТВА ФТОРПОЛИМЕРОВ .....</b>	<b>138</b>
<b>ГЛАВА 18. НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИЯХ ПЕРЕРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИИ ФТОРПОЛИМЕРОВ .....</b>	<b>146</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>202</b>
<b>Перечень литературы .....</b>	<b>205</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ 1</b>	
<b>Приложение 1. История в фотографиях .....</b>	<b>209</b>
<b>Приложение 2. Состояние рынка фторполимерных продуктов в диаграммах и рисунках.....</b>	<b>231</b>
<b>Приложение 3. Российские переработчики фторполимеров.....</b>	<b>241</b>
<b>Приложение 4. Таблицы свойств фторполимеров, композитов на их основе и фторированных материалов ..</b>	<b>249</b>

## Предисловие

Книга «РОССИЙСКИЕ ФТОРПОЛИМЕРЫ: история, технологии, перспективы», состоит из трёх разделов.

Первый раздел касается истории создания промышленного потенциала производства и переработки советских и российских фторполимеров, а также фторированных продуктов. Авторы, используя общепринятую практику, попытались собрать воедино разрозненные исторические документы в Москве, Санкт-Петербурге, Кирово-Чепецке, Перми и в других городах России, включая книги заводских авторов, наиболее точно отражающие события тех лет. Мы не претендуем на истину в последней инстанции, хотя и причастны к данной теме, так как имели возможность вместе работать и/или общаться с теми, кто начинал сложный процесс создания отечественной фторполимерной науки и производства. Материалы раздела основаны как на воспоминаниях участников событий, так и на подлинных, в том числе и ныне рассекреченных документах. На примере создания фторполимерной промышленной химии мы попытались показать процесс становления нашей Родины как сверхдержавы, рассказать об упорном труде наших соотечественников перед лицом ядерной угрозы.

Второй раздел посвящён описанию нынешнего состояния фторполимерного производства и соответствующего сегмента рынка.

Третий раздел расскажет читателю о перспективных направлениях применения фторполимеров для повышения качества жизни людей, используя новые российские разработки.

В приложениях представлены различные фотографии, краткие характеристики заводов и фирм, таблицы свойств фторполимеров и другие материалы.

При написании исторического материала авторам более всего помогли: книга бывшего министра Минсредмаша Л.Д. Рябева «Атомный проект СССР: Документы и материалы»; личные воспоминания бывшего директора Завода ми-

неральных удобрений Кирово-Чепецкого химического комбината (ЗМУ КЧХК) В.В.Уткина и, подготовленная группой заводчан под его руководством книга «Завод у двуречья», изданная Кирово-Чепецким химкомбинатом в 2005г.; книга пермского завода «От «Вышки» к «Галогену», составленная Н.Н.Гашевой и С.А.Назаровым в 2002 г.

Мы решили не усложнять текст книги постоянными ссылками на источники (за небольшим исключением – ссылки на патенты и воспоминания). Список литературы, на тексты которой опирались авторы, приведён в конце книги, и заинтересованный читатель сможет найти для себя необходимый материал в первоисточниках.

Авторы благодарят членов фторполимерной секции клуба химиков «Диалог» - ученых и производственников, в том числе специалистов – заводчан из Кирово-Чепецка и Перми, а также главного редактора журнала «Химия и бизнес» А.И.Перхова за активное участие в подготовке данного издания.

Книга рассчитана на широкий круг читателей: производственников, научных работников, преподавателей, студентов и аспирантов технологических специальностей, всех тех, кто интересуется историей создания и перспективами развития фторполимеров и фторированных продуктов.

Авторы с благодарностью примут замечания и предложения читателей по тексту книги, а также дополнения и воспоминания для следующего издания.

*Авторы*

## **ВВЕДЕНИЕ**

Природа применила для создания органического вещества из всего многообразия лишь несколько элементов: углерод, водород, кислород, азот, серу и фосфор. Углероду отведено особое место, так как большинство природных соединений имеют его атомы в своём составе. Современная химия научилась создавать органические соединения с использованием других элементов, а на их базе – новые материалы, без которых невозможен технический прогресс. Из таких элементов мы остановимся на фторе.

Сочетание фтора и углерода в различных комбинациях обеспечило создание ряда весьма интересных материалов. Прежде всего, это фреоны (хладоны), обладающие рядом положительных свойств и нашедшие применение во многих отраслях и быту. Особую известность материалы получили в связи с «озоновой проблемой» - им приписывалось (без особых на то оснований) инициирование ослабления околосреднего озонового слоя. Об этом ученые спорят до сих пор, и, скорее всего, истинная причина в самой природе Земли.

Другой важный класс фторуглеродных материалов образуют вещества, называемые общим словом ФТОРПОЛИМЕРЫ. Наиболее важный, базовый фторсодержащий полимер – политетрафторэтилен (ПТФЭ, англ. PTFE). Его открытие произошло совершенно случайно. Шестого апреля 1938 года сотрудник американской фирмы «Дюпон» Рой Планкетт, синтезируя фреоновые соединения, обнаружил на стенках баллона с газообразным тетрафторэтиленом (ТФЭ) странный порошок белого цвета. Газообразного мономера внутри не оказалось, но вес баллона сохранился. Следовательно, было лишь одно объяснение обнаруженного факта – произошла полимеризация с получением порошкообразного полимера. Попытки растворить порошок в различных кислотах и щелочах не принесли никакого результата. Всё это удивило исследователя, и он в деталях записал увиденное явление. Благодаря пунктуальности учёного известна точная дата открытия нового материала

с великолепными свойствами. Продукт получил американское товарное название тефлон. ПТФЭ не имеет природных аналогов, он относится к классу антропогенных материалов, созданных человеком.

Политетрафторэтилен проявляет набор свойств, многие из которых относятся к уникальным. К примеру, он один из самых термостойких среди полимеров, что обеспечивает широкий температурный интервал эксплуатации материала: от 4 до 530°К. Для него характерен рекордно низкий коэффициент трения (0,05 по стали), обеспечивший внесение фторполимера в «Книгу рекордов Гиннеса», как наиболее скользкого материала. Полимер химически стоек ко многим агрессивным средам, за что иногда именуется «органической платиной», в то же время он биологически совместим с живыми тканями. Материал гидрофобен, атмосферостоек, имеет прекрасные электроизоляционные характеристики.

Отмеченные свойства предопределили разнообразие практического применения ПТФЭ: атомная энергетика, химическая промышленность, авиация, космонавтика, все виды транспорта, микроэлектроника, электротехника, медицина, бытовая техника – это далеко не полный перечень областей использования материала. Он широко применим в качестве составной компоненты в производстве композитных материалов самого разнообразного назначения. Наполнение ПТФЭ графитом, силикатом алюминия, стеклом, измельчённым коксом или другими сыпучими или волокнистыми неметаллическими материалами применяют для изготовления трущихся деталей частей механизмов, различных уплотнений и для других целей. Полимер является превосходным изолятором для электрических цепей, эксплуатируемых в агрессивных и влажных условиях.

Свойства, обеспечивающие широкое применение ПТФЭ, обусловлены особенностями его молекулярного и супрамолекулярного строения. Структурной единицей ПТФЭ является линейная макромолекула – полимерная цепь  $-C_2F_4-C_2F_4-$ , образованная из мономерных группировок  $C_2F_4$ . Значительные размеры атомов фтора и их взаимное

отталкивание деформируют углеродную цепочку, свёртывая её в спираль, в отличие от плоской зигзагообразной макромолекулы полиэтилена. Большие размеры атомов фтора обеспечивают полное покрытие углеродной спирали фторной оболочкой. Внешне макромолекула ПТФЭ напоминает оптическое волокно – углеродная сердцевина и оболочка из атомов фтора. Углерод – углеродная связь более слабая (20 ккал/моль) по сравнению с фторуглеродной (110 ккал/моль). Квантово-химические расчеты демонстрируют концентрацию электронной плотности перекрывания на связи С-Ф, что обеспечивает значительную химическую пассивность фтора к внешним для макромолекулы объектам и объясняет низкие адгезионные свойства ПТФЭ. Длина макромолекулы зависит от технологии, и для промышленного ПТФЭ достигает 10 млн а.е. (атомных единиц). Заметим, что для полимеров с плохой растворимостью, к которым относятся ПТФЭ, определение молекулярного веса сопряжено со значительными трудностями. Кроме того для неоднородных полимерных систем теряет смысл само понятие молекулярного веса, как строгого физико-химического параметра.

Макромолекулы могут компоноваться упорядоченно, образуя кристаллическую, и неупорядоченно, образуя аморфную структуру. Связь между макромолекулами осуществляется за счёт слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий атомов фтора соседних макромолекул. При коллинеарном (параллельном) расположении макромолекул количество таких связей значительно, что обеспечивает достаточно прочную связь макромолекул и высокую термическую устойчивость полимера. Взаимный сдвиг макромолекул при сохранении их параллельности не требует большой энергии, этим и объясняется хладотекучесть полимера под давлением и низкий коэффициент трения полимера по полимеру. Упакованные макромолекулы образуют ленты (ламели) шириной 0,2 – 1,0 мкм, при этом оси макромолекул перпендикулярны плоскости лент. Поскольку длина макромолекул превосходит ширину лент, то имеет место изгиб полимерных цепей. Упаковка лент в полимерном блоке носит сложный характер, и в литературе отсутству-

ют чёткие представления по этому вопросу. Неясен также характер сочленения упорядоченной и аморфной фаз.

Как любой материал, ПТФЭ, наряду с отмеченными достоинствами, имеет и недостатки, регламентирующие эффективность и широту его практического использования. Один из них – большое количество отходов, как при получении материала, так и при производстве изделий. Уничтожение отходов проблематично из-за химической и термической устойчивости полимера и токсичности продуктов сжигания. Второй недостаток – полимер имеет слабую адгезию к твердым поверхностям, что ограничивает его использование по сравнению с обычными лакокрасочными покрытиями. Недостатком является и холодная текучесть массивных образцов ПТФЭ под давлением. Но основным сдерживающим фактором является высокая стоимость материала по сравнению с углеводородными полимерами. Более эффективного и расширенного применения ПТФЭ можно добиться, модифицируя полимер различными способами: химическим, морфологическим (дисперсным), электрофизическим, радиационным и т.д.

Для получения базового фторсодержащего полимера необходим мономер тетрафторэтилена (ТФЭ:  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ), который получают из хлороформа ( $\text{CHCl}_3$ ). Процесс полимеризации ТФЭ идёт следующим образом: из  $n(\text{CF}_2=\text{CF}_2)$  с помощью инициатора (перекисные соединения) раскрываются двойные углерод-углеродные связи, и появляется возможность образования цепочечных макромолекул ПТФЭ  $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$ , включающих до десятка миллионов элементов.

Полимеризация тетрафторэтилена экзотермична, т.е. идёт с выделением значительного количества тепла (около 40 ккал/моль), и при бесконтрольном её течении может произойти взрыв. Поэтому при полимеризации требуется эффективное охлаждение. Для безопасного хранения ТФЭ его тщательно очищают от кислорода, а в технологическом процессе добавляют ингибиторы полимеризации.

Открытие и промышленное освоение ПТФЭ явилось знаковым событием. Началась новая эпоха удивительных материалов, без которых трудно представить многие высо-

котехнологичные отрасли техники. В послевоенные 1950-е годы развивающаяся атомная энергетика, авиация, ракетно-космическая техника не могли обойтись без новых, сверхнадежных материалов для самых жестких условий эксплуатации. Следует заметить, что в то время в полуразрушенной стране нашлись ответственные руководители, которые сумели выбрать приоритетные направления, в том числе и организацию отечественной промышленности фторполимеров.

В Советском Союзе ПТФЭ стал известен по вкладышам в подшипниках, которые были в американских автомобилях, полученных по ленд-лизу. Попытка приобрести лицензию на производство фторполимера не увенчалась успехом, поскольку материал был стратегическим. В сложившейся ситуации потребовалась разработка собственной технологии производства. Процесс создания уникального продукта в России начинался в городе Ленинграде (подробнее см. Л 18). В марте 1947 года в Научно-исследовательском институте пластических полимеров (НИИПП СССР - ныне ОАО «Пластполимер») в новой лаборатории была организована разработка российских фторопластов. Под руководством **Льва Викентьевича Черешкевича** работали научные сотрудники: Ц.С.Дунаевская, А.В.Егорова, В.И.Иванова, С.Г.Малкевич, З.К.Наумова, А.В.Павлова. Коллективу пришлось столкнуться с серьёзными проблемами. Работы по фторполимерам в те годы проводились только в США. Открытых публикаций по данной теме практически не было. У американцев, как впоследствии и у нас, всё было строго засекречено, обмена научной информацией между странами не существовало. Исследователям пришлось изобретать и делать своими руками лабораторные установки, прорабатывать различные технологические варианты, получать и испытывать первые образцы новых химических веществ. Технология производства ПТФЭ сложна, необходимо работать с тетрафторэтиленом под большим давлением, а сам процесс опасен взрывами. В 1947 году в лаборатории института получили первый отечественный политетрафторэтилен, а в 1949 году здесь уже работало

первое в стране опытное производство. В отличие от американского термина «тефлон», в Советском Союзе полимер получил название «фторопласт-4», где цифра обозначает количество фтора в мономере (звене полимерной цепи).

Огромную роль в становлении и развитии промышленного производства фторполимеров в нашей стране сыграли:

- министр среднего машиностроения (МСМ СССР) Е.П.Славский, зам. министра химпрома Д.П.Новиков, начальник 4-го главного управления МСМ А.Д.Зверев;

- директор Кирово-Чепецкого химического завода (КЧХЗ) Я.Ф.Терещенко и главный инженер КЧХЗ Б.П.Зверев;

- директоры Кирово-Чепецкого химкомбината (КЧХК) Е.И.Романов, В.Ю.Захаров;

- главные инженеры КЧХК: Ю.В.Шальнов, В.Н.Эльский, А.С.Дедов, директор Завода полимеров КЧХК А.И.Масляков;

- инженеры и учёные КЧХК: В.В.Уткин, Ю.А.Паншин, Ф.И.Новосёлов, А.Л.Гольдинов, Л.М.Боровнев, А.Н.Голубев, З.Л.Баскин, И.Н.Колесниченко, В.А.Царёв, В.Г.Царьков, В.Ф.Ваулин, Г.П.Соболев, В.А.Самара и многие другие;

- учёные, исследователи и проектировщики ряда ведущих институтов СССР, стоявшие в начале процесса создания производств, прежде всего работники НИИПП СССР: Л.В.Черешкевич, Н.М.Егоров, С.Н.Ушаков, Н.Н.Логина, А.К.Пугачёв; ГИПХ СССР - В.С.Шпак, А.А.Чижик и многие другие;

- инженеры пермского завода «Галоген»: М.А.Скрёбков, А.М.Гуськов, И.П.Уклонский, С.А.Назаров, К.В.Воеводин, В.А.Перетягин, В.С.Аксенов, Г.Д.Острер, и многие другие.

# РАЗДЕЛ I. СОЗДАНИЕ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ФТОРПОЛИМЕРОВ

## Глава 1. ФОРМИРОВАНИЕ «атомного щита» СССР

История создания промышленного производства фторполимеров в СССР тесно связана с формированием «атомного щита». Точнее - с включения в 1945 году Кирово-Чепецкого химического комбината (в то время - завод № 752) в атомную программу. Данная программа стала набирать обороты после того, как 16 июля 1945 года США испытали первую атомную бомбу, а затем последовали ядерные атаки США на японские города Хиросиму и Нагасаки 6 и 9 сентября 1945 года.

Со стороны руководства СССР были предприняты незамедлительные и решительные действия. 20 августа 1945 года Постановлением Государственного Комитета Обороны СССР был создан Специальный комитет (СК) при Председателе Совета министров СССР И.В.Сталине. В состав комитета вошли политики, учёные, представители народного комиссариата внутренних дел (НКВД): председатель – Л.П.Берия, члены: Г.М.Маленков, Н.А.Вознесенский, Б.Л.Ванников, А.П.Завенягин, И.В.Курчатов, П.Л.Капица, В.А.Махнёв, М.Г.Первухин. При комитете действовал Технический совет под руководством Б.Л.Ванникова. В его составе были крупные руководители промышленности и ученые: А.И.Алиханов, Н.А.Вознесенский, А.П.Завенягин, А.Ф.Иоффе, П.Л.Капица, И.В.Курчатов, Ю.Б.Харитон, В.А.Махнёв. Для оперативного руководства научно-исследовательскими и проектными институтами, а также промышленными предприятиями было создано Первое Главное Управление (ПГУ) при Совете Министров СССР, которое в 1953 году было преобразовано в Министерство Среднего Машиностроения (МСМ СССР), длительное время возглавляемое **Е.П.Славским**\*1.

Хотя Великая Отечественная война против фашизма в 1945 году закончилась, для атомщиков «боевая» жизнь только начиналась. Обстановка требовала кардинальных мер для восстановления паритета атомной экспансии США. Поэтому распоряжения СК были обязательны для безусловного исполнения всеми министерствами и ведомствами СССР.

Как отмечал Л.Д.Рябев<sup>\*2</sup>, (см. Л 1) «...такие грандиозные проекты, каким являлась и до сих пор является атомная тема, невозможно и не под силу создать и освоить в изоляции ни одному выдающемуся ученому, ни отдельному научному учреждению, ни даже отдельной стране, какой бы великой она ни была. Главным условием решения подобных задач, от идеи и научного прозрения до воплощения в готовых технологических формах, является интенсивный открытый обмен информацией на всех этапах и уровнях решения подобной сверхзадачи, который способен обеспечить только общемировой научный процесс. Столь необходимое для успеха дела международное сотрудничество осуществлялось, несмотря на закрытость и режим строжайшей секретности, за счет притока в Америку крупных ученых, эмигрировавших из Европы, которые, будучи до смерти напуганы нацизмом, были готовы горы сдвинуть, лишь бы помочь уничтожить фашизм. ...Немцы потерпели неудачу, в частности, из-за изолированности от мирового научного процесса. Что же касается Советского Союза, то здесь немалую роль сыграла разведывательная деятельность, которая позволила нашим ученым быть в курсе научных и технических достижений в области разработки ядерного оружия практически с первого дня...».

Для получения собственного атомного оружия Советскому Союзу после американской «демонстрации силы» в 1945 году потребовалось четыре года напряжённой работы. За эти тяжелейшие послевоенные годы нужды и разрухи в СССР были с нуля созданы новые громадные отрасли промышленности на основе прорывных научных технологий, внедрявшихся «с колес». Наука зачастую шла чуть впереди, а то и вровень с созданием промышленной базы. Отставание от США в начальный период создания атомного

оружия было весьма значительным. В 1950 году в ядерном арсенале США было свыше 300 атомных бомб, а у Советского Союза лишь 12. Началась гонка вооружений, в которой СССР всего за 20 последующих лет «догнал и перегнал Америку». К середине 1970-х в ядерном вооружении достигли паритета. В этих условиях началась серия переговоров, которые привели к заключению договоров по СНВ и другим видам вооружений.

Безусловно, это был подвиг и вынужденная огромная жертва великой страны и ее народа. Например, в 1954 году госбюджет СССР составлял 443 млрд. руб., в том числе расходы Минобороны 100,3 млрд. (22,6%), включая финансирование спецрасходов Минсредмаша из бюджета - 12,26 млрд. руб. Страна жила бедно, но сознательно шла на огромные затраты во имя обретения главного приоритета - мира. Созданный ядерно-оружейный потенциал и в дальнейшем гарантировал безопасность страны. Дополнительным позитивом атомной тематики стало развитие мирной атомной энергетики. Атомный проект существенно повлиял на дальнейшее развитие СССР. Он вытекал из фундаментальных научных исследований, в свою очередь, способствовал ускорению развития ядерной физики, физики высоких давлений и температуры, потребовал создания ускорительной техники, вычислительного оборудования. Важнейшую роль в успешной реализации проекта сыграли химики, материаловеды, технологи, которые обеспечивали воплощение идей физиков в «железо и изделия». Большинство предприятий Минсредмаша имели химический профиль, что проявилось в их названиях. Примером является Кирово-Чепецкий химический комбинат, созданный как для отработки урановых технологий, так и для производства фторполимеров, необходимых для реализации процессов атомного производства.

В течение многих лет атомный проект СССР реализовывался в условиях высокой закрытости. Многие материалы были недоступны широкой общественности. Появилось немало искажений, необъективных оценок прошлой деятельности в атомной сфере. По этой причине под руковод-

ством Л.Д.Рябева было рассекречено и выпущено 11 книг документов, охватывающих период с 1938 по 1956 годы. Как заметил Лев Дмитриевич: «Эти документы - не просто история и дань уважения тем выдающимся ученым, специалистам, рабочим, конструкторам, которые воплощали атомный проект в жизнь, это выявление главных подходов, которыми мы должны руководствоваться, чтобы добиться серьезных результатов в подъеме нашей экономики, модернизации страны, развитии нашей науки, в реализации крупных национальных программ». Нам кажется, что сказано очень точно.

Успеху в атомном проекте в значительной мере способствовала поддержка фундаментальной и прикладной науки, научных школ, как проявление государственной политики; единство цикла исследование — разработка — производство; ведущая роль научно-технических советов (НТС) в общей политике отрасли, опора на авторитетное мнение ученых, единство административного и научного руководства, а также высочайшая ответственность и энтузиазм людей.

---

#### Примечания к главе 1.

<sup>\*1</sup> **Ефим Павлович Славский.** Министр среднего машиностроения СССР с 24 июля 1957 по 21 ноября 1986 года. Родился 26 октября (7 ноября) 1898 г. в селе Макеевка, Таганрогского округа, Донского Войска, (ныне город Макеевка, Донецкая область). Легендарный человек, воевавший во время гражданской войны в коннице Буденного, впоследствии работал в промышленности, возглавлял завод на Урале. Был выдающимся представителем советской школы промышленных руководителей. Именно он оказал огромную поддержку развитию КЧХЗ и города Кирово-Чепецка, Кировской области. При всей своей занятости он находил возможность лично посещать и завод, и город.

<sup>\*2</sup> **Лев Дмитриевич Рябев.** Министр среднего машиностроения СССР с 21 ноября 1986 года по 27 июня 1989 года, Заместитель Председателя Совета Министров СССР с 1989 года по 1991 году. Опытный руководитель высшего звена. Благодаря его настойчивости, рассекречены многие документы периода становления атомной промышленности СССР. Его книги и воспоминания полезны для потомков.

## Глава 2. ПЕРВЫЙ СОВЕТСКИЙ ПРОМЫШЛЕН- НЫЙ ФТОРОПЛАСТ

Тот факт, что в США разработана технология и освоено промышленное производство уникального пластика – тефлона, в Советском Союзе узнали в середине сороковых годов. Материал имел стратегическое значение, так как быстро нашел применение в атомном проекте. Сыграла роль химическая стойкость тефлона. Для выделения радиоактивных изотопов урана требовался гексафторид урана ( $UF_6$ ), находящийся при обычных условиях в газообразном состоянии. Для получения этого соединения из природных минералов требовалось фторирование, проводившееся с помощью агрессивных фторирующих агентов, разрушавших корпус металлургических реакторов и другое оборудование. Политетрафторэтилен оказался устойчив ко всем использовавшимся реагентам.

Начало создания промышленного фторопласта положило Постановление Специального Комитета от 26 октября 1945 года, в котором СК поручил ПГУ «...подобрать законсервированные объекты в районе Урала и других, отвечающие требованиям строительных объектов 813 и 817». Следует заметить, что все решения носили строго секретный характер, поэтому объекты, продукция и другая информация имели условные наименования.

Через две недели Б.Л.Ванников и Н.А.Борисов в письме на имя Л.П.Берии сообщают: «...считаем целесообразным поставить вопрос об использовании под строительство объектов 813 и 817 следующих площадок:

- площадка завода 216 Наркомавиапрома, расположенная в Свердловской области в пос. Верх-Нейвинском;
- площадка Наркомбумпрома и завода 752 Минхимпрома, расположенная в Кировской области на реке Вятке...». Именно этот документ определил дальнейшую судьбу Кирово-Чепецкого завода и будущего города на слиянии рек Вятки и Чепцы.

Начало строительства Кирово-Чепецкого химического завода (КЧХЗ) было положено приказом заместителя

наркома тяжелой промышленности СССР от 27 сентября 1938 года. В начале 1942 года завод выдал первую продукцию — карбид кальция и негашеную известь. Далее постановлением Правительства СССР от 30 сентября 1946 года и приказом министра химической промышленности СССР от 8 октября 1946 года было принято решение о строительстве здесь промышленного комплекса по атомной тематике и созданию производственных мощностей по выпуску химической продукции на основе хлора и фтора.

События развивались следующим образом: 15 марта 1948 года вышло распоряжение Совета Министров СССР, подписанное И.В. Сталиным. В нём в частности было записано: «Обязать Минхимпром: а) смонтировать в Государственном институте прикладной химии (ГИПХ) к 1 июня 1948 г. установку для производства тетрафторэтилена пиролизом фреона-22 и разгонкой по методу НИИ полимеризации пластмасс (НИИПП) с суточной производительностью 10 кг чистого тетрафторэтилена, б) смонтировать в НИИПП к 1 июня 1948 г. установку для полимеризации тетрафторэтилена, полученного из ГИПХа, с суточной производительностью 10 кг, а также обеспечить работы по изысканию методов переработки порошкового политетрафторэтилена в изделия, в первую очередь прокладок для фланцев по техническим условиям и эскизам лаборатории № 2 Академии Наук СССР...». Через некоторое время эти технологии начали осваиваться и на заводе в Кирово-Чепецке.

В 1948 году вышло ещё одно Постановление Совета Министров СССР, в котором поручалось освоить производство 100 тонн фторопласта в год. Отметим, что все исследовательские работы по получению фторопласта-4 в СССР были сконцентрированы в Ленинграде. Работами руководил член-корреспондент АН СССР, профессор С.Н.Ушаков (НИИПП). Параллельно в ГИПХе занимались получением мономера (исходного продукта - тетрафторэтилена). Сырьё для получения мономера (хладон – 22) поставлял Кирово-Чепецкий завод № 752 (в будущем КЧХК).

Исходный тетрафторэтилен в ГИПХе получили в кварцевой трубке с электрообогревом. Первый фторопласт в НИИПП получили в реакторе-полимеризаторе объёмом 130 литров. А в 1949 году в НИИПП уже было налажено опытно-промышленное производство фторопласта-4, а также выпущены первые заготовки методом спекания. Коллектив НИИПП продолжал получение новых продуктов: в 1950 – фторопласта-3, в 1951-55 годы сополимеров: фторкаучуков СКФ-32, 26, фторопластов-40, 42, 3М, 32, фторлаков и т.д.

Разработанные технологии внедрялись в промышленное производство на Кирово-Чепецком заводе. Первые трудности (подробнее см. Л 2) состояли в том, что в качественные изделия перерабатывалась лишь небольшая часть получаемого в НИИПП фторопласта-4. Ссылались на некачественный мономер. В то время ещё не были сформулированы требования к качеству М-4. В НИИПП придумали термин - «пробная полимеризация», т.е. из партии мономера отбирали пробу, из которой производился полимер. При удовлетворительных показателях, партия мономера использовалась. При неудовлетворительных – рекомендаций не было.

Также и в ГИПХе требования к качеству хладона, получаемого с завода 752, были не понятны. Очевидно, что в исследовательских организациях, в условиях недостаточной базы и опыта изучения сложных процессов, не могли сформулировать чётких требований к качеству исходных продуктов. Сказывалась и спешка, вызванная политической необходимостью.

В такой ситуации руководство завода 752 пошло на очень смелый и редчайший в СССР шаг, - не приняло утверждённый проект на строительство цеха по производству фторопласта. Завод добился, чтобы распоряжением МХП он был возвращён на доработку. После этого научный сотрудник ГИПХ А.А.Чижик к 5 января 1954 года разработал мероприятия по повышению эффективности ректификации хладона-22, а директор ГИПХа В.С.Шпак через две недели обратился с документом к заместителю министра химической промышленности Д.П.Новикову. Далее мероприятия ушли в проектный институт.

Параллельно 16.05.1954г. главный инженер КирОВО-Чепецкого завода **Б.П. Зверев**<sup>\*2</sup> направил свои замечания и предложения по проектированию производства, которые были рассмотрены и утверждены на совещании у главного инженера Первого Главного Управления МХП **В.Н. Антонова** 08.06.1955 года. Срок окончания строительства производства фторопласта-4 был намечен на второй квартал, пуск - третий квартал 1956г.

С начала 1956 года в НИИПП и ГИПХе организуется стажировка заводских кадров: начальников смен, аппаратчиков, лаборантов, слесарей. Однако уровень работы опытных установок в НИИПП и ГИПХе не удовлетворял специалистов завода 752. Директор завода **Я.Ф. Терещенко**<sup>\*1</sup> за три месяца до окончания строительства производства (15.03.1956) пишет заместителю Министра химпрома **Д.П.Новикову**: «Ознакомившись с производством в ГИПХе и НИИПП, отмечаем:

Процессы пиролиза хладона-22, ректификации пиролизата, полимеризации мономера недостаточно изучены. Как следствие, при переработке хладона-22, соответствующего ТУ, получается полимер с низкой термостабильностью. Вероятной причиной являются примеси в хлороформе, хладоне, мономере, влияние которых недостаточно изучено. Существующие методы анализа позволяют определить только содержание основного вещества, о ходе процесса пиролиза судят по содержанию непредельных соединений, а не по содержанию примесей. В ГИПХе и НИИПП не уделяется достаточного внимания изучению влияния различных примесей на качество фторопласта-4, а также разработке методов аналитического контроля. В связи с этим прошу дать указание соответствующим инстанциям об организации работ по изучению влияния различных примесей на качество фторопласта-4 и разработке новых методов анализа (масс-спектроскопических или инфракрасных спектров), позволяющих определить наличие примесей;

В НИИПП в полимеризатор боятся (из-за взрывов – примеч. **В.В.Уткина**) загружать 25 кг мономера, а нам в проект заложили 32,5 кг; В ГИПХе рекомендуют прово-

дить двойную ректификацию, хотя даже после первой продукт соответствует ТУ».

Заводчане хорошо понимали, что в производство запускается недоработанная технология. Однако строительство и монтаж производства были запущены с большим размахом, и это невозможно было остановить. На протяжении нескольких последующих лет пришлось производить разработку методов анализа и контроля качества продукта в условиях действующего производства.

Для пуска производства была создана комиссия под руководством Б.П.Зверева, утверждённая распоряжением Д.П.Новикова 15 мая 1956 года. Интересен её состав из известных во фторполимерном мире специалистов: от ГИПХ А.М.Маршак и А.А.Чижик, от НИИПП Л.В.Черешкевич, от ГСПИ-3 Н.Н.Юхтин. Разрешение на пуск было дано Д.П.Новиковым 30 июня 1956 года.

Как далее вспоминает **В.В.Уткин**<sup>\*4</sup> (Л 2), освоение нового производства шло чрезвычайно сложно. Так 15 ноября 1956 года на совещании в МХП у Д.П.Новикова отмечено, что за два с половиной месяца выпущено 12 тонн продукта и ни одна партия не отвечает требованиям к пленочному продукту (конденсаторная плёнка – примеч. В.В.Уткина). Достигнутая производительность 5 тонн в месяц позволяет получить лишь 60 тонн продукта в год, тогда как проектная годовая мощность 100 тонн. На заводе так и не решились загружать в реактор 32,5 кг мономера из-за имевших место случаев взрывного разложения тетрафторэтилена (по заводской терминологии – «хлопков») с неприятными последствиями. Из опыта работы в 1956 году завод и НИИПП уточняют порядок проведения полимеризации: начало процесса с загрузкой 25 кг мономера (как было на экспериментальном производстве НИИПП), а после падения давления производить подпитку газообразным мономером до 50 кг. Д.П.Новиков на совещании 25 января 1957 года поручил директору завода Я.Ф.Терещенко выполнить монтаж новой схемы загрузки, а также изготовить силами завода первую мельницу для фторопласта.

Мельницу разработал конструктор **Е.И.Романов**<sup>\*3</sup>, будущий директор КЧХК. Её оперативно изготовили и смонтировали своими силами.

Вскоре министр Химпрома С.М.Тихомиров даёт указание заводчанам разработать и внедрить мероприятия по доведению производственной мощности до 200 тонн фторопласта в год. Для этого был разработан реактор–полимеризатор объёмом 1000 литров вместо ранее применявшегося 130-литрового аппарата. Пуск реконструированной системы был осуществлён на заводе 15 января 1958 года. Освоение новой системы полностью подтвердило правильность выбранных мероприятий, как по объёму, так и по качеству фторопласта. Как заметил В.В.Уткин, большая группа заводчан была премирована, а он – тогда молодой начальник производства фреонов, был поощрён выделением квартиры в новом доме. Для семейного молодого специалиста, это была высокая награда.

Следует сказать, что в 1958 году МХП передало завод № 752 Министерству среднего машиностроения – главному потребителю фторопласта.

## **РОЛЬ ЗАВОДСКОЙ НАУКИ В ПРОИЗВОДСТВЕННОМ ПРОЦЕССЕ**

Как отмечал В.В.Уткин (Л 2), толчком к активному строительству здания центральной заводской лаборатории (ЦЗЛ) стало совещание с участием всех исследовательских институтов страны по вопросу: «Ускорение производств синтетических смол и пластмасс», которое состоялось в августе 1958 года в Госкомитете химии (ГКХ) при Госплане СССР. Именно после этого совещания 1 сентября 1958 года на заводе вышел приказ директора, поручивший создать специальную лабораторию по фторполимерам. Начальнику ЦЗЛ было поручено разработать, согласовать с ГИПХ и НИИПП и направить в Госкомитет план научно-исследовательских работ по фторполимерам на 1958-1959 годы.

Специалистам ЦЗЛ потребовалось доскональное изучение достижений науки в области фторполимеров, хрома-

тографического анализа и т.д. Все разработки зарубежных учёных по фторополимерам из-за их секретности были недоступны, не существовало открытых публикаций. Заводчане командируются в научно-исследовательские институты: в ГНТК, НИИПП, ИХФ АН СССР, ГИПХ и другие, участвуют во всех конференциях. По результатам командировок каждый раз в производство внедряются новые технологические приемы, аппараты и приборы. Такие целенаправленные и массивные усилия через несколько лет вывели СССР на мировой рынок с Кирово-Чепецким фторопластом. Уровень качества фторопласта в доле «пленочного» продукта достигал 30-35%. Но требования возрастали, и любое снижение качества плёнки было предметом разбирательства в самых высоких инстанциях, так как срывались важнейшие правительственные задания. Как заметил В.В.Уткин, был случай, когда у Б.П.Зверева и Л.В.Черешкевича на совещании в Минсредмаше пригрозили отобрать партийные билеты. Лев Викентьевич потом бравировал: «Звереву-то туго, а мне-то что, я же беспартийная сволочь...».

Центральная заводская лаборатория в этот период выросла в крупную научно-исследовательскую организацию. Возглавлял её доктор химических наук профессор **А.Л.Гольдинов**. С 1957 года заместителем начальника ЦЗЛ работал **Ю.А.Паншин** (в дальнейшем – сотрудник НИИПП). Б.П.Зверев активно участвовал в разработках и обеспечивал их внедрение в «железе». В архивах химкомбината сохранилось более 800 отчетов ЦЗЛ по разработкам новых технологий, кроме того около 400 отчётов оставалось в «закрытых фондах».

В 1958 году в ЦЗЛ уже работало 197 человек. И, как следствие, появились результаты, прежде всего в изучении причин получения некачественного ПТФЭ. В 1961-62 годы завершились исследования, на основании которых разработали методику и изготовили приборы для изучения примесей в хладоне-22 и тетрафторэтилене. Как известно, промышленность СССР в то время хроматографы не изготавливала, импорт отсутствовал. Как пишет В.В.Уткин «Можно предположить, с какой гордостью подписывал Б.П.Зверев пись-

мо от 26 марта 1962 года на имя С.Ф.Бушлаева (ГИПХ) и А.В.Голубевой (НИИПП): «Высылаю Вам перечень расшифрованных примесей в тетрафторэтилене (следует перечень 20 соединений) с чувствительностью 0,001% ». Дальнейшие исследования показали, на какие характеристики ПТФЭ в процессе производства влияют те или иные примеси».

В 1960-х годах в ЦЗЛ были идентифицированы десятки фторорганических соединений, образующихся в процессе синтеза, изучено их влияние на качество полимеров. Следует заметить, что к 1965 году группа специалистов под руководством **З.Л.Баскина**<sup>\*6</sup> разработала и внедрила в производство фтормономеров и хладонов первые автоматические газовые хроматографы – *промышленные анализаторы фторорганических соединений* «ПАФОС». Помимо технологического контроля эти приборы обеспечили непрерывный контроль загрязняющих веществ в атмосфере (подробнее см. Л 6). Именно на базе таких приборов в Дзержинском ОКБА были выпущены серийные приборы для промышленности СССР. В 1972-79 годах по плану новой техники Минсредмаша на базе прибора ХП-499 был разработан хроматограф для контроля агрессивных сред ХП-АС. Он автоматически определял фтор, фтористый водород, гексафторид урана, азот и кислород. Разработаны все элементы прибора: арматура, разделительные колонки, схема подготовки газа, детекторы, газовые смеси и поверочные устройства, подготовлена эксплуатационная и ремонтная документация. На заводе полимеров стали широко внедряться приборы с использованием фторопластов. Часть таких приборов изготавливалась для потребителей страны: в 1976 году в главную геофизическую обсерваторию Ленинграда был передан «Диффузный дозатор фтористого водорода», в 1978 году были сданы ведомственной комиссии расходомеры «РПИ-1» и «РПИ-3» и другие.

## УВЕЛИЧЕНИЕ МОЩНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА

В стране стремительно возрастал спрос на фторопласт. К шестидесятым годам заводу планировали произ-

водить 800 тонн фторопласта вместо проектных 100 тонн (подробнее см. Л 2). Решение такой задачи без внедрения реакторов-полимеризаторов объёмом 1000 литров было невозможным. 24 сентября 1959 года директор ЛенНИИхиммаша Н.Логинов сообщил, что проект такого реактора разработан и направлен для изготовления на Сумский машиностроительный завод.

Однако до внедрения реактора в эксплуатацию предстояло решить очень сложный вопрос. Взрывные разложения в реакторе-полимеризаторе продолжали иметь место. Статистика и в НИИПП, и на заводе уже насчитывала несколько сотен случаев. Причина и сила взрыва оставались неизвестными. В реактор объёмом 1000 л количество загружаемого мономера был в шесть раз больше (150 кг вместо 25 кг). Последствия такого взрыва были непредсказуемыми. Главный инженер завода Б.П.Зверев категорически возражал против разовой загрузки в реактор 150 кг взрывоопасного вещества, и настаивал на подпиточном методе загрузки по мере протекания реакции полимеризации. Директор НИИПП Н.М.Егоров и главный специалист по фторопластам Л.В.Черешкевич считали, что подпиточный метод не обеспечит высокого качества фторопласта. Они предлагали промежуточный вариант загрузки 120 кг жидкого мономера и 700 л воды. В этих спорах никто не мог привести чёткую аргументацию, так как сила взрывного воздействия не была известна. И тогда Б.П.Зверев обращается за помощью к директору Института химической физики АН СССР академику Н.Н.Семёнову, известному специалисту в области цепных реакций и взрывных процессов. Институт подтвердил опасения заводчан, и в результате была принята подпиточная загрузка. В итоге 1000-литровый реактор был изготовлен и в сентябре 1961 года включен в работу. Качество фторопласта оказалось не хуже, чем на 130-литровом аппарате.

Настойчивая работа по совершенствованию производственного процесса позволила выйти на новые рубежи. Е.П.Славскому направляется заводской рапорт: «Ваш приказ о наращивании мощности выполнен за счёт перево-

оружения производства хлороформа, хладона-22, тетрафторэтилена и фторопласта-4. Разработаны мероприятия по дальнейшему наращиванию мощностей в 1963 году до 1000 тонн...». Параллельно в эти годы проектировалось фторопластовое производство в Волгограде на заводе 91 (директор Б.Я.Либерман) и в Перми на заводе 749 (директор М.А.Скребков, главный инженер А.М.Гуськов). Для страны очень важным было использование опыта Кирово-Чепецких химиков при строительстве новых объектов. В то же время руководство завода 752 опасалось вероятности перепроизводства фторполимеров и предпринимало определённые шаги. А осенью 1964 года руководство завода инициирует совещание с институтами, работающими с Минсредмашем (ГСПИ-11, институт биофизики, НИИПМ, НТУ, НИКИМТ, ГСПИ-4), решением которого отмечалась возможность полного обеспечения потребностей страны в специзделиях за счёт реконструкции заводского производства. Совещание рекомендовало составить каталог фторопластов, фторкаучуков и изделий, распространить его в институтах и проектных организациях. Это был очень важный шаг по расширению сферы применения фторопластов в экономике страны.

Качество продукции продолжало оставаться в центре внимания. Заместитель начальника ЦЗЛ Ю.А.Паншин изучил процесс пиролиза хладона-22 и подробно изложил его в своей диссертации. Это было весьма своевременно. С 1 января 1965 года был введён ГОСТ 1007-62 на фторопласт-4 с изменёнными методами анализа.

В 1968 году фторполимерная продукция завода уже была широко представлена на ВДНХ СССР. С этого времени на завод поступает возрастающий объём заказов отечественной промышленности на изделия (сосуды, трубы, вентили, фитинги, насосы, прокладки и т.д.). А в январе 1968 года произошло знаменательное событие - была отгружена на экспорт первая партия Кирово-Чепецкого фторопласта.

## **ФТОРСОПОЛИМЕРЫ И ФТОРКАУЧУКИ**

В СССР в 1950-1960-х годах активно развивается ядерная, авиационная, ракетная, радиоэлектронная техника, атомный подводный флот. Требовались новые материалы, которых в природе не существовало. Однако фторопласт-4, при наличии перечисленных выше достоинств, обладал и рядом недостатков, ограничивающих его практическое применение, поэтому стоял вопрос о необходимости разработки новых типов фторполимеров. Именно в эти годы был создан класс фторсодержащих сополимеров ещё до появления информации о них за рубежом, а некоторые из разработанных фторполимеров ещё долго не имели зарубежных аналогов. В ГИПХе были разработаны способы и технологии получения базовых сырьевых хладонов 113 и 142 и фтормономеров: фтористого винилидена (М-2), трифторхлорэтилена (М-3), гексафторпропилена (М-6). В НИИПП разработали способы полимеризации и сополимеризации с получением большинства полимеров, а также технологические процессы их производства. На опытных установках этих институтов выпускались пробные партии новых видов продукции.

Первое крупное совещание по выбору основных технических решений в производстве сополимеров состоялось 19 декабря 1956 года у председателя ГКХ при Госплане СССР Д.П.Новикова. На совещании присутствовал академик В.А.Каргин и руководители отраслевых институтов: ГИПХ, НИИПП, ВНИИСК, НИИРП. Решением совещания было предложено подготовить в 1-м квартале 1957 года проектные задания: ГИПХ – по мономерам М-2 и М-3 и разработать технологию М-6; НИИПП – по фторопластам Ф-3 и Ф-42. Утверждён график поставок химзаводом в 1957 году опытных партий Ф-3, Ф-32, Ф-42, СКФ -32 в ГИПХ и НИИПП. Затем приказом председателя ГКХ от 28.07.58г. директору завода 752 Я.Ф.Терещенко было поручено:

«...- провести реконструкцию с увеличением мощности по М-4 (для сополимеров) на 340 тн/год;

- организовать в ЦЗЛ специальную лабораторию для

производства хладонов, фтормономеров и полимеров численностью: в 1958 году – 15 человек, в 1959 году – 40 человек. При необходимости создать опытные установки;

- совместно с ГКХ подготовить мероприятия по расширению ассортимента фторированных продуктов (СКФ-32, 26, 426, морозостойких каучуков, димеров, фторокисей, элементарноорганических продуктов)...». Этим же распоряжением был создан при ГКХ Ученый Совет по фторорганике, который много лет успешно работал в системе ГИПХ, координируя научно-исследовательскую деятельность в стране по этому направлению.

Трудности в строительстве и монтаже производства сополимеров были те же, что и при строительстве производства фторопласта-4 (Л.2). В течение 1960 года происходило согласование проектных неувязок, спорных решений, исправление ошибок. Например, в конце 1960 года из ГИПХа поступили материалы, свидетельствующие, что М-2, хладоны 142 и 143 относятся к классу взрывоопасных, что не было учтено в утверждённом проекте. В производственных помещениях уже было установлено электрооборудование и приборы не взрывозащищённого исполнения. Переделывать поздно, - надо пускаться. Однако работать на таком оборудовании крайне опасно. Пришлось разрабатывать специальные мероприятия по работе с проектным оборудованием, а затем в течение нескольких лет в процессе эксплуатации производить переоборудование в соответствие нормам.

Датой пуска производства фторсополимеров на заводе считают **25 апреля 1961 года**. Все работы по совершенствованию технологии и повышению качества продуктов проводились заводчанами совместно с сотрудниками НИИПП: С.Г.Малкевич, Ц.С.Дунаевской, а затем и с молодыми специалистами НИИПП: **Н.Н.Логиновой**<sup>37</sup>, А.Андреевой, Л.Грачевой.

В 1961 году впервые в СССР удалось получить промышленные партии продуктов: хладоны-142, 113, мономер-3, фторопласт-3, фторопласт-42, фторкаучук СКФ-32. Впервые в мире был получен фторопласт-40. В 1962 году

была достигнута проектная мощность производств. В этом же году по просьбе ГКХ заводчане получили новый продукт Ф-4Д для спецтехники. Продолжалось и совершенствование оборудования. Так по проектам заводского проектного отдела в 1961-1964 годах были смонтированы установки по непрерывной полимеризации, внедрена бесспиртовая технология получения М-3, разработана автоматизированная схема приготовления смесей мономеров и другие.

В 1969 году налажен выпуск фторопласта-2, освоен выпуск Ф-42В улучшенного качества. В 1970 году организован выпуск латекса СКФ-26И, фторкаучуков СКФ-26НМ и СКФ-26ОНМ, а для производства консистентной термостойкой смазки КСТ освоено производство фторопласта Т-4-95. По просьбе предприятия «Ригахиммаш» освоен выпуск фторопласта-42ЛД для футеровки клапанов.

В 1969-1971 годах при непосредственном контроле главного инженера В.Н.Эльского<sup>\*5</sup> на заводе удалось решить сложную задачу по получению хладона-152 из хлорвинила и последующему хлорированию его до хладона-142. Себестоимость продукции значительно снизилась, так как масштабы производства хлорвинила на порядок выше производства хлористого винилидена. Материалы направили в ГИПХ для монтажа там опытной установки. Как вспоминает В.В.Уткин, много позже стал известен курьёзный случай. В конце 1970-х годов фирма «Дюпон» обращалась в ГИПХ с просьбой продать лицензию на метод получения хладона-152 из хлорвинила. В институт прибыла американская делегация, которой показали опытную установку. А в 1984 году фирма построила в штате «Техас» завод по производству хладона-152 из хлорвинила мощностью 33000тн в год без приобретения в СССР лицензий...

## **ФТОРПОЛИМЕРЫ И КОСМОС**

По совокупности свойств фторполимеры в ряде случаев представлялись незаменимыми материалами для использования в космической технике, к примеру, в качестве электроизоляционных и теплоизоляционных материалов, в триботехнических узлах без жидкой смазки и т.д.

Снова обратимся к воспоминаниям В.В.Уткина (Л 2). Шел 1961 год. Никто не знал о прямой связи событий в заводских цехах сополимеров с космической программой. Но по напору министерских работников, по коротким сообщениям специалистов НИИПП чувствовалось, что пуск нового производства связан с какими-то крупными событиями в СССР. Как обычно строители и монтажники значительно отставали от графика, и пустить к апрелю 1961 года новое производство не получалось. Был выделен пусковой минимум, нацеленный на получение только фторопласта Ф-42. В феврале руководство завода было вынуждено принять уникальное решение - вывести строителей из цеха и завершить все работы своими силами. В этот напряжённый период на каждом участке назначаются ответственные опытные специалисты, а из заводских цехов переводят десятки опытных рабочих. Ежедневно ход работ докладывался министру Е.П.Славскому. Все было готово к пуску 9 апреля. Приступили к пуску. В.В.Уткин в то время был начальником смены. Он пишет: «В ночь с 11 на 12 апреля было уже наработано достаточное количество сырца хладона – 142. Утром 12 апреля встречаю Н.Г.Киселёва. У него, как всегда, пачка газет в кармане. Докладываю, что синтез у нас работает нормально, а он огорошивает меня: «Валентин Васильевич, а вы знаете, что лейтенант Гагарин в космосе?!» Какой космос, какой лейтенант, какое это имеет отношение к нашему пуску, к нашей работе? После ночной смены не могу врубиться, не сразу до меня дошла значимость события. Только потом мы все были озадачены, нам не уставали повторять: всё, что вы делаете в цехах сополимеров необходимо, чтобы в космосе появился следующий космонавт».

Интересный пример: заводу вместе с НПО «Энергия» и НПО «Пластполимер» было дано поручение для осуществления совместной советско-американской программы «Союз-Аполлон», предусматривающей совместный полет двух космических кораблей. От СССР в ней участвовали А.Леонов и В.Кубасов, с американской стороны – Т.Стаффорд и В.Брандт. До этого, в начале 1967 года при наземных испытаниях американского корабля «Аполлон» произошел

пожар, погибли три астронавта. Потому противопожарные требования американцев резко повысились. Им не отвечала внутренняя отделка специальной объёмной тканью кораблей «Союз». В качестве огнестойкого материала был выбран Кирово-Чепецкий Ф-4МБ. Из порошка Ф-4МБ в НПО «Пластполимер» получили окрашенные гранулы Ф-4МБО, которые затем методом горячего плавления вытягивались в мононить «фторин». Из неё киевская фабрика «Большевик» изготовила текстильную ткань «Богатырь», отвечающую высоким американским требованиям. Так слаженно работали советские учёные и производственники.

---

### **Примечания к главе 2**

<sup>\*1</sup> **Яков Филимонович Терещенко** работал директором Кирово-Чепецкого завода более 27 лет до 26.12.1974 года. Это был легендарный человек. Заводчане весьма точно и заслуженно называли его «батя». Он по-отечески относился и к инженерным кадрам и к рабочим. Яков Филимонович внёс огромный вклад не только в организацию уникального заводского производства, но и в развитие города Кирово-Чепецка, создав в 1950-е годы спортивную и культурную столицу Кировской области. За этот период город Кирово-Чепецк превратился из объединения нескольких деревень в лучший город области, порой завоевывая первые места и в соревнованиях Российских городов.

<sup>\*2</sup> **Борис Петрович Зверев (1915-1966)** – главный инженер КЧХЗ с 1951 по 1966 год. Он начал трудовую деятельность в 1933 году, пройдя путь от аппаратчика до главного инженера Дзержинского химзавода. С 1950 года работал начальником цеха фтористого водорода КЧХЗ. Бориса Петровича, безусловно, следует помнить как одного из основных создателей почти всех производств завода полимеров КЧХК. Его вклад и заслуги невозможно переоценить. Б.П.Зверев был интересным человеком не только на производстве, но и в других жизненных ситуациях. К сожалению, его независимый характер и самостоятельность не всегда находили понимание в высоких министерских кругах. Но заводской народ уважал Бориса Петровича, принимая его жёсткий и резкий характер. Б. П. Зверев умел требовательно спросить за упущения в работе, однако никогда не говорил руководителям производств унижающих слов в присутствии их подчинённых. При всей своей внешней суровости в душе он был романтиком.

<sup>\*3</sup> **Евгений Иванович Романов**, работал директором Кирово-Чепецкого химического завода с 27.12.1974 по 25.08.1982 года. Его трудовой путь после окончания Казанского ХТИ начался в 1954 году. Талантливого инженера быстро заметили. С 1956г. – заместитель, а с 1963 - начальник ПКО. С 1967 – зам. главного инженера по

новой технике. Кандидат технических наук. Обаятельный интеллигентный, разносторонне развитый человек, душа любой компании. К сожалению, Е. И. Романов не выдержал перегрузок, навалившихся на него при строительстве в составе комбината крупнейшего в Европе завода минеральных удобрений, рано ушёл из жизни. Евгений Иванович оставил яркий след в развитии КЧХК.

<sup>\*4</sup> **Валентин Васильевич Уткин** к.т.н., член-корреспондент РАЕН, заслуженный химик России, работал на химкомбинате с 1955 года после окончания ЛХТИ. Прошёл все ступени служебной лестницы вплоть до директора ЗМУ КЧХК. В. В. Уткин внёс большой вклад в развитие производства фторполимеров. Многие руководители химических производств завода считали его своим учителем. Он был патриотом завода и города и заслуженно получил звание Почётный гражданин Кирово-Чепецка. В.В. Уткин посвятил последние годы своей жизни огромной работе по сбору и анализу истории КЧХК. Он автор и руководитель коллектива, подготовившего замечательную книгу «Завод у двуречья», выпущенную КЧХК.

<sup>\*5</sup> **Владимир Никандрович Эльский** – главный инженер КЧХК с 1967 по 1977 годы. Опытный, исключительно образованный и эрудированный специалист. Его отличала педантичность и основательность. При его содействии значительно расширился ассортимент и повысилось качество выпускаемой заводом фторполимерной и другой химической продукции.

<sup>\*6</sup> **Захар Львович Баскин** – д.т.н., академик РАЕН, профессор ВятГТУ. Работал на КЧХК с 1956 года после окончания Ленинградского ЭТИ им. В.И.Ленина. Под его руководством инженеры КЧХК сумели впервые в СССР организовать в химическом производстве постоянно действующий автоматизированный эколого-аналитический и технологический хромотографический контроль. Захар Львович и сегодня уделяет много времени и сил делу воспитания молодых инженерных кадров, передает бесценный практический опыт будущим поколениям.

<sup>\*7</sup> **Нина Николаевна Логинова** – д.т.н., к.х.н. Вся её профессиональная деятельность связана с разработками в области фторполимеров. С 1973 года возглавляет отдел фторполимеров в ОАО «Пластполимер», осуществляя непосредственное участие и руководство научными исследованиями, разработкой способов синтеза фторполимеров, опытных и промышленных технологий, процессов их получения, созданием производств фторполимеров. Результаты этих работ стали основой промышленных производств российских фторполимеров аналогов Teflon FEP, PFA, ПВДФ, ЭТФЭ и целого ряда изделий. Нина Николаевна автор более 240 научных трудов, в том числе более 110 патентов. За разработки в области фторполимеров имеет звание «Лауреат Государственной премии СССР». Она и ныне сочетает опыт учёного и практику производственника, передаёт богатый опыт молодым кадрам и ведёт активную работу в клубе химиков «Диалог».

## **Глава 3.**

### **ПЕРЕРАБОТКА ФТОРОПЛАСТОВ В ИЗДЕЛИЯ**

В 1966 году на КЧХЗ были созданы: участок фторопластовых изделий (руководитель В.Ф.Ваулин), экспериментальная лаборатория (руководитель В.А.Самара).

Всё начиналось с изготовления фторопластовых прокладок для фланцевых соединений. Вскоре освоили производство труб из Ф-4, а также насосов. Но, как известно, нужны и фасонные части трубопроводов. Освоив их, разрабатывается технология изготовления первых промышленных фторопластовых сосудов. Новые образцы пробирок и колб были направлены в институты. Достойную им оценку дал член-корреспондент АН СССР М.М.Котов: «В течение шести месяцев мы проводили испытания лабораторной посуды из фторопласта-4. Изделия отличаются повышенной механической прочностью и химической стойкостью, что позволяет вести синтезы с применением агрессивных сред при повышенных температурах. Интересно применение посуды при работе с особо чистыми веществами. Уже можно сделать заключение, что посуда найдёт применение в современной химической лаборатории».

Министр химической промышленности Л.А.Костандов в своем интервью заявил: «Сосуды и аппаратура, изготовленные из фторопласта-4, стойко выдерживают воздействие любых кислот и щелочей любой концентрации в широком диапазоне температур. В этом отношении они превосходят даже золото и платину, из которых, до появления фторопласта, приходилось изготавливать сосуды и аппаратуру. Но это не единственная «профессия» новых соединений. В настоящее время судостроение, машиностроение, производство самолётов и автомобилей, медицина немыслимы без применения фторорганических продуктов».

Первую товарную продукцию цех начал отгружать с 1964 года. Как вспоминает В.В.Уткин (Л 2) Б.П.Зверев лично контролирует работу экспериментального бюро и формулирует очередную задачу: «Нам надо уметь делать из фторопласта все, что делается за рубежом, и даже больше».

Именно он в 1963 году понял, что химическая инертность фторопласта позволит широко применить его в медицине и высказался в пользу медицинской направленности новых разработок. Имея в виду, что завод занимался ядерной тематикой, он говорил: «Эта работа нужна для человека, а всё, что мы делали ранее, было против человека. Давайте, принимайте участие!». Учитывая, что номенклатура фторполимерной продукции к 1965 году насчитывала десятки наименований, работниками завода был подготовлен первый каталог фторопластовой продукции, который издал Внешторгиздат СССР для расширения экспорта продукции.

Новые разработки выручали производителей. Так в 1966 году при запуске нового производства ни одна из фарфоровых японских линий после монтажа не прошла испытаний. Заменяв импорт фторопластовыми трубопроводами, запустили производство, и механики не имели хлопот многие годы.

В 1966 году совместно с Государственным институтом азотной промышленности была разработана и изготовлена первая отечественная фторопластовая ректификационная колонна для азотной кислоты. Акт государственной приёмки гласил: «Эксплуатация колонны в составе установок, предназначенных для получения азотной кислоты, позволила сразу получать не полупродукт, а производственную азотную кислоту - кислоту особой чистоты, увеличить в несколько раз выработку продукции, снизить её себестоимость в 2-3 раза, выпускать кислоту реактивной квалификации, не выпускавшейся в промышленности до настоящего времени. Колонна не имеет аналогов в мировой практике ни по конструкции, ни по масштабам...».

В течение 1967-70 годов завод освоил выпуск фторопластовых композиций с коллоидным графитом, асбестом, стеклом и другие. Изготовлен первый фторопластовый реактор объёмом 2000 л, манжеты из СКФ-32. Приступили к разработке и изготовлению первого теплообменника из Ф-4Д. Получение свободнотекучего порошка Ф-4 позволило перейти на автоматическое прессование изделий из фторопласта. Как вспоминает один из руководителей новых фторопластовых разработок В.А. Самара: «В эти годы

(1963-1970) устанавливаются нормальные деловые, даже дружественные отношения с творческими подразделениями и институтами. Когда были получены первые пластины из гранулированного материала (Ф-4 свободносыпучий - примеч. авт.), это вызвало некоторый переполох в НИИПП. Приехали их сотрудники, посмотрели, покрутили образцы и уехали, одоблив, вроде бы, работу. Вскоре заводчане узнали, что НИИПП закупил в Англии у фирмы «JCS» лицензию на получение гранулированного (они называли его агломерированным) ПТФЭ и решили внедрить способ в НИИПП, а затем передать его пермскому ПО «Галоген».

Официальной датой пуска цеха по изготовлению изделий из фторопластов на заводе принято считать **17 ноября 1971 года**. Первые трудности возникли при изготовлении ленты СКЛ для изоляции проводов, работающих в технике сверхвысоких частот для космических объектов и военной техники. Опытные партии такой ленты изготавливали в НИИПП. Оборудование для производства СКЛ было сконструировано и изготовлено некачественным, и лента получалась неравномерной толщины. Разработчики (Ю.А.Паншин - в это время он перешел работать с завода в НИИПП, и В.Л.Деденко из УкрНИИП) вместе с заводскими конструкторами откорректировали чертежи. Новые валки изготовили на Ижорском заводе в Ленинграде. Завод стал выпускать качественную ленту.

В 1975 году была сдана вторая очередь производства с общим объемом выпускаемой продукции 750 тн в год.

В 1974 году в цехе был создан специальный участок футеровки технологического оборудования фторопластом-4. Активное участие в разработке процессов принял **Г.П.Соболев**<sup>\*2</sup>. Первым потребителем футерованного оборудования стало предприятие Минсремаша в городе Шевченко (ныне г. Ак-Тау, Казахстан). Далее по заказу Института ядерных исследований разработали и изготовили емкостное оборудование, трубопроводы и запорную арматуру из фторопластов для нейтронного телескопа на Баксанской обсерватории. Много интересных разработок из фторопласта было выполнено в эти годы специалистами экспериментально-конструкторской лаборатории (руково-

дители Г.П.Соболев и В.А.Самара). Работа ЭКЛ шла по заданиям Минсредмаша и контролировалась лично главным инженером КЧХК Ю.В.Шальновым<sup>\*1</sup> и его заместителем Ф.И.Новоселовым. Цех переработки фторопластов к 1990 году (начальник В.А.Новиков, технолог В.Ф.Ваулин) достиг объема производства изделий из фторопластов и товаров народного потребления 2786 тн.

Однако с распадом СССР и значительным уменьшением заказов промышленности, были приостановлены многие работы. Как вспоминает В.Ф.Ваулин (к этому времени начальник цеха): «были предприняты меры по поиску новых областей применения изделий из фторопластов и новых потребителей. Расширили ассортимент выпускаемых изделий, освоили производство термообработанного фторопласта Ф-4ТГ для иностранных потребителей, начали выпуск тонкомолотого фторопласта 40-80 мкм. Это позволило к середине 1990-х годов достичь 60% -уровня советского производства».

---

#### Примечания к главе 3.

<sup>\*1</sup> Юрий Васильевич Шальнов - главный инженер КЧХК с 1977 по 1994 годы. До этого более 15 лет возглавлял цех по производству фторопласта. При нём многократно вырос объём производства и качество фторполимерной продукции. Юрий Васильевич возглавлял партийный комитет КПСС химкомбината. Он был разносторонним инженером, интеллигентным и обаятельным человеком. Его отличала простота в общении, как с инженерными кадрами, так и с рабочими химкомбината.

<sup>\*2</sup> Геральд Павлович Соболев к.т.н., зам. директора по науке ООО ПКП «МИТО». Начал работать на Кирово-Чепецком химкомбинате конструктором - курировал строительство цеха переработки фторопластов в изделия, затем - начальник исследовательской лаборатории фторопластов. Участвовал в пуске всех производств цеха, создавал новые изделия из разных фторопластов и новые технологии для их изготовления. Приобрел большой опыт разработки химических аппаратов с применением фторопластов, создал оригинальное оборудование и технологию для диффузионной сварки листов и штуцеров листовым Ф-4. Имеет свыше 70 авторских свидетельств и патентов. Используя огромный опыт переработки фторопластов, вместе с В.Ф.Ваулиным и другими специалистами в конце 1990-х создали новое производство изделий из фторопластов на высоком уровне в ООО ПКП «МИТО» г. Кирово-Чепецк.

## Глава 4. ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ ПРОИЗВОДСТВА

Как пишет В.В.Уткин (л 2), в производстве фторопласта-4 одной из каждодневных проблем было получение продукта высокого качества. Во-первых, физико-химические свойства Ф-4 зависят от молекулярного веса и от молекулярно-весового распределения. Во-вторых, прочность и термостойкость молекулы Ф-4 зависит от состояния защитного экрана углеродной цепи (атомами фтора). Если в этом экране из миллионов атомов, хотя бы один фтор замещен, предположим на водород, в макромолекуле появляется слабое звено, и она может разрушиться в этом месте от химического или термического воздействия. Поэтому в мономере должны быть исключены примеси (допустимые включения регламентируются долей процента). В-третьих, в порошок фторопласта недопустимо попадание каких-либо примесей, даже мелких с размерами пыли, так как микронные плёнки из Ф-4, применяемые в электротехнике и электронике в загрязнённых местах теряют электрическую прочность.

Технология получения чистого мономера, высокие санитарные требования – основные направления борьбы за качество. В 1973 году завод применил химически чистую обессоленную воду, а через год - аэрофонтанную сушку продукта. Это позволило преодолеть отечественной фторопластовой продукции серьёзную конкуренцию за рубежом. В.В.Уткин отмечает, что к удивлению многих зарубежных потребителей российский фторопласт превосходил продукцию зарубежных фирм по физико-механическим свойствам и по способности перерабатываться. При переговорах с потребителями замечания по качеству носили формальный характер, они имели тайной целью снизить цену на продукт. Особенно были удивлены достижениями СССР американские потребители Ф-4. Как родоначальники тефлона – они прошли сложный путь создания современных производств и были уверены в своем совершенстве и превосходстве. Когда выяснилось, что советский Ф-4 несколько не хуже, представители американ-

ской фирмы Дюпон вступили с Кирово-Чепецкими химиками в переговоры о сотрудничестве.

С 1973 года совместно с ИФХ АН СССР (академик В.Л.Тальрозе, руководители лаборатории А.М.Маркевич и Н.А.Клейменов) были разработаны и осуществлены серьёзные изменения в конструкции реакторов-полимеризаторов. С 1975 года ежегодно включаются в работу по 2-3 полимеризатора новой конструкции объёмом 3000 литров. Заметим, что отчет о работе таких реакторов в 1976 году кирово-чепецкие инженеры передали на родственный завод «Галоген» в Перми.

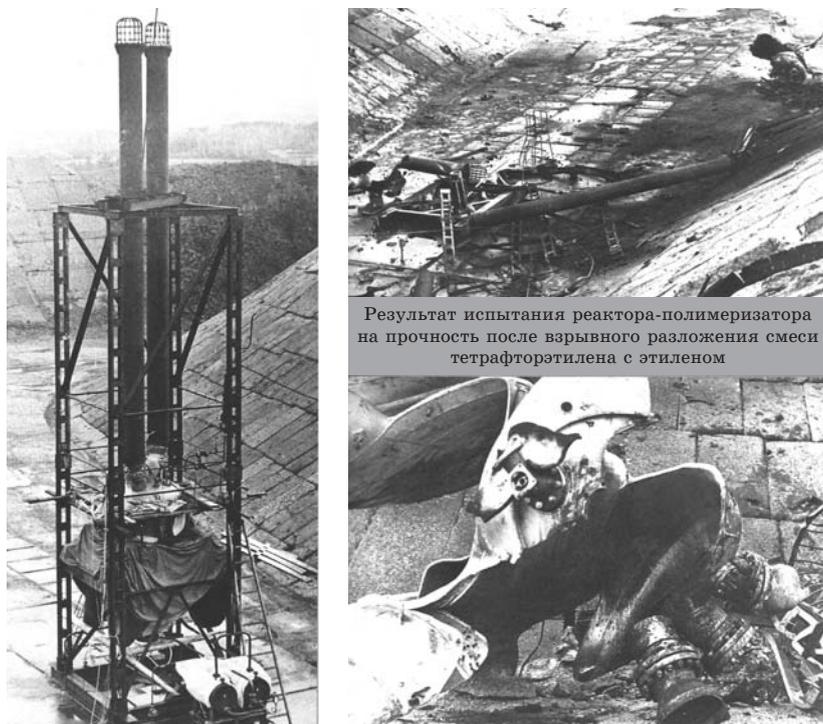
Надёжное отделение водородсодержащих мономеров от тетрафторэтилена удалось достичь фотохимическим бромированием так называемых «сдувок». При этом получили замечательный продукт бромфреон-114В2, который стал широко применяться для пожаротушения в самолётах, подводных лодках и на установках, где применение воды невозможно (например, электроустановки).

В ЦЗЛ продолжали развиваться методы хроматографического анализа всех веществ, образующихся в процессе пиролиза. Под руководством Н.А.Пурецкой и Н.И.Горяевой было расшифровано более 50 соединений. Н.И.Горяева на данном материале защитила кандидатскую диссертацию. На основании разработанных методик в лаборатории А.В.Вахрушева определили требования к максимально допустимому содержанию различных водородсодержащих примесей, гарантирующих получение качественного полимера и изделий. Затем последовала необходимость разработки сверхчувствительных методов анализа. Учитывая пожелания зарубежных потребителей, в конце 1980 годов в ЦЗЛ разработали, а производственники внедрили новые марки фторопласта-4, в частности сыпучего Ф-4А, немолотого Ф-4РБ, термогранулированного Ф-4ТГ, а также тонкодисперсных марок 20 и 40 мкм. В это же время существенно улучшилась экологическая обстановка за счёт внедрения схемы утилизации остатков после ректификации мономера-4.

Растущий спрос потребовал строительства ещё одного производственного корпуса для выпуска сополимеров.

Пришлось применить полимеризаторы увеличенного объёма до 6,3 м<sup>3</sup>. Как вспоминает В.В.Уткин (Л 2), учитывая опыт внедрения аппаратов объёмом 3 м<sup>3</sup>, а также случаи самопроизвольного разложения некоторых фтормономеров, руководство завода приняло решение испытать новый реактор-полимеризатор 6,3 м<sup>3</sup> на прочность при взрывном разложении смеси ТФЭ с этиленом. Главный инженер завода В.Н.Эльский договорился провести испытания на военном полигоне. В ПКО завода разработали проект испытательной установки, в РМЗ её изготовили. Рабочие завода летом 1977 года смонтировали испытательный стенд. Работа контролировалась заместителем министра Средмаша Н.А.Семеновым. Руководили испытаниями 4 директора: завод - Е.И.Романов, ИХФ АН СССР - Н.Н.Семенов, НПО ПП - З.Н.Поляков, ЛенНИИхиммаш - В.Г.Ушаков. Будущий директор завода Полимеров А.И Масляков\*<sup>1</sup> в то время работал начальником цеха сополимеров. Об этих серьёзных испытаниях он вспоминает с некоторой долей юмора: «Однажды повезли мы испытывать реакторы на прочность. Испытания проходили на Пермском военном полигоне около п. Старатель. Едем к месту испытания. В кузове баллоны с мономером-4, который, как знаете, штука весьма взрывоопасная. И вдруг над нами самолеты - чуть ли не в нас бомбы швыряют. Картина, как на войне. Мы стремительно выскочили из зоны бомбардировки. Но на этом наша «военная» эпопея не закончилась. Стали испытывать реактор на прочность при взрыве. Двое аппаратчиков (Миша Лобанов и Николай Гужавин) находились в непосредственной близости от установки в небольшом металлическом бункере. Произошел взрыв, и бункер утонул в темном облаке. Мы побежали к нему, в голове крутились самые черные мысли. Навстречу нам из этого облака в противогазах выходят Миша и Коля – в шоке, но живые».

По результатам испытаний было решено применять реактор 6,3 м<sup>3</sup> для производства Ф-4 и для производства фторкаучуков при технологии двухстадийной загрузки реактора. Для производства Ф-40 данный реактор использовать не разрешили. Предложено ИФХ АН СССР экспериментально изучить скорость горения различных мономеров и оценить максимальное давление при взрыве.



*Рис. 1. Испытательная установка и результат испытания реактора-полимеризатора на взрывную прочность*

Производство фторсополимеров сдерживалось обеспечением фторэмульгаторами. Кислоты для них поставлял Пермский филиал ГИПХ, масштабы поставок были не велики. Позднее в ПФ ГИПХ освоили производство перфторкислот, но и это не решило проблемы. Только с пуском на заводе линии олигомерных фторангидридов на основе окиси М-06 эту проблему удалось решить. По заключению Всесоюзного научно-исследовательского института синтетического каучука (ВНИИСК) соли, полученные из этих олигомеров, оказались самыми эффективными эмульгаторами. Директор завода Полимеров А.И.Масляков 19 октября 1983 года принял решение о монтаже первой промышленной установки по производству фторэмульгаторов

на основе М-06. После этого производство почти всех сополимеров перевели на эмульсионную схему.

Постоянная работа завода над повышением качества фторполимерной продукции приносила свои плоды. Как известно, в СССР высшая категория качества присваивалась при достижении или превышении качества продукции уровня мировых стандартов. Решением Госстандарта СССР был присвоен «Знак качества»: 15 марта 1974 года каучукам СКФ-26 и СКФ-32, 3 января 1977 года фторопласту Ф-32Л, 26 января 1977 – Ф-32; 5 сентября 1977 - Ф-42ЛД, 7 октября 1977 - Ф-2М.

К 1977 году был выполнен ряд новых мероприятий по улучшению качества хладонов и мономеров. Это позволило аттестовать на Государственный знак качества: в 1977 году - хладон-113, хладон-142, мономер-3; в 1978 году - Ф-4ДС; в 1979 - Ф-4Д (Ш,Л,Э,Т), в 1980 - Ф-42В, СКФ - 26ОНМ.

В 1983 году на заводе был спроектирован, изготовлен и включен в работу реактор дегалогидирования хладона-113 объёмом 6м<sup>3</sup>. Специфика производства мономера М-6 в этом реакторе заключалась в том, что в аппарате одновременно проходят реакции в твёрдой фазе (гетерогенная реакция), в жидкой фазе (гомогенная реакция), а продукт получается в газообразной фазе. Требовалось осуществлять эффективное перемешивание реакционной среды. Параллельно в это же время на синтезе хладона-142 внедряется реактор объёмом 5м<sup>3</sup>.

---

#### **Примечание к главе 4.**

<sup>\*1</sup> **Александр Иванович Масляков** – В настоящее время руководит Кирово-Чепецким представительством «Оборонпромкомплекс». Заслуженный химик России, лауреат Государственной премии СССР, награждён орденами и медалями СССР. Родился в Ивановской области в 1937 году. С 1960 года после окончания Ивановского химико-технологического института работал на Кирово-Чепецком химическом комбинате: начальником смены, начальником участка, начальником цеха по производству фторопластов. С 1979 по 2001 год – директор Завода полимеров КЧХК. Александр Иванович – талантливый химик, автор 170 изобретений и крупных рационализаторских предложений. Внёс большой вклад в организацию и развитие производства фторполимеров.

## Глава 5. ПОИСК АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И НОВЫХ ФТОРПРОДУКТОВ

В 1976 году урановое производство в Кирово-Чепецке было закрыто. Применение освободившихся производственных мощностей связывали с использованием фтора. В середине 1970-х годов специалисты завода совершенствовали процесс получения фтора электролизом и методы транспортировки фтора. В процессе этой работы получали новые полезные для промышленности продукты.

**ПЕРФТОРДЕКАЛИН.** В апреле 1973 года директор Института элементоорганических соединений АН СССР академик А.Н.Несмеянов обратился с письмом к В.Н.Эльскому, в котором сообщил, что в лаборатории академика И.Л.Кнуньянца синтезирован перфторированный продукт – перфтордекалин, обладающий уникальной способностью растворять кислород лучше, чем циркулирующая в организме человеческая кровь. В 1 мл крови растворяется 0,46 мл кислорода, а в 1 мл перфтордекалина - 0,64 мл. То есть перфтордекалин (ПФД) растворяет кислород в 1,5 раза лучше, чем кровь. Растворимость кислорода в воде и других жидкостях в десятки раз хуже. К тому же ПФД не задерживается в организме более двух недель. Это позволяет использовать композиции с ним в экстремальных условиях, как кровезаменитель. Завод и ИНЭОС (Ю.А.Чебурков) подготовили техническое задание. Завод в январе 1975 года пустил опытно-промышленную установку по синтезу ПФД. Дальнейшие работы по совершенствованию технологии очистки продукта проводились в содружестве с учёными ИНЭОС и Института гематологии и переливания крови (ЦНИИ ГПК). После длительных испытаний на животных специалисты центрального института переливания крови подтвердили высокую эффективность ПФД.

В последующем в заводской лаборатории **В.Ю.Захарова**<sup>\*1</sup> был разработан способ каталитического фторирования парафина газообразным фтором. Таким образом, был впервые в стране получен чистый биологически инертный ПФД, не требующий последующей очистки.

Данная разработка стала темой докторской диссертации Владимира Юрьевича «Катализ и инициирование реакций фторирования органических соединений». Результаты работы воплощены в получение целого ряда перфторированных продуктов. ПФД перспективен не только в медицине, но и при производстве косметических средств.

**ПЕРФТОРУГЛЕРОДЫ.** В декабре 1983 года заводу сообщили, что космонавты В.Ляхов и А.Александров в экспериментах на кораблях «Союз Т-9» и «Салют -7» использовали ПФД. По своим диэлектрическим свойствам он оказался весьма подходящим, но его применение ограничивалось температурой - 11°C. Нужен продукт с температурой застывания не выше - 60°C и температурой кипения не ниже 100°C. Вскоре с аналогичной просьбой обратился директор НПО «Вега» В.П.Иванов. Радиотехнический комплекс «Квант» должен охлаждаться высокочистой жидкостью с температурой замерзания ниже -65°C. В сентябре 1985 года в лаборатории В.Ю.Захарова разработали технологию а в 1986 году была смонтирована промышленная установка по синтезу продукта - «Карбогал». Ученые ИНЭОС и НПО «Вега» подтвердили, что продукт может использоваться в радиотехническом комплексе «Квант».

В 1988 году методом фторирования получили первые образцы перфторметилдекалина, а в 1991 году уже работала опытно-промышленная установка по производству ГЖН (галоидированная жидкость для насосов), которую нефтяники с успехом используют для охлаждения насосов глубоких скважин.

**СМАЗКИ.** На заводе традиционно выпускались специальные смазки: УПИ, М-1, Б-1, КС, КСТ, 5А, смазка-8, масло-8 для закрытых производств (атомная промышленность, предприятия оборонного комплекса). Их уникальные свойства не афишировались. В народное хозяйство они могли попасть только с разрешения МСМ. В марте 1978 года по указанию гл. инженера ЧГУ МСМ А.С.Леонтичука заводу предложили выполнить регенерацию накопившихся на предприятиях МСМ десятков тонн отработанных смазок КС. Специальная комиссия выдала рекомендации переработки отходов смазки КС в смазку КСТ, добавляя определенное количество фторпарафинов и низкомолекулярного

Ф-4. Лаборатория В.Ю.Захарова в это время внедрила способ каталитического фторирования при стабилизации смазок, что позволило осуществить переход на более дешевое сырьё без снижения потребительских свойств смазок.

**ФТОРУГЛЕРОДЫ.** В 1986 году по заказу Минэлектропрома на КЧХК начинается разработка производства фторированного углеродного волокна - катодного материала ИТГ-124 для малогабаритных химических источников тока. Был выпущен первый опытный образец, а по результатам испытаний 3 мая 1988 года МСМ поручило КЧХК организовать промышленное производство ИТГ-124. Затем специалисты завода разработали технологию фторирования порошкообразного сырья с получением специфического продукта – фторуглерода, используемого в новой технике. Вскоре получили фторированную сажу Т-900, используемую как наполнитель красок и модификатор фторполимеров.

**ЭЛЕГАЗ.** Потребность в элегазе (шестифтористой сере) появилась в стране в 1990-х годах. Технологию разработали специалисты ГИПХа. Производство мощностью 40 тонн в месяц было пущено в эксплуатацию в сентябре 1998 года. Получили высококачественный продукт для электроэнергетики. От автора проекта контролировал строительство и пуск нового производства представитель ГИПХа А.А.Родин. В дальнейшем он организовал фирму «Приборлаб», ставшую в трудные перестроечные 2000-е годы торговым оператором не только элегаза, но и другой продукции завода. Переход на негорючий диэлектрик вместо трансформаторного масла заставил Кирово-Чепецких химиков к 2000 году удвоить производство шестифтористой серы, а качество продукта довели до «пяти девяток» (99,999%).

---

**Примечание к главе 5.**

<sup>\*1</sup> **Владимир Юрьевич Захаров** - генеральный директор ОАО КЧХК с мая 2002 по июнь 2004 года. Родился в 1951 году в г. Кирове. Окончил МГУ им. Ломоносова. Доктор химических наук, профессор. Трудовую деятельность начал инженером химиком, далее - начальником лаборатории фтормономеров, начальник лаборатории катализа ЦЗЛ, 1987 —1996 главный инженер завода полимеров, 1996 —2001 — главный инженер ОАО КЧХК, 2001-2002 — технический директор ОАО КЧХК, 2002 - 2004 генеральный директор ОАО КЧХК. Он внёс значительный вклад в разработку технологий фторпродуктов.

## Глава 6. ЗАВОД ПОЛИМЕРОВ ПОЛУЧАЕТ ХОЗЯЙСТВЕННУЮ САМОСТОЯТЕЛЬНОСТЬ

В 1979 году при реорганизации структуры химкомбината был создан Завод полимеров. Первым директором завода назначен опытный руководитель А. И. Масляков.

Александр Иванович проработал директором завода полимеров более 22 лет. Здесь стал Заслуженным химиком России, Лауреатом Государственной премии, кавалером ордена Красного знамени и обладателем других наград. Он вспоминает: «Я оказался на производстве в 1960 году и сразу попал в центр инженерных страстей. Бурный рост новых для страны производств: фреонов, фторсополимеров и фторкаучуков повлёк за собой интенсивное общение с учёными академических, прикладных и проектных институтов, знакомство с аналогичными производствами в Голландии, Швейцарии и США. По инициативе Я.Ф.Терещенко и Б.П.Зверева создавались новые высококвалифицированные подразделения: ЦЗЛ, ПКО, СКБМТ, РМЗ и другие. Развитие завода стремительно набирало обороты. В 1960-е годы были созданы нормальные социально-бытовые условия. Уютный город, хорошее снабжение, богатая спортивная жизнь, ежегодные курортные путёвки, словом в Кирово-Чепецке было создано всё для того, чтобы молодые специалисты со всего Союза пускали корни на Вятской земле.

Самые яркие воспоминания связаны с Я.Ф.Терещенко. Удивительный был человек с поразительным инженерным чутьём и директорским даром от Бога. Мы вводили в строй вновь созданную СВЧ - сушилку для фторопласта Ф-4Д. Я в то время был начальником цеха. Бьёмся, бьёмся, а порошок идет не того цвета, - жёлтый, по стандартам – сплошной брак. Яков Филимонович о своих визитах в цех никого не предупреждал, на машинах не ездил, а ходил по территории, заложив руки за спину. Так было и сегодня. Бегу весь «взмывленный» по цеху, а навстречу директор. Объясняю, что так и так пробуем, не получается. Думаю, спросит, что надо, чем помочь. А он спокойно выслушал,

и говорит: «И не получится. Проверяйте технологию». Два месяца разбирались. И точно – причина технологическая – парафины, присутствующие во фторопласте...

Был ещё случай. Запускали французские и немецкие компрессоры. Головной болью была автоматика. Директорское решение созрело моментально: «Выключай автоматику и работай в ручном режиме». Выключили автоматику, запустили оборудование и всё пошло. Так до сих пор компрессоры и работают...».

К 1981 году специалистами завода совместно с НПО ПП и НИИ РП были завершены работы по созданию нового промышленного производства фторкаучуков СКФ-26, СКФ-32, СКФ-26ОНМ, СКФ 26-НМ, и сырья для их изготовления – хладонов 113 и 142, мономеров М-2 и М-3. Внедрение этих каучуков в производстве специальных резин позволило обеспечить новым классом резин авиационную, космическую и радиационную технику. Решением Госкомитета СССР за «Разработку способов синтеза фторкаучуков, промышленной технологии их изготовления, создание и внедрение резинотехнических изделий на их основе для комплектования новой техники» по результатам работы в 1982 году была присуждена Государственная премия. В числе лауреатов были В.В. Уткин, В.А. Иванов, А.И. Масляков.

В 1983 году получены опытные партии новых сополимеров Ф-50 и Ф-10. Одновременно принимается решение о развитии производства плавких фторопластов, что позволяет переработчикам резко повысить производительность производства и расширить ассортимент изделий из фторопластов. Главный инженер КЧХК Ю.В.Шальнов совместно с НПО ПП (Г.А.Балаев) и ГИПХом (И.Серушкин) в 1983 г. наметили программу развития плавких фторполимеров (Ф-2М, Ф-40, Ф-42, Ф-32Л, Ф-30, Ф-26, Ф-3М) до 2000 года.

В сентябре 1986 года (10.09) состоялось совещание трёх министерств: МСМ (зам. министра П.М.Верховых), МХП (зам. министра С.В.Голубков), МНХП (зам. министра Л.П.Карпенко), на котором предложено увеличить производство фторкаучуков к 1995 году в 3,5 раза, и намечены мероприятия для этого увеличения.

## **Глава 7.**

### **КИРОВО-ЧЕПЕЦКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ**

Кирово-Чепецкий химический комбинат (образован с 01.01.1978 г.) был основным производителем фторопластов в СССР и единственным изготовителем специальных марок фторкаучуков, фторопластовых суспензий, фторированных жидкостей и смазок, разработанных для оборонных отраслей промышленности, авиационной и космической техники. В кризисные годы после распада СССР комбинат тесно сотрудничал с американской компанией «Дюпон», которая и сегодня контролирует мировой рынок фторполимеров. Даже в период резкого падения мировых цен объем заводских продаж фторполимеров для этой компании доходил до 70% от общего количества выпускаемой химкомбинатом ФП продукции.

В середине 1990-х директор комбината А.К.Денисов начал активную кампанию по исключению стратегически важного для страны предприятия из списка запрещённых к приватизации заводов. В конце концов, ему это удалось. В 1994 году Правительство РФ приняло решение о приватизации предприятия. 15 июня 1994 года государственное предприятие было преобразовано в акционерное общество открытого типа, осуществлена его государственная регистрация и зарегистрирован первый выпуск акций. Приватизация КЧХК была осуществлена по 1-му варианту льгот, предусмотренных Государственной программой приватизации. Акции разделили на три пакета: 75% - государственный (федеральный и областной) и 25% заводской (привилегированные акции). Пять процентов пакета акций были выделены директору и его команде. Позднее г-н Денисов уже обладал достаточно большим количеством акций общества. В 1995 году состоялся первый аукцион по продаже 22% акций на коммерческом конкурсе с инвестиционными условиями. А в 2004 году во исполнение распоряжения Правительства РФ был проведен новый аукцион, победитель которого приобрел 38,85% акций общества. В дальней-

шем пакеты акций в течение нескольких лет были проданы частным «инвесторам» и начали переходить из рук в руки. Обстановка для работников комбината постоянно ухудшалась. Появились длительные задержки зарплаты, начались ежегодные сокращения численности. Практически каждые два года менялся главный акционер, а с приходом нового «хозяина» менялась команда управленцев. Предприятие лихорадило. Порой серьёзными управленческими делами занимались не специалисты требуемого класса, возвращённые химкомбинатом, а приезжие дилетанты или откровенные любители «лёгкого заработка». Всё это отражалось далеко не лучшим образом на работе комбината и, особенно, на судьбе жителей Кирово-Чепецка.

Ситуация, возникшая вокруг химкомбината к началу 2002 года, окончательно подорвала доверие «Дюпона» к предприятию. Отношения обострились до такой степени, что американская компания отозвала из Москвы своего представителя, который решал вопросы сотрудничества с КЧХК. Лишь к 2004 году отношения с «Дюпоном» начали восстанавливаться. Для переговоров и знакомства с новым генеральным директором химкомбината В.С.Стародубцевым на предприятие приезжали представители «Дюпона» - глобальный директор отдела производства и сбыта фторполимеров Тим Маккен и директор отдела фторпродуктов Питер Энстей. Они подтвердили желание и намерение работать в качестве партнеров. Это привело к некоторой стабилизации экспортных поставок фторполимерной продукции комбината в последующие годы.

Рынок внутреннего потребления изделий из фторопластов восстанавливался значительно медленнее, что сказалось в первую очередь на загрузке мощностей и стабильности работы цеха фторопластовых изделий. Особенно чувствительным и болезненным ударом по цеху был спад его производства в начале 2000-х годов в силу ряда причин. Главными из них были не только общее снижение объемов потребления изделий отечественной промышленностью, но и отсутствие на заводе внятной маркетинговой политики

(гибкой системы скидок, упрощенной системы оформления договоров и т.п.). Многие специалисты в этот период сожалели, что под давлением А.К.Денисова коммерческую службу покинул Г.М.Бурин, который смог бы наметить верный курс. В 2012 году один из авторов этой книги встретил в Москве В.Л.Артёмова, бывшего начальника ОМТС. Разговорились о том смутном времени. Валерий Леонидович вдруг воскликнул: «Борис Анатольевич, как ни странно, но я тоже считаю Г.М.Бурина своим учителем! Я под его началом проработал года три, но запомнил все аспекты работы под его руководством. Он ко мне порой заходил, мы с ним периодически общались и по телефону. Не забуду, когда меня назначили начальником ОМТС, он зашел ко мне в кабинет, расспросил по работе (причем интересовался ходом проведения совещаний, постановкой задач, расспрашивал о методах работы и управления). И вдруг, увидев в шкафу фужеры, говорит: «Валера, убери это! В шкафу должны стоять книги!» (Что я тут же и сделал!)».

Однако вернёмся к теме. Усугубляло обстановку длительное выполнение заказов в цехе из-за существенной потери квалифицированных пожилых кадров. Все это привело к тому, что химкомбинат значительно утратил свои позиции на внутреннем рынке. Так, если в 2000 году доля комбината на рынке фторполимерных изделий России составляла 51,5%, то в 2001 году только около 37%, в дальнейшем падение только усиливалось. В сложившихся условиях, когда неполная загрузка производства ведет к росту затрат и издержек на изготовление единицы продукции и, соответственно, резко снижает конкурентоспособность товара, новым руководством комбината было принято решение перейти на реализацию всех видов фторполимерной продукции через НПП «Главполимерсбыт» (руководители А.М.Миленин, Е.М.Ушеревич, С.С.Газизов). Эта компания имела достаточный опыт работы в новых экономических условиях со специфической продукцией на рынке стран СНГ. При этом за несколько лет специалисты НПП «Главполимерсбыт» под руководством и при непосредственном

участии А.М.Миленина сумели создать разветвленную дилерскую сеть представительств в наиболее крупных промышленных регионах стран СНГ, где работали технические консультанты по вопросам применения изделий из фторопластов. В структуре НПП «Главполимерсбыт» было образовано 12 представительств. Здесь имелись образцы продукции, складские помещения для хранения запасов изделий. Это привело к увеличению объемов производства завода, снижению себестоимости продукции за счет роста продаж и более существенному наполнению бюджета комбината. К примеру, в апреле 2002 года объем реализации фторопластов возрос до 460 тонн (с 240 тн в марте – прим. авт.). А в I квартале 2003 года химкомбинат получил более 100 млн. руб. чистой прибыли.

Кратковременные подъёмы и более длительные спады чередовались. Во второй половине 2002 года под влиянием внутренних и внешних факторов снова наметился спад. Чтобы понять ситуацию, приведём цитату из выступления генерального директора В.Ю.Захарова на годовом общем собрании акционеров: «Чем объяснить то, что комбинат постоянно жил в долг? Тут есть и объективные факторы. Он расположен очень невыгодно и неудобно географически. Выручка комбината - на 2/3 выручка завода минеральных удобрений, а экспорт связан с дальними перевозками. Комбинат недополучил из-за своего географического положения порядка 1 млрд. долларов. А платежеспособного рынка вокруг комбината нет. Это объективный фактор. А теперь пример субъективного фактора. Недавно наша делегация побывала в Италии, где мы посещали цеха, аналогичные нашему цеху 200 (цех переработки фторопластов – прим. авт.). Они используют наш фторопластовый порошок, производят изделия. Мы смотрели технологию, задавали вопросы. В фирмах работает по 140-150 человек, выпускают продукции на 15 - 20 млн. долларов в год. Выручка на одного работающего ни в одной из фирм не была ниже 100 тыс. долларов в год. Как работает наш цех 200? Здесь трудится 325 человек, выпускается изделий из фторопластов

на 3,5 млн. долларов в год, а не на 20 млн. Поэтому у нас и зарплата не 1000 долларов в месяц, как у них, а около 100. И не потому, что у нас люди плохо работают. У итальянцев в производстве 60 станков и только 3 токаря. У нас - по токарю у каждого станка. Для того, чтобы сделать у нас аналогичные автоматизированные цеха, нужны деньги. У комбината денег нет. Предприятию нужен инвестор».

Менеджмент химкомбината в 2003 году предпринимает кардинальные меры для преодоления кризиса. Их суть в раздроблении предприятия на самостоятельные заводы без изменения формы собственности. Причиной структурной революции, по заявлению В.Ю.Захарова, стала необходимость выйти из зоны убытков. В 2002 году экспортные поставки химкомбината уменьшились на 450 миллионов рублей. К тому же добавился рост цен на энергоносители и железнодорожные перевозки. Чтобы «снежный ком» убытков не раздавил предприятие, было решено создать «дочки». В 2003 году приступили к самостоятельной производственной деятельности ООО «Ремонтно-строительный завод КЧХК», ООО «Селезениха» (подсобное с/х предприятие – прим. авт.), ООО «Завод полимеров КЧХК», ООО «Управление автомобильного транспорта КЧХК». В первом квартале 2005 года выделены в самостоятельные общества ремонтно-механический завод (ООО «РМЗ КЧХК»), энергетический комплекс предприятия (ООО «Энергоснабжающая организация КЧХК»), подразделения логистики (ООО «Транспортно-логистическая компания КЧХК»). С 1 июля 2005 года к самостоятельной производственной деятельности приступило второе основное производство – ООО «Завод минеральных удобрений КЧХК». Руководство комбината считало, что структурная перестройка должна дать инвестиционный эффект, и уже через несколько месяцев новые фирмы начнут получать прибыль. К сожалению, это оправдалось лишь частично. Быстрее всех из кризисной ситуации выбирался Завод минеральных удобрений. А у Завода полимеров складывалась совсем непростая судьба.

Потенциальным инвестором в то время выступила корпорация «Азот». Однако ход деловых переговоров постоянно ломали и администрация области и федеральные структуры. Всем хотелось получить свою долю «сладкого пирога». В этой ситуации мелкие акционеры (работники комбината) в условиях задержек зарплаты начали активно распродавать свои акции. Их выкупала корпорация «Азот».

С 2006 года правопреемником компании «Главполимерсбыт» на рынке фторполимеров стала выступать вновь созданная структура при Заводе полимеров - ООО «Девятый элемент», которое возглавляли А.П.Страхов и Е.М.Ушерович. В этот период работа на внутреннем рынке значительно оживилась. Продукция завода выставлялась на многочисленных выставках, поднялись инжиниринговые позиции, активизировалась работа по восстановлению утраченных технологий переработки фторопластов. Фирма обновила связи с наукой, вошла в состав консорциума РАН «Фторполимерные материалы и нанотехнологии». После длительного перерыва в 2008 году в Кирово-Чепецке проводится важная и представительная научно-практическая конференция по фторполимерам.

В этот же год образуется ОАО «ГалоПолимер». Генеральным директором холдинга, объединившего производителей российских фторопластов стал опытный менеджер **М.В.Дорошкевич**. Ситуация на заводе полимеров стала медленно меняться в лучшую сторону, активизировалась работа по реконструкции производств, восстановлению утраченных и внедрению новых технологий. В 2009 году ОАО «ГалоПолимер» приняло функции ООО «Девятый элемент» на себя, исключив дублирование.

Что же касается КЧХК: В 2010 году акционером прекращена деятельность ОАО КЧХК в связи с реорганизацией в форме присоединения общества к ОАО «ЗМУ КЧХК», а в 2011 году 100% акций ОАО «ЗМУ КЧХК» перешло под контроль ОАО «ОХК «Уралхим».

**Глава 8.**  
**ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА**  
**ФТОРПОЛИМЕРОВ на заводе «ГАЛОГЕН»**

Пермский завод «Галоген» (первоначально завод № 749 – «Вышка», затем № 761, впоследствии - Уральский химический завод, Уральское производственное объединение «Галоген») создавался в тяжёлые годы Великой отечественной войны на базе эвакуированного из Крыма оборудования Сакского бромного завода и Перекопского химического завода (подробнее см. Л. 9). Кадровую инженерную основу составлял персонал этих предприятий. Первым директором был назначен приехавший из Крыма **Павел Демьянович Чеченев** (руководил с 1941 по 1956 гг.). Однако строили завод не только эвакуированные крымчане. Главной опорой были колхозники близлежащих деревень, а также 200 девушек «немок-трудармейцев», сосланных из Поволжья в Пермь. Место строительства определилось залежами важного сырья - бромной воды, залежавшей на глубине 1200 метров.

Официальной датой рождения предприятия считается пуск первой буровой скважины № 15. Это произошло **7 ноября 1942 года**. А 15 ноября 1942 года на нужды фронта пошла первая партия бромистого железа. Основными продуктами завода до 1960-х годов были также бром, броморганические реактивы, неорганические соли брома и хлора, кристаллический йод.

В 1955 году ЦК КПСС и СМ СССР принимают специальное постановление о строительстве в Перми завода № 761 по производству фторсодержащих продуктов. Важность данного объекта подчеркивает то, что аналогичные постановления в отношении «Вышки» были в 1957, 1958 и 1964 годах. По рекомендации ГКХ директором завода назначается **Петр Степанович Малышков** (1957-1960 гг.), впоследствии он работал заместителем министра химической промышленности. К проектированию завода привлекаются лучшие институты страны: Пластполимер, Гипрохим, Гипрохлор, Госхимпроект, Уралтяжпромэлектропроект, Пермпромпро-

ект, Гидроподземгаз и другие. Особую роль в разработке использовавшихся на заводе технологий сыграл Ленинградский ГИПХ. Директор института академик **В.С.Шпак**\*<sup>1</sup> лично контролировал ход проектирования и строительства технологических объектов: фтористого водорода, фтористых солей, фтора, фреонов – 11, 12, 22 и других, а также фторопластов и изделий из них. В 1962 году первую продукцию выпустили цех фтористого водорода и цех фторсолей, в 1963 году – цех фреонов, в 1965 – цех фтора. Параллельно создавалась вся заводская инфраструктура.

С 1960 года завод возглавляет **Михаил Алексеевич Скребок** (1960-1977 гг.). Заводчане высоко оценивают его роль в развитии предприятия. Большую работу в становлении новых производств в эти годы проводил главный инженер **Алексей Михайлович Гуськов** (1962-1966 гг.), ранее работавший в Кирово-Чепецке, а затем в Томске. Благодаря его таланту создалась прекрасная инженерная команда, костяк которой он формировал не только из местных руководителей, были привлечены сильные специалисты с прежних мест его работы. Кирово-Чепецкий опыт освоения производств был использован максимально. Так, начальником нового цеха фреонов был назначен **В.Ф.Морозов**, а технологом – **Ю.И.Журавлёв**, ранее работавшие на КЧХЗ. В 1966 году главным инженером завода стал **Сергей Алексеевич Назаров** (1966-1987 гг. к.т.н., Заслуженный химик РФ), также выходец из Кирово-Чепецка. Как-то на совещании начальник Третьего ГУ МХП **Л.П.Мараев** молодому главному инженеру сказал: «Вы пока конкурировать с Кирово-Чепецком не можете. У них 300 человек в ЦЗЛ, и 200 из них занимаются разработкой и совершенствованием новых фторопластов и технологий их производства, а у вас всё ещё только начинается. Тащи у них всё сырым и варёным, чтобы у тебя через полгода тоже всё было...». **С.А.Назаров** совет принял, деловые связи двух заводов значительно укрепились. В этот период директор и главный инженер были «вхожи» во все причастные к строительству министерства и институты.

Строительство цеха по переработке фторопластов началось в 1962 году. К 1966 году в новых корпусах смонтировали прессовое оборудование, печи, станки. В апреле 1966 года получили первое изделие из Кирово-Чепецкого фторопласта. Дождавшись своего сырья, стали выпускать изделия для собственных нужд. **28 июля 1966 года** на заводе получили «первый уральский» фторопласт. Цехом № 26 (производство фторопластов) тогда руководил **Игорь Петрович Уклонский**, в 1977 году он стал директором завода, в дальнейшем был удостоен звания «Заслуженный химик РФ». В декабре 1966 года завод выпустил и первую товарную продукцию – 545 кг заготовок из фторопласта-4.

В 1968 году освоили производство фторопласта-4Д, композиционных материалов, фторопластовых труб. Продуктовая линейка быстро нарастала. В 1969-м – изготовили суспензии Ф-4ДС и Ф-4ДВ. По образному выражению директора завода М.А.Скребкова «...годы седьмой пятилетки (1961-1965 – прим. авт.) вошли в историю как годы второго рождения завода, а восьмую пятилетку (1966-1970) можно назвать годами становления обновлённого предприятия...».

Отметим, что в 1960-1970 г.г. в СССР были организованы производства изделий из фторопластов и в других городах страны: в Новосибирске, Нижнем Тагиле, Рошале, Московской области и др. (см. приложение 3). В пуске новых производств участвовали ведущие институты СССР и прежде всего НИИПП.

К 1975 году в Перми были созданы производства хлоридона -14 и гексафторида вольфрама, параллельно значительно расширена номенклатура изделий из фторопластов. Продолжалось освоение новых видов продукции на базе фторполимеров: лакоткани на основе суспензии Ф-4Д, армированный фторопласт ФАФ, первые элементы технологического оборудования из фторопластов и другие. В 1987 году главным инженером назначен **В.Ф.Денисенков**, «Заслуженный химик РФ».

Развитию завода постоянно помогал коллектив ГИПХ. А в 1980-е годы уже выпускал документацию для Уральского химического завода Пермский филиал ГИПХ. Так

же, как и в Кирово-Чепецке, трудности развития делила с производственниками собственная наука. ЦЗЛ постепенно превратилась из «сарая» в крупную научно-экспериментальную лабораторию. Много труда вложили в развитие заводской науки главные технологи завода **В.Г.Чернаков** и **Ю.И.Журавлев**, а также руководители ЦЗЛ: **В.Ф.Морозов**, к.т.н. **А.П.Краснов**, к.т.н., Лауреат премии Правительства РФ **А.Н.Ильин**, к.т.н. **Н.А.Давыдов** и другие.

Ветеран заводской лаборатории исследователь **С.Г.Остреп** вспоминает о начале производства фторопластов: «В 1968 году заместитель главного инженера **В.Г.Чернаков**, курировавший в то время вопросы новой техники, принял решение о создании в ЦЗЛ опытной установки полимеризации. Он сам из Сибири привёз старенький автоклав, который после переделок и соответствующей обвязки превратился в первую серьёзную технологическую установку, на которой провели многие углублённые исследования процесса полимеризации тетрафторэтилена...». Семён Григорьевич - автор многих ярких исследовательских работ, внедрённых в заводское фторопластовое производство. Он и сегодня активен, занимается новыми инжиниринговыми разработками.

В 1980-е годы продолжается развитие предприятия: создаются производства гексафторида серы и гексафторпропилена. Благодаря энергичным усилиям директора **И.П.Уклонского** в 1988 году завод прорвался со своей продукцией на внешний рынок. В начале 90-х годов основной задачей предприятия стало расширение ассортимента продукции, выпускаемой на экспорт. Впервые экспортировать свою продукцию завод начал в 1988 году, а в апреле 1989-го МВЭС СССР выдало предприятию свидетельство участника внешнеэкономических связей. Первый продукт, проданный за рубеж – элегаз, затем хладоны, фторполимеры. К 1990 году на заводе уже работал отдел внешнеэкономических связей. Дальновидная политика прогрессивного директора во многом способствовала сохранению завода в годы расрушения СССР.

## ГОДЫ ПЕРЕСТРОЙКИ И ВОЗРОЖДЕНИЯ

В 1993 году происходит приватизация Уральского производственного объединения «Галоген» с преобразованием его в акционерное общество открытого типа. В отличие от руководства КЧХК, И.П.Уклонский выбрал более демократичную и доступную персоналу форму приватизации завода. При этом 49% уставного фонда было передано работникам предприятия по закрытой подписке, а 51 % осталось в федеральной собственности.

В период резкого падения внутреннего спроса промышленности СССР объёмы производства на заводе сокращались в разы. Однако отлаженная управленческая команда находила пути выживания. Использовались возможности снижения издержек производства и сохранения кадров, учились работать в рыночных условиях. Даже в этой непростой ситуации продолжалась разработка и постановка на производство новых востребованных рынком продуктов. Предприятие совместно с ГИПХ первым в России создало производство продуктов нового поколения: хладонов 125ХП, 227СА и 318С; коагулянтов для очистки питьевой воды «Касофт», сульфата аммония и алюмоаммонийных квасцов для бумажной промышленности, ориентированной фторопластовой ленты, нового пористого уплотнительного материала, серии фторорганических продуктов для различных отраслей промышленности на базе тетрафторэтилена.

Завод выжил только благодаря производству конкурентной продукции, продаваемой в Польшу, Францию, Бельгию, Венгрию, Турцию, Израиль, Грецию, Китай, Кубу, США и другие страны. Примером такой организации является создание производства гранулированного свободнотельного фторопласта-4ТГ, пользовавшегося спросом в Канаде, Италии и Швейцарии и других странах. Производство было создано в 1999 году за очень короткий срок. В 2000 году, в связи с востребованностью данного продукта на мировом рынке, мощность его производства была утроена, а в 2001 доведена до шестикратного уровня 1999 года.

Общее падение производства закончилось к 1997 году, а в период с 1997 по 2001 гг., несмотря на кризис 1998 года, наметился стабильный рост производства до 11% в год. В 2006-2008 годах, с целью повышения прибыльности и дальнейшего развития предприятия, была разработана и начала осуществляться программа, предусматривающая создание современных, высокотехнологичных производств. В 2008 году запущен в работу участок производства фторопластовых композиций на основе фторопласта-4. В последующие годы ОАО «Галоген» осваивал технологию производства полупродуктов для получения фторакрилатных полимеров и развивал на их основе производство полимерных латексов. Разрабатывается технология производства малотоннажных фторированных продуктов, имеющих высокую добавленную стоимость.

В марте 2011 года ОАО «Галоген», как составная часть холдинга ОАО «ГалоПолимер», переименовано в ОАО «ГалоПолимер Пермь».

---

#### **Примечание к главе 8:**

<sup>\*1</sup> **Владимир Степанович Шпак** - директор ГИПХ 1952-1977 г.г. С 1948 года работал заместителем директора ГИПХ. Под его руководством Институт стал головным институтом МХП и стал многопрофильным (топливо для ракетной и авиационной техники, химия торпедного оружия и боеприпасов, химия фтора, изотопная продукция, люминофоры и многое другое) комплексом страны по прикладной химии (институт, завод, проектная часть). В 1977-1992 годах - руководитель научно-исследовательского центра МХП, вице-президент Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева, главный редактор «Журнала прикладной химии». Автор «Доктрины развития химической науки и промышленности». Герой Социалистического Труда СССР. Заслуженный деятель науки и техники Российской Федерации. Доктор технических наук (1955), член-корреспондент Академии наук СССР (1968), академик Российской академии наук. Его именем названа одна из малых планет Солнечной системы.

## Глава 9.

### СОТРУДНИЧЕСТВО НАУКИ И ПРОИЗВОДСТВА при реализации стратегически важных государственных проектов СССР

Сотрудничество науки и производства при реализации стратегически важных государственных проектов в СССР поддерживалось на всех уровнях власти, науки и производства. В этом прослеживалась строгая, системная государственная политика. Как отмечалось в предыдущих главах, на передовых направлениях разработки фторполимеров были два ведущих института страны: НИИПП и ГИПХ. В этой главе мы расскажем о них подробнее.



**Научно-исследовательский институт полимеризационных пластмасс (НИИПП СССР)** основан в 1945 году. В лабора-

ториях НИИПП созданы не только первые отечественные фторполимеры, о чем много говорилось ранее. За годы работы в стенах НИИПП были созданы: фторполимеры для специальных областей техники и для первых спутников и космических кораблей, межпланетных станций «Луна», «Венера», «Марс»; проектов «Луноход», «Буран», «Энергия», а также систем противоракетной обороны; разработаны технологии получения фторопластовых пленок для производства ответственных марок кабелей и многое другое. Особое место занимают научно-технические разработки НИИПП для медицины: костный клей, аппараты для переливания крови, сосуды из фторопластов и т.д. О качестве этих разработок свидетельствуют девять Государственных премий и восемь премий Совета Министров СССР, полученные коллективом института, а также более тысячи авторских свидетельств.

Ныне действующее ОАО «Пластполимер» создано в 1993 г. на базе НИИПП, Филиала Московского проектного

института «Гипропласт», основанного в 1958г., и Охтинского химкомбината (ранее Охтинского порохового завода, основанного в 1715 году Петром I). Это один из ведущих Российских отраслевых научно-производственных и проектных объединений в области исследования и разработки технологии производства широкого ассортимента пластмасс: фторопластов, полистирольных и поливинилацетатных пластиков, создания и проектирования пилотных и промышленных установок для их производства.



**Государственный институт прикладной химии** - один из первых НИИ в СССР. Он был основан в 1919 году на базе лаборатории и Опытного завода Военно-химического комитета Русского физико-химического общества. В 1924 г. РИПХ переименован в ГИПХ. Основателями института были лучшие представители отечественной химической науки: академики Н.С.Курнаков, В.Н.Ипатьев, А.Е.Фаворский, А.Е.Порай-Кошиц, В.Е.Тищенко, Л.А.Чугаев, профессора, А.И.Горбов, П.П.Федотьев, А.А.Яковкин, П.И.Шестаков, С.П.Вуколов, Г.А.Забудский, талантливые инженеры Б.К.Климов, И.И.Андреев и другие.

Длительное время руководил институтом **Владимир Степанович ШПАК**. В 1992 году НПО ГИПХ преобразован в РНЦ «Прикладная химия» в составе Научно-исследовательского института, Проектного института, Опытного завода и Пермского филиала. Проектный институт был образован в 1936 г. для проектирования производств: борной кислоты и ее солей, цианистых соединений, галогенов и др. К 1940 году были выполнены проекты ряда химических производств, в том числе Перекопского, Сакского заводов в Крыму, которые в годы войны стали основой Уральского химического завода «Галоген». Площадка ГИПХ в Капитолово (недалеко от Санкт-Петербурга) — экспериментальная база РНЦ «Прикладная химия». Она была построена в 1954—1958 годах для отработки различных технологий по результатам научных разработок.» Для каждого из направлений исследований строился отдельный цех. В настоящее время здесь более сотни корпусов.

Не смотря на то, что в 1990-е годы ГИПХ лишился заказов и поддержки государства и потерял большую часть своих кадров, ФГУП «РНЦ «Прикладная химия» сегодня позволяет комплексно решать многие проблемы, начиная от расчетов и экспериментов, через опытные установки до проектирования и строительства крупных заводов с обеспечением экологической и химической безопасности. Центр сотрудничает как с институтами Академии наук и с вузовской наукой, ориентируясь на разработку наукоемких технологий и создание замкнутых производственных циклов, так и с ведущими химическими фирмами Германии, Франции, США, Китая и Японии.

*Длительное время деятельность обоих институтов была строго засекречена, так как они занимались стратегически важными для государства проектами. Поэтому в данной книге сложно представить полную картину работы этих уникальных организаций. Вклад НИИПП и ГИПХа в промышленность фторполимеров России невозможно переоценить. Ныне, если исходить из стремлений инновационного развития экономики и государства, очень важно для страны сохранить эти уникальные организации и обеспечить преемственность кадров.*

*Указанные два института были ведущими во фторполимерной науке, но они не были единственными. Следует далее сказать о советских академических институтах и их роли в создании и развитии промышленного производства фторполимеров, фторкаучуков и латексов.*

Производство фторполимеров относится к категории высокотехнологичных, а потому требует фундаментальной научной проработки всех вопросов химии фторполимеров. Такие исследования проводились в институтах Академии наук СССР, а ныне проводятся в Российской академии наук, в частности в **Институте элементоорганических соединений** им. А.Н.Несмеянова. На первом этапе фторполимерное материаловедение развивалось по пути синтеза новых гомополимеров и сополимеров, что требовало синтеза специальных мономеров, использовавшихся при полимеризации, основательного и глубокого развития химии фторорганических соединений.



ИНЭОС был организован в 1954 г. Огромный вклад в его создание внес выдающийся ученый, Президент Академии наук СССР А.Н.Несмеянов (1899–1980),

создавший элементоорганическую химию как самостоятельную научную дисциплину. А.Н.Несмеянов возглавлял институт в течение 26 лет. После него институтом руководили академики А.В.Фокин (1980–1988) и М.Е.Вольпин (1989–1996). С 1996 г. по 2013 г. институт возглавлял академик Юрий Николаевич Бубнов. В настоящее время ИНЭОС представляет собой крупный научно-исследовательский центр, в котором трудятся 645 человек, в том числе 564 научных сотрудника, среди которых 81 доктор и 267 кандидатов наук. ИНЭОС приобрел мировую известность. Много выдающихся ученых, инициировавших новые направления в органической, элементоорганической, полимерной, физической химии и физике работали в ИНЭОСе.

Особо следует отметить фторполимерные исследования академика И.Л.Кнунянца. Этими исследованиями занимались в лаборатории фторорганических соединений, созданной, и долгие годы возглавляемой Иваном Людвиговичем. Полученные в лаборатории фундаментальные знания использовались и для практического фторполимерного материаловедения, в частности для получения морозостойких эластомеров и вулканизации фторсодержащих каучуков. Активная исследовательская деятельность в лаборатории продолжается и ныне, под руководством профессора С.М.Игумнова. Ведутся работы по созданию новых типов фторсодержащих полимеров с перспективными оптическими свойствами. Исследования фторполимеров активно и успешно ведутся в лаборатории физической химии полимеров, возглавляемой академиком А.Р.Хохловым. В этой лаборатории разработана технология растворения низкомолекулярных фторполимеров в сверхкритическом диоксиде углерода, что позволяет существенно расширить технологические возможности применения фторполимеров при получении покрытий, обладающих сверхгидрофобными свойствами.

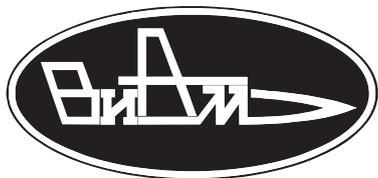
*Уникальные разработки нижеприведенных институтов в области фторполимеров ныне доступны в интернете, и в рамках данной книги мы лишь представим общую картину их деятельности.*



**Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН (ИХФ РАН, Москва)** — широко известный научный центр по изучению динамики элементарных химических процессов в различных системах и агрегатных состояниях вещества. Образован 15 октября 1931 г. на базе физико-химического сектора Ленинградского физико-технического института Н. Н. Семёновым. Николай Николаевич был его бессменным директором до 1986 года. В настоящее время институт возглавляет академик РАН Александр Александрович Берлин.



**ФГУП «Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В.Лебедева»** - сегодня крупнейший в России научный центр, в котором сосредоточены все фундаментальные и прикладные исследования каучуков и латексов. За почти восьмидесятилетнюю историю в институте были разработаны научные основы промышленного синтеза практически всех известных в мире каучуков, включая фторкаучуки. Исследования здесь велись школой профессора И.М.Долгопольского. ФГУП «НИИСК» сегодня обладает собственной уникальной производственной базой, где выпускает малотоннажную продукцию эксклюзивных каучуков специального назначения для космоса, медицины, автомобильной, авиационной и оборонной промышленности. Функционирует НОЦ (Научно-Образовательный Центр), в котором проводится подготовка собственных высококвалифицированных кадров. В институте и его филиалах работает свыше 800 человек, более 50 сотрудников имеют ученую степень. В настоящее время руководит институтом **Галина Викторовна Григорян**.



Наибольший вклад в практику внедрения фторполимерных материалов в авиацию, космонавтику и другие высокотехнологичные отрасли России внес **Всероссийский научно-исследователь-**

**ский институт авиационных материалов.** ВИАМ создан в 1932 году для «изучения авиационных материалов и сырьевых баз, изыскания новых материалов и внедрения их в производство самолетов и моторов; разработки технологических процессов по производству и применению материалов и полуфабрикатов в моторо-, самолето-, дирижабле- и авиаприборостроении...».

В институте ещё в 1947 году были организованы лаборатории неметаллических материалов, где впоследствии были созданы новые виды полимерных связующих, лакокрасочных материалов, клеев, герметиков, теплозащитных и эрозионностойких материалов, специальных покрытий, радиопрозрачных и радиопоглощающих материалов. Создана лаборатория полимерных композиционных материалов (ПКМ). Именно в ВИАМ были начаты первые отечественные исследования по ПКМ. В институте активно и изобретательно ведется поиск новых применений фторполимеров в авиации. Число случаев простого применения фторполимеров в авиастроении не так велико (в качестве уплотнительных, антифрикционных и электроизоляционных материалов и т.п.), а потому необходим поиск нетривиальных способов, к примеру, в качестве компонент композитов, деталей конструкций или модифицирования материалов для придания фторполимерам особых свойств.

Фторопласт-4 оказался удобным материалом для трубок и рукавов, используемых при подаче жидкостей, в первую очередь топлива. Однако в изделиях, в результате синергетического эффекта механических напряжений и действия горючего, при эксплуатации образовывались трещины, которые могли приводить к авариям. Сотрудниками института был разработан метод термической закалки изделий, о чем мы подробнее расскажем в 3-м разделе книги.

Были разработаны способы использования термопластичных фторсодержащих сополимеров для создания влагозащитных пленкообразователей, работающих до 300°C. Изучено влияние неорганических наполнителей на свойства и эксплуатационные характеристики пленочных фторполимерных материалов. С применением сополимеров винилиденфторида с трифторхлорэтилена созданы рецептуры и технологии получения влагозащитных покрытий, стойких к газоаэродинамическому износу для сверхзвуковых потоков. Разработаны пропиточные материалы с использованием фторсодержащих сополимеров для облицовочных материалов, применяемых для тепловой и звуковой изоляции в салонах гражданских самолетов.

Другое, технически более сложное направление применения фторполимеров, – создание конструкций с их использованием. Учёными ВИАМ были созданы слоистые (сэндвичные) структуры из сваренных полиимидных пленок и фторопласта – полиимидофторопласт ПМФ-Л (ТУ1-595-9-636-2001) и другие замечательные материалы, о которых мы подробнее расскажем в конце книги. ВИАМ – единственная организация в странах СНГ, которая располагает всем комплексом испытательного оборудования по оценке пожаробезопасности материалов (Э.К.Кондрашов, Э.Я.Бейдер и другие). В институте работали выдающиеся ученые, имеющие признанный авторитет в мире, академики, чл.-корреспонденты АН СССР: К.А.Андрианов, Г.В.Акимов, Р.С.Амбарцумян, А.А.Бочвар, П.А.Дерягин, В.А.Добаткин, С.Т.Кишкин, А.Т.Туманов, Я.И.Френкель, И.Н.Фридляндер, Р.Е.Шалин. С 1996 г. руководит институтом генеральный директор – академик РАН, профессор **Евгений Николаевич Каблов**.

Отметим также, что фундаментальные исследования в Советском Союзе, а позже в России в области фторорганической и полимерной химии проводились школами: И.Л.Кнуныц - ИНЭОС АН СССР, В.А.Пономаренко - ИОХ им. Зелинского АН СССР, Н.Н.Ворожцов, В.Е.Платонов, Г.Г.Якобсон - Сибирское отделение АН СССР, Новосибирский институт органической химии; Л.М.Ягупольский -

Институт органической химии АН УССР. Однако начало всей нашей темы положил **Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе**.



Его роль при создании «ядерного щита» России, с которым связано начало фторполимерной химии, трудно переоценить (см. главу 1). Сегодня институт является одним из крупнейших научных центров России, в котором широким фронтом ведутся как фундаментальные, так и прикладные исследования в важнейших областях современной физики и технологии. Институт был основан в 1918 году академиком Абрамом Федоровичем Иоффе, который возглавлял его в течение нескольких десятилетий. С 1960 года институт носит имя этого выдающегося ученого и организатора науки. В институте работал руководителем лаборатории (1943—1957) **Борис Павлович Константинов**<sup>\*1</sup>, много сил отдавший созданию спецпроизводства Кирово-Чепецкого завода, с которым связано и производство фторированных продуктов.

---

#### Примечание к главе 9.

<sup>\*1</sup> **Борис Павлович Константинов** интенсивно работал на Кирово-Чепецком заводе в 1952-1955 годах. В 1978 году его именем был назван КЧХК. Профессор, заведовал созданной им кафедрой физики изотопов ЛПИ (1951—1964). Директор (1957—1967) Физико-технического института имени А.Ф. Иоффе. Главный редактор журнала «Техническая физика» с 1959, вице-президент АН СССР (1966—1969), в 1968 возглавил Комитет по ядерной физике АН СССР, член редакционного совета Большой советской энциклопедии. Депутат Верховного Совета РСФСР шестого-седьмого созывов (1963—1969). Был всегда ровен и спокоен в общении с персоналом, не смотря на сложные, а порой критические ситуации в поиске правильных технических решений.

## **Глава 10.** **О РОССИЙСКИХ КОНФЕРЕНЦИЯХ ПО** **ФТОРПОЛИМЕРАМ**

Особый интерес ученых и производителей к фторполимерам подтверждается регулярным проведением конференций, посвящённых данному предмету. Конференции использовались не только как инструмент обмена опытом, но и как средство общения, площадка для новых знакомств и заключения взаимовыгодных договоров.

В марте 1970 года в г.Пермь на заводе «Галоген» состоялась 1-я Всесоюзная конференция по фторполимерам. Здесь собрались представители почти всех предприятий СССР, выпускавших фторполимерную продукцию, а также отраслевых и академических институтов, министерств и ведомств. Кирово-Чепецкий завод представил три доклада по фторполимерной тематике (В.Н. Эльский, В.А. Иванов, В.В. Уткин).

В марте 1978 года была проведена 2-я Всесоюзная конференция по синтезу, переработке и применению фторопластов. В работе конференции приняли участие институты АН СССР, отраслевые институты, производители ФП, представители МХП, электротехнической, нефтехимической, радиоэлектронной, авиационной, оборонных отраслей промышленности, министерств среднего, общего и химического машиностроения и иных промышленных предприятий. Участники представили 49 докладов. Конференция отметила большой успех СССР в развитии фторорганических производств и в исследованиях в области фторорганики. По объёму производства СССР в то время производил 70% ФП от объёмов США. Однако по оценке специалистов, потребности СССР во фторорганике удовлетворялись лишь на 60%. Т.е. потребности СССР во фторполимерах в те годы оценивались выше, чем США!

10-12 июня 1980 года Научно-техническая конференция по фторорганическим продуктам работала в Кирово-Чепецке. В ней участвовали 38 представителей МХП (заводы и институты: ГИПХ и ПФ ГИПХ, НПО ПП, ВНИИСК, НИИРП, Гипрохлорпроект и др.), от АН СССР – 8 предста-

вителей, от Министерства нефтехимии – 5 человек, представители ВНИИхолодмаш, НИИхиммаш, ТашГУ.

В годы «перестройки» конференции стали большой редкостью, но в новом веке наступило пробуждение. В октябре 2008 года в Кирово-Чепецке успешно прошла Всероссийская научно-практическая конференция «Фторполимерные материалы: научно-технические, производственные, коммерческие аспекты». Эксперты оценили это событие не только как знак возрождения отечественной фторполимерной промышленности, но и как один из шагов на пути становления России в качестве инновационной державы. Организаторами конференции выступили Российская академия наук и холдинг ОАО «ГалоПолимер». Конкретную подготовку конференции вели ООО «Завод полимеров КЧХК», Консорциум «Фторполимерные материалы и нанотехнологии\*1» и ООО «Девятый элемент».

Цель конференции - анализ фундаментальных и прикладных исследований в области фторполимеров, методов их получения и переработки, расширение областей применения наукоемких изделий из фторполимеров; анализ рынков фторполимеров, определение стратегии и тактики продвижения фторполимерной продукции; определение путей подготовки и повышения квалификации специалистов в области фторполимеров для промышленности и науки. Было представлено 78 докладов. В конференции приняли участие более 130 ученых и инженеров от 60 организаций из 20 городов России, а также из Беларуси и Казахстана. Участники представляли институты РАН и РАН, Национальной Академии наук Белоруссии; отраслевые институты России; крупные промышленные и малые инновационные предприятия, коммерческих организации, включая французскую компанию «Аркема Франс». В конференции участвовали 26 докторов наук, 29 кандидатов наук, 16 директоров и главных инженеров предприятий.

Участники получили комплект научно-технической литературы по тематике конференции. Компания «Гало-Полимер» представила подробный трехтомный каталог – справочник. Инновационно - технологический центр РАН «Черноголовка» организовал выпуск специального номера «Российского химического журнала» - журнала РХО им. Д.И. Менделеева, т. Lll №3, 2008 г. Журнал «Химия и биз-

нес» посвятил ряд статей фторполимерам в № 5 (93), 2008г. ООО «Девятый элемент» издал книгу Б.А.Логинова «Удивительный мир фторполимеров». Издательство «Энергоатомиздат» выпустило монографию З.Л.Баскина «Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений». 2008г. Конференция сопровождалась выставкой продукции предприятий. Был проведен конкурс докладов молодых специалистов, аспирантов и студентов.

В 2011 году конференция по фторполимерным проблемам состоялась в Москве в Институте элементоорганических соединений РАН. Тема конференции: «Научное, технологическое, сырьевое обеспечение развития производства, переработки и потребления фторполимерной продукция в России и мире. Опыт, проблемы и регуляторы развития потребления». Организаторами выступили Российский союз химиков, ОАО «ГалоПолимер», Консорциум РАН «Фторполимерные материалы и нанотехнологии», «ИНЭОС», ОАО «Пластполимер», журнал «Химия и бизнес». На конференции были заслушаны доклады: Н.Н.Логиновой, ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург; А.Л.Виллемсона, ОАО «ГалоПолимер»; Е.М.Ушеровича, «Экспо-Кр», г.Москва; В.А.Губанова НИИСК, г.Санкт-Петербург; В.А.Борисова, РКК «Энергия» и другие.

Лейтмотивом конференции прошла идея «ЗК», высказанная Н.Н.Логиновой: «концепция» – выработка единой стратегии дальнейшего развития конкурентоспособной российской фторполимерной химии, способствующей решению стоящих перед страной задач сохранения экономической независимости; «кооперация» – объединение усилий производителей, прикладной и академической науки и потребителей в достижении поставленных целей, используя объединительную роль «Консорциума РАН «Фторполимерные материалы и нанотехнологии» и расширения его функций при содействии Российского союза химиков; «кадры» – необходимость подготовки новых научных и технических кадров с использованием созданного за 60 лет в России научно-технического потенциала в области фторполимеров и современных информационных и образовательных средств.

На конференции были озвучены сегодняшние острые проблемы, мешающие развитию малого и среднего бизне-

са в области фторполимерной химии и создающие помехи престижным отраслям, в частности космической и оборонной. Прозвучало мнение создания площадки для открытого диалога и координации действий производителей и потребителей фторполимерной продукции. Такую площадку предложил главный редактор журнала «Химия и бизнес» А.И.Перхов в виде фторполимерной секции при клубе инновационной химии «Диалог». Идею поддержали все участники конференции. В январе 2012 года такая секция была создана, и первым её мероприятием стал «круглый стол», посвящённый внедрению отечественных фторполимерных разработок в спорт высших достижений. Тема была посвящена подготовке к зимней олимпиаде в Сочи 2014 года.

13 марта 2012 года клуб «Диалог» при поддержке Российского союза химиков провел конференцию «Химические продукты и материалы для кабельной промышленности: проблемы поиски, находки», на которой значительное место было уделено применению фторполимеров для производства надёжных и безопасных кабелей используемых во всех отраслях промышленности и строительстве. С докладами выступили: Н.Н.Логинова - руководитель отдела полимеров ОАО «Пластполимер», Г.А.Рывкин - начальник отдела фторполимеров ОАО «ОКБ КП», Ю.Т.Ларин - заместитель директора ВНИИКП, А.Л.Виллемсон - директор по развитию ОАО «ГалоПолимер», В.А.Губанов - профессор НИИСК, А.М.Булыгин - руководитель отдела «Фторполимерные решения» компании «Дюпон», А.З.Зыман - заместитель генерального директора ОАО «Чувашкабель» и другие. Заключительным этапом конференции прошёл «Круглый стол» - обмен мнениями по производству и составу российских полимеров и других продуктов, проблемам рынка внутреннего потребления и зарубежных поставок.

24 апреля 2012 года, в Москве Российский союз химиков, журнал «Химия и бизнес», клуб «ДИАЛОГ» и ОАО «ГалоПолимер» организовали созвучную фторполимерной тематике конференцию «Производство и потребление озонобезопасных хладагентов и их заменителей в России. Проблемы, решения, перспективы». В конференции приняли участие Консорциум РАН «Фторполимерные материалы и нанотехнологии», учёные и аспиранты РНЦ «Прикладная Химия», Международной Академии холода, Энергетиче-

ского института им. Г.М.Кржижановского, ЦАО Росгидромет, МГУ им. Ломоносова, а также предприятия химического и холодильного секторов экономики, потребители хладагентов, вспенивателей и пропеллентов.

Открыл конференцию заместитель председателя президента Российского Союза химиков В.В.Семёнов. С вступительным словом к участникам конференции обратились академик РАН, руководитель координационного совета консорциума «Фторполимерные материалы и нанотехнологии» В.М.Бузник, и главный редактор журнала «Химия и бизнес» А.И.Перхов. Они отметили важность обсуждения рассматриваемой темы, вокруг которой много спекулятивного, включая поспешные Нобелевские премии. С докладами выступили: В. Гринин - руководитель группы фторопластов и газов ОАО «ГалоПолимер», д.х.н. профессор В.Г.Барабанов - зам. директора НИОХОС, нач. отдела РНЦ «Прикладная Химия» (г. Санкт-Петербург), академик В.Н.Целиков - действительный член Международной Академии холода, д.т.н. профессор И.М.Мазурин - Энергетический институт (ЭНИН) им. Г.М.Кржижановского, д.ф.м.н Г.М.Крученицкий - заведующий отделом озонного мониторинга Центральной аэрологической обсерватории Росгидромет, к.т.н. Ю.Л.Есипов - главный специалист компании «Владипур» и другие.

В конце конференции прошёл «круглый стол», где свои точки зрения коротко изложили все участники конференции. Краткие итоги дискуссии: «ряд российских учёных сомневаются в научной обоснованности МП и КП. Последствия неукоснительного следования этим двум противоречивым документам человечеству ещё предстоит понять. Необходим честный научный мониторинг данных проблем. Задача России, не выходя «хлопнув дверь» из подписанных ранее международных договоров, последовательно изучать и аргументировано доказывать истину, опровергая заблуждения и подтасовки».

10 апреля 2013 г. клуб «ДИАЛОГ» производителей и потребителей химической продукции журнала «Химия и Бизнес» провёл очередную международную конференцию «ФТОРПОЛИМЕРЫ: новые технологии и применения». Конференция была приурочена к 75-летию открытия политетрафторэтилена.

В работе конференции приняли участие 57 человек, среди них 2 академика, 17 докторов и кандидатов наук, более 20 руководителей и специалистов предприятий и фирм, 8 представителей международных организаций. На конференции присутствовали представители крупного бизнеса (М.В.Дорошкевич – генеральный директор ОАО «ГалоПолимерер»), генеральные директора и специалисты среднего и малого бизнеса, производственники фторполимерных предприятий (ПКП «МИТО», Экспо-Кр», Рoshальского завода фторопластовых изделий, «Экофлон» и др.), а также учёные ведущих российских институтов, работающих по фторной тематике.

Конференция началась с доклада академика РАН В.М.Бузника: «75 лет ПТФЭ: что сейчас и что дальше». Как отметил Вячеслав Михайлович, современные исследования фторполимеров нацелены на: модифицирование (термическое, радиационное, химическое) известных фторполимеров с целью придания улучшенных эксплуатационных характеристик; создание специальных морфологических продуктов (ультрадисперсные и наноразмерные порошки и волокна); совершенствование и удешевление технологий производства. Потребности рынка требуют создания новых композитных материалов и конструкций с использованием фторполимеров. Структура и тенденции современного мирового производства таковы, что Россия сможет остаться в клубе фторполимерных держав, лишь ориентируясь на разработку и производство инновационных фторполимерных продуктов, что требует кооперации исследователей с производственниками и создания новой формы производства, на базе среднего и малого бизнеса. В докладе сделан анализ современного состояния отечественных малых производств, обозначены проблемы, решение которых могло бы активизировать фторполимерный сегмент рынка, и дан прогноз возможных направлений отечественного фторполимерного материаловедения и производства.

С докладами выступили: - российский представитель фирмы «Du Pont» США Алексей Булыгин; руководитель отдела полимеров ОАО «Пластполимер» д.т.н. Н.Н.Логинова; руководитель Департамента стратегического развития ОАО «ГалоПолимер» А.А.Сбоев; профессор ФГУП «НИИСК», В.А.Губанов; заместитель начальника Управления по раз-

витию новых технологий ООО «ГалоПолимер» Кирово-Чепецк Д.А.Шабалин; д.ф.-м.н. С.А.Хатинов (ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» г.Москва); д.х.н. Д.П.Кирюхин, (ФГБУН Институт проблем химической физики РАН); Н.А.Рахимова – профессор Волгоградского государственного технического университета; д.т.н. Н.П.Пророкова, (институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г.Иваново); д.ф.-м.н. А.П.Харитонов, (филиал ФГБУН Института энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе, РАН, Черногоровка); Софья Гуманюк - фирма «Аркема», Б.С.Бланк, генеральный директор компании WSM; д.т.н. И.М.Мазурин (ЭНИН им. Г.М.Куржичановского, г. Москва), В.А.Шелестова, (институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси); к.х.н. А.К.Цветников (институт химии ДВО РАН, Владивосток); С.А.Слепцова (Северо-Восточный федеральный университет имени М.К Амосова); к.т.н. Б.П.Кулагин, член экспертного совета Минспорта РФ, д.т.н. Г.Ю.Гончарова, заместитель директора «ГП холодильно-инженерный центр».

В перерывах конференции участники провели переговоры по деловому сотрудничеству, а также ознакомились со стендовыми докладами, представленными ОАО «Пластполимер, ФГУП «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова», ФГБУН Институт проблем химической физики РАН и другими.

Завершающим этапом конференции состоялась широкая дискуссия по проблемам отрасли и задачам химии фторполимеров на последующий период.

---

#### **Примечание к главе 10.**

<sup>\*1</sup> Руководителем координационного совета консорциума является академик РАН Вячеслав Михайлович Бузник. По окончании Томского государственного университета работал в институтах АН СССР. С 1990 по 1995 год — директор Института химии ДВО РАН (Владивосток), а затем — Председатель Хабаровского научного центра ДВО РАН. С 2005 года главный научный сотрудник Института металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН и директор Инновационно-технологического центра РАН «Черногоровка». Является инициатором кооперации отечественной фторполимерной науки (отраслевой и академической) с промышленностью и бизнесом.

## Раздел 2. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ РОССИЙСКОЙ ФТОРПОЛИМЕРНОЙ ОТРАСЛИ

### Глава 11. РОССИЙСКИЕ ПРОИЗВОДИТЕЛИ ФТОРПОЛИМЕРОВ

Случайность открытия политетрафторэтилена и обнаружение неожиданных свойств материала во многом связаны с тем, что фторполимеры не имеют природных аналогов. Это типичный антропогенный продукт. Фторполимерная химия, являющаяся основой производства фторполимеров, наиболее развита в США, где впервые был синтезирован политетрафторэтилен (1938 год) и организовано его промышленное производство в компании DuPont. Однако мало кто знает, что первым полученным и запатентованным фторполимером является отнюдь не ПТФЭ. В 1934 году немецкая компания IG Farben запатентовала метод производства первого в мире фторполимера - политрифторхлорэтилена.

Фторполимеры относятся к высокотехнологичным продуктам, их производство налажено, как правило, в странах, обладающих высоким научно-техническим потенциалом. Создание технологий и производства фторполимеров требует определенного уровня развития химии полимеров и химии фтора, химической технологии в целом, химического машиностроения и других смежных областей. Такое сочетание имеет место далеко не во всех странах. Высокотехнологичный характер фторполимерной продукции выражается и в том, что ее производство тесно связано с научными исследованиями, нацеленными на постоянное совершенствование технологии. Производство нуждается в непрерывном мониторинге технологических процессов и продуктов, а разработка новых высокотехнологичных про-

дуктов требует повышенных материально-технических затрат. Невелико и количество фирм-производителей — их в мире не более двух десятков. Как правило, основные производители фторполимеров имеют собственные аналитические и исследовательские структуры, но они также сотрудничают и со сторонними научными организациями и вузами, ибо сложно в одной организации вести исследования по всему спектру отмеченных вопросов.

Несмотря на «семидесятипятiletний возраст» фторполимерной химии, остается большое число невыясненных вопросов, в частности, до сих пор идут споры о количестве фазовых переходов в политетрафторэтилене и природе их происхождения. Причин тому несколько, но основная — сложность строения и вариабельность самоорганизации супрамолекулярных систем, к которым относятся фторполимеры. Для них характерна чрезвычайная чувствительность строения и свойств к технологии их получения, температурной предыстории, внешним воздействиям, что вызывает не только сложность синтеза, но и открывает значительные перспективы инновационного применения фторполимеров, поскольку даже слабое внешнее воздействие приводит к кардинальному изменению их свойств.

Советский Союз, которому США в конце 1940-х годов отказали в продаже лицензии на производство политетрафторэтилена, был вынужден развивать собственные исследования и, в результате, добился значительных успехов в этой области, о чем мы подробно рассказали в первом разделе данной книги. В НПО «Пластполимер», в Государственном институте прикладной химии, в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я.Карпова, в Институте физической химии РАН, Институте энергетических проблем химической физики РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Институте нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН и других были разработаны отечественные фторполимерные технологии промышленного производства, которые, как это не прискорбно, впоследствии, были широко использованы для организации производства фторполимеров в Китае.

В настоящее время в России два основных производителя фторполимеров - ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк» (г. Кирово-Чепецк) и ОАО «ГалоПолимер Пермь» (г. Пермь), объединяемые единым холдингом УК ОАО «ГалоПолимер». ОАО «ГалоПолимер» занимает 4-е место в мире по производству политетрафторэтилена, при этом доля ОАО «ГалоПолимер» на мировом рынке ПТФЭ составляет около 9%. Совместный объем производства фторполимеров в холдинге составляет около 15 тыс. тонн в год.

Рынок фторопласта в России крайне невелик. В советское время 99% продукции заводов «Галоген» и КЧХК уходило в отечественную оборонную промышленность, авиа- и ракетостроение. Сегодня не более 10% продукции и изделий этих заводов востребовано в России. Между тем, без фторопласта невозможно развивать ни химическую, ни оборонную промышленности, ни машиностроение. Промышленные мощности ОАО «ГалоПолимер» позволяют полностью обеспечить потребности России во фторполимерной продукции. Кроме того фирма экспортирует свою продукцию более, чем в 30 стран мира. Компания также производит хлористый кальций (50 % российского рынка), соляную кислоту, едкий натр, разнообразные продукты химии фтора. Ассортимент фторпродуктов и изделий достаточно широкий, однако уступает основным зарубежным производителям.

Следует отметить, что технологические процессы, реализованные на вышеуказанных предприятиях, в значительной мере исчерпали свои инновационные ресурсы. Назрела необходимость их усовершенствования с целью снижения себестоимости, энерго- и ресурсосбережения, расширения ассортимента производимых продуктов и изделий. Эти задачи в настоящее время реализуется ОАО «ГалоПолимер». Стратегия развития холдинга основана на создании высоко маржинальных продуктов глубокого передела на территории России, и она демонстрирует эффективные результаты. Так в 2011 г. чистая прибыль компании составила 1,8 млрд. руб., выручка от реализации продукции - 10,8 млрд. руб.

К наиболее перспективным инвестиционным программам ОАО «ГалоПолимер» относятся фторкаучуки. Первый этап инвестиционного проекта, завершённый в 2011 году (фирма вложила 200 млн. руб.) позволил за короткий срок увеличить мощности по производству новых видов фторкаучуков. Проект осуществляется совместно с немецкой компанией-партнером «Lanxess AG» – мировым лидером по производству каучуков.

В 2013 году ОАО «ГалоПолимер» пускает первую очередь реализуемого инвестиционного проекта «Хлороформ», в который уже вложено более 1,5 млрд. руб. Данный проект позволит увеличить производственные мощности компании на 25% и занять 40% российского рынка хлорметанов. Необходимо отметить, что хлороформ является основным сырьем при производстве хладона-22 и используется в дальнейшем в производстве фторполимеров. ОАО «ГалоПолимер» наращивает объемы хладона-22, часть которого идет на производство вспененного полистирола – современного утеплительного материала. Данный продукт за последний год приобрел большую популярность в строительной отрасли и, в особенности, в ЖКХ. Применение его актуально в связи с государственными программами по реконструкции и строительству коммунального и жилищного хозяйства России.

## **Глава 12.**

### **ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ФТОРПОЛИМЕРНЫЕ**

### **ПРОДУКТЫ**

В мировом производстве и потреблении конструкционных материалов доля пластмасс и каучуков продолжает увеличиваться. По своим техническим характеристикам (прочность, коррозионная стойкость, легкость и др.) они в первую очередь успешно конкурируют с металлом и стеклом в производстве автомобилей, предметов бытового потребления, в электронной и электротехнической промышленности. Фторполимеры занимают среди них особое место.

#### **1. Политетрафторэтилен и сополимеры**

Из фторсодержащих полимеров наибольшее техническое значение имеет политетрафторэтилен. Он представляет собой легко комкующийся волокнистый порошок белого цвета. Материал с достаточно высокими механическими свойствами. ПТФЭ может применяться при температуре от  $-269$  до  $+260^{\circ}\text{C}$  и кратковременно при температурах до  $400^{\circ}\text{C}$ . При нагревании выше  $327^{\circ}\text{C}$  фторопласт-4 превращается в прозрачный гель, и эта температура, считается температурой его плавления, при этом полимер не переходит в вязко-текучее состояние вплоть до температуры разложения ( $+415^{\circ}\text{C}$ ).

Самые агрессивные химические вещества (кислоты, щелочи, окислители, растворители) не оказывают на ПТФЭ никакого воздействия даже при высокой температуре. ПТФЭ реагирует на расплавы щелочных металлов, их растворы в аммиаке, трехфтористый хлор и элементарный фтор при высоких температурах.

ПТФЭ перерабатывается в основном холодным прессованием с последующим спеканием при температуре более  $360^{\circ}\text{C}$ . Различают три способа полимеризации (сополимеризации): полимеризацию в массе (блоке) мономера, сополимеризацию мономера в эмульсии и сополимеризацию в суспензии.

Процесс производства методом полимеризации в массе включает следующие основные стадии: подготовка сырья и реагентов; полимеризация в каскаде реакторов; удаление непрореагировавших мономеров и растворителя; первичное гранулирование и компаундирование (в случае необходимости); упаковка и складирование готовых продуктов. Водно-эмульсионная полимеризация проводится в водной среде под давлением в присутствии инициатора и эмульгатора. Политетрафторэтилен получают методом полимеризации тетрафторэтилена в суспензии или в эмульсии, а для производства сополимеров с другими мономерами (трифторхлорэтилен, этилен, гексафторпропилен, винилиденфторид) используется различные методы сополимеризации.

Полимеризация фторопласта-4 проводится при 70-80°C и давлении 4,0-10,0 МПа. Полученную в результате суспензию дегазируют, фильтруют, продукт сушат и упаковывают. Суспензионный метод производства – полунепрерывный процесс. Он характеризуется наличием дополнительных технологических стадий (создание реакционной системы, выделение полученного полимера) и периодическим использованием оборудования на стадии полимеризации. Фторпроизводные суспендируют в растворителе, используя стабилизаторы эмульсии; инициатор полимеризации растворяют в каплях мономера, где и происходит полимеризация. В результате образуются крупные гранулы в суспензии полимера в воде.

Свойства получаемых сополимеров определяются их строением на трех уровнях:

- на молекулярном уровне: составом сополимера; регулярностью строения (последовательностью чередования звеньев мономеров - образование блоков); разветвленностью сополимера; молекулярно-массовым распределением (ММР) и средней молекулярной массой;

- на надмолекулярном уровне – упорядоченной структурой полимера (наличие кристаллических областей, совершенство кристаллической структуры для плавких полимеров), микро- и макро-гелей для фторкаучуков;

- на макроуровне – гранулометрическое распределе-

ние частиц порошка, наличие посторонних включений.

Молекулярные и надмолекулярные структуры формируются на стадии полимеризации. Гранулометрическое распределение частиц порошков – при коагуляции и помоле. На стадии гранулирования полимер превращается в сыпучий зернистый продукт, состоящий из однородных по размеру частиц. К основным преимуществам гранулированных материалов относятся: повышение производительности процессов переработки в результате применения материалов с большей плотностью; упрощение дозировки материала, повышение качества и стабильности показателей готовой продукции, сохранение материалами сыпучести в условиях длительного хранения, улучшение способности материала течь, отсутствие запыленности продукта из производственных помещений.

Сегодня, термин «Фторопласты» (именно такое было дано в СССР техническое название фторсодержащим пластмассам) включает целое семейство полимеров. Разработано свыше 30 видов фторполимеров, включающих около 150 марок для самых разных сфер применения. По химическому строению фторопласты делятся на две основные группы:

- частично фторированные полимеры;
- полностью фторированные полимеры.

Ряд частично фторированных полимеров включает: поливинилиденфторид (ПВДФ); сополимер тетрафторэтилена с этиленом (ЭТФЭ), политрифторхлорэтилен (ПТФХЭ); сополимер трифторхлорэтилена с винилиденфторидом (ПТФХЭ-ВДФ) и другие.

ПТФХЭ получают в суспензии или эмульсии. Продукт выпускается в виде порошка и водных суспензий. ПВДФ - получают в суспензии и в массе.

ЭТФЭ - это полимер с незначительной способностью к кристаллизации. Однако, ЭТФЭ присущи специфические свойства кристаллических полимеров. Степень кристалличности изделий из ЭТФЭ в меньшей степени, чем у других полимеров, влияет на механические свойства. ЭТФЭ обладает высокими диэлектрическими и механическими свойствами, отсутствием хладотекучести, незначительной

зависимостью механических свойств от температуры. Материал не стареет при длительном световом и атмосферном воздействии. Изделия, подвергнутые тепловому (до  $+200^{\circ}\text{C}$ ) и световому воздействию в течение тысяч часов практически не изменяют механических свойств. Высокое удельное объемное электрическое сопротивление ЭТФЭ сохраняет до  $120-130^{\circ}\text{C}$ . Он обладает стойкостью к радиационному излучению, теплостойкостью (до  $225^{\circ}\text{C}$ ), химстойкостью. ЭТФЭ стоек к действию кипящих концентрированных серной, азотной и соляной кислот, плавиковой кислоты, 45%-ного раствора едкого натра и большинства известных растворителей. При действии этих сред физико-механические свойства изменяются незначительно.

Кроме политетрафторэтилена в ряду наиболее распространенных фторированных полимеров относятся сополимер тетрафторэтилена с перфтор (алкилвиниловыми) эфирами (ТФЭ-ПФ(АВ)Эф) или ПФА, сополимер тетрафторэтилена с полифторметилвинилэтиленом (МФА), сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (ФЭП).

Термические, оптические, механические свойства ПФА и химстойкость аналогичны ПТФЭ, а при высоких температурах по радиационной стойкости он превосходит ПТФЭ, практически не уступает ему по диэлектрическим свойствам и по диапазону рабочих температур. В отличие ПТФЭ он обладает эластичностью, стойкостью к многократным перегибам, повышенной адгезией к различным субстратам, у него отсутствует хладотекучесть. Главная особенность - материал способен перерабатываться из расплава.

МФА обладает повышенной химической стойкостью. МФА по диэлектрическим свойствам и по диапазону рабочих температур аналогичен ПФА. Температура плавления, однако, выше температуры ПФА.

ФЭП по химстойкости практически не отличается от ПТФЭ. Обладая несколько меньшей термостойкостью (рабочий интервал температур от  $-196^{\circ}\text{C}$  до  $+200^{\circ}\text{C}$ ) ФЭП более технологичен в переработке, диэлектрические свойства ФЭП близки свойствам ПТФЭ, но у ФЭП больше тангенс угла диэлектрических потерь при высоких частотах.

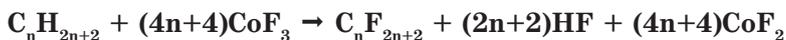
## 2. Фторированные парафины

Фторированные парафины являются аналогом углеводородных парафинов с частичным или полным замещением водорода на фтор. Они образуют самостоятельный класс материалов, находящий свое специальное применение. Фторпарафины сформированы из коротких фторуглеродных цепочек и имеют супрамолекулярное строение, существенно отличающееся от фторполимеров. Как следствие, это проявляется в отличии их свойств. В частности, они имеют большую пластичность, более высокую текучесть расплава; в силу слоистости структуры - легко наносятся на различные поверхности, в составе олигомеров значительная доля концевых трифторметильных групп. Они эффективны при создании протекторных, гидрофобных и трибологических покрытий на материалы и изделия. Известно применение фторпарафинов в качестве современных лыжных смазок. В настоящее время существует промышленное производство товарных фторпарафинов в ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк».

Фторпарафины относятся к низкомолекулярным фторуглеродным системам с числом атомов углерода в несколько десятков, могут растворяться в сверхкритическом диоксиде углерода и применяться для получения наноразмерных покрытий. При этом они растворяются полностью в отличие от порошка марки «ФОРУМ», в котором растворяется лишь низкомолекулярная фракция, что дает определенные технологические преимущества.

Несмотря на более простое строение по сравнению со фторполимерами, реализованное практическое применение и исследование строения фторпарафинов находятся лишь на начальной стадии.

Технология получения фторпарафинов состоит во фторировании газообразных продуктов пиролиза углеводородных парафинов. В качестве фторирующего агента используется трифторид кобальта. Реакция проводится при 350°C:

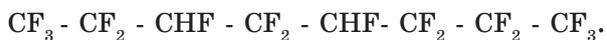




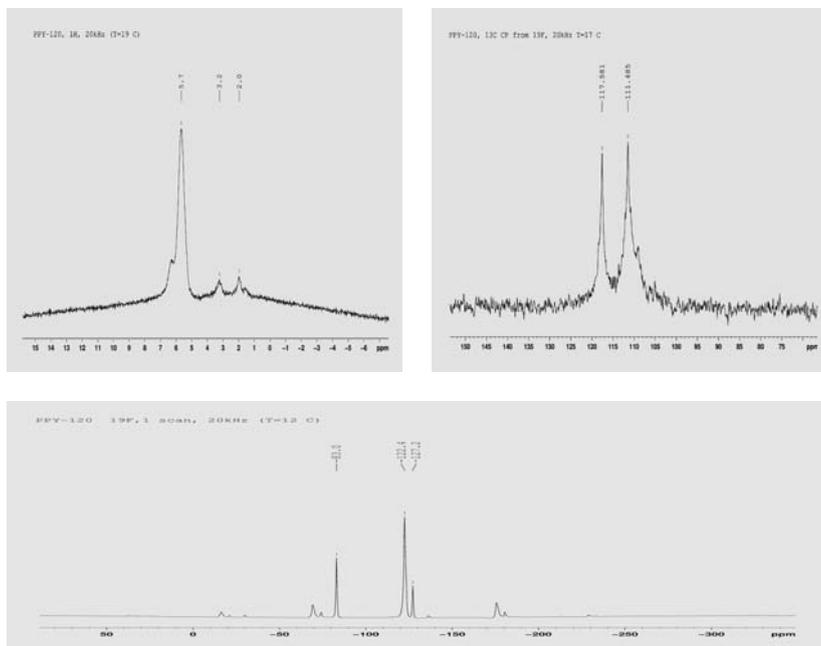
парафинов, наблюдается узкий пик при значении угла  $18^\circ$  и два широких галло в области углов  $30-50^\circ$  и  $70-80^\circ$ . Эти рефлексы характерны для рентгенограмм ПТФЭ, однако при ином соотношении интенсивностей кристаллических рефлексов и галло. Наличие диффузных рефлексов связано с частично разупорядоченными мезофазными структурами фторполимеров, образованными из фторуглеродных фрагментов. Судя по интенсивности кристаллических рефлексов, доля соответствующей им фазы мала.

Из данных микроскопических и рентгеновских дифракционных исследований следует, что промышленные парафины включают в свой состав неупорядоченные и кристаллические фазы характерные для фторопластов. Эти выводы подтверждают данные ДТА и гравиметрических исследований, а также ИК- спектроскопии.

Более глубокую информацию о молекулярном строении фторпарафинов можно получить из данных ядерного магнитного резонанса. Достоинством исследуемых фторполимеров является наличие трех удобных для резонанса ядер:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$ , что увеличивает возможности метода. Можно использовать методики высокого разрешения в твердом теле (Рис.2) и широких линий, что также расширяет объем получаемой информации. Наличие спектров ядер  $^1\text{H}$  свидетельствует о неполном фторировании исследуемых фторпарафинов, это же подтверждает и мультиплетность спектра ядер  $^{13}\text{C}$ . В спектре ядер  $^{19}\text{F}$  мультиплетность отображает тот факт, что кроме сигнала ядер фтора  $\text{CF}_2$  – групп наблюдаются сигналы от трифторметильных и  $\text{CFH}$  – групп. Из соотношения интенсивностей экспериментальных компонент спектра можно оценить среднюю длину фторированных молекулярных цепей, формирующих парафин и степень фторирования, в предположении следующей модели молекулярной цепи:



Если исходить из экспериментального соотношения интенсивностей компонент, полученных для образца ППУ-120:  $I(\text{CHF}) : I(\text{CF}_2) : I(\text{CF}_3) = 1:5.2:1.4$ , то, как показывают оценки, молекулярная цепь будет состоять из двух конечных  $\text{CF}_3$ -групп и восьми звеньев внутримолекулярной цепи, из которых  $\text{CHF}$  – групп будет в полтора раза меньше, чем  $\text{CF}_2$  – групп. При переходе к образцу ППУ-180 наблюдается изменение соотношения интенсивностей компонент. Явно уменьшается интенсивность линии, соответствующей  $\text{CF}_3$  – группам (1:10:1.2), что отображает примерно двойное увеличение размеров цепочечных молекул, формирующих образец. Из соотношения с интенсивностью сигнала от  $\text{CHF}$  – групп, примерно в два раза увеличивается степень фторирования этого парафина, по сравнению с образцом ППУ – 120.



*Рис. 2. Спектры ядерного магнитного резонанса, снятые при вращении под магическим углом  $^1\text{H}$  (а),  $^{13}\text{C}$  (б),  $^{19}\text{F}$  (в), снятые для образца ППУ-120 при комнатной температуре.*

Как показали приведенные исследования, строение фторпарафинов различных марок существенно отличается, естественно отличаются и их свойства, следовательно, варьируя технологический режим, можно получать продукты с требуемыми характеристиками.

### **3. Характеристики выпускаемых в России фторопластов**

Из полностью фторированных полимеров на сегодняшний день первое место занимает фторопласт-4 ГОСТ 10007. Выпускается следующих марок: С - для изготовления изделий высокой надежности в ответственных узлах машин и механизмов, в том числе для аэрокосмической и военной техники; П - для изготовления электроизоляционной и конденсаторной пленок; ПН - для изготовления электротехнических и других изделий повышенной надежности, электроизоляционных, пористых, вальцованных пленок и прокладочной ленты; О - для изготовления изделий общего назначения и композиций; А(ТУ6-05-1999) - агломерированный, свободноточечный фторопластовый порошок предназначенный для переработки в изделия методом автоматического, изостатического, компрессионного прессования или поршневой экструзии; ТГ(СТП044-45-93) - термообработанный, гранулированный фторопласт, полученный из Ф-4 путем его термообработки и размола. Данная марка фторопласта используется для переработки методом плунжерной экструзии для получения стержней и втулок точного размера.

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

Фторопласт-4Д(Ф-4Д) ГОСТ 14906 является продуктом полимеризации тетрафторэтилена, представляет собой тонкодисперсную модификацию политетрафторэтилена с меньшим молекулярным весом, чем Ф-4. Практически свойства Ф-4Д и фторопласта-4 одинаковы. Фторопласт-4Д в отличие от Ф-4 легко перерабатывается экструзией.

Это позволяет изготавливать из Ф-4Д изделия, которые из Ф-4 получить невозможно. Выпускается следующих марок: Ш - для получения тонкостенной изоляции проводов и кабелей, гибких авиационных шлангов, шлангов для транспортирования агрессивных сред под давлением; Л - для изготовления сырой каландрированной ленты, используемой в качестве изоляции проводов и кабелей, фольгированных материалов для изготовления печатных схем, шлангов для подвода и отвода охлаждающей воды к высоковольтным обмоткам генераторов, микропористых фильтров и мембран; Э - для изготовления тонкостенных изоляционных трубок электрических проводников, фасонных профилей для изоляции якорных катушек тепловозных электродвигателей и т.п.; Т - для изготовления тонкостенных трубок, работающих в агрессивных средах, напорных трубок для транспортирования под давлением агрессивных жидкостей, для изготовления микропористых фильтров; У - для изготовления фторопластового уплотнительного материала (ленты ФУМ), труб и стержней. Применение Ф-4Д позволяет сделать производство изделий из политетрафторэтилена более производительным и экономичным. Уплотнительные изделия из Ф-4Д применяются в широком диапазоне температур (- 60<sup>o</sup>С до +150<sup>o</sup>С) и давлений до 64 атм.

Фторопласт-4ДМ (Ф-4ДМ) - модифицированный политетрафторэтилен, получаемый полимеризацией тетрафторэтилена с введением небольшого количества модификатора. Введение модификатора позволяет получить полимер, который в отличие от Ф-4Д может перерабатываться при более высоких коэффициентах сжатия (до 2000:1), что позволяет повысить производительность процессов переработки и качество готовых изделий.

### **Суспензии**

В настоящее время ОАО «ГалоПолимер» выпускает суспензии фторопластов на основе фторопласта 4Д: Ф-4Д, Ф-4ДУ, Ф-4ДВ, Ф-4ДП. Суспензии представляют собой взвесь частиц политетрафторэтилена (размером 0,06-0,4 мкм) в воде, в которую для стабилизации и улучшения смачивания вводится 6-12% поверхностно-активных ве-

ществ (от массы сухого полимера). По внешнему виду это молочные жидкости от белого до желтоватого цвета, в которых допускается образование осадка, для устранения которого суспензия встряхивается. Перемешивать суспензию механическими мешалками нельзя, так как это приводит к необратимой коагуляции.

Суспензии предназначены для получения термо- и химически стойких противоналипающих, антифрикционных и антикоррозионных покрытий, пропиток для различных материалов, свободных пленок, эмальпроводов, эластичных емкостей, фольгированных диэлектриков, рукавных шлангов для транспортировки агрессивных жидкостей и других изделий, а также для получения свободных пленок. Отличаются они друг от друга характерным сочетанием свойств, обуславливающих конкретные области применения. Из суспензий Ф-4Д, Ф-4ДУ можно получать покрытия на металлах и других материалах, способных выдержать нагревание до 370°C. Эти покрытия могут применяться как антифрикционные, антиадгезионные, антикоррозионные (для защиты от атмосферной коррозии, но не от агрессивных сред), электроизоляционные. Покрывать можно все металлы (сталь, никель, хром, кадмий, серебро, алюминий), кроме меди и медных сплавов. Покрытие наносится окунанием, пульверизацией, поливом или кистью. Толщина его обычно не превышает 10–15 мкм, поэтому часто наносятся многослойные покрытия с сушкой и спеканием каждого слоя. Сушка производится на воздухе, в термостате или под инфракрасной лампой при температуре не выше 100°C.

Для получения сплошного, бездефектного покрытия следует нанести, высушить и спечь последовательно до 10 слоев суспензии общей толщиной до 100 мкм. Во многих случаях (антиадгезионные и антифрикционные покрытия) достаточно нанести два-три слоя суспензии. После спекания пленочное покрытие прозрачное или мутноватое, ровное, без трещин, белого или светло-желтого цвета. Адгезия суспензии Ф-4Д, Ф-4ДУ к металлу невысока (при закалке покрытия адгезия ниже, чем медленно охлажденного покрытия); она может быть значительно повышена введени-

ем специальных добавок. При нанесении на алюминий к 90 вес. ч. 60%-ной суспензии добавляется 10 вес. ч. хромовой кислоты и 100 вес. ч воды, при этом адгезия увеличивается примерно в 6 раз, а если при нанесении на сталь к 70–80 вес. ч. 60%-ной суспензии добавить 10–15 вес. ч. хромовой кислоты и 10–15 вес. ч. фосфорной кислоты, то адгезия увеличивается в 30–40 раз.

### **Термопластичные фторопласты**

Кроме политетрафторэтилена ОАО «ГалоПолимер» выпускает ряд термопластичных фторполимеров, способных перерабатываться высокопроизводительными методами: горячим и литьевым прессованием, экструзией, литьем под давлением. Плавкие фторопласты несколько уступают ПТФЭ по теплостойкости, антифрикционным и антиадгезионным свойствам, однако они надежны в работе при высоких механических нагрузках и повышенной радиации. Плавкие фторопласты различаются по температуре плавления, плотности, твердости, жесткости, интервалу рабочих температур, атмосферостойкости, стойкости к различным химическим средам.

Плавкие фторопласты могут быть получены в виде концентрированных суспензий. Покрытия из таких суспензий отличаются повышенной адгезией к металлу и низкой проницаемостью. Из многих плавких фторопластов можно получить покрытия методом порошкового напыления. Некоторые плавкие фторопласты (Ф-42, Ф-32Л, Ф-2М) обладают избирательной растворимостью в органических растворителях, что дает возможность переработки полимеров из растворов, получая пленки, покрытия, лакоткани, волокна.

В России производятся следующие марки термопластичных частично фторированных полимеров и сополимеров:

- Фторопласт-2М (Ф-2М или ПВДФ) ТУ6-05-1781-84 представляет собой модифицированный полимер винилиденфторида. Он значительно уступает фторопласту-4 по теплостойкости (температуре плавления и эксплуатации), диэлектрическим свойствам, антифрикционным и антиадгезионным свойствам. Ф-2М отличается от других фторопластов самой большой прочностью, твердостью (до

90 МПа по Бринеллю), не имеет хладотекучести под действием нагрузки, обладает повышенной упругостью, стойкостью к абразивному износу, истиранию, прорезанию, а также устойчивостью к воздействию ультрафиолетовой и ионизирующей радиации.

Ф-2М – трудногорючий материал. Диапазон рабочих температур – от  $-40^{\circ}\text{C}$  до  $+150^{\circ}\text{C}$ . Он стоек к кислотам, щелочам, сильным окислителям, галогенам и большинству органических соединений. Исключение составляют олеум и другие сульфурющие агенты при высоких температурах, а также ацетон и другие полярные растворители (диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид) и первичные амины (бутиламин и др.). Разрушающее напряжение при растяжении пленок из Ф-2М после выдержки в течение месяца в концентрированных кислотах, щелочах, перекиси водорода, четырехоксида азота, хлора и брома, триэтиламина, изооктана, трихлорэтилена и других растворителях почти не изменяется.

Ф-2М выпускается следующих марок: А – для изоляции кабеля методом экструзии; Б – для получения пленок, литевых изделий, волокон методом экструзии, литья под давлением, пресс-литья; марки В, Г, Е – для изготовления изделий экструзией; Д – для получения покрытий методом порошкового напыления; Ж – для изоляции кабеля и изготовления прессованных изделий методами экструзии и прессования. Ф-2М легко сваривается и перерабатывается из расплава всеми известными для термопластов способами при сравнительно невысоких температурах (от плюс 180 до плюс  $240^{\circ}\text{C}$ ). Материал идеально подходит для защиты от коррозии в химической, обрабатывающей отраслях промышленности и для применения в особо чистых производствах типа фармацевтического, пищевого, полупроводникового, а также в атомной энергетике.

- Фторопласт-4МБ (ФЭП) ТУ301-05-73-90. Выпускается следующих марок: А - для изготовления электроизоляционных пленок радиотехнических изделий, основы печатных плат, обмотки проводов генераторов, диафрагм, мембран, уплотнений, теплообменных трубок; Б - для изготовления изоляции электронных монтажных схем, тон-

костенной изоляции электронных конструкций, мембран, уплотнений, для облицовки химической аппаратуры и труб; В - для изготовления электроизоляционных деталей (пластин, стержней, каркасов изоляторов), деталей машин, химических аппаратов, ректификационных колонн, насосов, труб, уплотнений, лабораторной посуды, расходомеров; ВН, ВО - для получения неокрашиваемого волокна. конструкционных деталей, агрессивостойких покрытий методом порошкового напыления, П - для получения покрытий.

- Фторопласт-4МБ-2 (ФЭП) ТУ2213-040-00203521-98. Это полностью фторированный плавкий полимер, близкий аналог Teflon FEP. Он обладает почти всеми ценными свойствами ПТФЭ, но способен перерабатываться методом экструзии и литья под давлением, что связано с пониженной вязкостью расплава ( $\Phi$ -4МБ -  $10^3 - 10^5$  Па\*с при плюс  $300^\circ\text{C}$ ; ПТФЭ -  $10^{16}$  Па\*с при плюс  $370^\circ\text{C}$ ). Полностью фторированный характер этого сополимера позволяет сохранить стойкость к различным коррозионным средам, химикатам и растворителям. Фторопласт-4МБ применяется в промышленности при температурах от  $-190$  до  $+220^\circ\text{C}$  в тех же областях, что и фторопласт-4. Переработка  $\Phi$ -4МБ методами литья, экструзией, горячим прессованием расширяет ассортимент изделий из политетрафторэтилена. Из  $\Phi$ -4МБ могут быть изготовлены изделия сложной конфигурации. Выпускается следующих марок: 1 — для производства конденсаторной пленки; 2 — для получения изоляционного материала проводов и кабелей; марка 3 — для изготовления экструзионных и литьевых изделий общего назначения.

- Фторопласт-40 (ЭТФЭ) ТУ301-05-17-89. Сополимер ТФЭ с этиленом (аналог Tefzel® компании DuPont) имеет большое практическое значение. Являясь частично фторированным полимером, сохраняет достаточную термо- и химическую стойкость, высокие диэлектрические показатели, отличается прочностью, жесткостью, сопротивлением истиранию, стойкостью к радиационному излучению. Выпускаются следующие марки  $\Phi$ -40: П - для изготовления прессованных прокладочных и уплотнительных изделий; Ш, Ш-1, Ш-2 - для изготовления изоляции проводов и кабелей, полых изделий, листов, труб, работающих в контак-

те с высоко агрессивными жидкостями; ЛД-1, ЛД-2 - для изготовления уплотнительных защитных колец, изоляционных изделий, конструкционных узлов, арматуры, элементов трубопроводов, стойких к агрессивным средам.

- Ф-40М является модифицированным аналогом Ф-40 со всеми присущими Ф-40 свойствами. Этот продукт значительно более стабилен, менее склонен к растрескиванию, гранулы его значительно светлее. Фторопласты-40, 40М стойки к действию кипящих концентрированных серной, азотной и соляной кислот, плавиковой кислоты, 45%-ного раствора едкого натра и большинства известных растворителей. При действии этих сред физико-механические свойства изменяются незначительно. Материал не стареет при длительном световом и атмосферном воздействии. Изделия, подвергнутые тепловому (до  $+200^{\circ}\text{C}$ ) и световому воздействию в течение тысяч часов, практически не изменяют механических свойств. Высокое удельное объемное электрическое сопротивление (до  $10 \cdot 17 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) фторопласт-40 сохраняет до температуры  $+120-130^{\circ}\text{C}$ . При температуре  $+150^{\circ}\text{C}$  снижается до  $10 \cdot 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Фторопласты-40, 40М применяются для изготовления изделий, при эксплуатации которых требуется сочетание высоких диэлектрических свойств с теплостойкостью и химической стойкостью. Для химической промышленности из фторопластов-40, 40М изготавливаются прокладки, сосуды, мембраны, клапаны, вентили, детали насосов и другие изделия, предназначенные для работы в агрессивных средах при температуре от  $-60^{\circ}\text{C}$  до  $+200^{\circ}\text{C}$ .

- Фторопласт-42 один из немногих растворимых фторсодержащих полимеров. Ф-42 - это кристаллический полимер с температурой плавления кристаллитов  $+155, +160^{\circ}\text{C}$ . Он отличается высокой прочностью, химической стойкостью к самым агрессивным средам, радиационной стойкостью и стойкостью к атмосферным воздействиям, низким коэффициентом трения. Фторопласт-42 растворим в кетонах, особенно в ацетоне при  $+20^{\circ}\text{C}$ , в сложных эфирах и диметилформамиде - при  $+50^{\circ}\text{C}$ ; нерастворим в спиртах, ароматических и хлорированных углеводородах. Особенностью Ф-42 является склонность к сшиванию с частичной

или полной потерей растворимости при температуре, превышающей температуру плавления кристаллитов, и при радиационном облучении. Несмотря на хорошую растворимость в некоторых растворителях, Ф-42 отличается высокой химической стойкостью к концентрированным кислотам, щелочам и окислителям.

- Фторопласт-42 отличается высокой стойкостью к световому старению. Облучение лампой ПРК-4 в течение 200 часов не вызывает появления карбонильных групп и двойных связей в ИК-спектре полимера. Тонкий слой фторопласта-42, нанесенный на покрытие из несветостойкого материала, защищает его от действия УФ-лучей. Ф-42 выпускается следующих марок: В - для получения волокна и пленок из раствора в ацетоне, сальниковых набивок, прокладок, фильтров; Л - для изготовления лаков и эмалей на их основе, предназначенных для получения атмосферо- и химически- стойких покрытий и пропитки тканей; ЛД-1, ЛД-2 - для деталей прядильных агрегатов, фильеродержателей, фильерных и накидных гаек, стаканов, пластификационных каналов для получения вязкого корда; П - для изготовления методом прессования пластин, труб, втулок, прокладок, манжет. Из растворов Ф-42 в ацетоне формуют волокно, отливают пленку фторлон, получают покрытия и лакоткани.

- Фторопласт-3 (ПТФХЭ) ГОСТ 13744. Выпускаются следующие марки: А - для получения композиций; Б - для получения масел и смазок, суспензий, изделий, изготавливаемых методами экструзии, прессования, литья под давлением и для порошкового напыления; В - для композиций и получения изделий методом прессования. - Фторопласт-3М ТУ6-05-1812-87 представляет собой модифицированный фторопласт-3. Выпускается следующих марок: А - для изготовления пленок, лент, трубок и других фасонных изделий методами экструзии, литья под давлением, прессования и использования в качестве оптического материала; Б - для изготовления различных изделий методом прессования.

- Фторопласт-32Л (ПТФХЭ-ВДФ) ОСТ6-05-432-78. Обладает прекрасными влагозащитными свойствами и хо-

рошей стойкостью к таким агрессивным средам, как концентрированная азотная кислота, соляная кислота, олеум, уксусная кислота, концентрированные растворы щелочей. Выдержка в этих средах в течение месяца при комнатной температуре не вызывает набухания (менее 1%). Фторопласт-32Л применяется для изготовления лаков и защитных покрытий на их основе. Это лучшие влагозащитные лаки. Влагопроницаемость покрытий из них равна  $0,16 \times 10^{-15}$  кг/(с\*м\*Па) { $0,08 \times 10^{-9}$  г/(ч\*см\*мм рт. ст.)}, это в 30 раз меньше, чем влагопроницаемость полиэтилена, в 40–60 раз меньше, чем влагопроницаемость эпоксидных лаков, и в 80–120 раз меньше, чем пленок масляных лаков.

Покрытия из лака обладают хорошими антикоррозионными, диэлектрическими и оптическими свойствами, атмосферостойкостью. Покрытие хорошо отмывается от радиоактивных и других загрязнений. Лаковые покрытия на основе Ф-32Л рекомендуются для защиты емкостного оборудования, труб, арматуры, различных деталей, датчиков КИП от воздействия агрессивных сред при температуре до +60, +70°C. Покрытия, находящиеся в контакте с такими жидкими агрессивными средами, как азотная, серная, соляная, уксусная и щавелевая кислоты, едкий натр, работоспособны в течение нескольких лет. При введении в лак пигментов получают влагозащитные эмали, стойкие также к углеводородам и агрессивным средам, термостойкие до +200°C (кратковременно до +250°C). Максимальная температура эксплуатации покрытий из лаков на основе Ф-32Л составляет +150, +170°C (кратковременно до +200°C). Прозрачность в ИК-области спектра позволяет использовать покрытия из фторпласта-32Л в оптической промышленности. Покрытия из Ф-32Л можно наносить не только на различные металлические поверхности, но и на стекло для защиты его от корродирующего воздействия плавиковой кислоты. Данный фторопласт изготавливается двух марок: В высоковязкая - для формирования пленочных покрытий с малой проницаемостью влаги, повышенной тепло- и химической стойкостью; Н низковязкая - применяется как основа лаков для утолщенных покрытий. Ф-32Л – химически стойкий полимер, хорошо растворяющийся в кето-

нах, сложных эфирах, хладоне-113, тетрагидрофуране. За рубежом аналог Ф-32Л выпускает фирма Solvay – торговое название Solef® марок 31008 и 30003.

### **Фторполимерные композиции**

В качестве наполнителей для фторполимерных композиций применяют материалы, выдерживающие температуру спекания фторполимеров. Наиболее распространенные наполнители можно разделить на следующие группы:

-металлические - медь, серебро, свинец, никель, бронза, олово, алюминий;

-минеральные - кварц, стеклопорошок, ситал, керамика, слюда, каолин, шунгит и другие;

-органические - графит, сажа, уголь, кокс;

-волоконистые (армирующие наполнители) нетканые - стекловолокно, асбестовое, графитовое, кварцевое, базальтовое волокно, металлические усы и другие,

-тканые - стеклоткани, графитовые, асбестовые и базальтовые ткани;

-каркасного типа: металлическая смятая сетка, смятая фольга.

Наполнители можно вводить во фторполимер каждый в отдельности или в различных сочетаниях (комбинированные наполнители) в зависимости от назначения композиций. В обозначениях марок композиционных материалов отечественного производства цифры означают: первая - марку фторопласта, следующие буквы - материал наполнителя, цифры - массовую долю наполнителей в %. Например фторопласт-4 с различными наполнителями: Ф4К20 (добавка 20% кокса), Ф4К15М5 (добавка 15% кокса и 5% дисульфида молибдена), Ф-4С15 (добавка 15% стекловолокна).

### **4. Марки выпускаемых фторкаучуков**

ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк» выпускает фторкаучуки на основе винилиденфторида: традиционные СКФ-26, СКФ-32, СКФ-26 ОНМ и новую серию фторкаучуков под торговой маркой Элафтор®, которые отвечают высоким требованиям современного рынка. Уникальность фторкаучуков заключается в сочетании высокой химической ста-

бильности и теплостойкости. Резины на основе фторкаучуков работоспособны в таких средах, как неорганические кислоты, бензин, другие современные топлива, различные масла и т.д. Продолжительный прогрев резин на основе всех выпускаемых фторкаучуков, за исключением СКФ-32, в течение сотен часов при  $+200^{\circ}\text{C}$  не вызывает их существенной деструкции. При этом сохраняется их прочность и эластичность. Для фторкаучука СКФ-32 максимальная рабочая температура  $150^{\circ}\text{C}$ .

По теплостойкости резины из фторкаучуков сопоставимы с силиконовыми резинами, но значительно превосходят их по прочности, износостойкости, устойчивости к маслам различного типа, бензину и некоторым органическим растворителям. Все выпускаемые фторкаучуки растворяются в сложных эфирах, кетонах, некоторых других полярных растворителях, набухают в ароматических углеводородах, не устойчивы к щелочам и основаниям.

Фторкаучук СКФ-26 – сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена.

Фторкаучук СКФ-32 – сополимер винилиденфторида и хлортрифторэтилена.

Резины на основе фторкаучуков СКФ-32 и СКФ-26 не воспламеняются, обладают отличными озоно- и атмосферостойкостью. Из них изготавливают термостойкие антикоррозионные, электроизоляционные, масло-, бензо- и кислотостойкие изделия (диафрагмы, уплотнения, прокладки, манжеты, сальники и т. п.). Изделия используются в автомобильной, авиационной, химической промышленности, машиностроении и других отраслях. Фторкаучук СКФ-26 вулканизуется бисфенолами и аминами. СКФ-32 – аминами и пероксидами (за счет наличия в цепи атомов хлора). Фторкаучуки СКФ-26 и СКФ-32 обладают высокими физико-механическими характеристиками. СКФ-26 имеет лучшую теплостойкость в напряженном состоянии среди всех известных в мире марок фторкаучуков, т.е. отличается лучшими уплотнительными свойствами при высоких температурах. Остаточная деформация при сжатии (ОДС  $20^{\circ}\text{C} \times 70\text{ч}$ ) резины бисфенольной вулканизации составляет 10%. Однако данные фторкаучуки имеют низкую техноло-

гичность. Из-за высокой вязкости и жесткости их перерабатывают лишь одним методом — прессованием.

Для облегчения вальцевания и формования резиновой смеси некоторые российские переработчики добавляют к СКФ-26 низкомолекулярный фторкаучук СКФ-26 ОНМ. Эта марка, применяется также самостоятельно в качестве тепло- и масло-бензостойкого герметика, в составе клеев.

Другой традиционный фторкаучук Кирово-Чепецкого завода СКФ-26НМ, который выпускался в течение 40 лет, в настоящее время снят с производства. Вместо данной марки потребителям предлагается более современный каучук Элафтор® 2041 и 2051 с улучшенными свойствами и формой выпуска.

Современные фторкаучуки под торговой маркой Элафтор® были разработаны в центральной заводской лаборатории и внедрены в производство на Кирово-Чепецком заводе в 2007 году после проведения модернизации технологического оборудования. В 2011 году были проведены мероприятия по наращиванию мощности производства каучуков Элафтор® до 60т/год.

Выпускается 3 вида гранулированных фторкаучуков Элафтор®:

- серии 2000 (Элафтор® 2031, 2041, 2051, 2061, 2071, 2081) - сополимеры винилиденфторида и гексафторпропилена с содержанием фтора 66%. Вулканизация бисфенольная или аминная;

- серии 3000 (Элафтор® 3031, 3032, 3041, 3051, 3061, 3071, 3081) — сополимеры винилиденфторида, гексафторпропилена и тетрафторэтилена с содержанием фтора 68% (масс.). Вулканизация бисфенольная или аминная;

- серии 7000 (Элафтор® 7031, 7041, 7051, 7061) — сополимеры винилиденфторида, гексафторпропилена, тетрафторэтилена и функционального мономера с содержанием фтора 70% (масс.). Вулканизация пероксидная.

Фторкаучук Элафтор® 8065-терполимер винилиденфторида, тетрафторэтилена и перфторметилвинилового эфира с содержанием фтора 64% (масс.), не является серийным продуктом. Обладает улучшенной морозостойкостью. Вулканизуется пероксидная.

Появление новых отечественных фторкаучуков на внутреннем рынке дает дополнительные возможности российским переработчикам – расширить способы переработки фторкаучуков, включая более производительные и современные: трансферное литье, экструзия и др. В ряде изделий фторкаучуки с повышенным содержанием фтора будут более оптимальным выбором по причине улучшенной топливной стойкости, стойкости в современных маслах, пониженного коэффициента трения. Пероксидный каучук Элафтор® 7000 отличается повышенной стойкостью к ароматическим углеводородам, водяному пару, кислотам, маслам, содержащим присадки, и к современным топливам, включая бензины, в которые в ряде стран добавляют спирты и эфиры для увеличения октанового числа и полноты сгорания. Резина на основе Элафтор® 7000 обладает высокими прочностными свойствами.

Фторкаучуки серии Элафтор® 3000 и 7000 выпускаются также в виде концентрированного (до 70%) латекса (водной дисперсии) с содержанием фтора в полимерной основе 68 и 70% соответственно. Латексы предназначены для получения защитных покрытий, обладающих высокой химической стойкостью, в том числе стойкостью к топливам и маслам. Они наносятся на различные основы, включая резины, металлы, бетон, пластики, также используются для пропитки тканей и других материалов с последующей вулканизацией. Данные латексы являются альтернативой растворам на основе фторкаучуков. Интервал рабочих температур от  $-35^{\circ}\text{C}$  до  $+200^{\circ}\text{C}$ .

Подробные таблицы свойств серийно выпускаемых фторкаучуков помещены в приложении № 4 к данной книге.

**Глава 13.**  
**СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ**  
**ПРОИЗВОДСТВА РОССИЙСКИХ**  
**ФТОРПОЛИМЕРОВ**

ОАО «ГалоПолимер» в настоящее время является одним из основных центров не только производства, но и разработок современных российских фторполимеров и фторированных сополимеров. Здесь по-прежнему (более 60 лет) функционирует центральная заводская лаборатория, а также вновь созданная структура - управление развития новых технологий. Их главная задача - научно-исследовательские работы по тематике завода, техническая поддержка развития предприятия. Заводской проектно-конструкторский отдел занимается разработкой и утверждением проектно-конструкторской документации для вновь создаваемых производств. На основании КД выполняются строительно-монтажные работы, осуществляется выпуск партий продукта на опытно-промышленном, а затем на промышленном оборудовании.

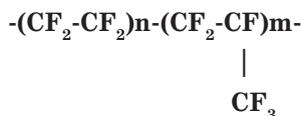
Для разработки новой технологии производства фторполимеров обычно проводятся исследования, которые можно разделить на следующие этапы: литературный поиск способов получения сополимеров аналогичного состава, выбор направления исследований, разработка методов проведения исследования и испытания свойств готового продукта, проведение операций полимеризации, определение влияния различных факторов на кинетику полимеризации и свойства полученного полимера: состав реакционной массы, условия инициирования, температуры, давления процесса, условия выделения полимера из реакционной массы, промывки, сушки и при необходимости стабилизации.

Далее организуются: испытания свойств полученных образцов полимеров, определение свойств дисперсий и размера частиц в них, определение параметров молекулярно-массового распределения, состава сополимера. После обработки

полученных результатов производится корректировка параметров синтеза, обеспечивающих получение продуктов с требуемыми свойствами при наименьших затратах, разработка способов утилизации образующихся отходов (выбросов, сбросов, твердых отходов). И, наконец, идёт составление нормативной документации (НД) на выпускаемый в перспективе продукт, включающий требования и нормы качественных показателей, методики испытаний, меры безопасности при хранении, транспортировке, использовании продукции, проверка найденных режимов полимеризации на опытном оборудовании.

Образцы отправляются потребителям для испытаний. Составляется отчет о проведенных исследованиях. Завершающим этапом является разработка технологической схемы, переобвязка существующего оборудования и/или приобретение нового оборудования, проведение строительно-монтажных и пусконаладочных работ, приемка установки в эксплуатацию и проведение опытно-промышленных работ с корректировкой режимов получения продукта.

Рассмотрим основные методы и современные подходы к производству фторопластов на примере плавкого фторполимера – фторопласта-Ф4МБ (ФЭП). Это – термопластичный сополимер гексафторпропилена (М-6) и тетрафторэтилена (М-4). Химическая формула:



ФЭП был первым литевым перфторполимером, полученным в 1950-е годы и внедренным в промышленное производство в 1960 году. Существуют два основных направления сополимеризации ГФП с ТФЭ: 1-я водная полимеризация эмульсионным или суспензионным способом и 2-я сополимеризация в органическом растворителе. Оба направления имеют свои положительные и отрицательные стороны. Водные процессы дешевле, лучше управляются, не требуют расхода дорогих перфторированных жидкостей

с их последующей очисткой и большими потерями. В то же время полимеризация в массе идет с более высокой скоростью, применяемые инициаторы позволяют получать продукт с более стабильными концевыми группами, полимер после выделения из реакционной массы не требует дополнительной обработки для придания порошку сыпучести.

Развитие способов получения ФЭП шло в обоих направлениях. Несмотря на то, что ГФП может быть подвергнут гомополимеризации [*Патент США № 2 958 685 (DuPont), 1960*], он нашел промышленное применение в виде сополимеров. Самое первое упоминание о сополимеризации относится к 1952 году [*Патент США № 2 598 283, 1952*, выданный Комитету по атомной энергии США]. Согласно этому документу в реактор загружали жидкие мономеры ТФЭ и ГФП, в присутствии инициатора – трихлорацетилпероксида смесь выдерживали при  $-16^{\circ}\text{C}$  десять суток. Конверсия мономеров составила 10%.

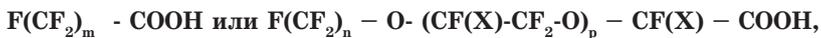
Согласно другому сообщению [*Английский патент № 781532 (DuPont), 1954*], ТФЭ и ГФП подвергали сополимеризации в присутствии насыщенного перфторированного растворителя (перфторциклобутан), получив высокомолекулярный продукт. Было установлено, что перфторированный растворитель, эмульгированный в воде с помощью диспергатора, служит реакционной средой, при этом в воде реакция не происходит. В 1960 году удалось провести полимеризацию в воде при температуре  $+95^{\circ}\text{C}$  и давлении 4,5 МПа. В реактор загружали воду, эмульгатор, ГФП. Реактор разогревали и подпитывали смесью ТФЭ с ГФП в соотношении 3:1.

Так как полимеризация проводилась при высокой температуре, в реактор непрерывно дозировали раствор инициатора – персульфата аммония. Полученную дисперсию сополимера в воде коагулировали механически, промывали и сушили [*Патент США № 2946763 (DuPont), 1960*]. Усовершенствования в технике полимеризации ТФЭ с ГФП были запатентованы в 1964 году [*Патент США № 3132124 (DuPont), 1964*]. Установлено, что существуют такие ком-

бинации переменных процесса полимеризации, которые можно использовать для увеличения скорости реакции. В число таких переменных входят температура, давление, плотность смеси мономеров в газовой фазе, тип инициатора, концентрация инициатора, а также порядок добавления и концентрация диспергатора.

Температура при сополимеризации ТФЭ с ГФП является критической переменной. Оптимальной является температура в интервале 95-138°C, что обеспечивает высокую скорость полимеризации и качество получаемого продукта. Имеется также сообщение о непрерывной полимеризации в массе ТФЭ и ГФП [Патент США № 5637663 (DuPont) 1997]. Этот процесс требует высоких давлений (41-69 МПа) и температур (200-400°C). Эти условия являются весьма жесткими по сравнению с используемыми при полимеризации периодического действия.

В настоящее время ФЭП получают водно-эмульсионной сополимеризацией мономеров ТФЭ и ГФП при температуре 50-75°C и давлении 0,7-1,5 МПа в присутствии перфторированного эмульгатора, водорастворимого инициатора, регулятора значения рН среды, регулятора молекулярной массы полимера. Первичные мицеллярные частицы в дисперсии имеют размер 50-80 нм. В качестве эмульгатора используют одну или несколько аммонийных солей насыщенных монокарбоновых кислот общей формулы:



в которой X – атом фтора или остаток перфторметила,  $m = 5-10$ ,  $n=1-5$ ,  $p = 0-10$ .

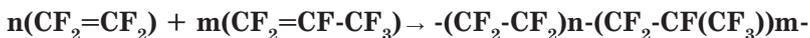
В качестве инициатора используют персульфат калия или аммония. В качестве регулятора рН используют водный раствор аммиака, дигидрофосфат натрия, карбонат калия, натрия или аммония. В качестве регулятора молекулярной массы фторопласта используют предельный галогидный алкил, на который возможна передача цепи в ходе полимеризации, например хлористый этил, дифторхлорме-

тан, метиленхлорид, хлороформ. Сырьём для полимеризации являются смеси мономеров определенного состава.

Основная трудность приготовления смесей фторполимеров заключается в том, что физические свойства мономеров значительно отличаются. Разница в температурах кипения мономеров составляет 50- 70°C. В первом разделе книги мы отмечали, что хранение и транспортировка жидкого тетрафторэтилена представляют значительные трудности, связанные с его склонностью к взрывному разложению. Поэтому смеси мономеров, содержащие ТФЭ, готовят и передают в производство в газообразном виде. Гексафторпропилен, взятый для приготовления смесей в газообразном виде при повышении давления и снижении температуры может конденсироваться, образовывать жидкую фазу, тем самым нарушая состав смеси. Поэтому к оборудованию, методу транспортировки смесей до реактора-полимеризатора предъявляются высокие требования.

Полимеризацию проводят подпиточным методом. В реакционную зону загружают газовую смесь мономеров, содержащую ГФП и ТФЭ. По мере образования сополимера происходит расход мономеров, давление в зоне реакции снижается. Заданное давление поддерживается подачей подпиточной смеси мономеров. Количество израсходованной подпиточной смеси определяет выход полимера.

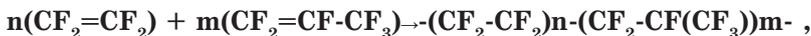
Общее уравнение процесса полимеризации:



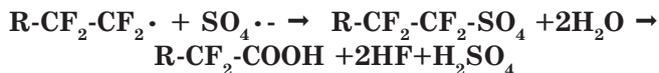
Процесс полимеризации включает следующие стадии:

**Инициирование.** Персульфат-ион при термическом воздействии генерирует ион-радикалы, являющиеся инициаторами роста полимерной цепи  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow 2\text{SO}_4^-$ .

**Рост цепи.** При взаимодействии инициатора с молекулами ТФЭ и ГФП образуется статистический сополимер, содержащий ГФП



**Обрыв цепи.** Происходит при передаче цепи на регулятор молекулярной массы или на присутствующий в реакционной массе инициатор. В результате образуются нестойкие концевые группы, которые при температуре переработки (280-320°C) разлагаются с выделением газообразных продуктов, что снижает качество покрытий и изделий (образуются пузыри).



Карбоксильная концевая группа, образованная в результате гидролиза сульфатной группы, расположенной у углеродного атома, содержащего две С-Ф связи, является главным источником термической нестабильности сополимера. Поскольку полимеризация проводится в водной фазе, гидролиз сульфатных концевых групп идет одновременно с реакцией полимеризации. Поэтому в реакционной среде всегда присутствуют фтороводородная и серная кислоты.

Наличие ионов калия, натрия, хорошо адсорбируемых поверхностью фторопласта, может привести к ухудшению цветовых характеристик изделий из сополимера. Поэтому для производства фторполимеров используется глубокообессоленная вода. Варьируя количество инициатора, эмульгатора, регулятора молекулярной массы, температуру, давление, расход подпиточной смеси можно получить сополимер различного состава в широком диапазоне молекулярных масс. Условия полимеризации определяют также размер частиц сополимера в дисперсии.

Из реактора выгружают дисперсию с концентрацией сополимера 15-28% (мас.). При дальнейшей обработке проводится либо коагуляция дисперсии с выделением порошка сополимера, либо концентрирование с получением концентрированной суспензии сополимера, содержащей 50-58% твердой фазы.

Свойства сополимеров, концентрированных покрытий и изделий из них определяются следующим образом: состав сополимера – методом ИК-спектроскопии. Метод основан на измерении оптической плотности в максимуме полосы поглощения в ИК-спектре  $983\text{ см}^{-1}$ , характерной для трифторметильных групп  $-\text{CF}_3$ . Температура плавления сополимера – методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Одна из важнейших характеристик сополимера - показатель текучести расплава (ПТР) является косвенной характеристикой средней молекулярной массы сополимера и определяет способ его переработки (прессование, литье под давлением, экструзия), определяется по ГОСТ 11645-75 на экструзионном пластометре при температуре  $370^\circ\text{C}$  и нагрузке 5 кг. Термостойкость – потеря массы образцом полимера при высокотемпературной выдержке (5 часов при  $300^\circ\text{C}$ , 1 час при  $370^\circ\text{C}$ ) определяется гравиметрическим методом. Физико-механические показатели - прочность при разрыве и относительное удлинение определяются на пластинах, изготовленных из порошкообразного материала или свободных пленок из концентрированных суспензий.

Состав сополимера определяет его температурные характеристики – температуру плавления и температуру кристаллизации. Чем больше доля сомономера по отношению к тетрафторэтилену, тем ниже температура плавления материала и ниже его рабочая температура. Ценность фторполимеров заключается в широком диапазоне рабочих температур. Снижение доли сомономера приводит к получению продуктов, не текущих при повышенных нагрузках и температурах, и по своим свойствам более близких к политетрафторэтилену, который не перерабатывается методами, характерными для термопластов. При одном составе сополимера его текучесть под нагрузкой зависит от молекулярной массы. Чем ниже молекулярная масса, тем больше значение ПТР, тем производительнее процесс экструзии при переработке материала. Однако снижение молекулярной массы сополимера неизбежно приводит к снижению прочности при разрыве. Поэтому условия получения ФЭП

должны обеспечивать заданный комплекс потребительских свойств продукта.

Стадия концентрирования - процесс физико-химический. Суспензия представляет собой взвесь мелких частиц нерастворимого и ненабухающего полимера в воде. Готовая суспензия, содержащая 50-55% мас. полимера должна обладать рядом свойств, обеспечивающих возможность нанесения ровного слоя и получения качественного покрытия. В любой суспензии частицы полимера со временем оседают. Скорость оседания зависит от соотношения плотностей полимера и дисперсионной среды и от размера частиц полимера. Чем они меньше, тем медленнее происходит оседание, а при высыхании слоя, состоящего из очень мелких частиц, в нем образуются трещины. Для облегчения применения суспензии стремятся не к замедлению оседания и расслоения суспензии, а к получению более рыхлого осадка, что достигается введением неионогенного ПАВ (НПАВ). Полученную после окончания полимеризации дисперсию полимера защищают от преждевременной коагуляции введением ПАВ и, при необходимости, щелочного агента.

Концентрирование проводят методом электродекантации или термического отстаивания. Дисперсия под воздействием физического фактора (электрического поля или температуры) разделяется на две части. Стуженная часть содержит 50-55% полимера. Водная часть - незначительное количество полимера и ПАВ. Концентрированная суспензия отделяется от водного слоя. Ее качество контролируется по содержанию сухого остатка, количества ПАВ, свойствам покрытий и свободных пленок в соответствие с НД (физико-механические свойства свободных покрытий, их толщина, величина адгезии к подложке, слипаемость пленок между собой под действием температуры и нагрузки, толщина пленок). В отдельном аппарате, при необходимости проводят стабилизацию: корректируют массовую долю полимера в суспензии, количество ПАВ и значение рН. Стабилизированный продукт затаривается и отправляется потребителю.

Однако основная часть ФЭП выпускается в виде порошка или гранул. Для этого проводится механическая коагуляция дисперсии в присутствии электролита. Контролируется температура коагуляции, скорость вращения мешалки, концентрация дисперсии, количество введенного электролита, остаточное содержание полимера в маточнике. Скоагулированный порошок полимера промывается от остатков, введенных на полимеризацию и коагуляцию реактивов. Окончание промывки определяется по содержанию в промывных водах неорганических ионов. Промытый порошок направляется на сушку. В зависимости от свойств порошка сушка осуществляется либо в полочных печах, либо на пневмосушилке. Контролируется температура сушки и содержание влаги в порошке после сушки.

Высушенный порошок гранулируют на специальном оборудовании – грануляторе. В зависимости от конструктивных особенностей гранулятора и заданного режима проходят два конкурирующих процесса – термической деструкции и сшивки сополимера. Производственный опыт переработки фторполимеров позволяет сделать вывод, что не может быть сконструирован универсальный гранулятор для переработки всех марок фторопластов, и каждая марка требует вполне определенного сочетания. Контролируется температура на зонах шнека и головке гранулятора, скорость вращения шнека. При необходимости, для увеличения белизны гранул, улучшения стойкости при высоких температурах проводится дополнительная стабилизация порошка или гранул путем термического и химического воздействия на полимер.

Полученный продукт испытывается на соответствие требованиям нормативной документации. При разработке нового продукта или его модификации все параметры описанных процессов проверяются на лабораторном, опытно-промышленном оборудовании. Разработанный режим описывается в технологическом регламенте производства.

## **Глава 14.**

### **СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ФТОРПОЛИМЕРОВ**

#### **Фторполимерные плёнки**

Фторполимерные плёнки, как правило, получают способом плоскощелевой экструзии с приемом изделия на охлаждающийся барабан. Пленки сохраняют все физико-химические свойства исходных фторполимеров. Наибольшей механической прочностью и твердостью обладают пленки из ПВДФ. Высокая стойкость к УФ-излучению обеспечивает эффективное применение ПВДФ в покрытиях и изделиях массового применения. Наиболее широко применяются пленки из материалов группы ФЭП, объем производства которых составляет 30% мирового объема выпуска пленок из термопластичных фторполимеров.

#### **Фторполимерные листы**

Фторполимерные листы изготавливаются способом плоскощелевой экструзии. Листы из ПВДФ находят широкое применение в химической промышленности, черной и цветной металлургии, авиастроении, электротехнике, космической технике и в других отраслях. Температура эксплуатации: от  $-55^{\circ}\text{C}$  до  $+120^{\circ}\text{C}$ . Листы из ПТФЭ предназначены для использования в качестве футеровочного и прокладочного материалов в различных отраслях промышленности. Интервал рабочих температур эксплуатации - от минус  $269^{\circ}\text{C}$  до плюс  $260^{\circ}\text{C}$ .

#### **Фторопластовые заготовки**

Компрессионное прессование - один из наиболее распространенных способов получения заготовок для производства изделий с помощью механической обработки. Сущность метода заключается в прессовании таблетки-заготовки из рыхлого порошка фторполимера в специальной пресс-форме. Далее таблетка-заготовка переходит на участок термообработки, где и происходит сплавление (склеивание за счёт взаимного проникновения аморфной

фазы близ лежащих частиц) спрессованного фторполимерного порошка в сплошной монолит. Формой заготовок могут быть стержни, пластины, втулки, диски, профили. Из них идёт изготовление уплотнительных, электроизоляционных, антифрикционных элементов конструкций, и других деталей.

Фторопласт-4 поставляется потребителю с биркой, на которой указаны номер партии фторполимера, номер места в данной партии. При производстве изделий одного размера не рекомендуется смешивание между собой различных партий порошка. Перед переработкой порошок фторопласта-4 подвергают кондиционированию до температуры порошка  $+23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

Рассмотрим основные режимы переработки фторопласта-4 («ПН», «НМ», ТГ) методами прямого - компрессионного прессования, гидростатического (изостатического) прессования и РАМ-экструзии.

Из фторопласта-4 марки «ПН» могут изготавливаться изделия:

-методом прямого – компрессионного прессования: втулки, диски, стержни, пластины;

-методом гидростатического (изостатического) прессования: втулки, диски, стержни, лабораторная посуда;

-методом измельчения на мельницах: порошки фторопласта с определенным размером частиц: Ф-4ПН40 (средний размер частиц 40 мкм), Ф-4ПН20 (средний размер частиц 20 мкм).

Перед проведением операции прессования изделий предварительно кондиционированный порошок подвергают рыхлению на специальном устройстве. В зависимости от размеров изделия подбирается навеска порошка, которая равномерно засыпается в пресс-форму. Любые комки, образующиеся в порошке при транспортировке или хранении, необходимо удалить перед загрузкой в пресс-форму. Пресс-формы изготавливают из хромированной углеродистой стали или полированной нержавеющей стали. Для того чтобы максимально снизить трение между поверхностью пресс-

формы и порошком, поверхность полируется. Зазор между пуансоном и матрицей пресс-формы должен, как правило, составлять около 0,1% диаметра матрицы.

В целях защиты пресс-формы пуансон изготавливают из текстолита или блочного органического стекла, полиамида. Соотношение диаметра и высоты пресс-формы, используемой при прямом прессовании, следует определять с учётом заданной плотности получаемой заготовки-таблетки (от 1,83 до 2,05 г/см<sup>3</sup>) и процента изменения (расширение/усадка), которое произойдёт при прессовании. Размеры получаемой при прессовании таблетки почти те же, что и размеры пресс-формы. Следует отметить, что последующее спекание вызывает расширение таблетки в продольном направлении и усадку в поперечном направлении. При прессовании изделий меньшим давлением скорость прессования, время выдержки и время последующего спекания увеличивается, пропорционально разнице давлений между рекомендуемым и реально используемым. Выдержка увеличивается по мере увеличения габаритов изделия. Общие данные рекомендуемых технологических параметров производства изделий методом прямого прессования приведены в таблице 4.8.1 в конце книги.

Спекание заготовок производится в печах с принудительной вентиляцией, обеспечивающей перемешивание нагреваемого воздуха. Скорость нагрева/охлаждения уменьшается по мере увеличения габаритов изделия. Время термообработки увеличивается по мере увеличения габаритов изделия. Прессованные детали укладываются на вращающийся поддон с целью равномерности прогрева заготовки с разных сторон. Скорость вращения поддона составляет 50 ÷ 100 об/мин.

При проведении термообработки не допускается контакт спекаемых заготовок друг с другом. При спекании некоторых изделий для релаксации температурных напряжений применяют операцию выдержки при температуре + 345<sup>0</sup>С. Более точные параметры изготовления изделий на имеющемся оборудовании в зависимости от их типа и размеров изделий

методом прямого прессования приведены в таблице 4.8.2. При изготовлении деталей методом прямого прессования на изделиях могут образовываться дефекты. Перечень возможных дефектов, а так же причины их возникновения см таблицу 4.8.3.

Метод гидростатического прессования заготовок заключается в получении изделий в специальных пресс-формах, в которых давление на фторопласт передается через специальную оболочку, и величина этого давления одинаковая по всей площади прессования изделий. Давление в специальной оболочке создается при помощи жидкости. При гидростатическом прессовании порошок фторопласта не подвергается предварительному рыхлению. Порошок небольшими порциями помещается в пресс-форму и подпрессовывается специальными приспособлениями. После заполнения пресс-формы в специальную оболочку подается жидкость.

Прессование производится при температуре  $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Примерные технологические параметры изготовления изделий методом гидростатического прессования приведены в таблице 4.8.4. При использовании для изготовления данных заготовок методом двухстороннего прямого прессования параметры ведения технологического процесса могут отличаться от указанных в таблице 4.8.4. Спекание производится аналогично спеканию заготовок. При изготовлении деталей методом гидростатического прессования на изделиях могут образовываться дефекты. Перечень возможных дефектов, а так же причины их возникновения приведены в таблице 4.8.5.

Фторопласт-4НМ в основном используется для получения термогранулированного порошка (фторопласта-4ТГ). Производство основано на измельчении термообработанного предварительно спрессованного (брикетированного) фторопласта-4 марки «НМ» удельным давлением  $30 \text{ кгс/см}^2$ . Термообработка производится в печах с принудительной циркуляцией воздуха. Скорость набора температуры составляет  $40 \div 90^{\circ}\text{C/час}$ . Температура спекания  $+ 375 \pm 10^{\circ}\text{C}$ . Выдержка при температуре спекания  $3,5 \div 4,5$  часа. Охлаж-

дение до температуры  $+180^{\circ}\text{C}$  производится в печи со скоростью  $40\div 60^{\circ}\text{C}/\text{час}$ . Дальнейшее охлаждение происходит с печью или под вытяжной вентиляцией.

Далее фторопласт направляется на специальную мельницу, где измельчается и классифицируется. Порошок Ф-4ТГ имеет следующие характеристики: средний размер частиц от 400 до 1000 мкм, насыпная плотность  $500 - 800 \text{ г}/\text{дм}^3$ , индекс текучести - 12 – 16 сек. При получении порошка Ф-4ТГ в процессе его изготовления могут образовываться дефекты. Перечень возможных дефектов, их причин и способов их устранения приведены в таблице 4.8.6. Свойства Ф-4ТГ приведены в таблице 4.8.7.

Метод плунжерной РАМ-экструзии заключается в получении изделий из Ф-4ТГ на плунжерных экструдерах. В зависимости от размера и типа выпускаемых изделий применяется специальная оснастка. При изготовлении экструзионных изделий порция порошка направляется плунжером в спекательную камеру, в которой происходит разогрев частиц фторполимера от комнатной температуры до температуры от  $+360^{\circ}\text{C}$  до  $+395^{\circ}\text{C}$ . За счет температурного расширения фторполимера в спекательной камере создается давление, позволяющее на выходе получать готовые изделия. Длина спекательной камеры подбирается в зависимости от размера и типа выпускаемого изделия и изменяется от 1000 до 1600мм. Для обеспечения равномерности разогрева камера разбивается на зоны. Температура в каждой зоне обогрева подбирается для каждого типа изделия. Допускается для увеличения сыпучести дополнительное охлаждение порошка перед проведением операции экструзии. Параметры переработки порошка Ф-4ТГ на имеющемся заводском оборудовании приведены в таблице 4.8.8. При изготовлении деталей методом плунжерной экструзии на изделиях могут образовываться дефекты. Перечень возможных дефектов, а так же причины их возникновения приведены в таблице 4.8.9.

## **Глава 15.**

### **ОСНОВНЫЕ СФЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ**

### **ФТОРПОЛИМЕРОВ**

Следует отметить, что уникальные свойства фторполимеров порой находят самое неожиданное простое решение сложных инженерных задач, о чём мы расскажем в третьем разделе книги. Здесь коротко покажем применение ФП.

#### **Фторполимеры в электроэнергетике.**

Совершенствования конструкций генераторов, маслонаполненных трансформаторов, выключателей и другого силового электрооборудования с целью повышения его эксплуатационной надежности и экологической безопасности невозможно без применения фторполимеров. Термодинамические и физические свойства ряда негорючих диэлектрических теплопроводных фторорганических жидкостей с температурой кипения от 100 до 180°C позволяют использовать их в качестве эффективных переносчиков тепла в силовых трансформаторах взамен горючего углеводородного трансформаторного масла. Эффективно использование надежных обмоточных и монтажных проводов и кабелей во фторопластовой изоляции, уплотнений из резины на основе фторкаучуков, фторполимерных антикоррозионных покрытий оборудования и металлоконструкций в изделиях военной и другой ответственной техники. Применение тепломеров для обработки проводов воздушных ЛЭП позволяет избежать обрывов проводов от гололёда.

#### **Фторполимеры в химической, нефтяной и газовой промышленности.**

Освоение промышленного плавких фторопластов и фторкаучуков позволило осуществить промышленный выпуск фторопластовых аппаратов, труб, арматуры, насосов, уплотнений, конструкционных материалов и изделий для антикоррозионной защиты технологического оборудования. Фторполимеры существенно превосходят полиэтилен, рези-

ны, лаки, герметики, применяемые в газовой промышленности для антикоррозионной защиты и уплотнения трубопроводов, компрессоров, емкостного оборудования, арматуры и приборов, по химической стойкости, тепло- и морозостойкости, атмосферостойкости, диэлектрическим свойствам и сроку службы. К примеру, фторопласт-1 обладает высокой механической прочностью, гибкостью, стойкостью к истиранию и многократным перегибам, хорошей адгезией к различным материалам, превосходной атмосферостойкостью и стойкостью к радиации. В нефтяной и газовой, как и химической промышленности ФП – покрытия могут быть использованы для антикоррозионной защиты насосов, запорной арматуры, трубопроводов и цистерн для транспортировки и хранения агрессивных жидкостей; в качестве антиадгезионных покрытий металлоконструкций. Ф-1 и Ф-2М могут с успехом заменить полиэтилен при антикоррозионной защите газопроводов, емкостного и другого оборудования в газовой промышленности. Работы могут производиться как в заводских условиях при изготовлении оборудования, так и в полевых условиях монтажа и ремонта оборудования.

### **Фторполимеры в медицине.**

Фторполимеры эффективно используются в медицине в качестве конструкционных материалов и изделий медицинской техники. Инженерами КЧХК совместно с Институтом сердечнососудистой хирургии им. академика А.Н. Бакулева были разработаны, освоены в производстве и клинической практике фторопластовые протезы кровеносных сосудов, трикотажная ткань, медицинский фетр, капилляры, катетеры, фильтры, диффузионные мембраны. Промышленное производство протезов кровеносных сосудов из пористого (экспандированного) политетрафторэтилена освоил научно-производственный комплекс «Экофлон» (Санкт-Петербург). Из-за неудовлетворительных условий хранения страна ежегодно теряет более 100 000 литров компонентов крови. ОАО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк» совместно с Кировским научно-исследовательским инсти-

тутом гематологии и переливания крови были разработаны и испытаны с положительными результатами комплексы фторопластовых изделий для криомедицины: криоконтейнеры, криопробирки, фильтры, катетеры, трубки, сосуды, соединительные и уплотнительные элементы для стационарных и переносных установок переливания компонентов крови и костного мозга. Разработан нетоксичный, безотмывочный криопротектор для стволовых кровяных клеток костного мозга, периферической крови, тромбоцитов и лейкоцитов. О применении ПФД в качестве кровезаменителя мы подробно рассказали в первом разделе книги. Высокоэффективно его применение при лечении ожогов и т.п.

**Примеры современного применения фторполимеров в строительстве и архитектуре приведены в разделе 3 данной книги.** Подчеркнём, что с применением материала ETFE могут создаваться: игровые центры, конференц-залы, места для парковки автомобилей, торговые и пресс-центры. Покрытия, выполненные из прочных фторопластовых пленок с применением дисперсионных красок и подсветки, способны украсить многие сооружения и являются новым словом в градостроительстве.

**Основные области применения фторполимеров приведены в таблице 4.8.10 приложения 4.**

## Глава 16. ХАРАКТЕРИСТИКА СОВРЕМЕННОГО РЫНКА ФТОРПОЛИМЕРНОЙ ПРОДУКЦИИ

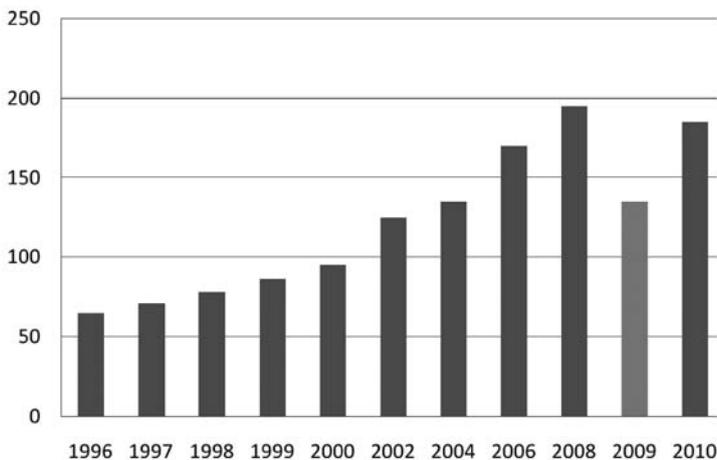
Если представить мир полимеров как некую эфемерную пирамиду, в которой свойства и характеристики продуктов возрастают к вершине такой пирамиды, то можно смело отнести фторопласты к пластикам специального назначения которые займут в иерархии полимеров одно из основных мест (см. рис.1). При этом фторполимеры нельзя отнести к пластикам массового производства как полиэтилен и ПВХ. Фторопласты – это высокотехнологичные полимеры специального назначения.



*Рис. 1. Иерархия рынка полимеров*

## Мировой рынок фторполимеров

Рынок фторполимеров активно развивается. Спрос на уникальные высокотехнологичные продукты растет во всем мире в среднем на 5- 7% в год (см. рис.2).



*Рис. 2. Динамика производства фторполимеров в мире, тыс. тонн в год.*

Мировая промышленность фторполимеров может быть охарактеризована структурой с тремя рядами. Первый ряд занят компанией «DuPont»; второй ряд включает пять других главных участников рынка фторполимеров: «Solvay», «Daikin», «Dyneon», «Asahi Glass» и «Arkema Inc.» и российского производителя фторполимеров - ОАО «ГалоПолимер»; третий ряд включает растущее число производителей в таких странах как Китай, Индия.

Основными отраслями применения фторполимерных материалов являются химическая и нефтехимическая промышленность, машиностроение и электроэнергетика, архитектура и строительство (см. рис. 3).

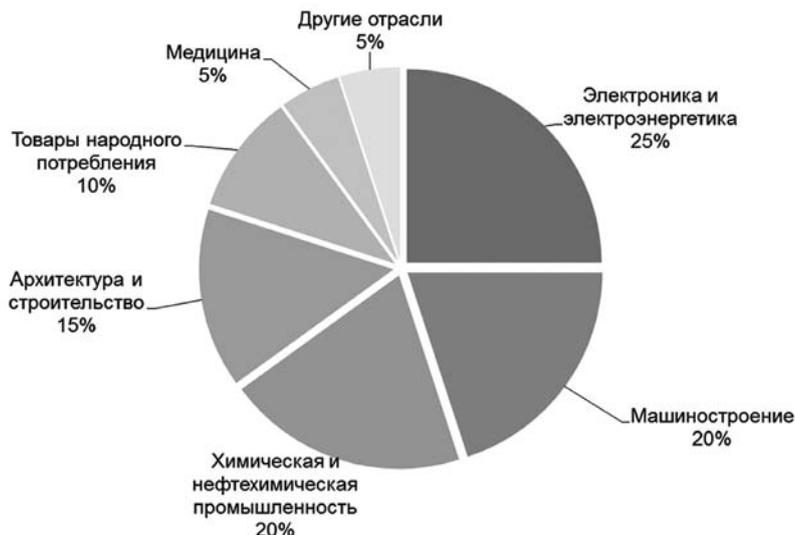
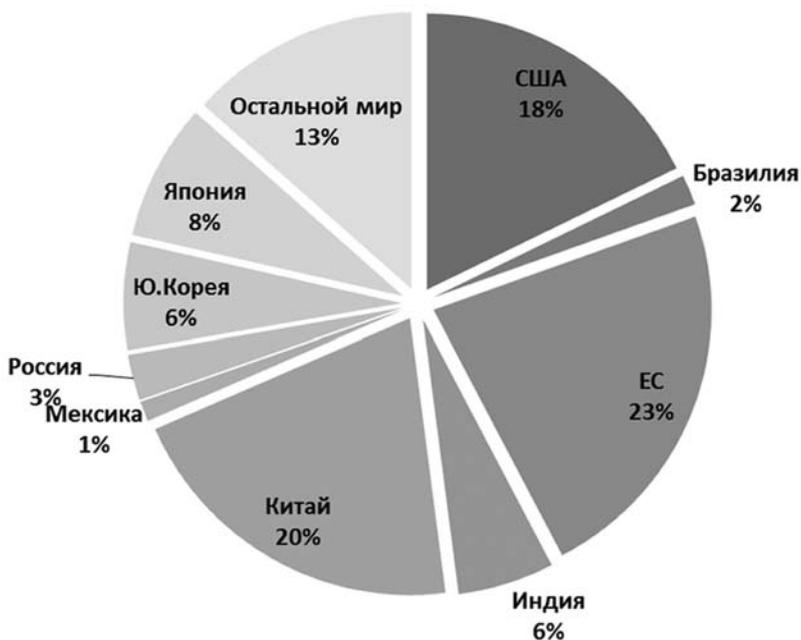


Рис. 3. Основные отрасли потребления фторполимеров

В производстве фторполимеров лидеров не много: из крупных компаний: DuPont, Daikin, Solvay. Существенную долю здесь занимают также компании Китая, где в настоящее время производство фторированных полимеров развивается наиболее стремительно, драйвер - увеличивающийся спрос на фторполимерную продукцию. Не последнюю роль в этом процессе играют значительные запасы флюорита в стране. Пока здесь производится в основном ПТФЭ, доля которого в общем объеме производства фторполимеров в Китае составляет 85%.

На начало 2012 года мощности по производству ПТФЭ в Китае составили 55 тыс. тонн в год при загрузженности 60%. Избыток ПТФЭ в Китае наблюдается лишь в сегменте низших сортов этого продукта. Производство высококачественного ПТФЭ – пока на низком уровне, даже не смотря на то, что спрос на него высокий, в особенности со стороны стремительно развивающихся в этой стране информационных и коммуникационных технологий. Поэтому

существенную долю ПТФЭ высокого качества соответствующие производители вынуждены импортировать из других стран. Спрос на ПТФЭ и другие фторполимеры высок и в других странах и регионах мира. Естественно, в большей степени это касается развитых стран, где уровень развития современных технологий и качество жизни достаточно велики. Так, например, в ЕС различные отрасли промышленности потребляют около четверти производимого в мире ПТФЭ (см. рис. 4).



*Рис. 4. Потребление ПТФЭ по регионам в 2011 году*

Специалисты предполагают, что средний ежегодный темп роста рынка фторполимеров до 2020 года составит 5,7-6%. Главными отраслями, обеспечивающими высокий темп роста потребления, являются производства кабеля, проводов, автомобилей, архитектурных покрытий, которые используют преимущественно ПТФЭ, ФЭП, ЭТФЭ и

ПВДФ (см. рис. 5). Эти фторопласты на сегодняшний день являются наиболее широко применяемыми в мире из всего класса фторполимеров.

ПТФЭ - доминирующий фторполимер, спрос на него составляет 60% мирового потребления фторполимеров (см. рис. 5). Также к числу наиболее потребляемых фторполимеров относится ПВДФ, чья доля составляет около 20% мирового потребления фторполимеров, и ФЭП, потребление которого составляет около 15% мирового потребления фторполимеров. Анализ тенденций развития мирового рынка позволяет рассчитывать на то, что существенная часть российских фторполимеров в период до 2020 года будет экспортироваться.

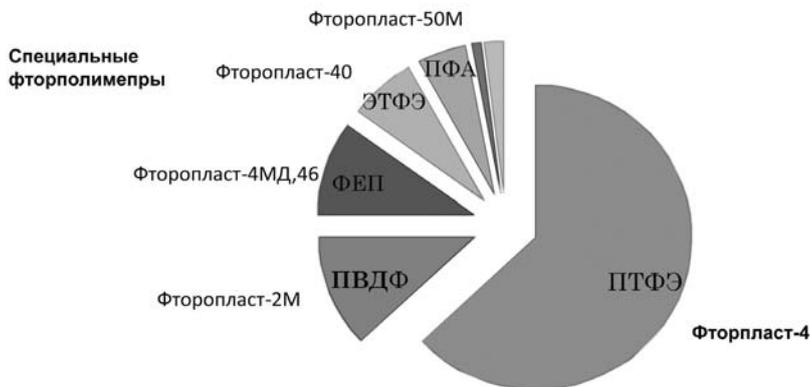


Рис. 5. Марочная Структура потребления фторполимеров

### Россия на мировом рынке фторполимеров

Россия по объему производства фторполимеров до 1980-х годов занимала второе место после США, выпуская около 30% мирового объема этой продукции. Ассортимент разработанных в России фторопластов превосходил суммарный ассортимент всех зарубежных фирм. Машиностроение, особенно производство вооружения, полностью бази-

ровалось на отечественном сырье. Начало 90-х годов стало тяжелейшим периодом для производителей фторопластов. Внутренний рынок страны рухнул - в связи с резким сокращением промышленности вооружений потребность во фторопластах резко упала.

В 1992-1993 годах активизировалось вхождение российских фторопластов на внешний рынок. В результате перемен, произошедших в структуре промышленности России в последние 20 лет, внутренний рынок изделий из фторопластов резко уменьшился. В России существует менее 40 компаний, перерабатывающих фторполимеры (см. приложение №. 3). Мощности по выпуску сырья более чем в 10 раз превышают потребности внутреннего рынка переработки. На данный момент российское производство фторполимеров практически полностью ориентировано на внешний рынок, что ставит ее в прямую зависимость от глобальных экономических событий.

Продукция холдинга ОАО «ГалоПолимер» хорошо известна на мировом рынке. Компания занимает 4-5-е место в мире по производству ПТФЭ, при этом доля ОАО «ГалоПолимер» на мировом рынке ПТФЭ (тефлона, фторопласта-4) составляет около 9% (см. Рис. 6.).

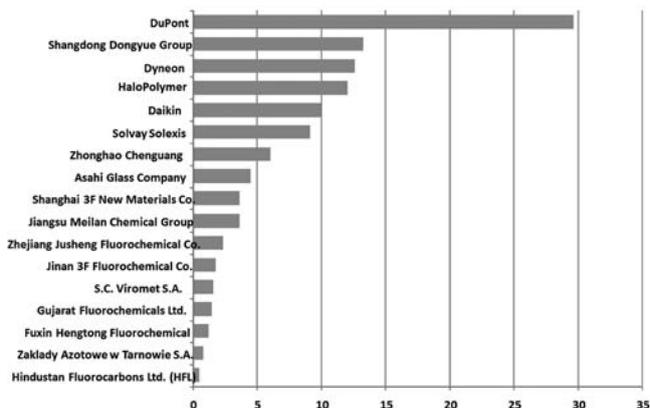


Рис. 6. ОАО «ГалоПолимер» на мировом рынке ПТФЭ

Основным фторполимером, производимым российскими предприятиями, является политетрафторэтилен. Его доля составляет около 90% объема производственных мощностей. Около 5% внутреннего производства фторполимеров приходится на ПВДФ, ПТФХЭ, ФЭП, ЭТФЭ, 8% занимают фторкаучуки. Производством последних занимается завод «ГалоПолимер Кирово-Чепецк». ОАО «ГалоПолимер Пермь» производит лишь полностью фторированные полимеры на основе тетрафторэтилена, а также небольшое количество ЭТФЭ (см рис. 7).

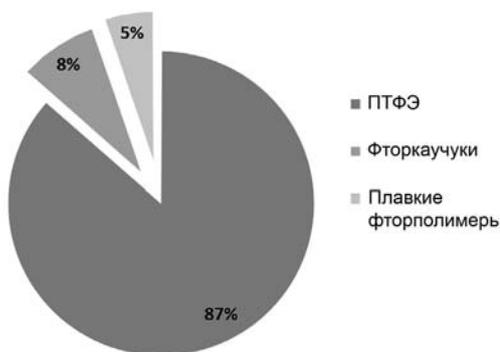


Рис. 7. Структура российского производства фторполимеров

Более узкую сегментацию внутреннего производство политетрафторэтилена в соответствии с марочным ассортиментом см. на рис. 9.

В дальнейшем, ввиду повышения отпускных цен российских фторполимеров на мировом рынке и неконкурентоспособности российских фторполимеров в более высоком ценовом диапазоне из-за более низкого качества (размер частиц), в планы ОАО «ГалоПолимер» входит модернизация производства фторопластов с установкой мельниц тонкого помола. Это приведет к соответствию производимых фторполимеров мировому спросу и усилит положение предприятия на внешнем рынке. Кроме того, в перспективных планах предприятия воссоздание производства ПФА, а также расширение производства сополимеров тетрафторэтилена с этиленом и ФЭП.

Совокупные производственные мощности в России позволяют выпускать до 15 тыс.тн фторполимеров в год.

## Характеристика современного рынка фторполимерной продукции

Наибольшими мощностями по производству фторполимеров – до 10 тыс. тонн фторполимеров в год располагает ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк». Уровень загруженности совокупных мощностей российских производителей фторполимеров варьируется от 60% до 92% в зависимости от ситуации на рынках сбыта.

Поставки российских фторполимеров на рынок Европы составляет от 50 до 60% от общего объема экспорта российских фторполимеров. Лидируют в потреблении российских фторполимеров в Европе итальянские предприятия. В Западной Европе по объемам потребления конечных изделий из отечественных фторполимеров лидируют Германия и Нидерланды. Рынок Америки в совокупном экспорте наших фторполимеров от 20 до 25%, в основном это США и Канада. Основными рынками сбыта российских фторполимеров в Азии выступают Южная Корея и Китай. Динамика поставки национальных фторопластов на рынок Китая отрицательная, что связано с ростом в Китае за последние годы собственных производств PTFE (см. рис. 8).



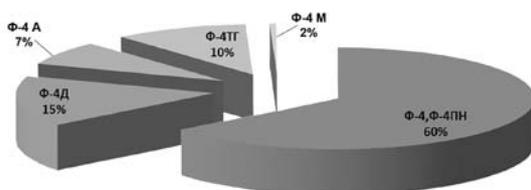
*Рис. 8. Доля региональных поставок российских фторполимеров в 2010 году*

В России существует около 40 компаний, перерабатывающих фторполимеры. О некоторых из них Вы можете получить первичные сведения в приложении № 3 данной книги. Производство изделий из фторопласта в России ежегодно увеличивается. Однако мощности ОАО «ГалоПолимер» по выпуску фторполимерного сырья в настоящее время значительно превышают потребности внутреннего рынка переработки. Традиционными, потребителями остаются: химия (включая нефтехимию и агрохимию), машиностроение, электротехника. Помимо этих отраслей можно выделить ряд перспективных, динамично развивающихся направлений, доля потребления фторполимеров которых постоянно растет темпами, превышающими средние рыночные. Это промышленное и гражданское строительство, пищевая промышленность, легкая промышленность, медицина.

Доля сополимеров на основе ТФЭ в России растет, но, в отличие от других стран, гораздо меньшими темпами. Они находят свое применение в таких отраслях как химия (антикоррозионная защита сложного оборудования), электротехника (изготовление кабельной продукции), автомобилестроение, машиностроение и другие, где от материала требуются высокие конструкционные характеристики и свойства присущие ПТФЭ. Учитывая, что существенная часть фторполимеров российского производства будет продолжать экспортироваться, развитие отрасли в значительной степени будет зависеть от состояния мировых рынков фторполимеров.

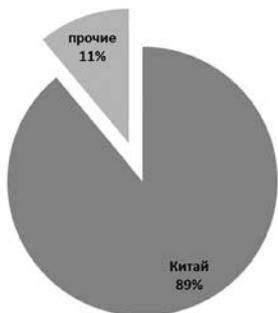
Вступление России в ВТО ведет к выравниванию мировых цен, что, в свою очередь, при отсутствии совершенствования марочного ассортимента фторполимеров может привести к сокращению рынка сбыта российской продукции и стимулированию внутреннего потребления и переработке внутри РФ. Емкость внутреннего рынка фторполимеров и изделий из них достигла уровня 3 тыс. тонн, загруженность производственных же мощностей фторполимеров составляет около 70%.

Основным продуктом, произведенным российскими предприятиями по-прежнему является фторопласт-4. Его доля составляет около 60% совокупного производства политetraфторэтилена 2011 года (см. рис.9). Доля дисперсионного политetraфторэтилена составляет не более 10-15% совокупного объема производства политetraфторэтилена. Наименьшая доля внутреннего производства – менее 1%, приходится на тонкомолотый политetraфторэтилен. На российском рынке единственным производителем данного вида ПТФЭ является ОАО «ГалоПолимер Пермь».



*Рис. 9. Марочная структура внутреннего производства политetraфторэтилена, %*

### Внутренний рынок



*Рис. 10. Структура импортных поставок ПТФЭ в РФ, % (2011 год)*

На внутреннем рынке России в свободной продаже находятся в основном фторполимеры отечественных и китайских производителей. Доля западных импортных фторполимеров незначительна. Кроме того, западные фторполимеры в большинстве случаев имеют строго целевое назначение и поставляются на территорию России конечным потребителям по конкретным договорам (Рис. 10.).

Объем потребления фторполимеров и фторкаучуков на вну-

треннем рынке России составляет от 1500 тонн в год. Наибольшая доля потребляемых на российском рынке фторполимеров (более 40%), расходуется на антифрикционные, антиадгезионные, антикоррозионные, антипригарные, электроизоляционные и другие покрытия.

Более четверти потребляемых фторполимеров идёт на производство заготовок. При этом конечной продукцией из фторполимерных стержней являются прокладки, манжеты, вкладыши, подшипники, фильтры, мембраны и т.п. На фторполимерные пластины расходуется более 10% общего объема потребления фторполимеров российского рынка.

Фторполимерные листы предназначены для использования в качестве футеровочного и прокладочного материалов в различных отраслях промышленности. В частности одним из перспективных направлений использования фторполимерных листов является футеровка железнодорожных цистерн. Заготовки в виде дисков, на долю которых приходится немного менее 5% совокупного потребления фторполимеров отечественными предприятиями, идут на изготовление прокладок, манжет, вкладышей, подшипников, фильтров, мембран и т.п.

На фторполимерную ленту, расходуется менее 1% фторполимеров. При этом лента из ПТФЭ служит в качестве прокладочного, уплотнительного и изоляционного материала; лента из композиций – для изготовления деталей антифрикционного назначения (накладных направляющих станков, опор скольжения и т.п., используемых в станкостроении и других отраслях машиностроения); лента ФУМ - для уплотнения резьбовых соединений технологических трубопроводов (в технологическом оборудовании фармацевтической, пищевой и медицинской промышленности, в трубопроводах горячего и холодного водоснабжения). Пленки используются в качестве электроизоляционного материала для проводов, кабелей и других электротехнических изделий в виде спеченной в монолит оболочки.

Предприятия ОАО «ГалоПолимер» располагают достаточным инженерным и научным потенциалом, уникаль-

ным опытом в исследовании, постоянно совершенствуют выпускаемую продукцию. Стратегия компании - наряду с расширением производства фторопласта-4 развитие одного из самых перспективных направлений фторполимерного бизнеса - рынка специальных фторполимеров (плавких фторопластов и фторкаучуков).

### **Формирование цен на внутреннем рынке фторполимеров**

Внутренние цены на фторполимеры находятся в зависимости от нескольких факторов, из них главное - цены на сырье. Основным сырьем для производства фторполимеров выступают плавиковый шпат (флюорит) и хлороформ. Единственным производителем плавикошпатового концентрата в России на сегодняшний день является Ярославский ГОК. Недостающий для производства флюорит российские производители фторполимеров завозят из Монголии, поэтому в цене шпата значительная доля затрат приходится на транспортные расходы.

Основными производителями хлороформа в России являются ОАО «Химпром» (г. Новочебоксарск) и ВОАО «Химпром» (г. Волгоград), а также ОАО «ГалоПолимер», где весь производимый хлороформ используют на собственные нужды. Себестоимость хлороформа ОАО «ГалоПолимер» для внутреннего потребления достаточно высока, в связи с использованием спиртовой технологии его производства. Предприятие в ближайшие годы перейдет на использование новой метановой технологии, позволяющей значительно снизить себестоимость производства хлороформа.

Ориентирование российского производителя фторполимеров на мировой рынок может вызвать дефицит фторполимеров на внутреннем рынке и, как следствие, увеличение внутренних цен. При этом наиболее дорогостоящими останутся фторполимеры на основе винилиденхлорида. Относительно недорогими остаются наиболее распространенные фторированные полимеры на основе тетрафторэтилена. В среднем их стоимость на 70% ниже стоимости полимеров на основе трифторхлорэтилена и винилиденхлорида, а также фторэластомеров.

В целом Россия поставляет на мировой рынок фторполимеры по относительно низким ценам в виду того, что российский ПТФЭ является материалом с относительно крупными размерами частиц. Вступление России в ВТО ведет к повышению отпускных цен на фторполимеры российского производства за счет выравнивания мировых цен.

### Импорт

Что на сегодняшний день предлагают потребителям гиганты глобального рынка? Ассортиментный ряд РТФЕ компании DuPont подразделяется на группы продукции в зависимости от вида ее переработки. Серия Teflon РТФЕ 6 (например, 600А, 601А, 6С, СРР 614А) – белый тонкодисперсный порошок, специально предназначенный для переработки способом экструдирования пасты, с использованием вспомогательных экструзионных средств на основе органических масел. Отдельную группу составляют водные дисперсии РТФЕ серии 3 (например, 30В, 304А, 306А) – молочно-белые эмульсии политетрафторэтиленовой смолы в воде, стабилизированные небольшим количеством увлажнителя. Их применяют в качестве покрытий или пропиточных средств.

Самую многочисленную группу составляют гранулированные порошки ПТФЭ для литья: серия 7 – тонкодисперсные порошки с размером частиц от 20 до 35 микрон; серия 8 – гранулированные порошки с размером частиц от 450 до 640 микрон; серия 9 – порошок, подвергнутый предварительному спеканию, со средним размером частиц 650 микрон. Их перерабатывают методом прессования при комнатной температуре, за которым следует процесс спекания. Присутствуют в товарном ряду DuPont ПТФЭ с наполнителями – композиции гранулированной смолы Teflon РТФЕ, содержащие различные неорганические наполнители. DuPont также изготавливает фторполимерные присадки Zonyl, которые представляют собой белый сыпучий порошок Teflon РТФЕ, предназначенный для использования в качестве присадок в других материалах и системах.

*Solvay* производит PTFE двух марок: Algoflon (Алессандрия, Италия) и Polymist (штат Делавэр, США). Среди различных видов Algoflon PTFE – дисперсии для нанесения покрытий и пропитывания (серии D3, D1), а также порошки ПТФЭ (табл. № 4.7.1. Приложения №4).

*Asahi Glass* – крупный производитель фторполимеров с многолетней историей. Заводы компании находятся в Японии, Великобритании (гр. Ланкашир), США (шт. Нью-Джерси). PTFE не является для компании ключевым продуктом, но, тем не менее, доля Asahi Glass на этом рынке значительна. Кратко ассортимент PTFE компании представлен в табл. № 4.7.2.

*Daikin* – один из ведущих и опытнейших игроков на мировом рынке фторполимеров. Деятельность Daikin по производству фторуглеродных смол начинается с 1953 г., а фторэластомеров – с 1970 г. С тех пор специалисты компании не прекращают исследования в этой области, предлагая потребителям все новые решения. Основные заводы Daikin расположены в Японии в городах Йокогама и Касима. Производственные мощности компании есть в Бельгии и США. Физическое присутствие Daikin в Америке началось с начала 1990-х гг., когда был построен завод по производству хлорфторуглеродов, ТФЭ, ГФП и PTFE в г. Декейтер (штат Алабама).

На заводах Daikin производятся практически все типы PTFE: порошки для литья различной степени измельчения (серии M-390, M-391, M-392, M-393), паста, дисперсии и эмали для изготовления покрытий (серии M-111, M-112). Недавно представители компании заявили, что Daikin начинает выпуск альтернативных фторполимеров и фторэластомеров, при производстве которых не будет использоваться в качестве технологической добавки перфтороктановая кислота (PFOA)\* – опаснейшее вещество для организма человека и окружающей среды. По предварительным оценкам окончательная замена ассортимента произойдет в нынешнем году.

*\*Примечание:* Перфтороктановая кислота (РФОА), используемая при производстве различных высокотехнологичных соединений, в том числе и ПТФЭ. Исследования о воздействии этого вещества на живые существа не прекращаются и сегодня. По данным анализа Научной консультативной комиссии Environmental Protection Agency (США) РФОА в составе тефлона является канцерогенной: в проведенном эксперименте РФОА вызывала рак у грызунов. Однако соглашаться с этими выводами большинство гигантов промышленности не спешат. Продукция, выпускаемая ОАО «ГалоПолимер» не содержит и никогда не содержала РФОА.

Компания *Dyneon* является дочерней структурой «ЗМ». Кроме ПТФЭ, Dyneon производит и другие термопластичные фторполимеры, а также фторэластомеры. Основные производственные мощности компании находятся в Германии (г. Бургкирхен) и США (г. Декейтер, шт. Алабама).



Рис. 11. Изделия из ПТФЭ

Если говорить об ассортименте ПТФЭ, то количество разных марок около 60-ти наименований. Стандартные компаунды ПТФЭ имеют маркировку СС100, СС200, СС600; дисперсии – 5000R и 5000RG; тонкодисперсные порошки – TF, J, TFM, TFR и TFX.

Рассмотрим более подробно марочный ассортимент плавких фторполимеров основных мировых производителей. ПВДФ является вторым по объемам выпуска из всех фторированных термопластов. Мировые мощности по производству PVDF составляют порядка 45 тыс.тн.

На сегодняшний день наиболее быстро развивающимися сферами применения ПВДФ являются производства литиевых батарей вторичных источников тока и фторуглеродных красок и покрытий. Наибольшие объемы производимого термопласта потребляют нефтехимическая отрасль и сектор производства конструкционных покрытий. В США рынок ПВДФ – третий по объему и наиболее быстро растущий рынок ФП. Безусловный лидер на этом рынке – Solvay Solexis, которая владеет двумя торговыми марками ПВДФ: Solef и Hylar. ПВДФ марки Solef производится во Франции в г. Таво (Tavaux), Hylar – в США в г. Вест Дефтфорд (West Deptford), шт. Нью-Джерси.

На заводе во Франции осуществляются мероприятия по увеличению мощностей производства ПВДФ Solef на 50%. Впервые Solef был разработан и произведен в 1983г., и предназначался для использования в кабельной промышленности. Сегодня количество сфер применения ПВДФ расширилось, хотя указанная отрасль по-прежнему занимает ведущие места по объемам его потребления. Из всего портфолио ПВДФ гомополимерами являются продукты серии Solef 1000, Solef 6000, Hylar 460 и Hylar 461. Первые два не имеют разветвленных цепей и производятся путем суспензионной полимеризации, к тому же Solef 6000 имеет узкое молекулярно-массовое распределение. Hylar 460 и Hylar 461, наоборот, характеризуются широким молекулярно-массовым распределением и высокой концентрацией разветвленных цепей. Другие серии являются сополимерами: Solef 11 000, Solef 20 000 и Hylar FX – с ГФП; Solef 30 000.

Наряду с марками ПВДФ Solef и Hylar, на мировом рынке широко известна серия ПВДФ Кунар компании Arkema. Серия продуктов ПВДФ Кунар имеет следующие разновидности. Кунар Rx предназначен для применения в медицине. Кунар ADX – это гомополимеры и сополимеры, содержащие химически активную группу, которая улучшает сцепление с такими поверхностями, как металл, стекло и пр. Особенности Кунар Flex – улучшенная химическая совместимость с растворами с высоким рН, повышенная

ударная вязкость и большая прозрачность в сравнении с другими полимерами Kynar. Kynar 500 предназначены для изготовления долговечных покрытий для алюминия, оцинкованной стали и стали с алюминиевым покрытием. Kynar Aquatec представляет собой модифицированный акрилом ПВДФ в виде эмульсии для покрытий.

На сегодняшний день Arkema выпускает Kynar во Франции на заводе в г. Пьере-Бените (Pierre-Bénite) и в США г. Калверт Сити. В 2011 г. запущен третий завод в Китае на существующей производственной площадке в г. Чаншу. Такое решение было принято компанией Arkema в связи с ростом объемов строительства в азиатском регионе и планами компании по внедрению семейства продуктов Kynar в новые отрасли. К тому же, этот проект обеспечит компании физическое присутствие на трех основных континентах.

Говоря о производителях ПВДФ, следует упомянуть о компаниях Daikin и Dyneon. Daikin реализует ПВДФ под торговой маркой Neoflon. Он выпускается в Японии, в виде гранул, которые предназначены для переработки методом литьевого формования. Ассортимент ПВДФ Dyneon более разнообразен. Гомополимеры ПВДФ – это продукты серий Dyneon 1000 и Dyneon 6000. Они могут применяться в любых возможных отраслях. Сополимерами ПВДФ являются продукты серий Dyneon 11 000, Dyneon 30 000 (сополимеры с ХТФЭ) и Dyneon 60 000. Эти продукты производятся на мощностях Dyneon в США (г. Декейтер, штат Алабама). Заметим, что этот завод был выкуплен Dyneon у Solvay America Inc. в 2003г. вместе с 50%-ной долей в Alventia LLC – совместном предприятии Solvay и Dyneon.

Стоит упомянуть и о китайских компаниях. На сегодняшний день основные производители ПВДФ в Китае – Shanghai 3F New Materials Co., Ltd. Chenguang Research Institute of Chemical Industry, Zhejiang Chemical Industry Group, Jiangsu Meilan Group. Многие местные производители предпринимают попытки организовать новые производства совместно с партнерами (например, вышеуказанный завод с компании Arkema, пущенный в эксплуатацию 2011 году).

Объем производства ФЭП в мире в 2011г. составил 25 тыс.тн. Это один из наиболее быстроразвивающихся сегментов рынка фторполимеров. В США, например, средний темп роста потребления этого термопласта за последние несколько лет составил 7,2%. Специалистами предсказывается дальнейшее стремительное увеличение потребления ФЭП в мире. Основным движущим фактором растущего спроса является кабельная промышленность, поскольку из-за быстрого развития информационных и коммуникационных технологий спрос на кабельную продукцию неуклонно растет. Во многих развитых странах, например в



*Рис. 12. Трубки для  
электронной промышленности  
из ФЭП*

США, Японии, Нидерландах, уже сейчас существует тенденция замены ПВХ на ФЭП в таких изделиях как провода, кабель и пр.

Одна из крупнейших компаний на мировом рынке фторполимеров – DuPont производит ФЭП марки Teflon в виде гранул и стабилизированных водных дисперсий, пригодных как для экструзии расплава полимера, так и для использования в качестве покрытий и пропиточных средств (табл. № 4.7.6).

Daikin производит ФЭП под торговой маркой Neoflon в виде гранул – для литья, дисперсий и порошков – для изготовления покрытий, а также в виде пленки. Его производство осуществляется в Японии и США на ранее упомянутых заводах Daikin. Марки ФЭП производства Duneon имеют следующие характеристики. Duneon FER 6301, 6303 и 6307 предназначены для экструзии, литья под давлением и литьевого прессования. Из них можно изготавливать ка-

бельную продукцию, провода, а также детали для использования в химической промышленности. Duneon FER 6322 был разработан специалистами компании специально для изготовления кабельной изоляции методом высокоскоростной экструзии. Duneon FER 6307 R2R – это специализированная модификация Duneon FER 6307, марка ФЭП, предназначенная для изготовления кабельной оболочки. Ее особенность – добавленный в материал нуклеирующий агент для лучшего вспенивания при нагнетании газа в процессе экструзии ФЭП российского производства носит название Фторопласт-4МБ (табл.4.7.3). В зависимости от назначения и способов переработки компания выпускает шесть марок фторопласта-4МБ (см. предыдущую главу). Производство ФЭП в Китае сейчас на низком уровне. В числе крупных производителей ФЭП в Китае следует назвать Juhua Group Corp., Jinan 3F Fluoro-Chemical Co., Ltd.

На сегодняшний день спрос на ЭТФЭ в мире растет быстрыми темпами, во многом благодаря интенсивному внедрению этого продукта в производство автомобильных и строительных материалов. Такая тенденция наблюдается с начала текущего столетия. По некоторым оценкам в ближайшие несколько лет потребление ЭТФЭ будет увеличиваться в среднем на 10% в год. В географическом аспекте рынок ЭТФЭ наиболее интенсивно развивается в Европе, где высокий уровень потребления этого полимера. Хотя крупнейший производитель находится в Азии – это японская компания Asahi Glass. ЭТФЭ является ключевым продуктом Asahi Glass.

По данным самой компании, ее доля на мировом рынке ЭТФЭ составляет более 50%. Начало промышленного выпуска ЭТФЭ компанией Asahi Glass датируется 1972 г., когда его стали производить на двух заводах в городах Чибя и Касима. Поскольку спрос на этот продукт, по оценке компании, ежегодно растет на 10%, Asahi Glass планирует и в дальнейшем увеличивать мощности производства. Кроме заводов в Японии, Asahi Glass владеет аналогичными мощностями в Великобритании и США. В Великобри-

тании в г. Хилхауз (Hillhouse) производство ЭТФЭ на существующем заводе введено в эксплуатацию недавно – в 2007 г. В США у Asahi Glass на сегодняшний день два действующих завода: в г. Торндейл (Thorndale), шт. Пенсильвания, где осуществляется компаундирование фторполимеров, и г. Шарлота (Charlotte), шт. Сев. Каролина.

ЭТФЭ Asahi Glass носит бренд Fluon и выпускается в виде гранул и порошка. Гранулированный ЭТФЭ представлен сериями С-55 и С-88 (стандартные), GF-8000 (армирован стекловолокном на 25%) и CLD-4000 (цветной наполнитель), предназначенными для экструзии или литья. Серии ZL-520 (армированные углеволокном на 20%) и Z-88 (стандартные) – это порошки ЭТФЭ, которые применяются для нанесения покрытий. Специальная марка TL-581 используется для роторной футеровки толщиной 2-5 мм.

Одним из известных мировых имен ЭТФЭ также является Tefzel производства компании DuPont. Он поставляется в виде прозрачных, получаемых из расплава гранул, или порошка для ротационного формования. Он отличается легкостью переработки, меньшей плотностью по сравнению с материалом Teflon и повышенной стойкостью к воздействию излучений. Есть несколько серий материала Tefzel. Например, продукты серии Tefzel 200, Tefzel 700, HT-2000, которые отличаются показателями скорости потока, максимальной рабочей температуры, размером частиц, их формой, гранулометрическим составом и пр.

В завершение обзора мирового производства плавких фторполимеров расскажем о продуктах, которые пока не так распространены среди потребителей. Это прежде всего ПФА. Компания DuPont выпускает Teflon ПФА нескольких типов: общего назначения – для литья и экструзии (серия 300), сверхвысокой чистоты (серии 400 и 900) и специального назначения для обеспечения рассеяния статического электричества (серия С). Кроме вышеуказанных смол, ПФА поставляется также в виде пленок.

Solvay выпускает ПФА под брендом Hyflon. Общее число марок этих продуктов приравнивается к 20, среди

которых серии для экструзии, в том числе высокоскоростной, литья, компрессионного формования, литьевого прессования, пропитывания, нанесения покрытий, специальные марки для использования в производстве труб, для центробежного формования и центробежной футеровки.

Дупеон недавно расширила свой ассортимент ПФА, добавив в список продукции сверхчистые версии марок с очень низким содержанием ионов металлов, экстрагируемых анионов и уровнем дегазации.

Азиатские производители фторполимеров не отстают от своих западных коллег. Обе уже упоминавшиеся компании – Daikin и Asahi Glass – предлагают потребителям ПФА собственного производства. Daikin выпускает Neoflon PFA в виде гранул для литья, порошка для нанесения покрытий и пленки для разнообразных применений: изоляции проводов, антикоррозионной футеровки и пр. Asahi Glass производит три марки ПФА, которые именуются Fluon PFA (P-66PT, P-63PT, P-62XPT) и могут перерабатываться способом экструзии, литьевого или компрессионного формования, литьевого прессования.

### **Рынок фторкаучуков**

Несмотря на растущий с каждым годом ассортимент фторкаучуков, лидером продаж остается сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена, обладающий достаточно высокой стойкостью в обычных топливах, неорганических кислотах, отличными уплотнительными свойствами и термостойкостью до 200°C. Доля терполимеров, содержащих тетрафторэтилен, составляет не более 15%, но они все чаще используются в автомобилестроении.

Все ведущие мировые производители фторкаучуков производят пероксидные марки каучуков по новой технологии, которую впервые внедрила фирма DuPont и назвала технологией АРА (Advanced Polymer Architecture). Пероксидные фторкаучуки последнего поколения обладают отличной перерабатываемостью и не загрязняют прессформы. Резины на их основе не требуют стадии термостати-

рования, что является определенным прорывом в области фторэластомеров, и отличаются высокими прочностными, эластичными и уплотнительными свойствами.

Среди них каучуки на основе винилиденфторида с высоким содержанием фтора, морозостойкие каучуки, так называемые “экстремальные” виды фторкаучуков, не содержащие винилиденфторид, присутствие которого в сополимере ограничивает использование резин в средах, содержащих сложные эфиры, кетоны и некоторые амины. К этому типу относится терполимер этилена, тетрафторэтилена и перфторметилвинилового эфира. Этот каучук обладает лучшей морозостойкостью и технологичностью по сравнению с более традиционным каучуком «Aflas» выпускаемым компанией «Asahi Glass».

Основными фирмами, производящими фторэластомеры, являются: DuPont, Dyneon (США), Solvay Solexis (Италия), Daikin (Япония), Asahi Glass (Япония), Chenguang (Китай), ГалоПолимер (Россия). В последнее время очень высокими темпами развивается производство фторэластомеров в Китае. Сегодня выпуск фторкаучуковой продукции осуществляет 4 китайских компании, доля фторкаучука, произведенного в КНР, составляет 19%. Высокие темпы производства в первую очередь обусловлены высоким спросом на внутреннем рынке бурно развивающейся страны. Все более активно мировые лидеры, выпускающие фторкаучуки, организуют свои производства по выпуску каучуков, прекомпаундов и компаундов в Китае.

ОАО «ГалоПолимер» является единственным в России предприятием, выпускающим фторкаучуки. Начиная с 70-х годов и по 2006г. выпускались традиционные каучуки СКФ-26 и СКФ-32, удовлетворяя спрос российских предприятий и стран СНГ на топливостойкие резиновые изделия в военной технике и автомобилестроении. В 2007 году после модернизации оборудования было организовано производство фторкаучуков «Элафтор», отвечающих современным требованиям не только внутреннего, но и зарубежного рынка.

## РАЗДЕЛ 3. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ РОССИЙСКИХ ФТОРПОЛИМЕРОВ

### Глава 17. НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИЯХ ПРОИЗВОДСТВА ФТОРПОЛИМЕРОВ

#### Нанотехнологии

Что такое нано? Приставка «нано» переводится с греческого – «карлик». Фактически - это продолжение математического ряда малых терминов: милли - одна тысячная часть целого, микро - одна миллионная часть целого, нано - одна миллиардная часть целого. Нанометр – это одна миллиардная часть метра. Но и это не самый малый размер. Для удобства измерения атомных и молекулярных масштабов в своё время была введена единица Ангстрем (Å), равный одной десятой доле нанометра. Например, диаметр атома кислорода равен 1,4 Å. Чтобы мысленно представить такую шкалу размеров, американский физик Ричард Фейнман в 1959 году предложил оригинальный образ: «... вот другой способ запомнить размер атома: если яблоко увеличить до размеров Земли, то атомы в яблоке сами станут размером с яблоко».

Говоря о нанотехнологиях, подразумевают совокупность методов, способов и средств получения вещества и создания материалов с использованием частиц вещества размерами от нескольких молекул до десятков нанометров. Нанотехнологический рынок включает в себя нанопорошки, применяемые в качестве исходного сырья при производстве композиционных и керамических материалов, сверхпроводников, солнечных батарей, фильтров, катализаторов химических процессов, добавок к смазочным материалам, красящим пигментам, косметическим и многим другим продуктам. Сюда же относят и оборудование для нанотех-

нологий (зондовые микроскопы, сенсоры), нанофотонику (светодиоды на базе полупроводниковых гетероструктур, лазеры на квантовых точках), наноструктурированные материалы (фуллерены, углеродные нанотрубки), и т.п.

Сверхмалыми величинами человечество интересовалось с незапамятных времён. Основы атомно-молекулярного учения впервые были изложены выдающимся русским учёным М.В.Ломоносовым в 1741 году. Однако западные специалисты основателем нанотехнологий считают Ричарда Фейнмана. В своём выступлении в Калифорнийском технологическом институте в канун 1960 года, он в частности сказал: «...рискну предложить идею, рассчитанную на далёкое будущее, которая мне представляется исключительно интересной. Речь пойдёт о возможности располагать атомы в требуемом порядке – именно атомы, самые мелкие строительные детали нашего мира. Что произойдёт, когда мы научимся реально выстраивать атомы поштучно в заданной последовательности? Разумеется, что при этом будут сохраняться какие-то ограничения, например на структуры, соответствующие нестабильным химическим соединениям...».

Технический прогресс ускорил развитие идей Фейнмана. В 1981 году был создан сканирующий туннелирующий микроскоп, который позволил увидеть отдельные атомы. Через пять лет он был модернизирован и позволил не только наблюдать атомы, но и манипулировать ими. В 1992 году Эрик Дрекслер попытался привлечь внимание конгресса США, выступив перед научным комитетом конгресса с докладом о перспективах нанотехнологий. Темой заинтересовался конгрессмен Альберт Гор, после чего в 2000-м году президент США Билл Клинтон объявил о плане Национальной нанотехнологической инициативы.

В России в 2006-м году президент заявил о необходимости развития нанотехнологий. А во второй половине 2007 года Владимир Путин подписал закон «О Российской корпорации нанотехнологий». Правительством были выде-

лены под программу нанотехнологий немалые деньги на закупку оборудования. Это дало толчок развитию данного направления науки и технологий в нашей стране. В Российской Федерации была организована государственная корпорация «Роснано», стали издаваться специальные научные журналы, появились новые учебные специальности в университетах. Сегодня с помощью нанотехнологий созданы сверхпрочные и износостойкие материалы, непачкающиеся и химически стойкие ткани, мембраны для процессов разделения веществ и т.п., в электронике используются нанотрубки. Сделаны первые шаги к нанопроизводству. В медицине нанотехнологии начинают применяться для лечения рака.

Следует отметить, что роль науки в развитии человечества значительно возросла за последнее столетие. Примером могут быть достижения и приложения атомной науки, информатики, биотехнологии и другие, которые в значительной степени определяют лицо и суть современного мира. Наука вовлекла в свою орбиту большую часть мирового сообщества, она охватывают практически все сферы деятельности. Наука развивается не простым образом, часто для неё характерно появление модных направлений и течений. Иногда вокруг модного, при этом не всегда и нового направления, возникает большой информационный шум (ажитаж), который нередко носит ненаучный характер. В настоящее время проявляются симптомы такого ажиотажа для нанотехнологий. Однако, несмотря на шумиху и спекуляции вокруг нанотехнологий, значение этой науки для материаловедения и в частности фторполимерного, значительно.

### **1. Нанотехнологии и фторполимеры**

Известно, что свойства сополимеров определяются их строением на трех уровнях. Главным является молекулярный уровень, на котором свойства обуславливаются следующими факторами:

- составом сополимера,

- регулярностью строения - последовательностью чередования звеньев сомономеров, образованием блоков;
- разветвленностью сополимера;
- молекулярно-массовым распределением (ММР), средней молекулярной массой.

На надмолекулярном уровне свойства определяются:

- упорядоченной структурой полимера (в форме наличия кристаллических областей);
- совершенством кристаллической структуры (для плавких полимеров);
- количеством микро- и макрогелей для фторкаучуков.

На макроуровне факторами, определяющими свойства сополимеров, являются:

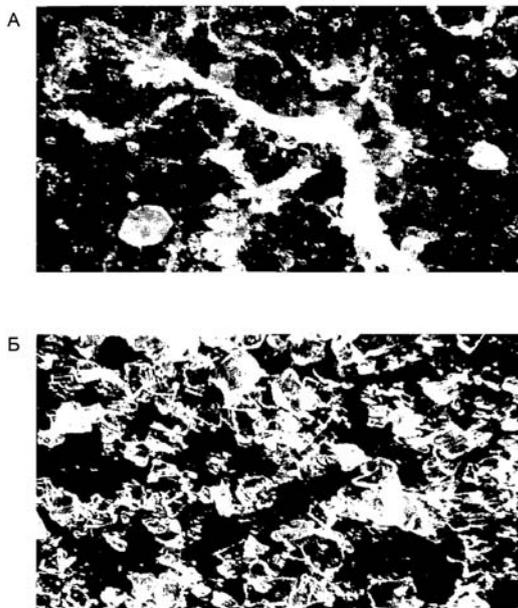
- гранулометрическое распределение частиц порошка;
- наличие посторонних включений.

Молекулярные и надмолекулярные структуры формируются на стадии полимеризации, гранулометрическое распределение частиц порошков – при коагуляции и помолу. На стадии гранулирования полимер превращается в сыпучий зернистый продукт, состоящий из однородных по размеру частиц, размером от 2 до 6 мм.

Фторполимерные продукты, при получении которых первичные частицы полимера имеют наноразмеры ( $\leq 100$  нм), можно рассматривать как нанодисперсные фторопласты. При этом материалы могут проявлять новые свойства, или их свойства существенно изменяются по сравнению с обычными материалами, что позволяет расширить области применения фторполимеров, использовать высокотехнологичные методы переработки и получать новые виды изделий.

Например, уменьшение размера частиц в дисперсии сополимера тетрафторэтилена с перфторалкилвиниловым эфиром с 0,5 до 0,2 мкм (при одинаковых значениях состава и средней молекулярной массы) привело к изменению его макросвойств. Так, при коагуляции методом замораживания - оттаивания из дисперсии с размером частиц 0,45 мкм получен аморфный порошок с широким грануломе-

трическим распределением частиц по размеру (рис. 1а). В то же время при коагуляции дисперсии с размером частиц 0,2 мкм частицы порошка близки по размерам и имеют выраженную кристаллическую форму (рис. 1 б).



*Рис. 1. Фотографии частиц порошка сополимера ТФЭ под микроскопом:*

*а) дисперсия с размером частиц 0,45 мкм, б) дисперсия с размером частиц 0,1 мкм*

Способы получения нанодисперсных полимеров отрабатываются в лабораторных условиях. Все полимеры являются продуктами совместной полимеризации тетрафторэтилена с одним (сополимеры) или двумя (терполимеры) мономерами. Разработанные технологии позволили предложить технологическую схему, позволяющую получать фторполимеры в трех товарных формах: порошок, грану-

лы и концентрированная суспензия. Найдена возможность контроля размера наночастиц за счет управления параметрами синтеза.

При исследовании влияния различных факторов на размер частиц сополимера ТФЭ с ГФП (гексафторпропиленом) было обнаружено, что, при одинаковом составе и молекулярно-массовом распределении, уменьшение размера частиц фторопласта до 0,05-0,10 мкм приводит к улучшению макросвойств.

В таблице 1 приведены физико-механические свойства пластин, изготовленных из гранул сополимера ТФЭ с ГФП. Видно, что уменьшение размера частиц сополимера в дисперсии до наноразмеров (0,1 мкм) приводит к увеличению прочности при разрыве и относительного удлинения.

*Таблица № 1*

**Влияние размера частиц дисперсии сополимера ТФЭ с ГФП на физико-механические свойства пластин, изготовленных из гранул**

<b>Размер частиц, мкм</b>	<b>Прочность при разрыве, МПа</b>	<b>Относительное удлинение, %</b>
0,45	24,6	330
0,3	27,5	305
0,26	30,4	365
0,1	32,5	380

Такие же закономерности были получены и при испытании свободных пленок, полученных из концентрированных суспензий (таблица 2): уменьшение размера частиц дисперсии привело к образованию сополимера с улучшенными потребительскими свойствами. Наблюдается увеличение прочности пленок при разрыве, что объясняется улучшением качества изготовленных пленок и снижением количества микродефектов. Также зафиксировано повышение адгезии пленки из суспензии Ф-4МД выше 250Н/м для образцов с размером частиц не более 100 нм, что свидетельствует о качественном изменении свойств материала.

**Влияние размера частиц дисперсии сополимера ТФЭ  
с ГФП на свойства свободных пленок, полученных из  
концентрированных суспензий**

№ опы-та	Размер частиц в дисперсии, мкм	Толщина полимерного слоя, мм	ТПП, °С	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Адгезия, Н/м	ПТР, г/10 мин
1	0,35	0,009	317	17,2	120	20	0
2	0,31	0,008	310	19,3	250	120	0,1
3	0,26	0,008	305	21,1	260	176	2,5
4	0,10	0,007	300	20,9	265	240	3,7
5	0,05	0,007	290	22,31	255	336	5,7

Однако уменьшение размера частиц дисперсии сополимера не привело к изменению температуры плавления и содержанию ГФП, определенному методом ИК-спектроскопии. Эти показатели остались для всех образцов одинаковыми, что подтверждает стабильность продукта на молекулярном уровне.

Изучение микроскопического строения образца сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом проводилось на оптическом микроскопе МЕТАМРВ-21 и на атомно-силовом микроскопе SOLVER производства ЗАО NT-MDT (г. Зеленоград). Изучались срезы гранул поперек и вдоль оси цилиндра. Было показано, что в образце присутствуют ламелярные и блочные структуры. На площадях  $2,5 \times 2,5$  мкм ламелярные структуры выглядят как полоски шириной 0,2 мкм. На меньших площадях  $1 \times 1$  мкм прослеживается, что в состав ламелярных структур входят блоки с поперечными размерами 200 нм, выстроенные один за другим вдоль ламели. Блоки, в свою очередь, составлены из еще более мелких частиц размерами 10 нм, которые также выстроены в свои протяженные цепочки, ориентированные

параллельно, которые могут пронизывать несколько блоков. Выявлена несколько иная микроструктурная организация образца в продольном срезе: ламели более длинные, имеют вид вытянутых вдоль одного направления лент.

Блоки, составляющие ламели, имеют вытянутую вдоль направления ламели форму с как бы вытянутыми заострениями в местах их стыковки. Возможно, это связано с тем, что при формовке образца к нему прилагали усилие вдоль определенного направления. Так же, как и в случае поперечного среза, видно, что блоки во многом состоят из наночастиц размерами 10 нм, при этом просматривается упаковка этих частиц в параллельные ряды.

Нанодисперсии фторопластов представляют собой взвесь тонкодисперсного (размер частиц от 0,05 мкм) полимера в воде, спирте или спиртово-органической среде. Данные суспензии предназначены для получения химически и термостойких противоналипающих, антифрикционных и антикоррозионных покрытий, пропиток для различных материалов, свободных пленок, эмальпроводов, эластичных емкостей, фольгированных диэлектриков, рукавных шлангов для транспортировки агрессивных жидкостей и других изделий. Фторполимерные нанодисперсии отличаются друг от друга характерным сочетанием свойств, обуславливающих конкретные области их применения.

## **Глава 18. НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИЯХ ПЕРЕРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИИ ФТОРПОЛИМЕРОВ**

### **1.Изготовление изделий из фторопластов**

Процессы, протекающие при современной технологии изготовления блочных изделий, просто и понятно изложил д.ф-м.н С.А.Хатилов (НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва). Приведем их с некоторыми сокращениями.\*

Как известно, стержни, втулки, диски, пластины и другие изделия изготавливают из порошков фторполимеров и композитных фторполимерных смесей методами порошковой металлургии. Степень кристалличности частиц порошка 95-98%. Приготовленный для изделий порошок подвергается холодному прессованию в пресс-формах. Далее спрессованная заготовка запекается при температуре около 365-375°C.

Применение такой технологии обусловлено очень высокой вязкостью расплава ( $10^{11}$ - $10^{12}$  Па·с) и его неспособностью к течению. Энтальпия плавления мала, что наряду с высокой температурой плавления указывает на низкую энтропию процесса. Предполагается, что в состоянии расплава в интервале температур 327- 420°C области, бывшие кристаллитами, остаются частично упорядоченными и образуют мезофазу, вначале смектического, а затем, с повышением температуры, нематического типа. Выше 420 °С наблюдается деполимеризация ПТФЭ с выделением мономера ТФЭ и других фторуглеродных продуктов.

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

Надмолекулярная структура блочных образцов ПТФЭ, «замораживаемая» после спекания характеризует-

ся укладкой вытянутых фторполимерных цепей с образованием протяжённых кристаллитов (пачек), состоящих в основном из проходных цепей и неупорядоченных прослоек аморфной фазы. Рентгеновская степень кристалличности стандартных образцов обычно составляет 75%. Аморфная фаза полимера остаётся частично упорядоченной за счёт высокой степени ориентации цепей. Для сравнения - цепи в аморфной фазе гибкоцепных углеводородных полимеров стремятся принять форму клубка.

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

Добавим к вышесказанному, что в традиционных методах переработки ПТФЭ используется длительный энергоёмкий процесс нагрева. Это лимитирует общую производительность перерабатывающего оборудования. Поэтому весьма многообещающим является разработка новых экологически чистых и ресурсосберегающих технологических процессов, о некоторых из них мы расскажем далее.

*\*Примечание.* Авторы также рекомендуют ознакомиться со статьей Г.П.Соболева «РОЛЬ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА НАНОУРОВНЯ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ Ф-4» Адрес для контактов: [g.p.inbox@sgline.ru](mailto:g.p.inbox@sgline.ru).

## **2. Твердофазные технологии**

Учёные Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (г. Черноголовка) и Тамбовского ГТУ (руководители профессор А.М.Столин и профессор Г.С.Баронин) разработали методы твердофазной технологии переработки полимеров, которые лишены указанных выше недостатков. Практические приложения этих технологических процессов связаны с получением функционально-градиентных материалов, композиционных материалов, особо чистых химических соединений, наноматериалов и т.д. Примерами твердофазных технологий являются твёрдофазные экструзия, штамповка и прессование. Особенность этих методов состоит в том, что исходные компоненты и конечные продукты находятся в твердом состоянии. Сокращается расход энергии и повышается производительность труда. Основы теории данных процессов находятся в стадии доработки. Эти методы более подробно изложены в материалах конференции по фторполимерам 2008 года в г. Кирово-Чепецке, и мы не будем подробно на них останавливаться в рамках данной книги. Отметим лишь, что практическое внедрение твердофазной технологии производства изделий из фторопластов ждёт заинтересованного «продвинутого» инвестора.

## **3. Роторная футеровка**

Одним из новых направлений в технологии применения фторполимеров является роторная футеровка. За рубежом этот процесс используется с начала 1990-х годов. Её суть состоит в нанесении покрытия путем помещения термопластичного фторполимерного порошка высокой текучести в полость литейного изделия (полые сосуды, разъемные пресс-формы и т. д.) и нагревание изделия при вращении формы вокруг оси. Таким образом, на внутренней поверхности основы за счет центробежной силы формируется ровный однородный и бесшовный слой покрытия. К сожалению, из-за дорогостоящего аппаратного оформления в России этот процесс пока не нашел должного применения. Компания Rudolf Gutbrod GmbH для роторной футеровки применяет высококачественные частично или полно-

стью фторированные материалы, например, ETFE (Ф-40) и PFA (Ф-50), а также композиты на их основе.

Перед нанесением покрытия производится тщательная предварительная обработка покрываемой поверхности. Структура напыляемых слоев и роторный метод обеспечивают получение сплошной (без мельчайших пор), защиты поверхности толщиной до 1,5-2 мм, жестко соединенной с материалом подложки. Качество поверхности остаётся высоким даже для фасонных деталей со сложными формами. Покрытие не требует дополнительной механической обработки, имеет гладкую антиадгезионную поверхность, тем самым предотвращая налипание технологических продуктов или рост бактерий. Благодаря прочной связи футеровки с материалом подложки изделия могут работать в вакууме.

Приятно отметить, что в процессе глобального финансового кризиса 2008 года Российские предприниматели стали активно интересоваться новыми технологиями. А в 2011 году новые технологии появились на предприятиях среднего бизнеса. Например, фирма «МИТО» в г.Кирово-Чепецке одной из первых в России смонтировала небольшую установку роторного формования изделий. Здесь гарантировано высокое качество изделий.

#### **4. Получение сверхтонких волокон из ПТФЭ**

Одним из направлений применения фторопластов - получение из них микро- и нановолокон. Среди методов получения таких волокон и волокнистых структур на их основе процесс электроформования (ЭФВ - процесс, зарубежная терминология: electro spinning) занимает особое место, отличаясь аппаратурной простотой и гибкостью технологического процесса.

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

формирование волокнистого слоя осуществляется исключительно электрическими силами.

Работы по исследованию ЭФВ -процесса на основе фторопластов ведет лаборатория электроформования волокнистых материалов НИФХИ им.Л.Я.Карпова. Волокнистые фторопластовые материалы могут применяться для изготовления высокоэффективных аэрозольных фильтров, фильтров для агрессивных сред, в химических источниках тока и для других целей. На рис.6 изображена схема установки, на которой условно выделены три характерные зоны, соответствующие основным стадиям процесса.

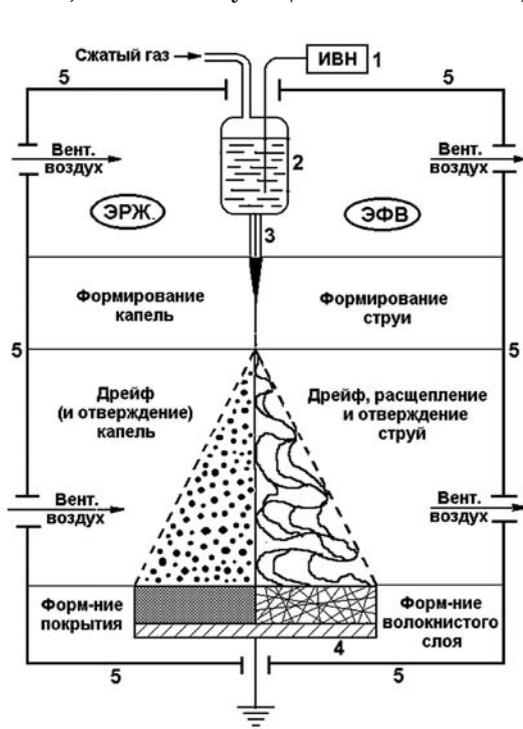


Рис.1. Схема установки для получения из них микро- и нановолокон

К рабочей жидкости подводится регулируемое, высокое электрическое напряжение от источника 1. Из емкости 2 под собственным весом или избыточным давлением вытекает рабочая жидкость с заданным объемным расходом через капилляр 3. Под действием электрических сил образуется утончающаяся свободная струя, ось которой совпадает с направлением электрического поля. Одновременно происходит интенсивное испарение растворите-

ля, при этом струя отверждается. Образующиеся волокна дрейфуют во внешнем электрическом поле на осадительный электрод - 4.

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

### **5. Фторполимерные плёнки**

ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург) наряду с ОАО «ГалоПолимер» является одним из основных российских изготовителей пленок плавких фторполимеров.

Фторполимерные плёнки получают методом плоскощелевой экструзии с приемом на охлаждающийся барабан. В зависимости от назначения, возможно получение пленок различной ширины (до 500 мм), толщиной от 0,010 мм до 0,50 мм. Пленки используют для получения комбинированных слоистых материалов с комплексом свойств, который не может обеспечить фторполимер в чистом виде. Эти материалы невзрывоопасны, негорючие, экологичны при температуре  $(25 \pm 10)^\circ\text{C}$ . Наибольшей механической прочностью и твердостью обладают пленки из поливинилиденфторида (Ф-2М), что делает их незаменимыми в изделиях с повышенными требованиями к абразивному износу и стойкостью к царапанию. Высокая стойкость к ультрафиолетовому излучению обеспечивает эффективное применение Ф-2М в покрытиях и изделиях массового применения. Свойства пленок из термопластичных фторполимеров приведены в приложении.

Области применения фторполимерных плёнок весьма широки: для изготовления ответственных кабелей, в качестве антикоррозионных, электроизоляционных, антифрикционных материалов в различных отраслях промышленности и для товаров народного потребления; в качестве

кровельных и облицовочных материалов в строительстве; в виде фигурных прокладок, мембран, компенсаторов в машино- и приборостроении; в антенных устройствах; для антиадгезионных покрытий транспортных лент; для упаковки медицинских препаратов, особо чистых продуктов. Их применение, как и производство различных плёночных покрытий в нашей стране находится на начальной стадии. Как показывает опыт технически развитых стран, применение ФП – плёнок во всех отраслях промышленности имеет прекрасную перспективу, что будет отмечено ниже.

### **6. Фторполимерные покрытия на основе теломерных растворов ТФЭ**

Нерастворимость ПТФЭ практически во всех известных растворителях существенно ограничивает области использования, усложняет технологию получения композитов и создания тонких защитных фторполимерных покрытий на изделиях. Традиционные технологии нанесения фторполимерных покрытий (суспензии, плазмохимические методы, конденсация продуктов пиролиза, использование порошков и др.) испытывают существенные технологические и эксплуатационные ограничения. Так используемые суспензии содержат, как правило, примеси эмульгаторов, стабилизаторов, остатки которых загрязняют покрытия и ухудшают их свойства. Получить бездефектное покрытие твердофазным способом (втиранием порошков) бывает трудно, приходится наносить много слоёв. Ограничения и недостатки могут быть устранены при использовании растворных жидкофазных технологий. Нерастворимость ПТФЭ связана с высокой молекулярной массой промышленного продукта (тефлон, фторопласт-4), поэтому для дальнейшего расширения сферы применения ПТФЭ значительный интерес представляет синтез низкомолекулярных фторсодержащих полимеров.

В Институте проблем химической физики РАН, г. Черноголовка (д.х.н. Д.П.Кирюхин), разработан радиационно-химический метод получения растворов и гелей тело-

меров ТФЭ в различных растворителях, с помощью которых можно создавать тонкие защитные покрытия и композиты со свойствами аналогичные ПТФЭ. Исследования выполнялась в рамках Консорциума «Фторполимерные материалы и нанотехнологии» (см. сайт: [www.confstor.ru](http://www.confstor.ru)) с участием на различных этапах работы ИХР РАН, г. Иваново, ИХ ДВО РАН, г. Владивосток, ИММЕТ РАН, г. Москва, ИОНХ РАН, г. Москва, «ГалоПолимер Кирово-Чепецк».

В результате синтезированы короткоцепочечные теломеры  $R_1-(C_2F_4)_n-R_2$ , состоящие из  $n=5-7$  звеньев, по концам которых находятся передатчика цепи  $R_1, R_2$ , в качестве которого выступают части молекул растворителя.

Свойства и возможности практического применения теломеров определяются длиной тетрафторэтиленового блока, которая зависит от концентрации ТФЭ в растворе, типа растворителя и условий проведения радиационно-химической реакции. Используя разные телогены-растворители можно получать различные функциональные концевые группы – водород-, кислород-, хлор-, бром- содержащие группы ( $C_4H_9, C_4H_8Cl, CH_2Cl, CHCl_2, Cl, H, Br, CH_3, COCH_3, CH_2COCH_3$  и др.), которые в значительной мере определяют свойства полученных теломеров (растворимость, адгезию, антифрикционные, гидрофобные и др. свойства). В качестве телогенов используются: ацетон  $CH_3COCH_3$ , хлористый бутыл  $C_4H_9Cl$ , четыреххлористый углерод  $CCl_4$ , хлористый метилен  $CH_2Cl_2$ , хлороформ  $CHCl_3$ , 1,2-дибромтетрафторэтан  $C_2Br_2F_4$  (фреон-11<sub>4</sub>B<sub>2</sub>) и др. Введение в реакционную систему дополнительных передатчиков цепи позволяет регулировать процесс теломеризации, существенно менять длину цепи получаемых теломеров и, соответственно, их свойства.

Полученные растворы теломеров ТФЭ могут найти применение: для создания защитных гидрофобных и антифрикционных покрытий на металле, керамике, стекле: для нанесения тонких уникальных покрытий на развитых поверхностях (силикагели, песок), деталях сложной конфигурации, там, где невозможно образование покрытий из высокомолекулярного ПТФЭ.

Пропитка растворами фторсодержащих теломеров дерева, бумаги, асбеста, тканей из натуральных и синтетических волокон, стекловолокна придает им химическую стойкость и водоотталкивающие свойства. Теломеры могут быть использованы для получения фторопластовых смазок для уменьшения трения и в качестве защитных покрытий. Использование растворов теломеров ТФЭ позволяет преодолеть трудности создания композитов и покрытий, с которыми сталкивается промышленный ПТФЭ, в связи с его нерастворимостью и невозможностью применения жидкофазных технологий. Нанесение покрытия не вызывает трудностей и может быть осуществлено традиционными способами (кистью, окунанием, пульверизатором).

Полученные фторсодержащие теломеры находят применение для пропитки тканей и создания на них защитных гидрофобных покрытий с помощью традиционных жидкофазных технологий. В результате совместных исследований, проведенных в ИХР РАН (г.Иваново) и ИПХФ РАН (г.Черноголовка), разработаны технологии придания полиэфирным текстильным материалам гидрофобности за счет формирования на их поверхности пленки фторсодержащего полимера, материалом для которой служат теломеры тетрафторэтилена.

Установлено, что сочетание предварительной активации полиэфирной ткани (обработка плазмой низкого давления, химическая активация) и приема «стирающего» воздействия на фторполимерную пленку обеспечивает полиэфирной ткани повышенную гидрофобность. Преимущества технологии: простота нанесения покрытия (с помощью форсунок), возможность значительного повышения его эффективности и прочности с помощью существующего оборудования (каландрирование), возможность обработки готовых изделий или участка изделия, односторонней гидрофобизации тканей. Имеется возможность использования новой технологии для производства воздушных фильтров на основе полипропиленового нетканого материала, применяемых во влажных помещениях и необходимых для многих отраслей промышленности.

Испытания стойкости покрытия модифицированной ткани к реальным эксплуатационным воздействиям (химчистка, стирка) свидетельствуют о том, что полученные ткани превосходят показатели используемого в промышленности препарата Nuva ТТН швейцарской фирмы Clariant. Отметим, что высокие показатели достигаются при существенно меньшем расходе раствора теломеров, чем дисперсии препарата Nuva ТТН. Другим преимуществом использования теломеров является отсутствие в формируемой ими защитной пленки следов ПАВ, характерные для ткани, обработанной дисперсией Nuva ТТН, что приводит к сухому загрязнению и снижению гидрофобности. Несомненный интерес представляет использование фторсодержащих теломеров для создания антифрикционных покрытий на металлических режущих инструментах (пилы и т.д.), которые могут применяться в деревообрабатывающей промышленности. Использование покрытия пил на основе фторсодержащих теломеров обеспечивает уменьшение энергозатрат как минимум в 2-3 раза при резании и фрезеровании древесины, в 2-3 раза возрастает скорости подачи материала и, следовательно, производительности труда, повышается качество пиломатериалов - не требуется использование чистой обработки.

## **7. Многослойные оболочки**

Применение многослойных оболочек (емкостей, реакторов, баков, колонн, цистерн и т.п.) в промышленности практикуется с давних времён. И это связано с тем, что природа не создала универсальных материалов, обладающих всеми необходимыми человеку свойствами. Поэтому инженеры пытаются изобретать определённые сочетания, отвечающие поставленной практической задаче. Одна из таких задач - необходимость создания высокопрочных и лёгких корпусов оборудования, и в то же время имеющих достаточную химическую и/или радиационную стойкость, скользкую поверхность и т.п.

Примерами двойных оболочек являются футерованные фторопластиками стальные трубопроводы, ёмкости, реакторы и другие химические аппараты, гуммированные специальными резинами цистерны для хранения и перевозок кислот и т. п. Однако они трудоёмки в изготовлении и металлоёмки. Оказалось, что задача получения химически стойких и лёгких, а также сравнительно недорогих оболочек, способных заменить традиционные виды оборудования, применявшиеся в 20-м веке, решается с помощью фторполимерных технологий.

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

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

Перечислим основные преимущества в эксплуатации химического оборудования и его элементов из стекло- или угле-пластика перед аналогичными изделиями из традиционных материалов:

- химическая стойкость к воздействию агрессивных сред (кислот, щелочей, растворителей, окислителей), отсутствие коррозии и гниения;
- высокая прочность при малом собственном весе, что значительно снижает затраты на штатные поддерживающие конструкции, и издержки при транспортировке, погрузочно-разгрузочных операциях и монтажных работах;
- высокая надёжность при эксплуатации в рабочем диапазоне температур от  $-50^{\circ}\text{C}$  до  $+150^{\circ}\text{C}$ ;

- высокая атмосферостойкость;
- низкая теплопроводность и высокие электроизоляционные свойства;
- исключение сварочных работ при монтаже, так как применяются фланцевые или муфтовые соединения;
- более низкие эксплуатационные расходы в связи с высокой ремонтпригодностью.

Назрела острая необходимость разработки стандартного модульного ряда стеклопластиковых и углепластиковых оболочек с граничным слоем из плавких фторполимеров, используя новые технологии, в частности универсальный принцип ленточной намотки.

## **8. Поверхностное фторирование углеводородных полимеров**

Выше отмечалось, что по ряду свойств фторполимеры значительно превосходят углеводородные полимеры, в то же время, они - одни из самых дорогих полимеров, что связано с технологией их производства. Представляется заманчивым совмещение эксплуатационных достоинств фторполимеров со стоимостью распространенных дешёвых углеводородных полимеров. Эта задача, в определенной степени, была решена фторированием углеводородных полимеров. В России это направление развивается в двух организациях: Филиале института энергетических проблем химической физики РАН (г.Черноголовка) под руководством д.ф.-м.н. А.П.Харитоновой и в 27 НИИ МО РФ под руководством д.т.н. В.Г.Назарова.

В процессе обработки газообразным фтором или другими фторирующими агентами удается добиться замещения атомов водорода на атомы фтора на поверхности полимеров глубиной в несколько десятков мкм, и создать поверхностный слой близкий по составу и по свойствам к параметрам фторполимеров.

Что дает фторирование? Фторидная обработка изделия из углеводородного полимера по специальной техно-

логии приведет к большей химической стойкости, изменит гидрофобность, сделает поверхность менее адгезионной, как следствие может увеличиться срок службы изделий, включая даже действующие трубопроводы, кроме того позволяет удлинить их межремонтные циклы. Представляется возможность заменить дорогостоящие фторопластовые трубопроводы и изделия там, где позволяют температурные режимы эксплуатации, на более дешевые полиэтиленовые, полистирольные и т.п. с фторированием их внутренней поверхности. Это даст существенную экономию средств без снижения качества трубопровода.

Какие дальнейшие свойства меняются при использовании технологии фторирования? 1. Происходит улучшение прочности и модуля Юнга полимерных композитных материалов с упрочняющими добавками: фторированными высокопрочными полимерными волокнами (Кевлар, Тварон, СВМПЭ); фторированными углеродными наноматериалами (нанотрубки, нановолокна, графены). 2. Меняется гидрофобность и олеофобность пористых полимеров и тканых изделий из синтетических полимеров. 3. Улучшается окрашиваемость (восприимчивости к красителям) тканых и нетканых синтетических полимерных тканей, полимерных пленок и волокон. 4. Нетканые синтетические полимерные ткани обретают антибактериальные свойства. 5. Улучшается пожаростойкость полимерных изделий. 6. Варьируются газоразделительные свойства полимерных мембранных устройств. 7. Уменьшается газопроницаемость полимерных изделий и резервуаров.

С применением метода фторирования упрощается технология защиты оборудования от коррозии. Как известно, нанести фторопласт на металл очень сложно, из-за отсутствия адгезии, в тоже время таких проблем нет при нанесении многих полимеров. Поэтому можно нанести защитный слой выбранного конструктором полимера, а затем фторировать его на заданную глубину. Появляется возможность получать недорогое технологичное фторопластовое покрытие необходимой толщины на металле. Технология прямо-

го фторирования трубопроводов и оборудования не требует больших затрат и может быть реализована в виде мобильной установки, которая позволит производить работы по фторированию даже в полевых условиях.

### **9. Ультра- и нано-дисперсные порошки ПТФЭ**

Существуют различные способы получения тонких порошков ПТФЭ, которые могут применяться в качестве ресурсосберегающих добавок в машинные масла и лакокрасочные покрытия, наполнителей в композиционные материалы. Существует несколько способов получения отмеченных порошков. Метод лазерной абляции, разработанный в Институте механики металлополимерных систем НАН РБ (г.Гомель) для получения волокнистых продуктов, сопровождается выделением порошков ПТФЭ. Образование порошка реализуется по двум каналам: первый состоит в том, что лазерное излучение выбивает из блочного полимера мелкие твердые частицы тефлона, второй канал связан с переводом макромолекул полимера в газообразные фторуглеродные молекулярные фрагменты, из которых посредством полимеризации образуются частицы порошка. Исследования строения порошков набором физических методов показали полную идентичность строения порошков с промышленным ПТФЭ, из которого получены порошки, что, скорее всего, указывает на доминантность первого канала.

Радиационно-механический метод, используемый компанией ООО «Томфлон» для промышленного производства порошка, состоит в радиационной обработке блочного ПТФЭ с последующим размельчением на вихревых мельницах. Облучение потоком ускоренных электронов приводит к образованию в блоке полимера трещин, по которым и идет размельчение при механической обработке. По составу и строению порошок соответствует исходному образцу Ф-4, его частицы имеют форму лент. Порошок применяется в качестве ресурсосберегающих (антифрикционных, протекторных, морозостойких) добавок к трансмиссионным машинным маслам. Достоинством метода является довольно

высокая производительность (перерабатывается более 90% исходного продукта) и возможность использования в качестве сырья производственные отходы ПТФЭ.

Отдельную группу составляют ультрадисперсные порошки, полученные термической обработкой блочного ПТФЭ, в том числе и отходов. В первую очередь можно выделить метод пиролитического передела. Получение порошков пиролитическим переделом оказалось неожиданным, поскольку в научных кругах бытовала устойчивая точка зрения, что при нагреве блочного ПТФЭ выше 450°C выделяется газообразный мономер C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, который не склонен к самопроизвольной полимеризации. Однако, как показали исследования, проведенные в Институте химии ДВО РАН\* (г.Владивосток), при определенных термодинамических условиях, достигаемых конструкцией реактора, образуются газообразные молекулярные фторуглеродные продукты. За счет нуклеативных процессов происходит образование наноаэрозолей размером 20 – 50 нм. Эти образования являются зародышами, которые эволюционируют в микрочастицы размером 100 – 1200 нм.

Сферические моночастицы порошка представляются двумя видами: монолитные и блочные, полученные «слипанием» наноаэрозолей. Но в обоих случаях они покрыты пленочными образованиями из макромолекул из CF<sub>2</sub>-групп с низкой молекулярной массой (менее 1000 ат. единиц). Фактически порошок, имеющий товарную марку «ФОРУМ», представляет композит, состоящий из фторполимерных частиц со фторпарафиновым покрытием. Помимо этого имеются и частицы, образованные только из фторпарафиновых слоев. В порошке наблюдается сложная иерархическая организация, связанная с коагуляцией моночастиц: моночастицы образуют агломераты (размером 5-10мкм) и более крупные ассоциаты, представляющих собой комбинацию агломератов и моночастиц размером 30-100мкм.

Фторпарафины более эластичны и деформируемы чем фторполимеры, что обеспечивает их более простое нанесение на поверхности изделий и повышенную адгезию, обе-

спечивая тем самым эффективность продукта «ФОРУМ» при нанесении покрытий. Другой особенностью порошка является то, что низкомолекулярная (парафиновая) фракция растворяется в сверхкритическом диоксиде углерода, что открывает новые технологические возможности при получении наноразмерных фторполимерных покрытий, необходимых при создании сверхгидрофобных и самоочищающихся поверхностей.

«ФОРУМ» нашел практическое применение в качестве ресурсосберегающих добавок в машинные масла, в первую очередь моторные. Он облегчает запуск двигателя внутреннего сгорания в любых условиях, особенно при низких отрицательных температурах окружающего воздуха. Тонкая пленка ПТФЭ (сухая смазка) на внутренних поверхностях пар трения двигателя за счет низкого коэффициента трения устраняет пусковой износ и увеличивает срок жизни двигателя. Улучшаются эксплуатационные характеристики, в частности, если использовать масло с присадкой, то впоследствии двигатель может работать длительное время без масла. Продукт уменьшает расход горючего до 12%, в разы продлевает ресурс используемых масел, повышает мощность двигателя на 5%.

Практика показала, что «ФОРУМ» защищает узлы трения от агрессивных и некачественных смазывающих материалов. Он полезен для гидравлических систем, т.к. снижает износ уплотнений, позволяет избежать потерь гидравлического масла и продлить срок службы механизма. «ФОРУМ» эффективен для подшипников качения, работающих в тяжелых условиях и в агрессивной среде. Показательно, что продукт уменьшает вибрацию механизмов, в частности для электродвигателей она снижается на 8 -10 децибел.

Компания «Флуралит синтез» (Москва) специализируется на производстве ультрадисперсного порошка фторопласта-4 под маркой «Флуралит». Технология производства та же, что и продукта «ФОРУМ» потому имеет схожее строение и морфологию, а следовательно, аналогичное применение.

В первом разделе данной книги мы сообщали, что на заводе полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината им. Б.П. Константинова был разработан способ переработки промышленных отходов фторопласта-4 в газообразный мономер  $C_2F_4$ , который повторно используется в производстве фторопласта. Оригинальной особенностью метода является использование перегретого пара для термической обработки блочного ПТФЭ. Помимо мономера, в качестве побочного продукта, также получается ультрадисперсный порошок ПТФЭ.

*\* Примечание.* Патент № 1775419 РФ, МКИ5 C08J 11/04/ Цветников А.К., Уминский А.А. (РФ).-4 с., опублик. 26.10.1993 г. Свидетельство на товарный знак № 140123 «ФОРУМ».

## **10. Радиационное модифицирование фторопласта**

Блочный ПТФЭ относится к радиационно-нестойким полимерам, что во многом ограничило его применения в космической технике и в атомной промышленности. Другое ограничение состоит в низкой износостойкости изделий из фторопласта-4. Как ни странно, но исключить отмеченные ограничения удалось с помощью радиационной обработки ПТФЭ при температуре выше плавления кристаллической фракции полимера. Работу выполнили учёные ФГУП НИФХИ им. Л.Я.Карпова (г. Москва) под руководством д.ф.м.н. С.А.Хатипова. Это, как и многое, связанное с политетрафторэтиленом, оказалось неожиданным, поскольку известно, что облучение полимера при температурах твердотельного состояния полимера приводит лишь к его деструкции, и трудно было предположить, что облучением можно улучшить характеристики материала. Поскольку расплав ПТФЭ обладает аномально высокой вязкостью, то обрабатываться могут и изделия из него, без потери геометрической формы. Сравнение исходного и радиационно-модифицированного ПТФЭ приведены в таблице. Как видим, модифицирование приводит к разительным изменениям полимера по ряду параметров при сохранении химического состава материала.

**Сравнительные характеристики исходного (Ф-4) и  
модифицированного (Ф-4-РМ) ПТФЭ**

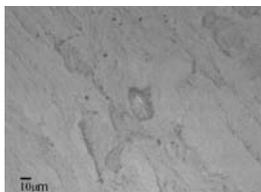
<b>Параметр</b>	<b>Ф-4</b>	<b>Ф-4-РМ</b>
Коэффициент трения в кинематической схеме палец-диск	0.06 – 0.08	0.06 – 0.08
Коэффициент трения в кинематической схеме вал-втулка	0.10 – 0.12	0.08 – 0.14
Износ в кинематической схеме палец-диск при нагрузке 25 кг/см <sup>2</sup> и скорости скольжения 1 м/с; мг/час	900	0.1
Износ в кинематической схеме вал-втулка при нагрузке 6.8 кг/см <sup>2</sup> и скорости вращения вала 0.5 м/с; мг/м	25	0.06
Прочность при растяжении (пленка 100 – 250 мкм), МПа	25-30	20-25
Прочность при растяжении (пластина 2 мм), МПа	20-25	20-25
Относительное удлинение при разрыве, %	350-450	300-400
Модуль упругости при растяжении (пластина 2 мм); МПа	280	350
Предел вынужденной эластичности (пластина 2 мм); МПа	14	22
Ползучесть при комнатной температуре при статической нагрузке, составляющей 70% от разрывной прочности, за 100 часов; %	150	1-2
Ползучесть при 250 <sup>0</sup> С при статической нагрузке 0.5 МПа за 2 часа; %	11	1.5

Деформация при сжатии при нагрузке 14 МПа за 24 часа; %	16	10
Доля необратимой деформации при сжатии через 24 часа после снятия нагрузки, равной 14 МПа; %	75	0
Деформация при сжатии при нагрузке 28 МПа за 24 часа; %	41	29
Доля необратимой деформации при сжатии через 24 часа после снятия нагрузки, равной 28 МПа; %	61	30
Диэлектрическая проницаемость при $10^9$ Гц	2.1	2.1 – 2.2
Диэлектрические потери при $10^9$ Гц	$2.0 \times 10^{-4}$	$(2.0 - 3.0) \times 10^{-4}$
Оптическая прозрачность (пленка 500 мкм), %	40 – 50	70 – 80
Температура эксплуатации, °С	260	260
Химическая стойкость	высокая	без изменений
Газовыделение, % (ГОСТ Р 50109)	менее 0.01	без изменений
Радиационная стойкость, Мрад	1	100-300

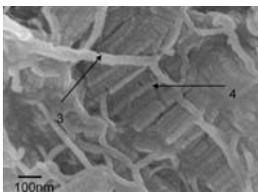
Причина столь разительного изменения свойств материала, по-видимому, заключается в том, что радиационное воздействие создает условия изменения межмолекулярного (супрамолекулярного) упорядочения макромолекул полимера, которое невозможно в твердотельном состоянии, но реализуется в расплаве, даже при его высокой вязкости. Это подтверждают изображения электронной микроскопии, представленные на рис.1 исходного и рис.2 модифицированного образцов ПТФЭ.

Как видно на рис.1А, поверхность исходного образца при небольшом увеличении однородна и не имеет различимых морфологических особенностей. При увеличении масштаба обнаруживаются неоднородности структуры, связанные с появлением пор (рис.1Б), которые распределены по поверхности достаточно равномерно и характеризуются широким распределением по размерам. В области пор хорошо различимы протяженные лентообразные (ламелярные) структуры и изолированные нановибриллы (рис. 1В). Ленты представляют собой упорядоченно уложенные фибриллы. Характерный размер структурного элемента фибриллы порядка 10нм.

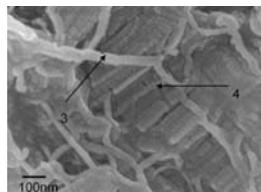
Рис. 1. Изображения поверхности скола исходного образца ПТФЭ, полученные методом растровой электронной микроскопии. Увеличение: А – 500, Б – 20000, С – 100000. 1 – микропоры, 2 – нанопоры, 3 – изолированные нановибриллы, 4 – ламели



*Рис. 1А*



*Рис. 1Б*



*Рис. 1В*

В радиационно-модифицированном образце уже при небольшом увеличении (рис. 2А) наблюдаются сферолитные образования, нехарактерные для исходного образца, размерами 10-100 мкм. Сферолиты построены из множества нановибрилл, расходящихся по радиусу из общего центра (рис.2Б и 2В). Как видно из представленных изображений структура более однородна, значительно снижена пористость, причем поры имеют в основном нанометрический масштаб (менее 100 нм), а также отсутствуют изолированные фибриллы.

Рис. 2. Изображения поверхности скола радиационно-модифицированного ПТФЭ, полученные методом рас-

тровой электронной микроскопии. Увеличение: А – 500, В – 20000, В – 100000. 1 – центры зародышеобразования сферолитов, 2 – нанопоры, 3 – нанопоры, 3 – нанопоры сферолитов

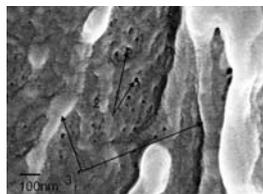


Рис. 2А

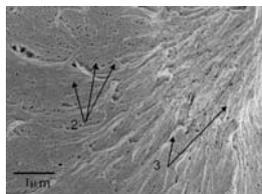


Рис. 2Б

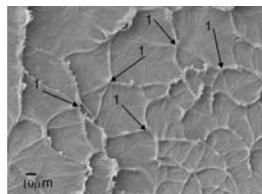


Рис. 2В

Новый материал был применен на ряде высокотехнологических предприятий в составе реально работающих изделий. Результат оказался очень высоким: увеличение рабочего ресурса узла в 10 и более раз. Радиационные модификации ПТФЭ прошли испытания, и уже применяется в специзделиях с повышенным ресурсом (в шаровых кранах, клапанах, насосах, в гидроцилиндрах). Благодаря повышенной радиационной стойкости материал применен в ряде космических проектов («Электро», «Фобос-Грунт», «Спектр-УФ», «Фрегат», МЦА) в качестве деталей электротехнического, антифрикционного и уплотнительного назначения. В качестве деталей он перспективен в авиационной технике, о чём говорится в последнем разделе книги.

Решение проблемы трения и износа в компрессорах, насосах, имеет колоссальный экономический и экологический эффект. Перспективными областями применения сверхизносостойкого ПТФЭ являются также регулирующая, обратная, запорная, распределительная, смесительная и другая арматура для оборудования теплосетей, нефте- и газопроводов. Важным направлением является мостостроение. Для обеспечения возвратно-поступательных и угловых перемещений опорного узла пролетного строения (автомобильных и железнодорожных мостов, автодорожных развязок, путепроводов, эстакад и других наземных сооружений) в качестве слоя скольжения

используются композиционные материалы на основе ПТФЭ сверхвысокомолекулярного полиэтилена, уступающие ненаполненной радиационной модификации ПТФЭ.

## **11. Композиты на основе фторполимеров**

В полимерном материаловедении для получения материалов с новыми свойствами, активно используется синтез композитов, в которых в полимер добавляют наполнители органической и неорганической природы. Для композитов характерно наличие разных по химическому составу веществ и границы между ними. В качестве наполнителей используются различные неорганические вещества: стекольные и керамические оксиды, металлы, углеродные соединения, включая графит, фуллерены, алмазы, нанотрубки.

Введение в полимер наполнителя существенно меняет его свойства, в первую очередь физико-механические, при этом вариабельность зависит от природы и концентрации наполнителя, размера и морфологии вводимых частиц, способа и технологии получения композита. Используются разные методы получения полимерных композитов: из растворов компонент; технология «раствор в расплаве»; зольгель технология; смешение компонент композита в твердом состоянии, с последующей температурной обработкой и другие. Наполнители не являются инертными, они могут влиять на супрамолекулярное упорядочение полимерной матрицы, меняя свойства композита в целом.

Синтез фторполимерных композитов, в первую очередь ПТФЭ, имеет свою специфику, из-за своих свойств: высокой термостойкости, высокой вязкости расплавов, плохой растворимости, плохой адгезии, что вынуждает материаловедов искать нетривиальные способы синтеза фторполимерных композитов. Традиционно используемый способ получения фторполимерных композитов состоит в смешении порошков ПТФЭ, или иного фторполимера, с наполнителем, преимущественно порошкообразным в соответствующих пропорциях, затем из смеси производится прессование изделий, после чего производится температурная

обработка. Такой способ имеет давнее промышленное применение на ОАО «ГалоПолимер» и других предприятиях. Детальное описание фторопластовых композитов, включая модифицирование механохимическим способом вводимых наполнителей, можно найти в ряде монографий. Подход достаточно прост, однако он не позволяет получить фторполимерные композиты с неагломерированными нанонаполнителями. Ниже остановимся на менее распространенных способах получения композитов на основе фторполимеров.

Результатом сотрудничества в рамках Консорциума «Фторполимерные материалы и нанотехнологии» стала разработка термохимического способа нанесения металлических наночастиц на микрочастицы ультрадисперсного порошка марки «ФОРУМ». Значение подхода состоит в том, что удастся получить композиты с наночастицами наполнителя, тогда как традиционные способы синтеза полимерных композитов с наполнителями неприменимы ко фторполимерам. Суть метода состоит в следующем: на частицы УПТФЭ, образующими квазикипящий слой, наносятся капли раствора металлосодержащих соединений.

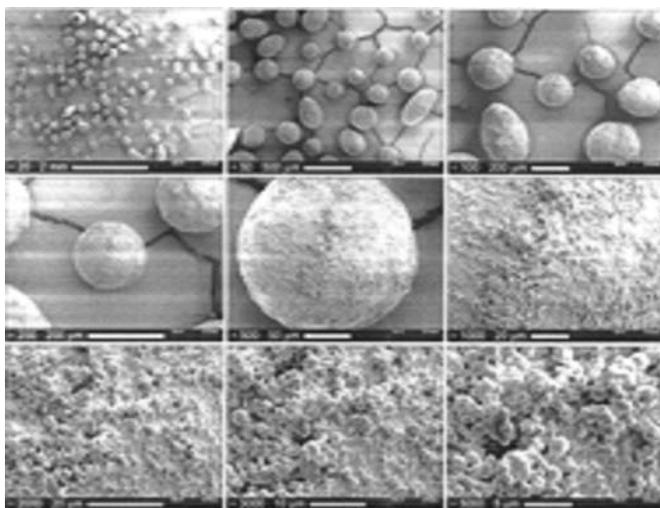
В результате термической обработки происходит испарение растворителя и разложение соединения, с образованием металлических наночастиц на поверхности фторполимерной микрочастицы. В обычных условиях частицы агрегируют, но взаимодействие со фторполимерами препятствуют агломерации, обеспечивая существование отдельных металлических частиц. Таким способом удастся получить композиты из микрочастиц фторопласта, на поверхности которых находятся металлические наночастицы с размером 3 – 10 нм. Металлические наночастицы имеют сложную структуру, если их ядро имеет металлическую природу, то оболочка представлена оксидами, фторидами и карбидами металлов. Фториды появляются в результате взаимодействия металлической частицы с фторопластом и скорее всего они локализованы в области контакта наночастицы с полимером.

Сложная структура наночастиц интересна с точки зрения магнитных свойств композита, поскольку магнитное упорядочение металлов, окислов и фторидов разное (ферромагнитное, парамагнитное и диамагнитное). Такое сочетание магнитных компонент, включая наноразмеры объекта, может привести к необычным магнитным характеристикам материала. Другая возможная область применения такого типа композитов - использование в качестве катализаторов, поскольку окислы из некоторых синтезированных соединений, к примеру - кобальта, проявляют каталитические свойства, а малые размеры частиц обеспечивают большую площадь контакта с реагентом, и, следовательно, эффективность.

Другой способ получения композитов с неорганическими нанонаполнителями основан на использовании теломерных растворов ТФЭ. Жидкофазное состояние теломера позволяет смешивать его с растворами, содержащими неорганическими наночастицами. После смешения жидких компонент производилось выпаривание растворителей, что приводило к получению композитов с неагломерированными наночастицами размером порядка 5 нм. Синтезированные таким образом композиты перспективны для функциональных материалов. На основе раствора теломера ТФЭ получены функциональные нанокompозитные материалы ZnO/ПТФЭ и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ПТФЭ с равномерным распределением частиц наполнителя в матрице, характеризующиеся стабильной интенсивной фотoluminesценцией в видимой области спектра. Эти материалы могут найти применение, например, в качестве люминесцентных маркеров для защиты от фальсификации и выявления контрафакта.

Оригинальный метод создания полимер-полимерных композитов типа «оболочка-ядро» разработан в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва). Он основан на растворимости низкомолекулярных фракций фторполимеров в сверхкритическом диоксиде углерода (см. далее). В реактор одновременно по-

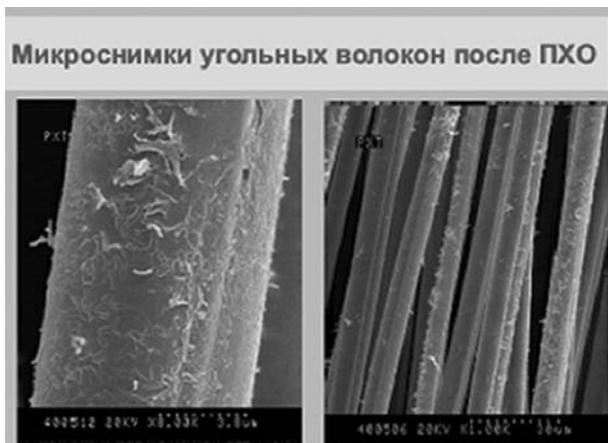
мещается углеводородный парафин и порошки продукта «ФОРУМ», в процессе растворения в СК-СО<sub>2</sub> смесь перемешивается магнитной мешалкой. После декомпрессии в реакторе обнаруживаются сферические частицы размером порядка 200 мкм, именуемые «коллойдосомами» (Рис. 1.). Их внутренняя часть состоит из углеводородных парафинов, а оболочку толщиной 10 мкм формируют моночастицы «ФОРУМ». Эти композиты могут быть перспективными в качестве трибологических материалов.



*Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение «коллойдосомов», полученных методом СК-СО<sub>2</sub>*

В Институте механики металлополимерных систем им. В.А.Белого Национальной академии наук Беларуси разработана промышленная технология производства «Суперфлуvisa» - композитного материала нового поколения на базе фторопласта-4 и углеродных волокон. Особенность метода заключается в том, что углеволокно проходит предварительную плазмо-химическую обработку (ПХО), в сре-

де фторсодержащих газов при пониженном давлении, при которой на него наносится слой фторполимера толщиной порядка 10-20 нм (Рис. 2). Происходит аппретирование углеволокон, обеспечивающее в дальнейшем смачивание их поверхности политетрафторэтиленом. Далее процесс приготовления композита ничем не отличается от традиционных технологий: смешение углеволокна с порошком фторопласта, прессование и термическая обработка. ПХО углеволокна приводит к увеличению сплошности композита, уменьшению микротрещин на границе матрица – наполнитель, уменьшению концентраторов напряжений при механическом воздействии на композиционный материал при его работе в механизме. Одновременно повышается твердость, жесткость, тепло- и электропроводность материала.



*Рис. 2. Микрофотографии углеродных волокон, с фторопластовым покрытием, нанесенных методом ПХО.*

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

Таблица 1.

## Сравнительные характеристики композитов

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

Хорошо известны трибологические применения ПТФЭ, но имеются неорганические материалы (дисульфид молибдена, полититанат калия) также используемые в трибологии в качестве сухих смазок. Заманчиво получение композитов с использованием отмеченных компонент. Исследования, проведенные д.т.н. Г.Ю.Юрковым (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН) показали, что композиты на основе полититаната калия и фторполимеров имеют лучшие трибологические показатели, чем у отдельных компонент. Композиты получались с использованием теломерных растворов тетрафторэтилена и обработки ПТК фторполимерами в сверхкритическом диоксиде углерода.

## **12. Металлофторопластовые продукты и изделия**

Особый класс композитов образуют металлофторопласты, одновременно сочетающие механические показатели металлов и трибологические, гидрофобные свойства фторполимеров. Наиболее известной и давно применяемой на практике группой металлофторопластов являются материалы, в которых пористая металлическая основа пропитана дисперсией Ф-4Д. При эксплуатации материала давлением фторопласт выдавливается на поверхность, обеспечивая требуемые эксплуатационные характеристики.

Другой тип металлофторопластовых композитов был получен механо-активационной обработкой металлических и фторполимерных порошков марки «ФОРУМ» в планетарной мельнице. В результате обработки частицы металла обволакиваются мягким полимером, по существу получается композит типа «ядро-оболочка», сердцевину которого образует металл. Методом холодного газодинамического напыления частицы композита, при помощи специального оборудования, разгоняются воздушным потоком до скорости звука и более и наносятся на поверхность металлических изделий. В результате столкновения частица композита приваривается к поверхности, но на ней остается фторопласт.

Таким образом, создается металлофторопластовое покрытие, сочетающие свойства металлов и фторопласта. Медно-фторопластовый композит, нанесенный на алюминий, обеспечивает высокую электропроводность, низкий коэффициент трения, хорошую гидрофобность, высокую износостойкость и хорошие механические характеристики. Такое покрытие эффективно для скользящих электрических контактов. Механоактивационная обработка деформирует изначально сферические частицы металла, делая их неудобными с точки зрения аэродинамики и неэффективными для нанесения покрытия. Эту проблему удалось избежать, получая композитные порошки с использованием пневмо-циркуляционных агрегатов, в которых в турбулентном потоке смешиваются порошки фторопласта и металла. В таком варианте композитные частицы сохраняют

сферическую форму, наиболее удобную для метода холодного газодинамического напыления.

В Томском политехническом университете разработан оригинальный метод получения фторполимерного композитного покрытия на металлических изделиях. Его суть состоит в том, что металлическая поверхность изделия делается шероховатой механическим способом, затем на нее наносится порошок ПТФЭ, а после этого поверхность детали подвергается ультразвуковому ударно-механическому упрочнению. В результате чего на поверхности изделия образуется металлофторопластовый поверхностный слой.

### **13. Технология сверхкритических жидкостей применительно ко фторполимерам**

В настоящее время в химических исследованиях и производстве получила распространение технология сверхкритических жидкостей, относимая к «зеленым» технологиям. Особенность сверхкритического состояния жидкостей состоит в том, что имея плотность, характерную для жидкости, молекулы вещества обладают подвижностью характерную для газов. Этот факт определяет высокие растворяющие качества вещества в этом состоянии. В этой связи, заманчиво выявить возможности технологии сверхкритических жидкостей применительно ко фторполимерам. Такие исследования были проведены в Институте элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН (Москва) под руководством академика А.Р.Хохлова. Изначально проблема не казалась решаемой, поскольку за фторполимерами, в первую очередь ПТФЭ, закрепился устойчивый образ материалов с плохой растворимостью.

Известен ряд веществ, применяемых в качестве сверхкритической среды, но наиболее удобным является диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ). Преимущества  $\text{CO}_2$  проявляются в негорючести, нетоксичности, относительной инертности в химических процессах, переход в сверхкритическое состояние происходит при легко достижимых значениях давления

(7,38 МПа) и температуры (31,1°C). В сверхкритическом состоянии углекислый газ имеет низкую вязкость (в ~100 раз ниже, чем у жидкостей) и высокий коэффициент диффузии молекул (в ~100 раз выше, чем у жидкостей). Следует отметить, что компания Дюпон использовала технологию СК-СО<sub>2</sub> для создания опытного производства ПТФЭ. Системными исследованиями было показано, что при определенных термодинамических условиях растворению подвержены: аморфный фторполимер марки Teflon AF 2400, производимый компанией Дюпон; низкомолекулярный ПТФЭ марки «ФОРУМ» и «Флуралит», а также фторпарафины, производимые ОАО «ГалоПолимер».

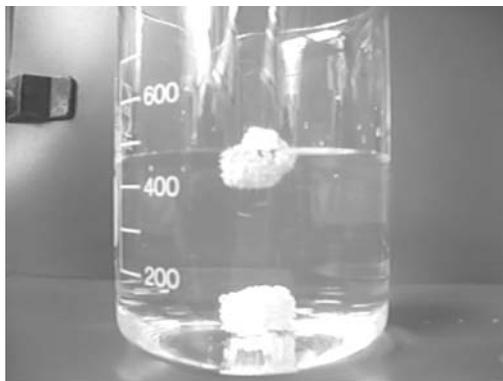
Метод оказался эффективным при нанесении тонких фторполимерных покрытий. При отработке технологии нанесения тонких фторполимерных слоев в качестве подложек использовались слюда (мусковит) и высокоориентированный пиролитический графит (пирографит). Межслойным расщеплением этих материалов обеспечивались гладкие поверхности с шероховатостью на нангстромном уровне. Физико-химические свойства подложек этих материалов различаются: слюда полярна, и как следствие, гидрофильна, а графит неполярен и более гидрофобен. Суть метода в следующем: навеску фторполимера и подложку, на которую осаждается покрытие, подвергают совместной экспозиции в реакторе при температурах и давлениях соответствующих растворению полимера. После уравнивания раствора полимера в СК-СО<sub>2</sub>, изохорно проводится снижение температуры в реакторе, что вызывает ухудшение растворимости и приводит к осаждению фторуглеродных молекул на поверхности подложки.

Используя низкомолекулярную фракцию продукта «ФОРУМ», удается сформировать фторполимерные покрытия толщиной 2÷4 нм на подложке из слюды и 2 - 8 нм на пирографитовой подложке. Физико-химическая природа подложек различная и она существенно влияет на морфологию осажденного покрытия. Покрытие на поверхности

слюды более структурировано. Столь тонкие покрытия позволяют сохранять профиль поверхности на наноуровне.

Осаждение тонких покрытий фторполимеров на поверхность ряда шероховатых подложек позволяет придать им сверхгидрофобные свойства: увеличить значение контактного угла смачивания водой до  $150^{\circ}$ , уменьшить значение гистерезиса контактного угла. Для получения сверхгидрофобности необходимы два условия: 1) поверхность должна быть одновременно шероховатой на микро- и наноуровнях; 2) материал поверхности должен быть гидрофобным. Была сделана попытка получения сверхгидрофобных поверхностей при нанесении покрытия низкомолекулярной фракции УПТФЭ, на подложках различной шероховатости и природы: бумага, полимерные трековые мембраны, микропористые и композитные полимерные структуры, пористые тканые и нетканые материалы, наноструктурированные и кристаллические поверхности. Степень гидрофобности оценивали измерением контактного угла капли воды.

На всех исследованных подложках модификация повышает гидрофобность поверхности. Достоинством технологии СК-СО<sub>2</sub> является возможность гидрофобизации внутренних поверхностей пористых материалов, что было продемонстрировано на керамических и металлических губках. Обычная губка прекрасно впитывает воду из-за хорошего смачивания и капиллярных эффектов, но после нанесения фторполимерного слоя, образец становится гидрофобным и вода в него не проникает. Если оба образца поместить в сосуд с водой, то исходный образец мгновенно тонет, а обработанный остается на поверхности длительное время, в течение месяцев (Рис.1.). Такой способ перспективен для получения гидрофобных и химически стойких фильтров, матриц для катализаторов.



*Рис.1. Демонстрация плавучести керамической губки ( $Al_2O_3$ ) от обработки фторполимером по технологии СК- $CO_2$*

Технология СК  $CO_2$  перспективна для капсулирования микрочастиц, процесс состоит в облачении во фторполимерную оболочку различных материалов микроскопического размера. Метод основан на эффекте стабилизации эмульсии парафина в СК  $CO_2$  при помощи УПТФЭ. Ранее мы рассмотрели этот вопрос в параграфе, описывающем композитные материалы на основе фторполимеров. В принципе методика микрокапсулирования может быть применима в тех случаях, когда требуется материал одеть в нейтральную и нетоксичную фторполимерную оболочку.

Использование методики взрывной декомпрессии при выходе из сверхкритического состояния приводит к тому, что в частицах порошка ПТФЭ появляются пространственные дефекты в виде трещин и полостей, в которые могут быть введены вещества растворимые в СК  $CO_2$ . Таким способом можно получать композиты с нанонаполнителями. При длительном воздействии на массивный образец ПТФЭ, при жестких условиях (при высоком давлении и температуре) удастся ввести в объем полимера красители, придавая фторполимеру желаемую окраску.

#### **14. Модифицирование**

##### **искусственных волокон и тканей фторполимерами**

В Институте химии растворов РАН (д.т.н. Н.П.Пророкова) совместно с другими институтами, входящими в консорциум «Фторполимерные материалы и нанотехнологии», проведены исследования применению фторполимерных материалов и технологий для придания улучшенных потребительских свойств синтетическим волокнистыми тканым материалам.

Задача модифицирования традиционных синтетических волокнистых материалов является весьма сложной, поскольку полиэфирные, полипропиленовые и другие полимерные волокна отличаются высокой химической инертностью и плотностью структуры. При реализации процессов модифицирования использовались два подхода, основанных на импрегнировании в объеме волокнистого материала наноразмерных добавок, а также на формировании на поверхности волокнистых материалов нанопленок. В качестве модифицирующего вещества использовались фторполимеры и олигомеры.



*Рис. 1. Модифицированные фторполимерами искусственные волокна*

Первый способ модифицирования полимерных волокнистых материалов предназначенный для улучшения потребительских свойств нитей и изделий из них, основан на введении в расплав полипропилена ультрадисперсного порошка политетрафторэтилена торговой марки «Флуралит». При этом политетрафторэтилен, за счет более высокой температуры плавления в нитке сохраняется в виде отдельной фазы. Введение даже небольшого количества ультрадисперсного политетрафторэтилена способствует возрастанию прочности нити, в зависимости от степени вытягивания и качества сырья, в полтора раза.

*Таблица 1.*

<b>Содержание препарата «Флуралит», % масс.</b>	<b>Разрывная нагрузка, сН/текс</b>	<b>Разрывное удлинение, %</b>
Исходная нить	45 ± 5	41 ± 5
1	60 ± 3	35 ± 3
2	58 ± 2	40 ± 3
3	48 ± 2	42 ± 3
4	48 ± 2	50 ± 4

Частицы политетрафторэтилена в нагретом состоянии деформируются и вытягиваются в продольном направлении, ориентируясь параллельно фибриллам волокнообразующего полимера и играя роль армирующих элементов. Частицы высокодисперсной фракции наполнителя (до 1 мкм), характеризующиеся высокой поверхностной энергией, на первой стадии кристаллизации полипропилена распределяются в межсферолитном пространстве, причем имеют тенденцию накапливаться в менее упорядоченных, дефектных областях полимера. Это повышает степень совершенства субмолекулярных структур – происходит «залечивание» микродефектов, с которых могло бы начаться

разрушение нити. Кроме того, повышается плотность упаковки субмолекулярных образований, сферолитов и фибрилл, происходит упорядочение структуры полимера, что также позитивно сказывается на прочности сформированной и равномерности её свойств.

Наличие частиц политетрафторэтилена в межфибрилярном пространстве улучшает деформационные свойства полипропиленовой модифицированной нити, способствует повышению равномерности волокнистого материала (коэффициент вариации нити по разрывной нагрузке в результате введения в полипропилен 2% политетрафторэтилена снижается на 5-8%).

Изменение химического состава и морфологии поверхности нитей приводит к возрастанию коэффициентов тангенциального сопротивления (характеристики, одновременно учитывающей трение и сцепление волокон). Это свидетельствует о снижении проскальзывания нитей друг относительно друга, улучшению способности к текстильной переработке и повышению прочности текстильных изделий.

От наличия на поверхности модифицированной нити фторсодержащего препарата зависит уровень поверхностной энергии полимера, а, значит, и его гидрофобность. Краевой угол смачивания полипропиленовой пленки за счет введения фторсодержащей добавки увеличивается с 88 до 136 градусов.

При проведении производственных испытаний отмечено положительное влияние модифицирующей добавки на обрывность нити в процессе формирования – она практически полностью отсутствует. При производстве окрашенной в массу нити с проблемными красителями, ранее вызывавшими повышенную обрывность нити, обрывность уменьшилась на 70-80%.

Технологические преимущества введения добавок ультрадисперсного ПТФЭ в расплав полипропилена при получении нетканых материалов: снижение крутящего момента и давления в головке экструдера; повышение равномерности подачи расплава; увеличение стабильности фор-

мования; повышение производительности формования при снижении энергозатрат; уменьшение температуры переработки и энергопотребления; отсутствие пригаров (налипания) и засоров фильеры; повышение равномерности распределения концентрата красителя в массе расплава при получении окрашенных материалов; отсутствие обрывов при формовании окрашенных в массе материалов.

Таким образом, модифицирование полипропиленовых нитей ультрадисперсным ПТФЭ на стадии формования позволяет получить полипропиленовые материалы (нити, ткани и нетканые материалы), обладающие улучшенными потребительскими характеристиками.

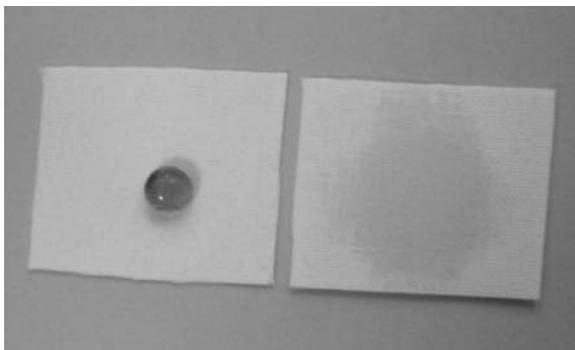
Второе направления модифицирования фторполимерами синтетических тканей направлено на повышение гидрофобизации, поскольку ткани такого качества пользуются повышенным спросом. Гидрофобная отделка предусматривает придание текстильным материалам способности не смачиваться водой при сохранении воздухо- (паро-) проницаемости, что достигается за счет формирования на их поверхности низкоэнергетического покрытия.

Основным показателем гидрофобности материала является краевой угол смачивания ( $\Theta$ ), который должен превышать  $90^\circ\text{C}$ . В настоящее время предметом особого внимания исследователей являются высокогидрофобные материалы – (ультрагидрофобные -  $\Theta > 120^\circ$  и супергидрофобные  $\Theta > 150^\circ$ ). На практике снижения поверхностной энергии тканей добиваются за счет обработки их специальными препаратами – гидрофобизаторами, наиболее эффективными из которых являются фторированные углеводороды. Они наносятся на волокнистый материал из эмульсии или дисперсии. Однако в результате покрытие загрязняется следовыми количествами эмульгаторов и обладает недостаточной устойчивостью к эксплуатационным воздействиям.

Указанных недостатков можно избежать в случае формирования покрытий не из эмульсий или дисперсий, а из растворов.

Для достижения цели (повышения гидрофобности ткани) были использованы теломерные растворы ТФЭ и тех-

нология обработки ткани в сверхкритическом диоксиде углерода ( $\text{СК-CO}_2$ ) с присутствием растворимых фракций фторполимеров. Как показали испытания, использование этих способов позволяет придать тканям ультрагидрофобность и вплотную приблизиться к супергидрофобности (Рис. 2.).



*Рис.2. Капля воды на модифицированной и на немодифицированной ткани*

При обработке раствором ультрадисперсного политетрафторэтилена в  $\text{СК-CO}_2$  полиэфирной ткани на поверхности волокон формируется ультратонкое покрытие, обладающее низкой энергией, чрезвычайно упорядоченной структурой и высокой устойчивостью к эксплуатационным воздействиям. Учитывая, что процесс может осуществляться по замкнутому циклу, он является полностью безотходным и не загрязняет окружающую среду. Использование фторполимеров и олигомеров в процессах модифицирования волокнистых материалов позволяет создать технологии улучшенных тканей со специальными потребительскими свойствами.

На рис.2 представлены фотографии модифицированного и необработанного образцов ткани с каплей воды, если в первом капля начинает впитываться только через 30 минут, то в контрольном образце процесс происходит в течение считанных секунд.

## **15. Фторполимеры в электроэнергетике**

Термодинамические и физические свойства ряда негорючих диэлектрических фторорганических жидкостей позволяют использовать их в качестве эффективных переносчиков тепла в энергетических установках. Для нашей страны, это крайне актуально, и не только при решении проблем производства, передачи и сбережения энергии. Мы помним крупный пожар на трансформаторах в сетях Мосэнерго в мае 2005 года, отключивший треть столицы от электроэнергетики. Комплексное применение фторированных жидкостей и фторполимеров в конструкции электрооборудования взамен пожароопасных материалов помогут кардинально повысить безопасность энергетических систем.

Известна эксплуатационная надежность обмоточных и монтажных проводов и кабелей во фторопластовой изоляции, уплотнений из резины на основе фторкаучуков, фторполимерных антикоррозионных покрытий оборудования и металлоконструкций в изделиях военной техники. Эффективно распространение на гражданскую продукцию изоляции проводов и обмоток из фторопластов марок Ф-4, Ф-4Д, Ф-2М, Ф-4МБ, (пластины, лакоткани, ленты, трубки и т.п.) обладающих чрезвычайно высокими электроизоляционными свойствами, теплостойкостью и морозостойкостью, химической стойкостью. В загрязненных и агрессивных внешних средах вместо стеклянных, фарфоровых и полимерных изоляторов отлично функционируют фторопластовые, выдерживающие высокое напряжение, обладающие повышенной дугостойкостью, на них не задерживается и не прилипает пыль и грязь.

Можно заменить огромные гирлянды изоляторов ЛЭП компактными фторопластовыми, и тем самым значительно облегчить конструкции опор и облегчить монтаж ЛЭП в труднодоступных районах.

*Хотелось бы довести нижесказанное до работников МЧС и энергетиков!* Ежегодно от гололёдных явлений в России разрушаются сотни километров воздушных ЛЭП. На восстановление тратятся огромные ресурсы. А проблема легко решается покрытием проводов перед их монтажом тонкой

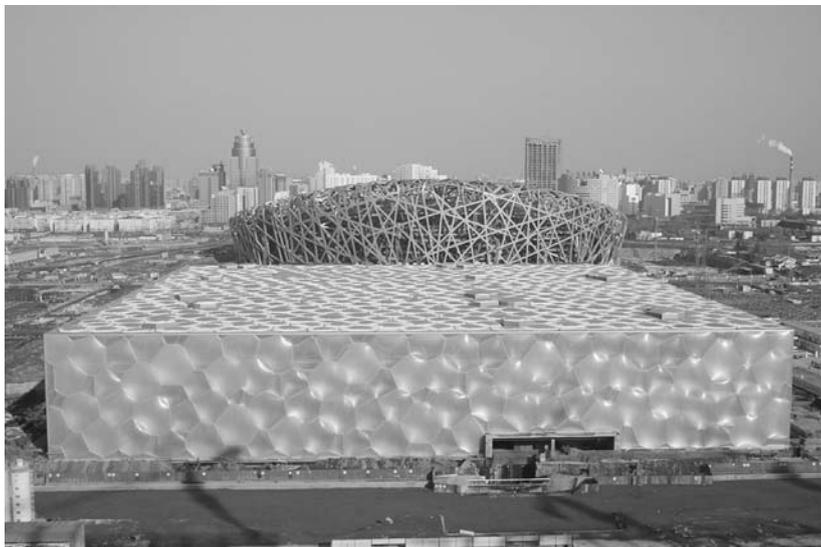
фторполимерной плёнкой (например, радиомодифицированными теломерами д-ра Д.П.Кирюхина, г. Черноголовка), что в массовом производстве стоило бы копейки. Для антикоррозионной, антиадгезионной и противообледенительной защиты оборудования разработаны лаки на основе растворимых фторопластов. Зарекомендовал себя элегаз (гексафторид серы), обладающий прекрасными электрической прочностью и дугогашением для высоковольтных выключателей. Его применение можно распространить значительно шире. Об этом говорят учёные, но бизнес и конструкторы, к сожалению, не слышат!

В качестве уплотнения корпусов и кабельных вводов электрооборудования прекрасно проявляют себя резины, герметики и клеи на основе фторкаучуков, отличающиеся высокой химической стойкостью, износостойкостью, атмосферостойкостью, термо- и морозостойкостью. В узлах трения электрических машин эффективны скользкие подшипники из фторопластовых композитов, энергосберегающие смазки на базе фторированных добавок.

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

## **16. Фторполимеры в строительстве**

В современных условиях возрастает потребность в новых высокоэффективных материалах для строительной индустрии. В ряду таких материалов фторполимерам (ФП) отводится одна из ведущих ролей. Можно привести ряд примеров современного применения фторополимеров в строительстве. Архитектурная фирма PTW победила на международном дизайнерском конкурсе: ее проект китайского Национального плавательного центра (Nationale Swimming Centre) для Олимпиады 2008 года был признан самым лучшим. Китайский проект называемый “Водяной куб” (“Watercube”) – это 70 тысяч квадратных метров и 17 тысяч сидячих мест для зрителей. Он принял летние олимпийские игры в Пекине в 2008 году (см. рис.1.).



*Рис. 1. Внешний вид комплекса водных видов спорта «Водяной куб», Пекин (КНР)*

Внешний вид здания, напоминает куб стены которого покрыты “кожей” из прозрачных пузырьков и кажется, что это и есть водяной куб. Этот эффект достигается за счет использования материала ETFE - сополимера фторопласт-40 в российской классификации. Материал является эффективным и относительно недорогим для оболочки такого огромного сооружения. Одновременно структура на основе ETFE соответствует сейсмическим условиям Китая. Как утверждают специалисты, “Watercube” будет иметь воздействие на всю архитектуру XXI века.

В Баварской столице, в г. Мюнхене в 2005 году был построен одного из самых современных стадионов – Allianz Arena. Едва ли какое-то другое здание так впечатляет посетителей своей архитектурой. Спокойное нейтральное здание днем превращается в сияющую арену ночью. Эффектное свечение достигается благодаря просвечивающейся оболочке из ромбовидных ячеек выполненных из плен-

ки ETFE. Пластиковая оболочка способна противостоять самым суровым атмосферным условиям, она негорюча и пропускает до 90% света. Без сомнения, по строительным и техническим показателям "Allianz Arena" – это ультрасовременное строение высшего уровня и в тоже время это магнит для публики (см. рис. 2.).

С применением материала ETFE могут создаваться: игровые центры, конференц залы, места для парковки автомобилей, торговые и пресс центры. Покрытия выполненные из прочных фторопластовых пленок с применением дисперсионных красок и подсветки способны украсить многие сооружения.



*Рис. 2. Внешний вид стадиона Allianz Arena, Мюнхен (Германия)*

Плёночные покрытия из фторопласта с 1970-х годов стали применяться для стадионов, различных павильонов, искусственных катков, аэропортов, вытесняя традиционные благодаря своей выборочной светопрозрачности, негорючести, атиадгезионности и долговечности.

В строительстве фторопласт-4 и композиты на его основе применяются в качестве подшипников в подвиж-

ных опорах мостов, нефте- и газопроводов, других длинномерных сооружениях, на верфях - в качестве салазок для спуска судов на воду, в шарнирных конструкциях. В конструкциях мостов и опор трубопроводов подшипники скольжения из Ф-4 с наполнителями надёжно работают многие годы и не требуют ни замены, ни затрат на обслуживание. Этот опыт передовые строительные проектные организации перенесли на сейсмически устойчивые здания и сооружения, в частности на строительстве олимпийских объектов в Сочи.

Применение фторопластовых пластин оправдано под укладываемые балки перекрытий, в фундаментных узлах, где предполагаются свободные перемещения. Для сейсмостойкости высотных сооружений (зданий, морских платформ) используются массивные шаровые опоры, между элементами которых необходимы прокладки, обеспечивающие хорошее скольжение и предотвращающие схватывание подвижных металлических элементов. Эти прокладки делаются из тканей, включающих полиимидные и фторполимерные волокна, обработанные соответствующим полимерным наполнителем. Такое сочетание обеспечивает выполнение триботехнических требований при огромных механических нагрузках

Применение фторопластовых уплотнительных материалов в соединительных узлах сантехнических устройств используется с давних времен, и были рекомендованы ещё в советское время отраслевыми нормами ВСН 279-71.

Фторопласт-2М занимает второе место по объёмам использования в строительстве после Ф-4. Он отличается прочностью, жёсткостью, стойкостью к истиранию, радиации и атмосферным воздействиям. Кроме того он не подвержен хладотекучести. Применение его в качестве протекторных покрытий, плёнок, ламинатов для защиты конструкций позволяет увеличить ресурс эксплуатации изделий до 30 лет без изменения свойств. Отличительная особенность материала - при нагревании растворяется в некоторых органических растворителях, что позволяет применять его в

лакокрасочных покрытиях. Благодаря тому, что покрытия из Ф-2М не притягивают пыль, их применение предпочтительно во внешней отделке зданий, в оконных рамах высотных зданий.

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

Ведутся работы по замене стекла в коллекторах солнечных батарей на лёгкие небьющиеся плёнки из фторполимеров. Плёнки из них позволяют на порядок увеличить долговечность данных сооружений. Парники из плёнки Ф-40 могут эксплуатироваться более 15 лет. Металлизированные алюминием и серебром плёнки из фторполимеров используются в параболических солнечных зеркалах.

Фторполимерные покрытия имеют преимущество при отделке небоскрёбов, антикоррозионной защите мостов, так как имеют не только идеальную защиту от атмосферного воздействия, но и постоянно сохраняют привлекательный вид без дополнительных затрат на обслуживание (мытьё и пр.).

Для долговременной защиты бетона разработаны высокоэластичные фторкаучуки - ЭЛАФТОР, которые предотвратят проникновение к таким конструкциям диоксида азота - главного врага железобетонных изделий.

Применение традиционных фторполимеров в строительстве сдерживается их стоимостью, однако прекрасные эксплуатационные характеристики и длительный срок службы обеспечивают интегральную экономическую целесообразность использования фторполимеров. Экономически оправдано применение кровельных материалов из фторполимеров, такие крыши не требуют очистки от снега, что для нашего климата особенно актуально.

Можно привести многочисленные примеры эффективного применения фторполимеров в строительной индустрии, ярко демонстрирующие возможности и области применения фторполимеров (см. приложение 4.9).

### **17. Фторполимеры в нефтегазовой отрасли**

При разработке и эксплуатации нефтяных, газовых месторождений, транспортировки и переработки продуктов зачастую возникают технические сложности, нарушающие работу скважин, промышленного оборудования и транспортных систем. Порой это приводит к взрывам, возгораниям, выбросам углеводородного сырья, и наносит значительный экономический и экологический ущерб и часто сопровождается человеческими жертвами.

В продуктах скважин содержится сероводород, углекислый газ, углеводородный и водный конденсаты, вызывающие коррозионное разрушение промышленного оборудования. Используемые химические методы защиты не дают общего и длительного положительного эффекта, а лишь на время приостанавливают коррозию.

Для решения проблемы необходимо создание оборудования в коррозионностойком исполнении, это касается как магистральных и промысловых нефте- и газопроводов, так и технологических аппаратов для первичной подготовки и переработки нефти и газа, скважинного оборудования, различных видов насосов и запорной арматуры. Вторая проблема - отложения в призабойной зоне скважины, в лифтах скважин, шлейфах и на стенках оборудования (преимущественно карбонатов и сульфатов кальция), а также отложения парафинообразных углеводородов в процессе транспортировки нефти по трубопроводам.

Фторполимеры способны помочь решению отмеченных технических проблем. Важной особенностью фторполимеров в нефтегазовом комплексе является то, что они могут использоваться в разнообразных условиях эксплуатации и выполнять при этом многочисленные функции: они могут обеспечить защиту от коррозии от солевых и парафиновых отложений.

Благодаря высоким антиадгезионным и трибологическим свойствам фторопласт-4 и его композиции оказались незаменимыми в качестве подшипников в подвижных опорах, нефте-газопроводов и мостов, других длинномерных сооружениях. Они надёжно работают многие годы и не требуют замены и затрат на обслуживание. Применение фторопластовых прокладок просто необходимо в сейсмостойком строительстве различных длинномерных сооружений (трубопроводы), на опорных конструкциях, в фундаментных узлах, где предполагаются свободные перемещения и т.п.

Фторопласты Ф-4М и Ф-2М зарекомендовали себя, как лучшие материалы для защиты оборудования и трубопроводов. В нефтепереработке использование емкостей, колонн, теплообменников и других аппаратов с использованием покрытий из сополимеров ТФЭ высокоэффективно и экономически оправдано. В результате оборудование и трубопроводы приобретают ценные свойства без существенного изменения конструкции.

Новыми направлениями повышения коррозионной стойкости промысловых трубопроводов, емкостной аппаратуры являются:

- внедрение технологии прямого фторирования существующих, а также вновь монтируемых полимерных покрытий металла с целью значительного улучшения их защитных и антиприлипающих свойств;

- применение лёгких и прочных неметаллических материалов, в частности фторстекло- и фторуглепластиков (см. ст.7 данной главы). для изготовления ёмкостного оборудования и трубопроводов, а также изделий сложных форм. Возможно изготовление сравнительно недорогих труб из фторполимеров специально для нефтегазовой отрасли, сочетающих прочность и лёгкость с повышенной коррозионной стойкостью и отсутствием налипания. Эта тема остаётся нереализованной только лишь из-за отсутствия достойного инвестора.

Полезно применение фторидных смазочных и герметизирующих материалов, обеспечивающих противокоррозионную защиту элементов конструкций (резьбовые соединения труб, затворы запорной арматуры и т.д.), а также значительно снижающие коэффициент трения в механизмах.

Для защиты газопроводов, вентиляторов, вытяжных шкафов, ёмкостей, и другого оборудования работающего в агрессивной окружающей среде, а также, в качестве высококачественных электроизоляционных, антиадгезионных и термостойких покрытий, работающих в лёгких режимах, применяются покрытия из фторопластовых лаков или порошковых материалов, наносимых методом напыления в электростатическом поле. Фторполимерные покрытия позволяют снизить трудоемкость ремонта, уменьшить эксплуатационные затраты. Современная технология формирования полимерных покрытий упростилась, что позволяет выполнять их как на заводах-изготовителях оборудования, так и на ремонтных предприятиях нефтегазодобывающих объединений.

### **18. Для российской нивы**

Сельское хозяйство России имеет огромный потенциал и, как любая отрасль, может развиваться более быстрыми темпами, используя новые технологии, высокоэффективные материалы и энергосберегающие процессы. Здесь фторполимеры могут дать простые и экономичные решения. Так, парники из плёнки Ф-40 могут эксплуатироваться более 15 лет. Теплицы, изготовленные из плёнки Ф-40 с селективной светопроницаемостью, конструктивно предусматривают циркуляцию теплоносителя. Избыток тепла в такой конструкции в жаркое время отводится в специальный аккумулятор, а в холодное время возвращается для обогрева.

В животноводстве весьма актуальна задача защиты конструкций и оборудования от коррозии, используя приёмы, о которых мы говорили ранее. Интересен опыт применения методов защиты фторполимерами в пищевой промышленности, для емкостей и фильтров при переработке молока, а также при производстве пива, вина и других продуктов. Они могут быть использованы и в процессах

хранения и переработки продукции сельского хозяйства. Технология травления семян перед посевом также может предусматривать использование фторполимеров и для защиты оборудования, и для использования биологической инертности ФП.

Пока же они используются крайне ограниченно. К сожалению, активного продвижения фторполимеров Национальным сельскохозяйственным проектом во все области этой очень важной для страны отрасли не предусматривается.

### **19. Фторполимеры в спорте**

Факторами, определяющими применение фторполимеров в спорте, в первую очередь, являются низкий коэффициент трения и хорошие гидрофобные свойства. Скользящие поверхности технических изделий, изготовленные из фторполимеров (лыжи, полозья саней) могут обеспечить хорошее скольжение, а ультрадисперсные порошки и фторпарафины могут использоваться в качестве смазок, как для лыж, так и скользящих поверхностей спортивных судов (лодки, скутера), фторполимеры могут быть использованы и для придания сверхгидрофобности тканям, используемым для костюмов пловцов, бегунов, лыжников.

Практика отечественного применения фторполимеров в спорте началась в Кирово-Чепецке усилиями энтузиастов. Производство фторполимеров сопровождалось образованием побочных порошковых продуктов, именовавшиеся среди производственников фторпарафинами. Они считались браком, поскольку не вписывались в действующие технические условия. Местные лыжники стали использовать порошки в качестве смазки лыж. А заводские разработки лыжных перфторированных порошков начались в 1980-х годах. Первоначально были опробованы фторорганические продукты, разработанные для покрытия днища лодок и кораблей. Затем начались поиски специальных фторированных порошков для лыж. Компания ОАО «ГалоПолимер» в 2007 году приступила к массовому выпуску фторуглеродных смазок (Рис.1). С химической точки зрения - это перфторалканы нормального строения, с формулой  $C_nF_{2n+2}$ ,

относимые к фторпарафинам. По ряду свойств они схожи с ПТФЭ, в частности, гидрофобны и антиадгезионны, т.е. отталкивают и влагу, и грязь. Скольжение лыжи, как правило, всегда происходит по тонкой водной пленке на поверхности снега, поэтому перфторалканы, нанесенные на скользящую поверхность лыжи, значительно снижают коэффициент трения. Выпускается набор фторпарафинов с разной молекулярной массой олигомеров, а потому обладающими разными свойствами, обеспечивающими их применение при разных погодных условиях.



*Рис. 1. Фторполимерные лыжные смазки*

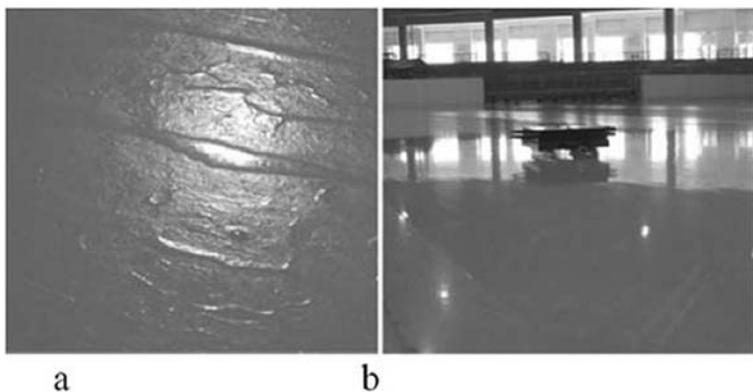
Фторпарафины и ультрадисперсные порошки ПТФЭ могут применяться как ускорители для горных лыж, в этом случае их задача обеспечить быстрый набор скорости. Принципиально эти же материалы могут использоваться и для нанесения гидрофобных покрытий на скользящие поверхности лодок, обеспечивая меньшее гидроспро-

тивление судну. Для этих целей особенно полезными могут быть теломерные растворы ТФЭ.

Низкая механическая износостойкость ПТФЭ исключает возможность изготовления из него лыж или полозьев, однако в этом отношении появляется перспектива, поскольку, как отмечалось выше, радиационная модификация ПТФЭ увеличивает его износостойкость в сто раз а это уже приемлемое значение. Имеется и другой подход изменить свойства скользящей полимерной поверхности, состоящий в модификации поверхности углеводородных изделий прямым фторированием, это вопрос обсуждался выше.

Интересными представляются рассмотренные выше методы обработки тканых и литых материалов для придания им сверхгидрофобных свойств, что может быть использовано в водных видах спорта.

Скоростной бег на коньках - один зрелищных зимних видов спорта, в котором регистрируются мировые рекорды. Мировой рекорд отражает не только физическую, техническую (в спортивном плане) и психологическую подготовку спортсмена, его талант, но и научно-технический уровень используемых коньков и ледовой арены. На результат в значительной мере влияет конструкция и материал конька, однако спортивные организации стараются уравнивать спортсменов и все должны выступать в равных условиях. В такой ситуации повысить скорость конькобежцев можно подготовкой льда. В последние годы к индустрии разработки методов получения «сверхбыстрого» льда подключены значительные научные и инженерные силы. В России этими проблемами занимается «ГП Холодильно-инженерный центр» под руководством д.т.н. Г.Ю.Гончаровой. В разрабатываемом подходе используется двухслойная конструкция льда. Нижний слой - твердый для того, чтобы ограничивать излишнее проникновение конька в лёд. Верхний слой, толщиной не более 1 мм, - мягкий со специально введёнными ингредиентами для улучшения скольжения.



*Рис. 2. Внешний вид ледовой поверхности: а - с добавками ПАВ без нивелирующего вещества; б - с добавками ПАВ с добавлением нивелирующего вещества*

Ведение «скоростных» присадок даже в микроконцентрациях сопровождается искажением рельефа ледовой поверхности - появлением микронеровностей в виде свернутых продольных или разветвлённых «косичек», показанных на рисунке 2а. Даже минимальные добавки, на уровне долей процента, значительно меняют свойства льда, этот факт связано с тем, что добавки определяют особенности кристаллизации льда, приводя к ячеистой структуре, тем самым формируя новые механические и трибологические качества льда. Изучение природы кристаллизации поверхностного слоя льда позволил выявить вещества, которые необходимо вводить одновременно с ПАВ в используемую для заморозки жидкость, что позволяет предотвращения неровностей на поверхности льда, сохраняя при этом его высокие скоростные свойства. Фторполимеры обладают высокой гидрофобностью, наименьшей свободной энергией по отношению к другим материалам, в частности, углеводородам. При добавлении их в воду без ПАВ они придают поверхности льда исключительную гладкость и в среднем на 10-15% процентов увеличивают длину пробега прибора. При совместном введении ПАВ и нивелирующих веществ улучшение скольжения достигает 50-60% при сохранении гладкости льда (Рис.2б).

Мы вернёмся к нанопорошку «ФОРУМ». Учёные ИХ ДВО РАН предложили ФОРУМ® для смазки стволов и механической части стрелкового оружия. Испытания проводили в войсковых частях на различных видах оружия. Испытания подтвердили, что применение сухой смазки ФОРУМ® в каждом случае заметно повышало среднюю точку попадания и кучность стрельбы. Нагар, образующийся в канале ствола, был значительно меньше, чем в случае применения обычной смазки и легко снимался сухой х/б тканью. Для того, что бы узнать, что осталось на внутренней поверхности ствола после стрельбы, его распилили на части и, с помощью метода рентгено-электронной спектроскопии, установили наличие молекул политетрафторэтилена на всем протяжении ствола. В настоящее время многие охотники, и не только в

Приморском крае, Кировской области, но и в Подмоскowie регулярно используют сухую смазку «ФОРУМ» как для нарезного оружия, так и гладкоствольного. Хотелось бы надеяться, что применение фторполимеров повысит стабильность результатов российских биатлонистов.

## **20. Применение фторполимеров в авиа- и судостроении**

Современные тенденции в авиационном материаловедении состоят в нарастающем применении полимеров и композитов на их основе, в первую очередь из-за легкости материалов при высоких эксплуатационных показателях. Перспективность летательного аппарата во многом определяется долей полимеров, использованных в его производстве. Поскольку в современном самолете множество деталей и механизмов, выполняемых те или иные функции, то необходимы полимеры с самыми разными свойствами. Качествами, определившими применение фторполимеров в авиастроении являются: прекрасные электроизоляционные характеристики; удобный для авиации температурный интервал эксплуатации, включая низкие температуры; негорючесть полимеров; хорошие антиадгезионные и гидрофобные свойства; химическая стойкость; низкий коэффициент трения и другие. Из перечисленных свойств вытекают области применения фторполимеров: триботехнические и уплотнительные элементы, электроизоляционные материалы, материалы для трубопроводов топлива и гидравлики; радиофизические материалы как радиопрозрачные, так и радиопоглощающие; термостойкие фторорганические стекла с повышенными механическими свойствами; покрытия и материалы для интерьера самолетов с повышенными эксплуатационными свойствами, фторированные полимерные авиационные баки.

Во многих случаях применение фторполимеров носит традиционный характер, состоящий в использовании продуктов, выпущенных соответствующими предприятиями. Триботехнические изделия получают механической обработкой заготовок из блочного фторполимера марок Ф-4 или компози-

тов; используются лаки и покрытия с повышенными эксплуатационными свойствами, содержащие фторполимерные порошковые компоненты; плавкие фторопласты применяются в качестве электроизоляционных покрытий в кабелях.

Сополимер Ф-40ЛД, переходящий в вязкотекучее состояние выше 260°C, используется для получения деталей сложной конфигурации методом литья под давлением для изделий конструкционного, электроизоляционного, топливно-измерительного назначения. Фторполимерные порошки марок Ф-30П, Ф-40ДП, Ф-40МП применяются при нанесении покрытий методами аэродисперсного и электроструйного напыления. Полученные такими способами покрытия проявляют высокие эксплуатационные характеристики (протекторные, электроизоляционные, абразивостойкие, антиадгезионные) в температурном интервале - 60 - + 220°C, для них характерна высокая грибковая и атмосферная стойкость.

Однако во многих случаях, со стороны конструкторов поступают требования на материалы и изделия со свойствами, которых нет у выпускаемых фторполимерных продуктов. Материаловеды вынуждены создавать новые композитные материалы и композитные конструкции, содержащие в своем составе фторсодержащие полимеры, или специальной обработкой модифицировать фторполимеры для обретения ими требуемых свойств. Иными словами в материал, а чаще изделие, требуется привнести интеллектуальную и исследовательскую компоненты.

В качестве иллюстрации можно привести несколько удачных разработок, сделанных в ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов». Для транспортировки авиационного топлива изготавливаются шланги из фторопласта-4, необходимость использования химически стойкого материала связана с агрессивностью топлива, а также тем фактором, что материал не меняет своих физико-механических свойств при низких отрицательных температурах, с которыми сталкивается современная авиация во время полетов. Помимо это-

го фторопласт имеет малое гидросопротивление движущейся жидкой среде, достаточную устойчивость к пульсации давления, имеет малый вес по сравнению с металлическими изделиями.

Однако сочетание одновременного воздействия агрессивного топлива и механического напряжения, проявляемые при эксплуатации, приводит к появлению трещин и выходу из строя шлангов. Сотрудниками института был предложен способ термической закалки фторопластовых шлангов, состоящий в прогреве изделий при температуре 370°C с последующим быстрым охлаждением на воздухе или в жидкой среде. Такая процедура привела к изменению супрамолекулярного строения полимера, обеспечивая увеличение трещиностойкости изделия на порядок, а работоспособности в 2400 раз. Технология, разработанная совместно с ОАО «Пластполимер» и КБ «Гидромеханика» позволила обеспечить отечественную авиацию надежными шлангами для топливных и гидравлических систем.

Другой пример – создание полимерных композитных конструкций с применением фторопластов, обеспечивших создание материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Создан полиимидофторопласт (ПМФ-Л), представляющий собой многослойный материал, составленный из набора сваренных полиимидных пленок (при температуре 345°C и давлении 1.4 МПа) с одно и двусторонним покрытием из фторопластов марки Ф-4МБ. Полиимидная компонента обеспечивает требуемые механические свойства (высокую прочность и отсутствие ползучести), а фторопласт эластичность и межслоевую адгезию. Сочетание этих свойств позволило применить материал в качестве уплотнителя в пневмоклапанах высокого давления, с пятикратным превышением ресурса материала по сравнению с резинами и обычным фторопластом.

Примером сконструированного антифрикционного изделия с применением фторопласта является разработанный в институте материал «Оргалон АФ». Он построен на основе комбинированной полимерной ткани, состоящей из

волокон полиимидов и фторопласта, при этом одна сторона ткани выполнена из полиимидов, а другая из фторопласта. Полиимид обеспечивает механические качества, а фторполимер - низкий коэффициент трения без смазки. Ткань наполняется связующей фенолформальдегидной матрицей, обеспечивая ткани монолитность. Материал успешно применяется в подвижных тяжело нагруженных узлах, которых много в самолетах и вертолетах. Разработан ряд стеклотканей с одно- и двусторонним фторполимерным покрытием, используемых для получения материалов типа АТДМ, используемых для декоративной отделки интерьеров самолетов.

В институте разработан ряд полимер-полимерных композитов содержащих в качестве компонент фторполимеры, с хорошими эксплуатационными показателями для отделки интерьеров. Это эластичные материалы, образованные соответствующей комбинацией трифторхлорэтилена и винилиденфторида при определенных технологических условиях и пропорциях. Фторполимеры используются для получения термоэластопластов (марка ВТЭП 3-Л), получаемых совместным переделом с полиуретанами. Полученные таким образом материалы обладают свойствами, превосходящими используемые каучуки и резины, в частности повышена стойкость изделий к топливам и маслам, увеличен верхний температурный предел функционирования изделий, улучшены прочностные и деформационные показатели. Материал используется для производства уплотнителей, фиксаторов электропроводов, манжет и других деталей пневматических, вакуумных и гидравлических систем.

Метод радиационной закалки, разработанный в Институте физико-химических исследований им. Л.Я. Карпова, состоящий в обработке ПТФЭ гамма-облучением выше температуры плавления кристаллической фракции, приводит к разительному изменению свойств фторполимера, в частности на четыре порядка улучшается износостойкость материала и на два радиационная стойкость. Последнее обстоятельство привело к тому, что появилась возможность

использования модифицированного фторполимера (Рафлон) в качестве материала для изготовления различных конструкций в космических аппаратах. Поскольку космические аппараты подвергаются значительному облучению, особенно при длительной эксплуатации, ПТФЭ не использовался из-за низкой радиационной стойкости материала в космонавтике. Обретя новые свойства, материал стал использоваться для радиопрозрачных укрытий антенн самолетов. Как и в случае термической закалки, изменение свойств связано с супрамолекулярной перестройкой материала, приводящей к переходу от ламеллярной структуры к сферолитной.

Перспективной, но пока ещё мало применяемой в авиации, является технология прямого фторирования углеводородных полимерных и резиновых изделий. Суть её состоит в том, что с помощью фторирующих реагентов (газообразный фтор,  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{CoF}_3$ ,  $\text{TbF}_4$ ,  $\text{VF}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ ) водород в макромолекулах замещается на фтор, меняя свойства изделия, в первую очередь поверхностные. Так фторирование триботехнических резиновых изделий приводит к уменьшению коэффициента трения (в 2 - 3 раза), снижению температуры в зоне трения, уменьшению усилия сдвига (в 5 - 10 раз), увеличению стойкости в агрессивных средах. Технология перспективна для обработки полимерных авиационных баков топлива, поскольку фторирование приводит к существенному увеличению барьерных свойств, уменьшающих проникновение углеводородных молекул через стенки бака.

Если применительно к авиации основным параметром фторполимеров является их малый удельный вес, по сравнению с металлическими материалами, то в судостроении критичность к весовому показателю меньшая и основным показателем является гидрофобность и химическая стойкость фторполимеров к действию окружающей среды, в первую очередь к солям. В судостроении, как и в машиностроении в целом, распространено применение фторполимеров в различных устройствах в качестве три-

биологических, электроизоляционных материалов, могущих работать в морских условиях.

Фторполимерные пленки применяются в разъемных, крепежных металлических узлах для предотвращения их химического «сваривания» под действием соленой среды. Естественно применение фторполимеров в защитных лакокрасочных материалах для наружных частей судов. Как и в случае авиации, особый интерес представляют принципиально новые конструкции, включающие фторполимеры. Такая конструкция была разработана в ЦНИИ КМ «Прометей» и касалась она созданию подшипников для судовых валов. Основными требованиями к этим устройствам является их долгосрочная, более 30 лет, безаварийная работа в режиме сильной механической нагрузки, при условии, что смазывающей средой является вода.

Основной частью конструкции является углепластиковый композит, однако он не обладает требуемой фрикционностью и гигроскопичностью. Для устранения отмеченных недостатков в композите вырезались пазы, в которые помещались вставки из фторопласта-4. Фторполимер при работе частично переносится контртелом на углепластиковую поверхность, что и обеспечивает необходимые эксплуатационные требования устройства. Разработанные подшипники имеют применение не только в судостроении, но и в энергетике, они стоят на турбинах ряда гидро- и атомных электростанций.

Из сказанного, очевидно, что простое применение фторполимеров в таких высокотехнологичных отраслях как авиация, космическая техника, судостроение, энергетика уже исчерпано и перспектива расширения их использования связана с их модифицированием, применением при создании новых материалов и конструкций.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленное читателю описание фторполимерного материаловедения и производства не является всеобъемлющим, и, в значительной степени, отображает субъективную точку зрения авторов. Однако бесспорен тот факт, что фторполимеры – класс полимеров, занявший достойное место во многих отраслях деятельности человечества. Фторполимеры можно отнести к уникальным материалам по ряду факторов. Прежде всего, они не имеют природных аналогов и полностью являются плодом человеческой креативности. Фторполимеры удивили случайностью открытия политетрафторэтилена, которая была счастливой, ибо все впоследствии синтезированные новые фторполимеры по совокупности полезных свойств уступали ему. Этот удачный факт сразу же обозначил возможности, масштабы и перспективы практического применения фторполимерных материалов. Фторполимеры неоднократно демонстрировали неожиданности по своим свойствам и возможностям применения, часть из которых описывалась в данной книге. Главная уникальность этого класса полимеров состоит в наборе позитивных свойств нехарактерных не только полимерам, но и другим материалам. Эти свойства определили широчайший спектр применения фторполимеров: в высокотехнологических отраслях (атомная энергетика, электроника, авиакосмическая техника, оборонные производства); в массовых отраслях (строительство, машиностроение, транспорт, энергетика); в отраслях приближенных к человеку (медицина, спорт, быт).

Семидесятипятилетний период фторполимерной науки и производства, судя по библиометрическим данным, четко разбивается на два этапа. Первый, полувековой, характеризуется закрытостью производства и исследований; наличием небольшого числа производителей, которые представляли собой крупные предприятия; использование синтетического подхода при создании новых продуктов, состоящего в получении новых материалов из новых мономерных продуктов. Затем наступил второй этап, характеризующийся: увеличением числа производителей; появлением малых инновационных производств; большей открытостью исследований, выражающейся в резком увеличении публикаций; исследо-

вания и новые продукты в большей степени связаны с модифицированием уже имеющихся фторполимерных продуктов (получение композитных и конструкционных материалов, конструкционных изделий с участием фторполимеров).

Роль России, особенно в советский период, в развитии фторполимерного материаловедения, химии фторполимеров в производстве фторполимерной продукции велика. Советский Союз в период тяжелейшего состояния страны, разрушенной войной, являлся наряду с США «фторполимерной сверхдержавой» несмотря на то, что фторполимеры были открыты в американской компании и долгое время были под строжайшим секретом. После отказа в продаже лицензии СССР на производство американского тефлона была создана собственная научная база, позволившая не только воспроизвести все существовавшие в мире фторполимерные продукты, но и создать оригинальные продукты, не имеющие аналогов. Исследования проводились в ряде отраслевых институтов, были созданы научные школы в академических институтах. Государство построило предприятия для производства фторполимеров, которые обеспечили потребности народного хозяйства на базе отечественных технологий. Доля советских фторопластов в мировом производстве составляла более 30%.

К сожалению, нынешние позиции отечественной науки и производства фторполимеров значительно ослабли. Доля российского производства в мировом объеме снизилась до 9%, уменьшилась исследовательская активность отраслевых и академических организаций, современная доля отечественных публикаций составляет лишь 4%.

Что надо делать, что бы улучшить ситуацию в отечественном фторполимерном материаловедении? В научном плане в большей степени переориентироваться на прикладные исследования: в настоящее время лишь 35% отечественных публикаций составляют патенты, а остальное - научные статьи, тогда как мировая тенденция обратная - патенты составляют более 60%.

Причина такой ситуации в том, что практически нет публикаций отраслевых институтов, заводской науки, возможно в силу коммерческой закрытости, а возможно в силу их «обескровливания». С другой стороны в ментальности академических исследователей доминируют работы,

нацеленные на получение новых знаний и скорейшее их опубликование. В академических институтах должно быть обращено внимание и на прикладные исследования, при этом исследования разумно вести в содействии с производителями, и желательно совместно с отечественными. Рациональным представляется организация малых инновационных предприятий, в которых практически реализуется конкретная научная разработка. Такая тенденция в России проявляется в последнее десятилетие, и её следует поощрять. К сожалению, реализация малообъемных производств не представляется экономически интересной с позиции крупных производителей.

Сдерживающим фактором развития отечественного производства фторполимеров является резкое сокращение внутреннего потребления в силу свертывания деятельности основных потребителей - отечественного машиностроения, в том числе по причине отсутствия оборонных заказов. Основной объем отечественных фторполимеров (около 80%) реализуется за рубежом.

Можно надеяться на изменение ситуации во внутренней экономике страны, но в тоже время необходимо ориентироваться на производство продуктов в культивируемые (сырьевые, строительные) отрасли, на разработку и выпуск новых продуктов, создающих новые сегменты рынка. Основным фактором, сдерживающим расширение применения фторполимеров, является их высокая стоимость по сравнению с традиционными углеводородными полимерами. Очевидна необходимость снижения себестоимости. В последнее время в отечественной практике её пытаются решить оптимизацией существующего производства, совершенствованием логистики и менеджмента, однако эти приемы уже исчерпали себя, и необходим поиск принципиально новых научно-технических приемов.

Поскольку фторполимерное производство относится к высокотехнологичному, то очевидна необходимость сотрудничества разработчиков новых продуктов и технологий, производителей и коммерсантов. Такое взаимодействие реализуется в рамках простого товарищества «Консорциум «Фторполимерные материалы и нанотехнологии» ([www.conftror.ru](http://www.conftror.ru)).

## Перечень литературы

1. Л.Д. Рябев. «Атомный проект СССР: Документы и материалы»: Том II. Кн. 1-2.. «Атомная бомба». 1945–1954г. ISBN: 978-5-9221-0112-7. 2001г.
2. В.В.Уткин. «Завод у двуречья». Том 1-4. Киров. Дом печати «Вятка», 2004-2006 г.г. ISBN 5-85271-162-4.
3. Ю.А.Паншин, С.Г.Малкевич, Ц.С.Дунаевская «Фторопласты». Издательство «Химия», Ленинград, 1978 г.
4. В.М.Бузник, В.М.Фомин, А.П.Алхимов и др. «Металлополимерные наноккомпозиты». Изд. СО.РАН, 2005 г.
5. В.М.Бузник, акад. РАН «Фторполимерные материалы: применение в нефтегазовом комплексе». Доклад в РГУ НГ им. И.М.Губкина, 2009 г.
6. З.Л.Баскин акад. РАЕН «Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений». ОАО «Энергоатомиздат», 2008г. ISBN 978-5-283-03276-4.
7. Б.А.Логинов. «Удивительный мир фторполимеров». Издание второе. 2009г. ISBN 978-5-85271-311-7 М.: 2009 – 168с., илл. ОАО «Дом печати ВЯТКА».
8. Интервью Л.Д.Рябева журналисту Олегу Чекрыгину, 2008 г.
9. Н.Н.Гашева, С.А.Назаров. «От Вышки к Галогену». Страницы истории. Изд. «Книжный мир» г. Пермь. 1996г.
10. И.Л.Кнуньянц, А.В.Фокин. «Покорение неприступного элемента». М. Изд. АН СССР. 1963. 64 с.
11. И.Л.Кнуньянц., А.В.Фокин «Мир фторуглеродов. Новые соединения фтора». Изд. «Знание». Москва. 1968.
12. А.К.Пугачев, О.А.Росляков Переработка фторопластов в изделия. Л. Химия.1987.168 с.
13. А.Л.Виллемсон «Современное состояние производства фторполимеров в России и за рубежом». Доклад на конференции по фторполимерам, октябрь 2011г. Москва, ИНЭОС РАН.
14. А.Л.Виллемсон «Реалии рынка и сбытовая политика ОАО «ГалоПолимер», г. Москва. Доклад на конференции по фторполимерам, октябрь 2011 г., г. Москва, ИНЭОС РАН.

15. С.А.Хатипов «Ключи к сверхизносоустойчивости». Журнал «Химия и бизнес» № 7-8 (119), 2011г.
16. А.П.Харитонов «Кинетика и механизм прямого фторирования полимеров». Диссертация доктора физ.-мат. наук. г. Черноголовка, 2005 г.
17. Д.П.Кирюхин, д.х.н. «Радиационно-химический синтез фторсодержащих теломеров и их использование для создания защитных покрытий и новых композиционных материалов», доклад на конференции 2011 г. Москва, ИНЭОС РАН.
18. Н.Н.Логинова, д.т.н. «Фторполимеры в России», ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург. Доклад на конференции 2011 г. Москва, ИНЭОС РАН.
19. Б.Н.Максимов, В.Г.Барабанов, И.Л.Серушкин и др. «Промышленные фторорганические продукты». Справочник. Изд.2-е. Л. Химия. 1996. 544 с.
20. Д.А.Шабалин, Е.Р.Пурецкая, В.Л.Бельтюков. «Фторполимеры. Свойства и применение». Обзор. ОАО «Кирово-Чепецкий химический комбинат». Кирово-Чепецк. 2005. 20 с.
21. Пурецкая Е.Р., Кочеткова Г.В., Бельтюков В.Л. Фторполимеры. Каталог-справочник «Девятый элемент». Москва. Пермь. Кирово-Чепецк. 2006. 61 с.
22. З.Л.Баскин. Применение фторполимеров в аналитическом приборостроении. ЭИ Автоматизация химических производств. Вып.3. 1987. с. 30-36.
23. Ю.А.Арямкин, З.Л.Баскин, А.М.Дробиз, В.В.Зайкин, Л.Л.Репин, Г.П.Соболев, Д.М.Цинзерлинг. «Разработка и исследование пористых фторопластовых мембран для диффузионных разбавителей». ЭИ Автоматизация химических производств. Вып.10. М. 1987. с. 20-23.
24. Пористые фторопласты. Проспект ОНПО «Пластполимер». Ленинград. 1987.
25. Г.В. Кочеткова Состояние отечественного производства фторкаучуков. Обзор. ООО «Завод полимеров КЧХК». К-Ч. 2007. 30 с.
26. З.Н.Нудельман «Фторкаучуки. Основы, переработка, применение». М. ООО «ПИФТРИАС». 2007. 384 с.
27. Изделия из фторполимеров. ООО «Завод полимеров

КЧХК», ОАО «Галоген» и ООО «Девятый элемент». Каталог-справочник. Кирово-Чепецк. 2007. 87 с.

28. Фторполимеры. Химическое оборудование. Каталог-справочник. ООО «Завод полимеров КЧХК». ООО «Девятый элемент». К-Ч. 2007. 57 с.

29. Фторполимеры. Изготовление и защита промышленного оборудования и коммуникаций. Каталог. ООО «Девятый элемент». ООО «Завод полимеров КЧХК». Кирово-Чепецк. 2005. 32 с.

30. Номенклатурный перечень приборов и средств автоматизации, разработанных и изготавливаемых ОКБ КИПиА. Кирово-Чепецкий химический комбинат. Кирово-Чепецк. 1990. 136 с.

31. Протезы кровеносных сосудов из политетрафторэтилена. НПК «Экофлон». СПб. 2002. 14 с.

32. Е.А.Андрюшин, к.ф.-м.н. «Сила нанотехнологий: наука и бизнес». Изд-во «Век-2», 2007 год.

33. Г.Ю.Гончарова, Г.А.Белозёров, М.В.Загайнов, Г.М.Панов «Физические основы создания льда с заданными свойствами для конькобежцев».

34. А.П. Харитонов, Н.П. Пророкова и др., неопубликованные результаты.

35. Г.Н.Чурилов, Н.В.Булина, А.С.Федоров. «Фуллерены. Синтез и теория образования». Издательство СО РАН, Новосибирск, 2007 г. ISBN 978-5-7692-0957-4.

36. С.Н.Попов, А.А.Охлопкова, М.Д.Соколова, П.Н.Петрова «Полимерные нанокompозиты триботехнического назначения» Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск.

37. Э.Я. Бейдер, А.А. Донская, Г.В. Железин, Э.К. Кондрашов, Ю.В. Сытный, Е.Г. Сурин «Опыт применения фторполимерных материалов в авиационной технике» (Российский химический журнал 2008, т. LII, №3, с. 30-44).

38. В.Г. Назаров, В.П.Столяров, В.А.Баранов, Л.А. Евлампиева. Фторирование резины с улучшенными трибологическими свойствами. Российский химический журнал, 2008, т. LII, №3, с. 45-56.

39. А.П. Харитонов, Б.А. Логинов. «Прямое фторирование полимерных изделий — от фундаментальных исследо-

ваний к практическому использованию». Российский химический журнал (научно-теоретический журнал по химии и технологии). 2008. т. LII. №3. С. 106 - 111.

40. В.Е. Бахарева, Г.И. Николаев, А.В. Анисимов. Улучшение функциональных свойств антифрикционных полимерных композитов для узлов трения скольжения. Российский химический журнал. 2009, т. LIII, №4, с. 4 -19.

41. Д.П.Кирюхин, И.П.Ким, В.М.Бузник. Патент РФ 2381237, 2010. «Фтортеломеры алкилкетонев, способы их получения (варианты) и способ получения функциональных покрытий на их основе». Свидетельство на товарный знак №351414. «ЧЕРФЛОН®».

42. Б.А.Логинов. «Фторполимеры, как средство повышения эффективности экономики». Журнал «Русский инженер» №1 (24). Март 2010.

43. Л.Н.Никитин, М.О.Галлямов, Э.Е.Саид-галеев, А.Р.Хохлов, В.М.Бузник. Российский химический журнал. 2008. т. LII, №3, с. 56 - 65.

44. М.О.Галлямов, Л.Н.Никитин, А.Ю.Николаев, А.Н.Образцов, В.М.Бузник, А.Р.Хохлов. Коллоидный журнал. 2007. Т. 69. № 4, с. 448-462.

## **ИСТОРИЯ в ФОТОГРАФИЯХ**

Иллюстрации к разделу 1, рассказывающие о людях, создававших российскую фторполимерную промышленность

(фотографии собраны из различных источников, включая архивные материалы КЧХК, книгу КЧХК под редакцией В.В.Уткина «Завод у двуречья» и материалы конференций по фторполимерам)

## ОНИ БЫЛИ ПЕРВЫМИ

Сотрудники НИИПП СССР, получившие в 1947 году  
первый фторопласт – 4



*Л. В.  
Черешкевич,  
главный  
химик по  
проблемам  
фторо-  
пластов  
НИИПП  
СССР*



*З. К.  
Наумова,  
зав. лабор-  
аторией  
21*



*С. Г.  
Малевич,  
зав. лабор-  
аторией  
22*



*Т. С.  
Дунаевская,  
зав. лабор-  
аторией  
23*



*А. В.  
Егорова,  
руковод-  
итель  
группы*



*А. В.  
Павлова,  
инженер*

## ПРЕЕМНИКИ

Сотрудники НИИ «ПластПолимер», продолжившие работу  
по созданию отечественных фторполимеров в 1960 -2000 г.г.



*Ю. А.  
Паншин*



*Н. Н.  
Логинова*



*В. С.  
Юминов*



*А. К.  
Пугачёв*



*А. И.  
Андреева*



*Ю. А.  
Мулин*

## КИРОВО-ЧЕПЕЦКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ



*М. В. Крычков  
С 1938 по 1946 г. работал  
директором завода*



*Я. Ф.  
Терещенко*



*Б. П. Зверев*



*В. Н. Эльский*



*Е. И. Романов*



*Ю. В.  
Шальнов*



*Г. М. Бурин*



*В. В. Уткин*



*Ф. И.  
Новосёлов*



*Пуск производства  
фтористого водорода – цеха № 1*



*50-летие Б. П. Зверева.  
Памятный адрес вручает Л. В. Черешкевич*



*Б. П. Зверев и космонавты*

**1960-1970-е годы**



*Министр среднего машиностроения  
Е. П. Славский*



*Н. Г. Киселев*



*А. И. Соловьёв*



*В. А. Назаров*



*И. Н.  
Колесниченко*



*И. И. Бевзенко*



*А. И.  
Масляков*



*А. Л.  
Гольдинов*



*В. Ю. Захаров*



*Л. М. Боровнёв*



*А. С. Дедов*



*З. Л. Баскин*



*Ю. А. Паншин*



*В. Г. Царьков*



*В. А. Иванов*



*И. Г.  
Никифоров*



*Н. Н. Орлов*



*Е. А. Бровкин*



*Л. И.  
Князьков*



*И. М. Уткина*



*Р. Ф.  
Пурецкий*



*Ю. В.  
Свирелин*



*В. И. Чистов*



*Цех № 76. Производство фторопласта - 4*



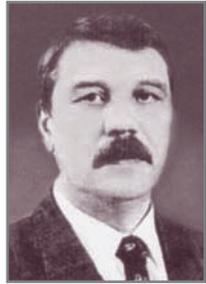
*Г. Н. Мачехин*



*В. И.  
Медведков*



*О. Б. Абрамов*



*С. А.  
Вандышев*



*В. А. Царёв*



*В. Ф. Ваулин*



*Г. П. Соболев*



*Л. В. Опарин*



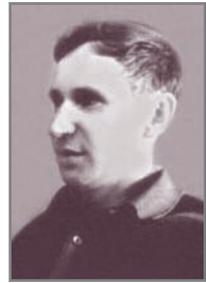
*В. А. Сезёмин*



*Б. А. Логинов*



*В. Я.  
Терещенко*



*Н. Д. Логинов*



*В. А. Самара*



*А. А. Домрачев*



*Ю. К.  
Филатов*



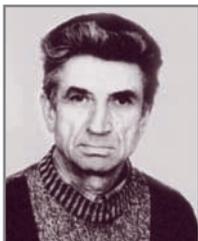
*В. А. Сучков*



*В. Т. Платцев*



*В. А. Волчек*



*С. Б. Израилев*



*Н. Е.  
Тимофеев*



*Н. Ф. Козлов*



*Ю. Н.  
Разумовский*



*И. Е. Юдин*



*Вид завода 1972 год*



*П. П.  
Фирсанов*



*Б. В. Мерков*



*В. В. Зуб*



*А. Н. Кузнецов*



*В. Н. Басов*



*В. Д. Логинов*



*И. Б. Угланов*



*В. А.  
Серебренников*



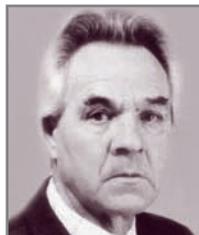
*Ю. П. Мигачёв*



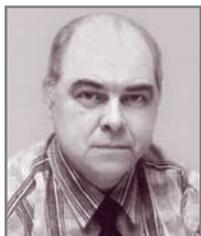
*С. А.  
Захаренков*



*К. М. Ершов*



*Г. П.  
Прокашев*



*А. А. Курашов*



*Е. А.  
Семериков*



*И. С.  
Наконечный*



*А. В.  
Золотухин*



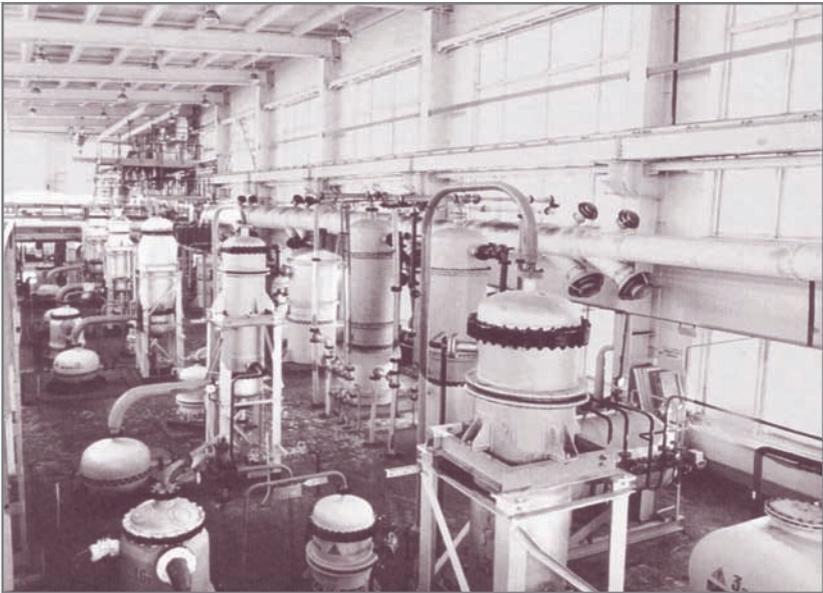
*Руководитель Минатома РФ В. Н. Михайлов  
(крайний слева) в цехе 200.  
Начальник цеха В. Ф. Ваулин рассказывает о производстве.  
На переднем плане – директор завода полимеров  
А. И. Масляков и генеральный директор  
ОАО КЧХК А. К. Денисов*



*Цех 200  
Производство изделий из фторопласта*



*Председатель правительства РФ В. С. Черномырдин в цехе 200.  
Слева – губернатор Кировской области В. А. Десятников,  
справа – главный инженер ОАО КЧХК А. С. Дедов*



*Производство сополимеров, корпус № 144,  
Отделение ректификации*



*Ефим Павлович Славский на строительстве нового производства КЧХК (справа А.К.Денисов, слева нач. строительства В.Е.Булат, в каске А.Н.Усанов)*



*Цех сополимеров №22*



*Угол проспекта Кирова и улицы Горького, 1956 год*



*Село Деветъярово, в котором жили заводчане в 1960-е годы*



*1990-е годы г. Кирово-Чепецк (вид с севера)  
Здание администрации города и гостиницы Двуречье*



*Заводуправление КЧХК, 2000-е годы*

# ГАЛОГЕН

Иллюстрации к разделу 1, рассказывающие о людях, создававших завод «Галоген»

(фотографии собраны из различных источников, включая книгу «От «ВЫШКИ» к «ГАЛОГЕНУ» - страницы истории», составленную Н.Н.Гашевой и С.А.Назаровым и материалы конференций по фторполимерам)

1942 год



*Первостроители.  
В центре - П. Д. Чеченев, директор завода*



*Бромный завод в начале  
1942 года*



*Буровые вышки у сырьевых  
скважин*

1960 годы



*Академик  
В. С. Шпак*



*М. А.  
Скрёбков,  
директор  
завода*



*А. М. Гуськов,  
главный  
инженер  
завода с 1961  
по 1966 гг.*



*С. А. Назаров,  
главный  
инженер  
завода с 1966  
по 1988 гг.*



*Завод в 1960 году*



*Г. Д. Острер,  
начальник  
технического  
отдела.  
50-е годы*



*В. Г. Чернаков,  
зам. главного  
инженера,  
парторг  
завода*



*И. П.  
Уклонский,  
первый  
начальник  
цеха 26*



*А. П. Краснов,  
начальник  
ЦЗЛ*



*Цех хладонов - 11 и 12*



*И. Т. Жуков,  
главный инже-  
нер ПУ ГИПХ*



*Я. В. Борисов,  
главный инже-  
нер проекта*



*Н. И. Романов,  
начальник  
отделения  
фторопластов*



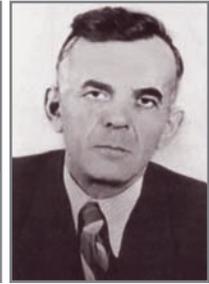
*И. С.  
Мастеровой,  
начальник  
йодного цеха и  
цеха 1*



*В. Ф. Морозов,  
первый на-  
чальник цеха  
21*



*Н. М. Ильин,  
начальник  
цеха 20*



*А. А. Иващин,  
начальник  
смены*



2000-е годы



*И. П. Уклонский,  
генеральный директор  
ОАО «Галоген»*

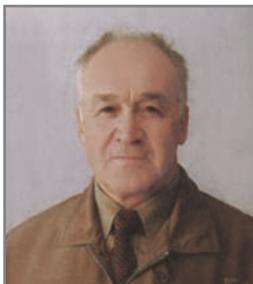


*Ю. В. Евстифеев,  
председатель совета  
директоров ОАО «Галоген»*





*В. Ф. Денисенков,  
главный инженер*



*В. Г. Малков,  
зам. генерального  
директора по  
производству*



*А. Н. Ильин,  
начальник ЦЛЮ*



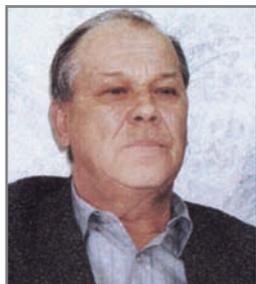
*С. Н. Минеев,  
начальник цеха 26*



*В. П. Лопаткина,  
зам. генерального  
директора по ка-  
честву, начальник  
ОТК*



*В. М. Кондюрин,  
зам. генерального  
директора по ком-  
мерческой работе*



*В. С. Аксенов, веду-  
щий специалист  
по фторорганике*



*А. А. Швыров,  
начальник техни-  
ческого отдела*



*Д. П. Баранов,  
главный  
энергетик*



*Ю. В. Катушенко,  
главный  
бухгалтер*



*Н. А. Давыдов,  
зам. начальника  
ЦЛО*



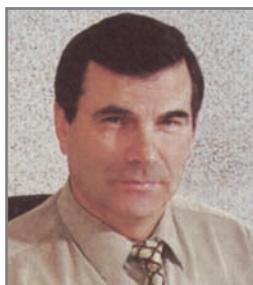
*А. В. Рефляк, зам.  
генерального  
директора по  
инвестициям*



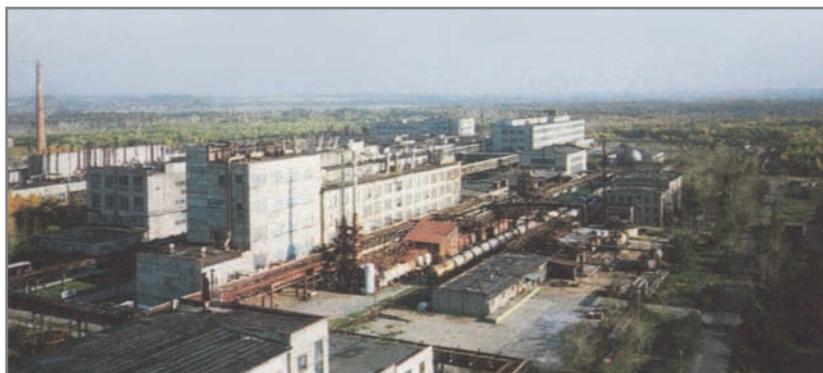
*В. Б. Ферстин,  
начальник отдела  
внешнеэкономиче-  
ских связей*



*В. Я. Байбородов,  
начальник отдела  
материально-тех-  
нического  
снабжения*



*Н. Н. Лялин, на-  
чальник отдела  
реализации и  
маркетинга*



*Приложение № 2 (к разделу 2)*

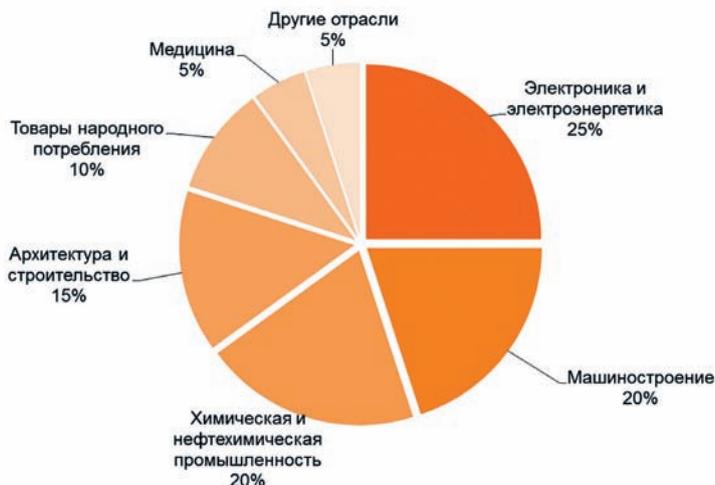
**Состояние рынка  
фторполимерных продуктов  
в диаграммах и рисунках**

## Иерархия рынка полимеров

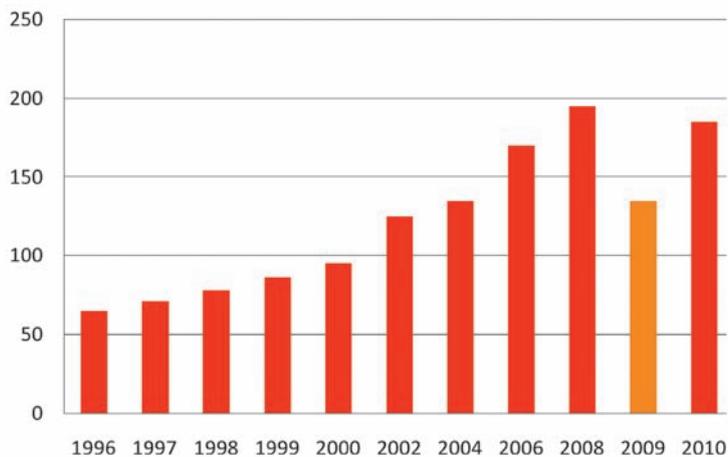


\* Полибензоимидазол (PBI), Полиимид (PI), Полиамидимид (PAI), Полиэфиркетон (PEEK), Высокотемпературный полисульфон (HTS)

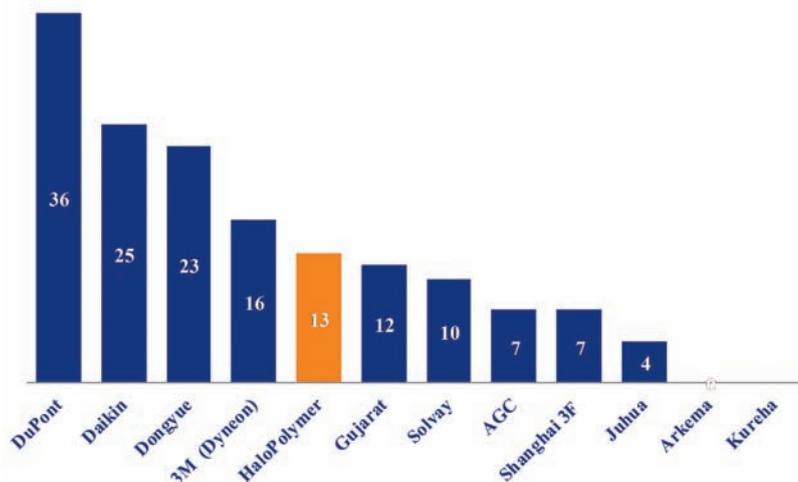
## Основные отрасли потребления фторполимеров



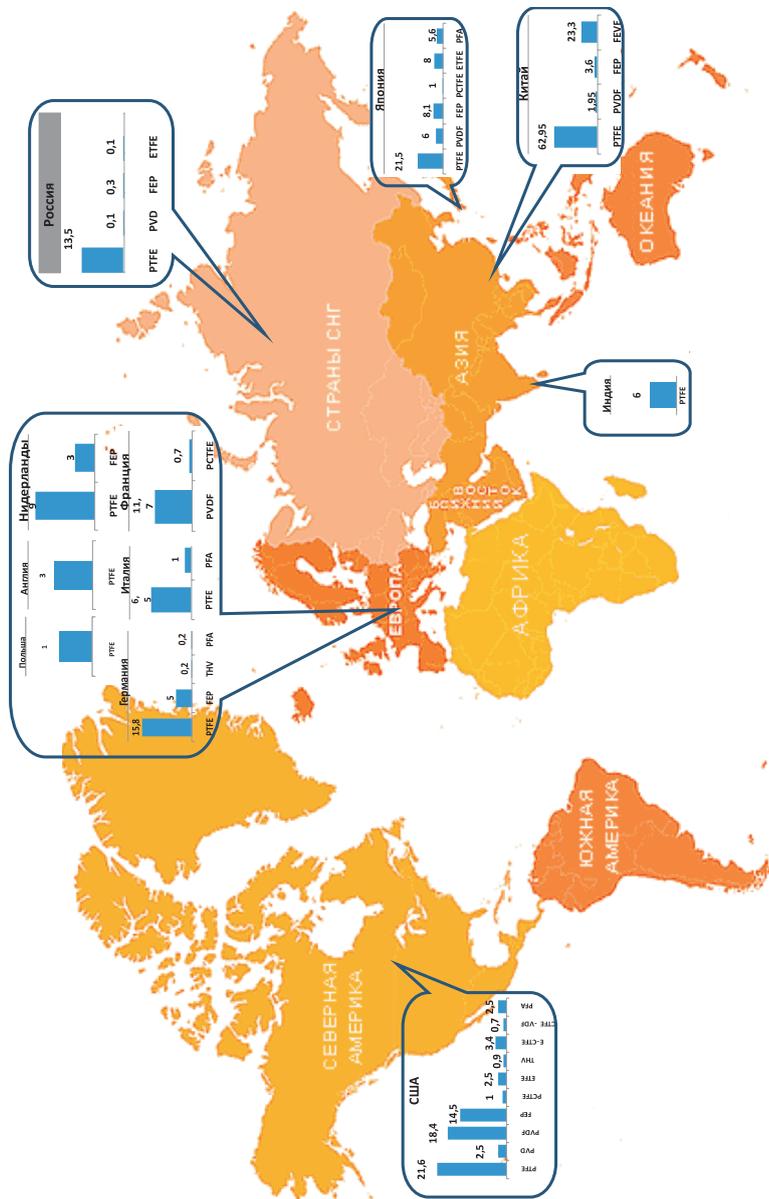
## Мировое производство фторполимеров в тыс. тонн



## Основные производители ПТФЭ в 2011 году, тыс. тонн

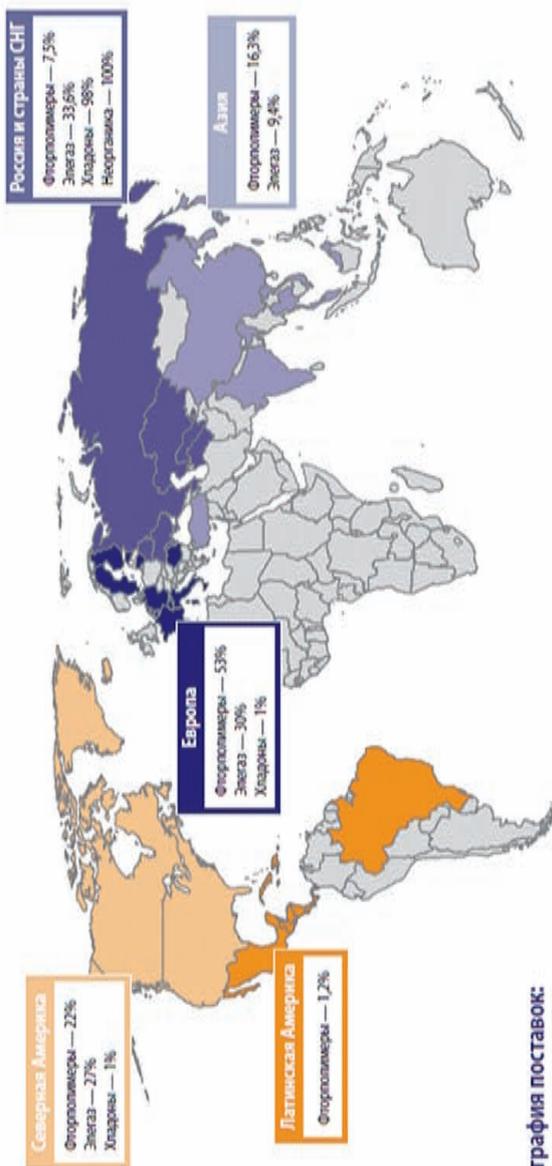


# Концентрация мощностей по производству фторполимеров тыс. тонн, 2011 год



## Структура российского экспорта фторполимеров

Доли регионов в поставках продукции на мировой рынок



География поставок:

Россия и страны СНГ.

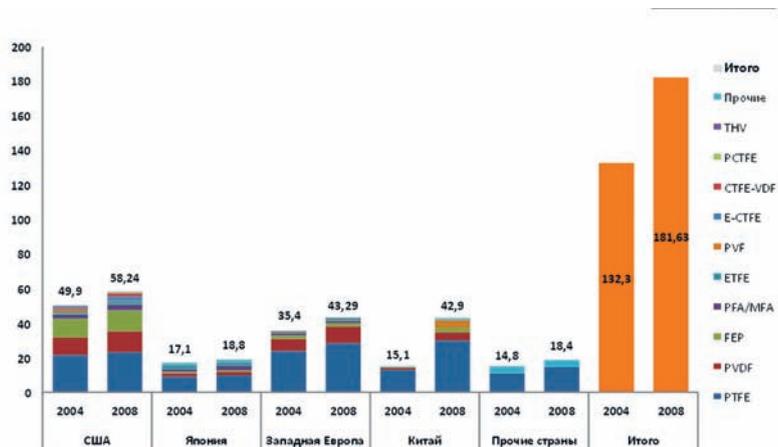
Европа: Бельгия, Германия, Италия, Литва, Нидерланды, Румыния, Финляндия, Франция, Швейцария, Швеция, Эстония.

Азия: Вьетнам, Израиль, Индия, Китай, Малайзия, Сингапур, Таиланд, Тайвань, Турция, Южная Корея, Япония.

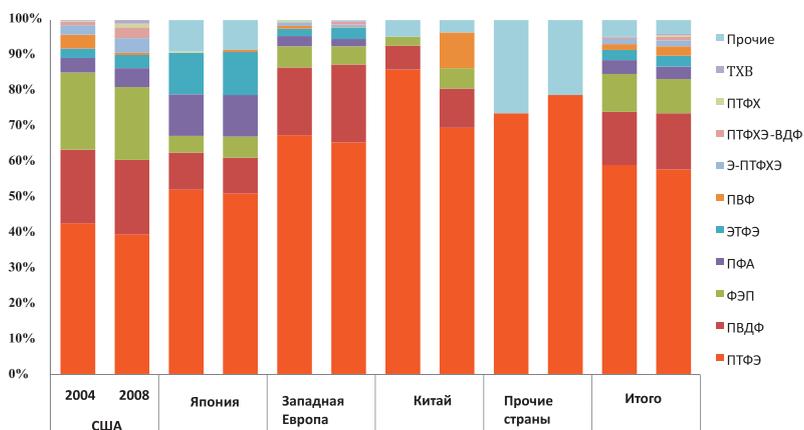
Северная Америка: Канада, США.

Латинская Америка: Бразилия, Мексика.

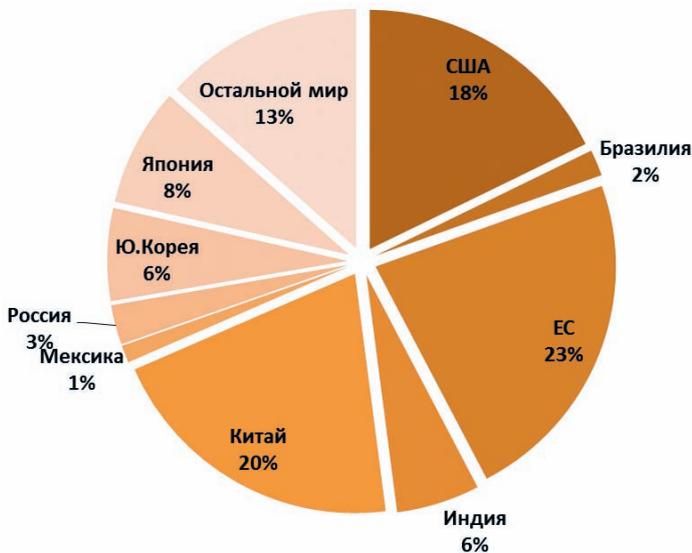
## Докризисная структура потребления фторполимеров по странам



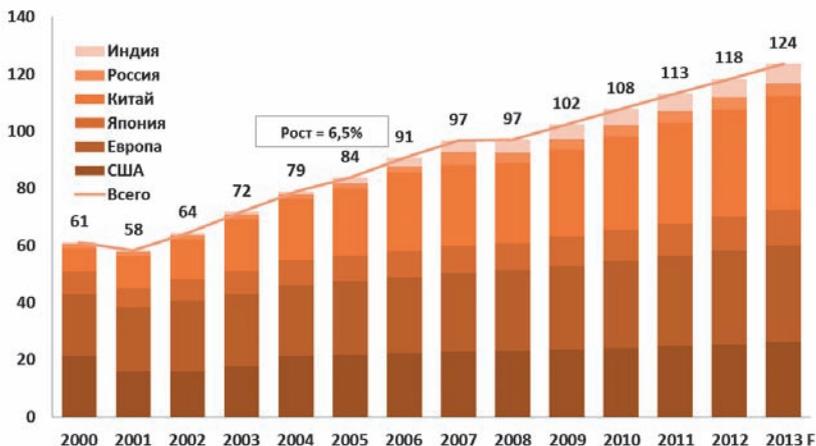
## Региональная структура потребления фторполимеров в мире



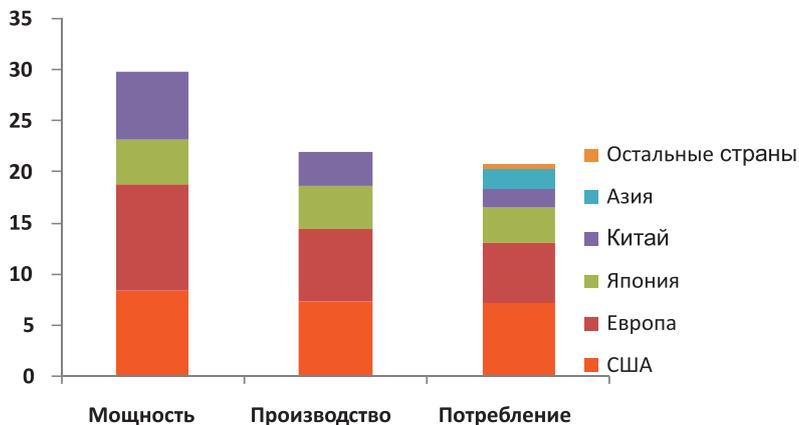
## Потребление ПТФЭ по регионам в 2011 году



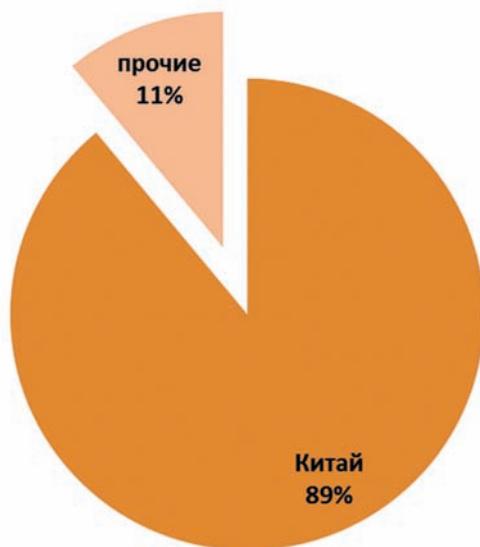
## Прогноз потребления ПТФЭ в тыс. тонн в год



### Производство и потребление фторкаучуков в 2011 году, тыс. тонн



### Структура импорта фторполимеров в РФ в 2011 году



## **Примеры российской фторполимерной продукции**



**Порошок  
фторопласта-4**



**Гранулированный  
фторопласт-4МБ  
(ФЭП)**



**Пластины из  
фторопласта-4**



**Изделия  
на основе  
фторопласта-4**



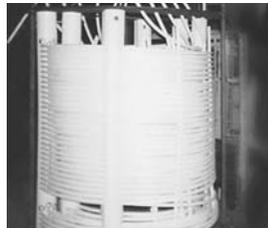
**Лабораторная  
посуда из  
фторопласта-4**



**Сложные изделия  
из фторопласта-4**



**Фторопластовая  
лента ФУМ**



**Теплообменный  
аппарат из  
фторопласта**



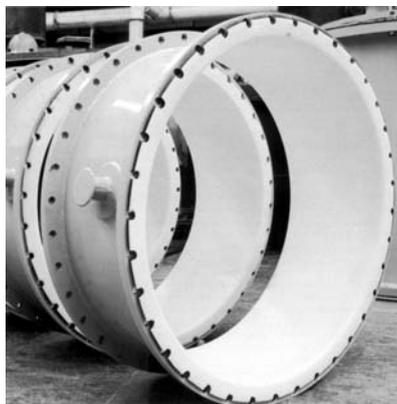
**Колпачковая колонна из фторопласта**



**Фторопластовый насос**



**Футерованные фторопластом трубы**



**Царга, футерованная фторопластом**

Приложение 3  
(к разделу 2)

**Российские  
переработчики фторполимеров**  
*(изготовители изделий из фторопластов, разработчики инженерных решений на основе фторполимеров и др.)*

(материалы собраны из различных открытых источников, включая Интернет и материалы конференций по фторполимерам)

Предприятие, логотип	Реквизиты	Продукция
<p><b>«Пластполимер» ОАО</b></p>  <p>Россия, Санкт-Петербург, Полустровский пр., д. 32          97 (812) 740-7300, 97 (812) 740-7342          ftorlon@plastpolymer.com</p>	<p>195197 г. Санкт-Петербург, Полустровский пр. 32  <b>polymer@mv4226.spb.edu</b>          Телефон:          (812) 540-20-45          Факс:          (812) 540-30-01,  <b>Рук. отдела:</b>          Логинова Н. Н.          д.т.н. тел:          (812) 540-89-77,          факс:          (812) 740-73-11,  <b>ftorlon@plastpolymer.org</b></p>	<p>Пластполимер – не только разработчик, но и производитель, и переработчик ФП.          Он представляет широкий ассортимент фторполимерной продукции от сырья до изделий.</p>

<p><b>ГРУППА предприятий холдинга «ЭКСПО-Кр»</b></p> <p><b>В том числе:</b></p> <p>- <b>Рошальский завод фторопластовых изделий,</b></p> <p>- <b>ООО «ИнжХимСервис»,</b></p>  <p><b>ИнжХимСервис</b></p> <p>- <b>ООО «ПолимерСбыт»,</b></p> <p>- <b>ООО «Ф-Сервис» г. Пермь</b></p>	<p>Москва, ул. Старо- алексеевская, д.7 тел. : +7(495) 725-27-58 факс: +7(495) 626-10-20 mob^ +7(916)576 06 20 Генеральный директор Ушерович Е.М. <b>f9-info@mail.ru</b> <b>info@fluoroplast.ru</b> <b>www.fluoroplast.ru</b></p> <p>Московская обл., г.Рошаль, ул. Косякова, 18. Гендиректор Ю.О.Боровков тел. 5-14-69, т/ф 5-10- 82.</p> <p>г. Кирово-Чепецк, Кировской области, ул.Заводская, д.5 <b>www.i-h-s. ru</b></p> <p>г. Сергиев-Посад, Московской обл. <b>info@polimersbut.</b> <b>ru</b></p> <p>г. Пермь, В.А.Сухой <b>f-servis2010@</b> <b>yandex.ru</b></p>	<p><b>Фторполимеры, изделия и заготов- ки из фторопластов. Комплектные от- грузки из Кирово- Чепецка, Москвы, Санкт-Петербурга, Перми и Симферополя. Комплекс инжини- ринговых услуг в области фторопла- стовых покрытий Производитель фторопластовых плёнок, а также заготовок из фто- ропластов и ком- позитов. Инжиниринговые услуги, футеровка емкостного оборудо- вания, точеные изделия из фторо- пластов. Инжиниринговые услуги, футеровка элементов трубо- проводов и емкост- ного оборудования фторопластами, полиэтиленом и полипропиленом</b></p>
--	--	--

<p align="center"><b>ВНИИ авиационных материалов ФГУП ГНЦ РФ «ВИАМ»</b></p> 	<p>Генеральный директор, академик РАН Евгений Николаевич Каблов, тел.: +7(499)261-86-77; факс: +7(499)267-86-09 E-mail: admin@viam.ru Internet: www.viam.ru Зам. директора Чурсова Лариса Владимировна 261-4349</p>	<p>Разработки и опытные производства: Кремнийорганические (в том числе фторсилоксановые) и полисульфидные герметики, компаунды, огне-, теплозащитные материалы и многое другое</p>
<p align="center"><b>ПКП «МИТО», ООО</b></p> 	<p align="center">613044, Кировская обл., г.Кирово-Чепецк, ул.Школьная 1а, тел.(83361) 613-76, 618-60. Гендиректор И.Н.Лозовский. mito@mito. kchepetsk.ru www.mito.ru</p>	<p>Широкий ассортимент изделий из фторопласта-4 для использования в различных областях техники</p>
<p align="center"><b>«Промарматура», ООО</b></p> 	<p align="center">613040 Кировская обл. г. Кирово-Чепецк, ул. Строительная, 4/1 promarmatura92@ mail.ru Гендиректор Т.С Мухммедзянов. Телефон /Факс: (83361) 223-07</p>	<p>Высокоточные изделия из фторопластов и различных композитов для массового и эксклюзивного потребителя. Соответствие высоким стандартам позволяет производить изделия для космоса и морских глубин, атомной энергетики, нефтегазовой и оборонной промышленности</p>

<p><b>«Фторопластовые технологии», ЗАО</b></p> 	<p>194100, Санкт-Петербург, ул. Александра Матросова, д.4, к. 2, литер Л, тел. (812) 324-75-35          Николай Валерьевич Дьяченко:          E-mail: <a href="mailto:ftoroplast@chem-com.ru">ftoroplast@chem-com.ru</a>  <a href="http://www.ftoroplast.com.ru">www.ftoroplast.com.ru</a></p>	<p>Производитель различных изделий из фторопласта. Имеется участок по производству строганной ленты Ф4 марки ПН</p>
<p>Завод по переработке пластмасс им. «Комсомольской»</p> 	<p>194044 г. Санкт-Петербург, Смолячкова, 4/2          Г/Д Цыбуков Сергей Иванович          Телефон: +78125421521          Факс: +78122488729,  <a href="mailto:tsybukov@kp-plant.ru">tsybukov@kp-plant.ru</a>          Дариенко Ирина Николаевна – генеральный директор ООО «Институт полимеров»          (812) 542-71-48  <a href="mailto:darienko@kp-plant.ru">darienko@kp-plant.ru</a></p>	<p>Изделия из фторопластов и реактопластов, обучение специалистов</p>
<p><b>«Кедрон - Пермь», ООО</b></p> 	<p>614007 г. Пермь, ул. 25 Октября, 72. Тел.: +7(342) 241-68-00          Факс: +7(342) 241-68-00          Директор Смирнов В.В.          E-mail: <a href="mailto:ptfe@kedron.ru">ptfe@kedron.ru</a>          Web: <a href="http://www.kedron.ru">www.kedron.ru</a></p>	<p>Производит и поставляет точные изделия из фторопласта, полиамида, полиуретана и композиций</p>

<p align="center"><b>«Уральская химическая компания» (Уралхимпласт), ОАО</b></p>	<p align="center">622012, Свердловская обл. г. Нижний Тагил, Северное шоссе, 21, тел/факс (3435)32-40-31, Г/Д Воробьев Дмитрий Борисович, +7 /3435/ 34-62-01 D.Vorobyev@ucp.ru e-mail: ucp@ucp.ru <b>www.ucp.ru</b></p>	<p>Основные производства: изделия из фторопласта, а также пентаэритрит, формалин, пластификаторы, аминопласт, кабельный пластикат</p>
<p align="center"><b>Институт химии ДВО РАН</b></p> 	<p align="center">690022, Владивосток, проспект Столетия 159, Институт химии ДВО РАН Дилер ООО «Владфорум» 690033, Приморский край, г. Владивосток, ул. Иртышская, 12, офис 214. т/ф (4232) 36-44-70, 313-799, 718-758, 720—820. <b>forum@forumshop.ru</b></p>	<p>Ультрадисперсные порошки политетрафторэтилена, предназначенные для сокращения затрат на эксплуатацию техники, включая транспортные средства.</p>
<p align="center"><b>Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова ФГУП НИФХИ</b></p> 	<p align="center">Генеральный директор Куляпин Владимир Павлович, Руководитель НТЦ С.А.Хатипов Россия, 105064, Москва, пер. Обуха, д. 3-1/12, стр. 6 Тел.: (495) 917-32-57 / Факс: (495) 917-24-90 E-mail: secretary@ cc.nifhi.ac.ru</p>	<p align="center">Научно-технический центр материаловедения изготовитель ФОР-ПЛАСТА НТЦ сформировался на основе лабораторий, занимавшихся исследованиями полимеров и композиционных материалов.</p>

<p><b>ООО «Кирово-Чепецкий полимер»</b></p>	<p>г.Кирово-Чепецк, Кировская обл., ул.Монтажная,5 Тел.: (83361) 42449, 48429 ФАКС: (83361) 42449 Ген. директор С.В.Анохина E-mail: polimer_ cheretsk@inbox.ru Сайт: f9-polymer.ru</p>	<p>Услуги по проектированию, изготовлению, реконструкции и защите технологического и вспомогательного оборудования для химической, нефтяной и других отраслей промышленности</p>
<p><b>ООО «Фторполимерные технологии» -«ТОМФЛОН»</b></p>	<p>г.Томск, ул. И.Болотникова,7 Тел: (3822) 58-40-31, 59-19-55 Факс: (3822) 58-40-30 Генеральный директор С.В.Пятов E-mail: tomflon@mail.tomsknet.ru</p>	<p>Фторопластовые порошки и смазки на базе фторполимеров</p>
<p><b>«Поликс+», ЗАО</b></p>	<p>613049 Кировская обл. г. Кирово-Чепецк ул. Ленина,. 68 Телефон: (83361) 41808, Факс: (83361) 35599, Г/д Степанов Юрий Геннадиевич 4-59-22 www.poliks.ru f4@polix.kchepetsk.ru</p>	<p>Производит различные изделия из фторопластов по чертежам</p>

<p><b>ЗАО</b> <b>«Пластполимер-Т»</b></p>	<p>195030 г. Санкт-Петербург, ул. Коммуны, д. 67. Тел.: +7(812)527-65-84, 527-64-46 Факс: +7(812) 527-64-65</p>	<ul style="list-style-type: none"><li>- шланги высокого и низкого давления</li><li>- трубы из фторопласта</li><li>- уплотнительные материалы</li><li>- электроизоляционные материалы</li><li>- антикоррозионные материалы</li><li>- антиадгезионные покрытия</li><li>- футерованные изделия</li><li>- нефтестойкая пленка</li></ul>
<p><b>ООО</b> <b>«ПромПолимер»</b></p>	<p>450022, г. Уфа, ул. Менделеева, 134 Почтовый адрес: 450022, г. Уфа, а/я109 <a href="mailto:ufapolimer@mail.ru">ufapolimer@mail.ru</a></p>	<p>поставки любых изделий из материала фторопласта, инжиниринговые услуги</p>
<p><b>ООО</b> <b>«Константа-2»</b></p>	<p>г.Волгоград, ул. Елисеева, 3 <a href="mailto:secret@constanta-2.ru">mailto:secret@constanta-2.ru</a> Тел/факс: (8442) 97-26-40, 95-54-79, 95-99-23, 94-55-56, Г/Д Зерщиков Константин Юрьевич, <a href="mailto:secret@constanta-2.ru">secret@constanta-</a></p>	<p>Кольца резиновые во фторопластовой оболочке (РФК) для жестких условий эксплуатации, фторопластовые и др. уплотнения</p>

<p><b>ООО «Химпласт»</b></p>	<p>г. Новосибирск, ул. Гоголя, 194, корпус 35, (383) 2091327, (913) 7882888, Бо- рецкий Павел Сергеевич, (913)3813819, Усенко Дина Витальевна <a href="mailto:himplast054@ngs.ru">himplast054@ngs.ru</a></p>	<p>Пленки и ленты из фторопласта Ф-4, изделия из фторопласта, плен- ки ПВХ</p>
<p><b>ЗАО Научно- производственный комплекс «Экофлон»</b></p>	<p>г. Санкт- Петербург, Коломенская ули- ца, 4а , тел.(812) 764 02 59; тел./факс: (812) 764 55 42; <a href="mailto:ecoflone@mail.wplus.net">ecoflone@mail. wplus.net</a>. Г/Д Дьяков Вале- рий Евгеньевич</p>	<p>Протезы, Офталь- мология, Общая хирургия, Пленки, Шовный матери- ал, Стоматология, Челюстно-лицевая хирургия</p>
<p>Производственное предприятие «Покров»</p> 	<p>Новосибирск +7 (383) 348-74-53, 357-03-04 <a href="mailto:pokrov92@yandex.ru">pokrov92@yandex.ru</a>, <a href="mailto:pokrov@pokrov.su">pokrov@pokrov.su</a>.</p>	<p>тефлоновое покрытие, противень, кондитерские формы</p>

## **Таблицы свойств**

**фторполимеров, композитов на их основе  
и фторированных материалов**

(таблицы составлены по данным ЦЗЛ КЧХК,  
ОАО «ГалоПолимер» и материалам докладов на  
конференциях по фторполимерам)

## Характеристики фторопласта Ф-4

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

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

В зависимости от скорости охлаждения (до температуры ниже 250°C) после спекания можно получить закаленные изделия со степенью кристалличности  $\approx 50\%$  и плотностью  $\approx 2,15$  г/см<sup>3</sup> или незакаленные со степенью кристалличности более 65% плотностью выше 2,20 г/см<sup>3</sup>.

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

*\*Примечание авт.: вопросы плавления кристаллитов ПТФЭ требуют дополнительного изучения.*

Таблица 4.1.1.

## Соотношение степени кристалличности и плотности

Степень кристалличности, %	Плотность при 23°C, г/см <sup>3</sup>	Степень кристалличности, %	Плотность при 23°C, г/см <sup>3</sup>
40,0	2,12	69,4	2,21
43,2	2,13	72,8	2,22
46,5	2,14	75,2	2,23
49,7	2,15	78,0	2,24
53,0	2,16	80,7	2,25
56,3	2,17	82,6	2,26
59,7	2,18	85,2	2,27
63,1	2,19	89,0	2,28
66,5	2,20	-	-

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

Данные о зависимости удельного объема и плотности от температуры для образца со степенью кристалличности 68% (плотность медленно охлажденного изделия) приведены в таблице 4.1.2:

Таблица 4.1.2.

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

Температура, °С	Удельный объем, см <sup>3</sup> /г	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура, °С	Удельный объем, см <sup>3</sup> /г	Плотность, г/см <sup>3</sup>
-50	0,440	2.27	175	0,4769	2,10
-25	0,443	2.26	200	0,482	2,08
0	0,447	2.24	225	0,488	2,05
+25	0,453*	2.21	250	0,495	2,02
+50	0,456	2.19	275	0,503	1,99
+75	0,459	2.18	300	0,514	1,95
+100	0,463	2.16	325	0,534	1,88
+125	0,467	2.14	327	0,640**	1,57
+150	0,471	2.12	350	0,655	1,53

\*При нагревании от 19,6 до 22 °С удельный объём увеличивается на 0,74%.

\*\*При 327 °С удельный объём увеличивается на 20%.

Таблица 4.1.3.

**Основные показатели физико-механических свойств  
фторопласта-4**

<b>Разрушающее напряжение, кгс/см<sup>2</sup></b>	<b>Значения</b>
<b>при растяжении:</b>	
- незакаленный образец (кристалличность 50-80%)	140-350*
- закаленный образец (кристалличность 50%)	160-315*
<b>при сжатии:</b>	
- напряжение при 1%-ной деформации	100
- напряжение 10%-ной деформации	185
Сопротивлению изгибу (стрела прогиба 6 мм)	185
Относительное удлинение при разрыве %	250-500
Остаточное удлинение, %	250-350
Напряжение при 10%-ном удлинении, кгс/см <sup>2</sup>	110-120
<b>Модуль упругости, кгс/см<sup>2</sup></b>	
- при изгибе при 20 <sup>0</sup> С	4700-8500
- при сдвиге 20 <sup>0</sup> С	2700
Ударная вязкость, кгс·см/см <sup>2</sup>	100 (не ломается)
<b>Ударное растяжение, кгс·см/см<sup>2</sup> (DIN 53448)</b>	
- при 20 <sup>0</sup> С	650
- при 23 <sup>0</sup> С	680
<b>Твердость:</b>	
по Бринеллю, кгс/мм <sup>2</sup>	3-4
<b>по Шору при 20<sup>0</sup>С:</b>	
- шкала С	85-87
- шкала D	55-59
Твердость по Роквеллу (шкала I)	80-95

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

Таблица 4.1.А.

Сравнительные характеристики  
незакалённых и закалённых образцов Ф-4

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

Таблица 4.1.5.

**Физико-механические свойства фторопласта-4 при  
низких температурах**

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

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

Таблица 4.1.6.

**Зависимость деформации фторопласта-4 при сжатии от температуры**

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

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

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

Ниже в таблице 4.1.7 приведены значения пределов текучести  $\Phi - 4$  для некоторых температур, рассчитанные по этой формуле:

Таблица 4.1.7.

**Значения пределов текучести  $\Phi-4$  для некоторых температур**

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

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

*\*Примечание авторов.*

*Формула приведена в книге Чегодаева Д. Д., Наумовой З. К. и Дунаевской Ц. С. Фторопласты. Л.; Госхимиздат, 1960 г. Ряд учёных справедливо считают эту закономерность неверной и не подходящей для всех видов фторополимеров. В связи с этим пользоваться данной формулой мы не рекомендуем до более глубокого её анализа.*

**Явление ползучести**

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

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

где  $\gamma_t$  - деформация за  $t$  сутки;  $\gamma_1$  - деформация за 1 сутки;  $a$  - коэффициент, зависящий в основном от температуры и в меньшей степени от нагрузки, если она не превышает 40-50% предела текучести.

Значения коэффициента  $\alpha$  и некоторые данные о ползучести для образцов со степенью кристалличности 50% приведены в таблице. Деформация за 1 сутки ( $\gamma_1$ ) при других нагрузках и температурах определяется опытным путем. При степени кристалличности 65-68% ползучесть меньше.

Таблица 4.1.8.

**Ползучесть фторопласта-4**

Температура, °С	Нагрузка, кгс/см <sup>2</sup>	Деформация, %		Коэффициент $\alpha$
		1 сут ( $\gamma_1$ )	4 сут ( $\gamma_4$ )	
Сжатие				-
20	33	6,00	6,25	0,030
20	21	3,05	3,19	0,032
Растяжение				-
40	28	2,72	2,87	0,038
100	28	5,58	5,90	0,040
140	21	4,67	4,94	0,042
200	14	4,08	4,50	0,048
250	14	5,17	5,58	0,055

**Коэффициент трения**

Данные о зависимости коэффициента трения Ф-4 от статической и динамической нагрузки (при малых скоростях коэффициенты трения фторопласта-4 по стали без смазки одинаковы) приведены в таблице 4.1.9.

Таблица 4.1.9.

**Зависимость коэффициента трения Ф-4 от нагрузки**

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

Примечание: при наличии смазки  $K_{тр}$  примерно в 2 раза меньше.

Динамический коэффициент трения фторопласта-4 по стали без смазки при нагрузке  $\sim 20$  кгс/см<sup>2</sup> зависит от скорости скольжения:

Таблица 4.1.10.

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

**Теплофизические свойства фторопласта Ф-4**

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

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

Неспеченный фторопласт-4 (в виде порошка) имеет степень кристалличности 95 - 98%, после спекания - от 50% (закаленный) до 68 - 70% (незакаленный). Ниже 19,6<sup>o</sup>C элементарная ячейка кристалла фторопласта-4 состоит из 13 групп CF<sub>2</sub>, выше 19,6<sup>o</sup>C - из 15 групп CF<sub>2</sub>. При 19,6<sup>o</sup>C трехклиномерная\* упаковка переходит в менее упорядоченную, гексагональную\*, что сопровождается увеличением объема кристаллитов на 0,0058 см<sup>3</sup>/г (1,2 объемн.

%), или увеличением объема образца при степени кристалличности 68% на 0,74%. При наличии внешнего давления точка перехода понижается на 0,013°C на каждую атмосферу. При 30°C имеет место второй переход кристаллической структуры, но изменение объема составляет едва 1/10 часть изменения объема при 19,6°C. Под высоким давлением (4500 кгс/см<sup>2</sup> при 70°C) возникает третий переход.

\*трехклиномерная - три неравные, под косыми углами, кристаллические оси.

\*гексагональная - тройная ось симметрии.

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

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

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

Ниже в таблицах 4.1.11, 4.1.12, 4.1.13 приведены некоторые теплофизические свойства фторопласта-4.

Таблица 4.1.11.

**Теплофизические свойства фторопласта-4**

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

Таблица 4.1.12.

**Зависимость коэффициента теплового линейного расширения от температуры**

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

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

Таблица 4.1.13.

Данные усреднённого коэффициента теплового линейного расширения (КЛТР), приведенные ниже, относятся к образцам, в которых полностью отсутствуют внутренние напряжения:

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

\* От размера при 25°С.

#### Электрические свойства фторопласта-4

Показатели электрических свойств фторопласта-4 приведены в таблицах 4.1.14, 4.1.15.

Таблица 4.1.14.

**Показатели электрических свойств фторопласта-4**

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

Таблица 4.1.15.

**Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты**

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

*Примечания:*

1. Тангенс угла диэлектрических потерь остается постоянным при температуре от -60 до 250°C.

2. Прогрев при 300°C в течение 6 месяцев не влияет на диэлектрические свойства фторопласта-4.

### Химические свойства

Фторопласт-4 является самым стойким из всех известных материалов - пластмасс, металлов, стекол, эмалей, сплавов и т.п. На него совершенно не действуют кислоты, окислители, щелочи, растворители. На фторопласт-4 действуют только расплавленные щелочные металлы и их комплексные соединения с аммиаком, нафталином, пиридином, а также трехфтористый хлор и элементный фтор при повышенных температурах. При температурах выше 327°C фторопласт набухает в жидких фторуглеродах, например в перфторкеросине. При 20°C фторопласт-4 слегка набухает (3 - 9%) в фторхлорсодержащих газах (фреонах). Выше 350°C фторопласт-4 реагирует с щелочеземельными металлами и их соединениями (окислами и карбонатами), а также с окислами некоторых других металлов (свинца, кадмия, меди). Фторопласт-4 не смачивается водой при кратковременном погружении (угол смачивания 126°), но смачивается при длительном пребывании в дистиллированной воде (15 - 20 суток). В соленой воде (например, морской) на поверхности фторопласта-4 через 15 - 20 суток отлагается пленка солей, смываемая дистиллированной водой.

**Водопоглощение** за 24 часа (и более продолжительное время) – на уровне ошибки взвешивания (0,00%).

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

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

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

Данные о газопроницаемости пленки из фторопласта-4 (при отсутствии пор) толщиной 0,1 мм при 20°C [в см<sup>3</sup>/(см·с·мм рт. ст.)] приведены в таблице 4.1.16.

Таблица 4.1.16.

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

При наличии пористости проницаемость может увеличиваться до 1000 раз.

### **Прозрачность плёнок**

Фторопласт-4 прозрачен для видимого света только при малой толщине пленки (см. таблицу 4.1.17).

Таблица 4.1.17.

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

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

Таблица 4.2.1.

**Электрические и физические свойства фторполимеров**

Свойство	Ф-4	Ф-4Д	Ф-4МБ	Ф-40 Ф-40М	Ф-42	Ф-2М	Ф-3	Ф-3М	Ф-32Л
<b>Электрические свойства</b>									
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом/м	$10^{15}$ - $10^{18}$	$10^{14}$ - $10^{18}$	$>10^{15}$	$5 \cdot 10^{14}$ - $10^{15}$	$10^9$ - $10^{10}$	(0,5-9) · $10^{11}$	$10^{15}$ - $10^{18}$	$5 \cdot 10^{14}$ - $10^{15}$	$>10^{14}$
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	$>10^{17}$	$>10^{17}$	$>10^{16}$	$10^{12}$ - $10^{14}$	$10^{10}$ - $10^{11}$	-	$10^{16}$ - $10^{17}$	(0,5-1) · $10^{17}$	-

Тангенс угла	диэлектрических потерь									
	(2-2,5) 10 <sup>-4</sup>	(2-3) 10 <sup>-4</sup>	(2-3) 10 <sup>-4</sup>	(2-3) 10 <sup>-3</sup>	(2-3) 10 <sup>-2</sup>	(1,2-2) 10 <sup>-2</sup>	2·10 <sup>-2</sup>	(1-1,5) 10 <sup>-2</sup>	(1-2) 10 <sup>-3</sup>	(1,5-2) 10 <sup>-2</sup>
При 1 кГц	(2-2,5) 10 <sup>-4</sup>	(2-3) 10 <sup>-4</sup>	(2-3) 10 <sup>-4</sup>	(2-3) 10 <sup>-3</sup>	(2-3) 10 <sup>-2</sup>	(1,2-2) 10 <sup>-2</sup>	2·10 <sup>-2</sup>	(1-1,5) 10 <sup>-2</sup>	(1-2) 10 <sup>-3</sup>	(1,5-2) 10 <sup>-2</sup>
При 1 МГц	(2-2,5) 10 <sup>-4</sup>	(2-3) 10 <sup>-4</sup>	(6-8) 10 <sup>-4</sup>	(6-8) 10 <sup>-3</sup>	0,1-0,2	0,17	(0,7-1)8 10 <sup>-2</sup>	<0,02		
Диэлектрическая проницаемость										
При 1 кГц	1,9-2,1	1,9-2,2	1,9-2,1	2,5-2,6	9-11,3	8-10	2,8	2,7	2,5-2,7	
При 1 МГц	1,9-2,1	1,9-2,2	1,9-2,1	2,5-2,6	8,2	7	2,3-2,8	2,5-3,0	2,5-2,7	
Электрическая прочность (толщина образца 2мм), МВ/м	25-27 б=4мм	25-27 б=4мм	25-35	20-25	10,6-17	18-22	20-25	23-26	20-30	
Дугостойкость, секунд	250-700	250-700	165	72	-	>350	>350	-	-	
Физические свойства										
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2150-	2190-	2140-	1650-	1900-	1750-	2090-	2020	1920-	
	2190	2260	2170	1700	2000	1800	2160		1950	
Температура плавления кристаллов, °С	327	327	230-250	250-270	150-160	142-156	210-215	170-190	105	

Температура стеклования, °С	-120	-120	-90	-100	-45		50	46	30
Теплостойкость по Вика, °С	110		90-120	140	97-105	95-118	130	46	30
Удельная теплостойкость, кДж/кг·К	1,04	1,04	1,17				0,92		
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	0,25	0,29	0,26	0,24			0,2-0,4		
КТТР-10 <sup>5,1</sup> , °С	8-25	8-25	9	6-9	9-12	8-12	6-12	7-12	
Рабочая температура, °С									
минимальная	-269	-269	-180	-100	-60	-55	-195	-195	-60
максимальная	260	260	200	200	200	150	125	125	150-170

Таблица 4.2.2

Механические и прочие свойства фторполимеров

Свойство	Ф-4	Ф-4Д	Ф-4МБ	Ф-40	Ф-42	Ф-2М	Ф-3	Ф-3М	Ф-32Л
Прочность при разрыве, МПа	14,7-33	12,7-30	15,6-28	20-42	14,6-45,1	34,3-55	26,5-44,1	23,5-44	8,3-27,5
Относительное удлинение при разрыве, %	250-500	250-500	270-360	100-350	200-580	350-550	60-200	150-250	150-300
Модуль упругости, МПа									
при расширении/при сжатии	410/680	410/680	340-400/ -	1200/625-1270			1340-1580/1470		
При статическом	изгибе								
При 20°С	460-830	440-830	540-590	770-1500	390-490	930-1370	1140-2540	940-2260	490-690
При минус 60°С	1290-2700	1370-2700	940	1440-1730	1170-2740	3920-4420	2550	2060-2260	2750-3140

Разрушающее напряжение, МПа при сжатии / при статическом изгибе	11,8/ 10-14	11,8/ 10-14	15-16/ 20-29	50/ 29-33	-/29-39	-/54-83	49-59/ 60-75	-/ 34-58	
	125	125	>125	>125	134-190	147-210	20-150	Не разрушается	Не разрушается
Твердость по Бринеллю, МПа	29-39	29-39	29-49	55-66	39-49	68-88	100-130	68-78	29-39
Коэффициент трения по стали	0,04	0,04	0,05-0,2	0,09	0,04		0,30	0,15	0,04
Температура разложения	Более 415	Более 415	Более 380	Более 350	Более 360	Более 350	Более 315	Более 315	-
Термостабильность (потеря массы), %	0,2 (420°С, 3 час.)	-	0,1-0,4 (300°С, 3 час.)	0,2-0,3 (275°С, 5 час.)	0,2-0,6 (275°С, 5 час.)	0,05-0,2 (270°С, 5 час.)	0,05-0,2 (270°С, 5 час.)	0,1-0,3 (270°С, 5 час.)	0,1-1,0 (270°С, 5 час.)
Стойкость к действию	химических реагентов								

Кислоты концентрированные	С	С	С	С	С	С	С	С	С	С	С	С	С
Органические растворители	С	С	С	С	С	С	ОС	С	С	С	С	С	ОС
Щелочи	С	С	С	С	С	С	С	С	С	С	С	С	С
Окислители	С	С	С	С	С	С	-	С	С	С	С	С	С
Горючесть	Не горят	Не горят	Не горят	Не горят	Не горят	Не горят	Не горят	Самозатухают	Не горят				
Горючесть по кислородному индексу, %	95	95	100	30	75	100	100	100	100	100	100	100	-
Стойкость к облучению, Гр	$0,5-2 \cdot 10^4$	$0,5-2 \cdot 10^4$	$10^4$	$(1-3) \cdot 10^6$	$(0,5-2) \cdot 10^4$	$10^5$	-	-	-	-	-	-	-
Атмосферостойкость	Превосходная												

Таблица 4.2.3.

## Химическая стойкость фторполимеров

Среда	Концентрация, %	Температура, °С	Ф-4	Ф-4МБ	Ф-4М	Ф-4Д	Ф-2М	Ф-50
Азотная	Любая	20-150	С	С	С	С		
Борная	Любая	Кипения	С	С	С	С		
Бромистоводородная	40-50		С/С	С/С	С/С	С/С		
Кремнефтористоводородная	До 35		С/С	С/С	С/С	С/С		
Мышьяковая		25	С	С	С	С		
Серная	Любая	20-150	С	С	С	С	С	С
Соляная	1-37	100	С	С	С	С	С	
Фосфорная	Любая	20-130	С/С	С/С	С/С	С/С		
Фтористоводородная	До 50-60 и выше		С/С	С/С	С/С	С/С		
Хлорная	До 60		С/С	С/С	С/С	С/С		
Хлорноватистая			С/С	С/С	С/С	С/С	С/С	С/С

Хромовая	До 10 50		С/С С/С	С/С С/С	С/С С/С	С/С С/С	С/С С/С		
Цианистоводородная			С/С	С/С	С/С	С/С	С/С		
Бензойная	До 2,2		С/С	С/С	С/С	С/С	С/С		
Уксусная	Любая Ледяная		С/С С/С	С/С С/С	С/С С/С	С/С С/С	С/С С/С		
Уксусный ангидрид			С/С	С/С	С/С	С/С	С/С		С/С
Щавелевая			С/С	С/С	С/С	С/С	С/С		С/С
Щелочи концентрированные			С/С	С/С	С/С	С/С	С/С	С/С	С/С
Аммиак (газ)			С/С	С/С	С/С	С/С	С/С	С/С	С/С
Водород			С/С	С/С	С/С	С/С	С/С	С/С	С/С
Кислород			С/С	С/С	С/С	С/С	С/С	С/С	С/С
Углерода оксид			С/С	С/С	С/С	С/С	С/С	С/С	С/С
Фтор			С/С	С/С	С/С	С/С	С/С	С/С	С/С
Хлористый водород			С/С	С/С	С/С	С/С	С/С	С/С	С/С

Ацетон		20	С	С	С	С	С	С	С	С	С	С
Бензин		До 60	С	С	С	С	С	С	С	С	С	С
Бензол		20	С	С	С	С	С	С	С	С	С	С
Дихлорэтан			С/С	С	С	С/С						
Керосин			С	С	С	С	С	С	С	С	С	С
Сероуглерод		До 25	С	С	С	С	С	С	С	С	С	С
Этиловый		До 60	С	С	С	С	С	С	С	С	С	С
Толуол		До 70	С	С	С	С	С	С	С	С	С	С
Фенол		20	С	С	С	С	С	С	С	С	С	С
Хлороформ			С/С	С	С	С/С						

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

**Показатели качества выпускаемых фторкаучуков**

Наименование показателя	СКФ-32	СКФ-26	СКФ-260 НМ	Эла-фтор 2000	Эла-фтор 3000	Эла-фтор 7000
Вязкость по Муни:						
МБ (4+4) 160 <sup>0</sup> С	70-95	*	*	*	*	*
МБ (4+4) 150 <sup>0</sup> С	*	80-105	*	*	*	*
МБ (1+10) 121 <sup>0</sup> С	*	*	*	30-85	30-89	30-79
МБ (4+4) 100 <sup>0</sup> С	*	*	*	*	*	*
Динамическая вязкость 40% -го раствора в ацетоне, мПа·с	*	*	40-79	*	*	*
Массовая доля влаги, %, не более	0,15	0,15	0,5	0,5	0,5	0,5
Термостабильность (потеря массы), % не более 270 <sup>0</sup> С·5 час 300 <sup>0</sup> С·3 час	0,15	0,20	2,0	*	*	*
Усадка, %	16-25	16-25	*	*	*	*
Содержание F, %	54-55*	66-67*	66-67*	66-67	68-69	70-71
Содержание Cl, %	14-16*	-	-	-	-	-
Температура стеклования, <sup>0</sup> С	-17*	-17*	-17*	-17*	-13*	-5*

\*– не нормируется

Таблица 4.2.5.

**Сравнительные свойства резин на основе фторкаучуков и натурального каучука**

Наименование показателя	Резина на основе			
	фтор-каучука СКФ-32	фтор-каучука СКФ-26	Элафтор 3000	Натурального каучука
Предел прочности при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	190-250	140-180	110-150	180
Относительное удлинение при разрыве, %	100-260	130-220	200-300	550
Твердость по Шору	65-75	65-75	65-75	-
Морозостойкость, °С	от -20 до -30	от -20 до -30	от -13 до -20	-55
Теплостойкость, °С	+200	+250	+250	+100
Стойкость к маслам, озону	+	+	+	-

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

Марка материала	Параметры материала, режимы термообработки			Применение
	Средний размер частиц, мкм	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Интервал температур, °С	
Суспензионный политетрафторэтилен				
Ф-4ПН	100-180	450-520	320-390	Изготовление изделий повышенной надежности и электротехнических изделий
Ф-4ПН90	46-135	450-500	320-390	Для изготовления изделий повышенной надежности
Ф-4ПН40	25-45	350-420	320-390	Изготовление тонких пленок, листов, профильных изделий
Ф-4ПН20	6-20	350-420	320-390	Изготовление тонких пленок, листов, профильных изделий
Ф-4НМ	120-250	450-530	320-380	Изготовление изделий общего назначения
Ф-4М	70-110	450-550	320-390	Изготовление изделий повышенной надежности, стойких к знакопеременным нагрузкам

Ф-4А	550-780	650-800	320-390	Получение изделий автоматическим прессованием и поршневой экструзией
Ф-4ТГ	600-800	600-800	320-380	Получение изделий методом плунжерной экструзии
<b>Композиции ПТФЭ</b>				
Ф-4К20 Ф-4К15М5			375±5	Изготовление изделий антифрикционного назначения: подшипников скольжения, уплотнительных манжет, работающих при температурах от -60°С до +260°С
<b>Мелкодисперсный ПТФЭ</b>				
Ф-4НТД-2	5-20	200-800	375±5	Загуститель консистентных смазок, наполнитель красок, смазок, каучуков, сухая смазка в узлах трения для повышения износостойкости и снижения коэффициента трения
<b>Эмульсионный ПТФЭ</b>				
Ф-4Д	650-900	450-500	320-390	Для изготовления кабелей изоляции, СКП, ФУМ, трубок, труб, стержней
Ф-4ДМ	400-600	400-500	320-390	Для изготовления тонкостенных трубок и кабельной изоляции при высоких степенях сжатия

Таблица 4. 2.7.

Плавление фторполимеры

Наименование	Марка	ПТР, г/10 мин	Температура переработки, °С	Рабочая температура, °С		Применение
				нижняя	верхняя	
Ф-4МБ	А	2-7	220-380	-196	200	Электроизоляционные изделия, уплотнения, облицовка химической аппаратуры, трубы, лабораторная посуда, эластичные емкости
	Б	4,5-8	220-380	-196	200	
	ВН	0-8 (при 300 °С)	220-380	-196	200	
Ф-40 Ф-40М	П		200-380	-100	200	Прессованные прокладки и уплотнения, изоляция проводов и кабелей
	Ш	0,01-4	200-380	-100	200	
	ЛД	4-60	200-380	-100	180	
Ф-2М	Б	7-20	135-270	-55	150	Уплотнения, прокладки, футеровка, обмотка кабелей, защитные покрытия строительных конструкций
	В	4-7	135-270	-55	150	
	Е	3-8	135-270	-55	150	
	Ж	2-8	135-270	-55	150	

Ф-42	В	Вязкость раствора		-60	120	Волокно для спецодежды, сальниковые набивки, прокладки, трубы, анти- коррозионные, теплоизо- ляционные покрытия
	ЛД-1				120	
	ЛД-2				120	
	Л				120	
	П				120	
Ф-3	Б	240-260 (ТШП)	220-300	-195	170	Смотровые стекла, прес- сованные изделия, изно- состойкие покрытия
	В	265-285 (ТШП)				
Ф-3М	А	0,3-5	190-270	-195	125	Изделия и пленочные по- крытия для эксплуатации в агрессивных средах
Ф-50	П	1-20	230-390	-195	250	Гибкие трубы, детали на- сосов, пленки, изоляция проводов, химически стойкие волокна, футе- ровка труб
Ф-32Л	В	Вязкость раствора		-60	150-170	Для получения покры- тий, обладающих высокой стойкостью к агрессивным средам. Для изготовления влагозащитных пленок методом экструзии. Для изготовления высокока- чественных концентриро- ванных лаков
	Н				150-170	

Таблица 4. 2. 8.

Свойства перфторированных жидкостей и смазок  
ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк»

Показатель	Х-350	Кар-богал	ГЖН	ПФД	Б-1	М-1	УПИ	КСТ	КСК
Плотность кг/м <sup>3</sup> (температура °С)	1800 (25)	1850 (20)	1980 (20) 1940 (40) 1900 (60) 1855 (80)	2000 (20)	2000 (20)	1950 (20)	2000(20)	2000(20)	2000(20)
	1,18 (20)	0,87 (20)	100 (-40) 3,32(20)	2,7 (20)	230- 900 (-10) 15-35 (20) 3-5 (60)	1500- 4000 (-7) 50-110 (20) 1,8 (100)	2000- 6000 (20) 22,5(70)	30- 40(70)	Более 30(70)
Температура замерзания, °С	-30	-115	-70	От 0 до -10	От -30 до -17	От -14 до -10	От 0 до -5	От 0 до -5	0

Температура кипения, °С (давление мм рт. ст.)	75 (760)	103 (760)	160 (760)	142 (760)	80-100 (10) 200-225 (760)	100-120 (10) 225-250 (760)	более130 (10) более300 (760)	бо-лее145 (10) бо-лее300 (760)	более 145(10) более 300(760)
К-т теплового расширения (т-ра, °С) $\alpha \cdot 10^{-5}, ^\circ\text{C}^{-1}$	138 (0) 190 (76)	123 (0) 178 (102)	97(0)	10(0)	90(0)	70 (0) 78 (80)	Нет дан-ных	Нет дан-ных	Нет дан-ных
Давление насыщения паров при 20°С, атм.	0,141	0,048	0,0029	0,016 при 37°С	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001
Теплопроводность, мВт/м·°С	59,9	60,4	57,5	58	50-55	50-55	50-55	50-55	50-55
Содержание фтора, % масс.	73-78	73-78	73-78	73-78	73-78	73-78	73-78	73-78	73-78
Термическая устойчивость, °С	До 400-450	До 400-450	До 400-450	До 400-450	До 400-450	До 400-450	До 400-450	До 400-450	До 400-450
Пробивное напряжение без фильтр. (с фильтр), кВ/2,5 мм	18	(45)	(40)	20	18(43)	28(66)	25		

**Новые марки  
фторкаучуков и латексов  
ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк» (с 2007г.)**

Таблица 4.3.1.

**Фторкаучуки Элафтор серии 2000**

Показатели	Элафтор					
	2031	2041	2051	2061	2071	2081
Химический состав	Сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена					
Внешний вид	Гранулы					
Содержание F, % масс.	66					
Вязкость по Муни ML(1+10)121 <sup>0</sup> C	27-35	36-45	46-55	56-65	66-75	76-85
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,83					
T стеклования, <sup>0</sup> C	-17					
Вулканизация: бисфенольная, аминная						

Таблица 4.3.2.

## Фторкаучуки Элафтор серии 3000

Показатели	Элафтор						
	3031	3032	3041	3051	3061	3071	3081
Химический состав	Терполимер винилиденфторида, гексафторпропилена и тетрафторэтилена						
Внешний вид	Гранулы						
Содержание F, % масс.	68						
Вязкость по Муни ML(1+10) 121°C	30-39	24-39	40-49	50-59	60-69	70-79	80-89
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,87						
Т стеклования, °C	-13						
Вулканизация: бисфенольная, аминная							

Таблица 4.3.3.

**Фторкаучуки Элафтор серии 7000**

Показатели	Элафтор			
	7031	7041	7051	7061
Химический состав	Терполимер винилиденфторида, гексафторпропилена, тетрафторэтилена и модификатора			
Внешний вид	Гранулы			
Содержание F, % масс.	70			
Вязкость по Муни МЛ(1+10)121°С	30-39	40-49	50-59	60-69
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,91			
Т стеклования, °С	-5			
Вулканизация: пероксидная				

Таблица 4.3.4.

**Латексы Элафтор 3000 и Элафтор 7000**

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

### Свойства и применение пленок из термопластичных фторполимеров

Таблица 4.4.1.

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

#### *Экструзионные пленки из фторполимеров группы Ф-4МБ.*

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

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

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

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

Удельная масса, г/см<sup>3</sup>: 2,1-2,2

#### **Характеристики пленок из Ф-2М**

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

#### **Характеристики пленок из Ф-40**

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

#### **Характеристики пленок из Ф-10**

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

#### **Характеристики пленок из Ф-50**

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

### **Рекомендации по применению различных плёнок**

#### **Пленки Ф-4МБ**

- как защита химического оборудования, трубопроводов, оборудования и устройств нефтедобычи;
- в качестве диэлектрических термостойких материалов в электротехнике (кабели, пазовая изоляция в электрических машинах и т.п.);
- прозрачные, светостойкие покрытия для солнечных батарей;

- металлизированные пленки Ф-4МБ для систем терморегулирования внешних поверхностей различных устройств;

- *наиболее емкое и важное потребление* пленок Ф-4МБ – антиадгезионные слои при изготовлении крупногабаритных деталей из стеклопластика для авиации (детали крыла, фюзеляжа, хвоста), в судо- и машиностроении.

*Новые применения пленок Ф-4МБ:*

- прозрачные, незагрязняющиеся купольные своды спортивных и других сооружений;

**Плѐнки Ф2М:**

- уплотнения резервуаров, пленочные защитные покрытия для электронагревательных приборов и инструментов;

- упаковка медицинских инструментов, облицовка упаковочной тары;

- изоляция обмоток электродвигателей;

- изготовление печатных плат.

**Плѐнки Ф-40:**

- пленочные кровельные покрытия.

- для изготовления электроизоляционных прокладок и изоляции проводов;

**Плѐнки Ф10:** эластичные ёмкости, мембраны, защитные чехлы.

**Плѐнки Ф-50:**

- для антиадгезионной и антикоррозионной защиты при повышенных температурах;

- в качестве разделительного антиадгезионного слоя при вакуумном формовании;

- для изоляции проводов и т.п.

**Торговые названия фторопластов  
и композиций на их основе**

Таблица 4.5.1.

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

**История освоения промышленного выпуска  
фторполимеров на  
ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк»**

<b>Фторполимер</b>	<b>Начало выпуска</b>
Фторопласт Ф-4	1955
Фторопласт Ф-4Д, Ф-42, Ф-3, Ф-40	1961
Каучук СКФ-32	1961
Каучук СКФ-26	1964
Фторопласт Ф-4МБ, Ф-2М,	1964
Фторопласт Ф-3М, Ф-32Л	1969
Фторопласт Ф-50	1988
Лак ФПР	1994
Фторопласт Ф-4Ан	1995
Фторопласт Ф-4М, Ф-4МД	1996
Фторопласт Ф-4ДМ	2003
Фторопласт Ф-ТГ	2004 (марка 1)
Фторопласт Ф-4НТД2	2005
Фторкаучуки, Элафтор 2000, 3000 и 7000	2007
Фторопласт-40М Налеон	2008
Фторопласт-4РБМ1, 4РБМ2	2011

В настоящее время завод производит политетрафторэтилен различных видов, отличающихся как по способу переработки в готовые изделия, так и областями их использования. Так выпускаемый суспензионный фторопласт 4 разных марок, относится по ASTM D4894 к типу «Granular», дисперсионный фторопласт 4Д относится к типу Fine Powder (ASTM D4895), мелкодисперсный фторопласт 4НТД соответствует порошкам типа Micropowder. Также производятся композиции фторопласта-4 с различными наполнителями.

**Ассортимент и применение фторполимеров  
различных компаний**

*Таблица № 4.7.1.*

**Ассортимент ПТФЭ компании Solvay**

<b>Серия</b>	<b>Применение</b>
Algoflon DF	Коагулированные марки для экструзии пасты
Algoflon E	Марки для плунжерной экструзии
Algoflon F	Марки для компрессионного литья и армирования
Algoflon G	Марки для использования в пиротехнике
Algoflon L	Тонкоизмельчённые марки
Algoflon S	Марки для изостатического литья
<i>Polymist F, ХРА, ХРР</i>	<i>Тонкоизмельчённые марки</i>

*Источник: Solvay*

Таблица № 4.7.2.

## Ассортимент ПТФЭ компании Asahi Glass

Виды РТФЭ	Серия	Описание	Методы переработки	Применение
Гранулированный порошок	G100	Тонкоизмельченный	Изостатическое пресование, плунжерная экструзия	Листы, пруты, бруссы и другие литьевые формы
	G200	Pre-sintered		
	G300	Свободнотекущий		
Коагулированные дисперсные порошки	CD1	Низкая степень измельчения, гомополимеры	Экструзия пасты	Ленты, трубы, бруски, кабельные покрытия
	CD0	Высокая степень измельчения, сополимеры		
Дисперсии	AD911	Увлажненный	-	Покрытие общего назначения
	AD912	Обеспечивает высокую критическую толщину пленки	-	Покрытие для стеклоткани
	AD938	Высокомолекулярный ПТФЭ	-	Связующее вещество для металлических покрытий
Тонкодисперсные порошки	L15	-	-	Добавки в пластики, каучуки, краски, смазочные материалы
	L16			
	L17			
Армированные компаунды	PA, PB, RA, RB, S, Z, T	-	Изостатическое пресование, плунжерная экструзия	Литые детали с улучшенной износостойкостью и низкой степенью деформации

Источник: Asahi Glass

**Ассортимент фторопластов ОАО «ГалоПолимер»**

<b>Вид полимера</b>	<b>Марка</b>	<b>Описание</b>
<b>Традиционные фторполимеры</b>	Фторопласт-4 Fluoroplast™ 4	Политетрафторэтилен (Ф-4, Ф-4ПН-90, Ф-4ПН-40, Ф-4ПН-20). Представляет собой легко комкующийся порошок белого цвета
	Фторопласт-4М Fluoroplast™ 4M	Продукт полимеризации ТФЭ с введением небольшого количества модификатора. Обладает теми же свойствами, что и Ф-4, но наряду с этим обладает более высокой прочностью, меньшей пористостью, высокой устойчивостью к изгибу (знакопеременным нагрузкам)
	Фторопласт-4Д Fluoroplast™ 4D	Тонкодисперсная модификация политетрафторэтилена с меньшим молекулярным весом, чем Ф-4
	Фторопласт-4ДМ Fluoroplast™ 4MD	Модифицированный ПТФЭ, получаемый полимеризацией ТФЭ с введением небольшого количества модификатора
	Фторопласт-4А Fluoroplast™ 4A	Свободно-сыпучий, обладает всеми свойствами Ф-4. Более технологичен при переработке, не комкуется, не слипается при хранении и транспортировке. Служит для получения изделий точного размера методами автоматического, изостатического и компрессионного прессования и плунжерной экструзии
	Фторопласт-4ТГ Fluoroplast™ 4TG	Предварительно спеченный ПТФЭ с последующим помолом. Используется для переработки методом плунжерной экструзии для получения стержней и втулок точного размера
	Фторопласт-4ПН Fluoroplast™ 4PN	Для изготовления электротехнических и других изделий повышенной надежности

Специальные (плавкие) фторполимеры	Haleon™	Сополимер ТФЭ с этиленом, аналог Tefzel ETFE, Fluon ETFE для покрытий
	Фторопласт-40 FtorPlast ETFE	Сополимер ТФЭ с этиленом (аналог Tefzel ETFE)
	Фторопласт-4МБ FtorPlast ETFE	ФЭП, аналогичен Teflon FEP, Hostafon FEP, Neoflon FEP
	Фторопласт-2М FtorPlast ETFE	ПВДФ, аналогичен Кунар, Solef
	Фторопласт-50 FtorPlast PFA	ПФА, аналогичен Teflon PFA, Neoflon PFA, Hyflon PFA
Фторопластовые суспензии	Суспензия Ф-4Д Fluoroplast™ 4D Fluoroplast™ 4DE	Аналоги Teflon 30, Fluon AD, Hostafon TF5000, Polyflon D. Подвижная жидкость от молочно-белого до светло-желтого цвета. Используют для антикоррозионных, антиадгезионных, электроизоляционных и антифрикционных покрытий, изготовления свободных пленок, волокон, паст
	Суспензия Ф-4ДВ Fluoroplast™ 4DV	
	Суспензия Ф-4ДУ Fluoroplast™ 4DU	

Источник: ОАО «ГалоПолимер»

Таблица № 4.7.А.

Сводная таблица. Марочный ассортимент крупнейших мировых производителей фторполимеров

Группа	Обозначения		DuPont	Solvay	Daikin	Asahi Glass	3M (Dyneon) company	Arkema	Полимер
Частично фторированные	PCTFE				Neoflon				FtorPlast
	PVDF			Hylar	Neoflon		Dyneon	Кynar, Кynar 500	FtorPlast
	ECTFE			Halar		Fluon			FtorPlast
Полностью фторированные полимеры	ETFE				Neoflon		Dyneon		FtorPlast Haleon
	PTFE		Tefzel	Polymist, Algoflon	Daikin-Polyflon	Fluon	Dyneon		FtorPlast
	FEP		Teflon		Neoflon		Dyneon		FtorPlast
	PFA		Teflon	Hyflon	Neoflon	Fluon	Dyneon		FtorPlast*
	MFA			Hyflon					

Фторполимеры									
FKM	VF2 + HFP	Viton A	Tecnoflon N	Dai-el™ (G-700)	-	Dyneon FC	Elafator 2000		
	VF2+HFP+ TFE	Viton B, F, AL, BL	Tecnoflon TN	Dai-el™ (G-500, G-600)	-	Dyneon FT	Elafator 3000		
	VF2+HFP+ TFE+CSM	Viton GF, GBL	Tecnoflon P	Dai-el™ (G-900)		Dyneon FLS	Elafator 7000		
	VF2,(HFP), TFE, PMVE, (PAVE)+ CSM	Viton GLT, GFLT	Tecnoflon PL, VPL	Dai-el™ (LT-300)		Dyneon LTFE	Elafator 8065		
FEPM	TFE+P(VF2)+ CSM or TFE+E+ PMVE+CSM	Viton ETP	Tecnoflon BR	-	Aflas	Dyneon BRE	-		
	TFE+PMVE+ CSM	Kalrez,	Tecnoflon PFR	Dai-el Perfluor		Dyneon PFE	=		

Таблица 4.7.5.

**Solef и Hylar производства Solvay**

<b>Hylar PVDF</b>	<b>Solef PVDF</b>
Эмульсия (латексные частицы)	Суспензия
Диаметр 1 нм	20 нм < диаметр < 150 нм
Предварительно спеченный с последующим помолом и сушкой	Сухое гранулирование
Размер частиц порошка = 10 нм	Размер частиц порошка = 20-150 нм
-	Узкое молекулярно-массовое распределение
-	Меньшая инверсия в цепи «голова к хвосту»
Разные способы полимеризации	
Разные кристалличность и усадочная деформация	

*Источник: Solvay*

**Ассортимент ФЭП производства DuPont**

<b>Марка Teflon FEP</b>	<b>Характеристика</b>
100	Общего назначения с наиболее высоким ПТР из всей серии 100
140	Аналогичен марке 100, но с меньшим ПТР
160	Имеет улучшенный показатель устойчивости к явлениям окружающей среды и наименьший ПТР из всей серии 100
121A	Водная дисперсия 55%
CX5010	ПТР аналогичен Teflon FEP 100
CJ-95	Разработана специально для изготовления пустых кабельных оболочек
5100	Разработана специально для литьевого формования тонких проводов на высокой скорости
6100	Разработана специально для высокоскоростной экструзии тонких покрытий малокалиберных проводов

*Источник: DuPont*

## Основные свойства плавких фторполимеров

Показатель	Тип полимера		
	PFA	FEP	ETFE
Удельная плотность, г/см <sup>3</sup>	2,15	2,15	1,71
Прочность при разрыве, МПа	20-26	20-28	45
Относительное удлинение, %	300	300	150-300
Максимальная рабочая температура, °С	260	204	150
Температура плавления, °С	302-310	260-282	254-279
Предел текучести расплава, г/10 мин	0,8-18	1-18	3,7-16
Объемное электрическое сопротивление, Ом/см	>10 <sup>18</sup>	>10 <sup>18</sup>	>10 <sup>17</sup>

Таблица № 4.7.8.

Свойства различных марок фторополимеров производства ведущих зарубежных производителей

Фирма	Марка сополимера	ИТР, г/10мин	Температура плавления, °С	Удельная плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %
Du Pont	Teflon PFA					
	340	14	302-310	2,12-2,17	25	300
	345	4,1-8,9	305	2,15	29	300
	350	2	302-310	2,12-2,17	28	300
	Teflon PFA HP Plus					
	940	14-19	285-300	2,12-2,17	28	320
	945	3-10	285-300	2,12-2,17	26	275
	950	1,7-3	285-300	2,12-2,17	28	265
Dyneon	PFA					
	6502	2	308-310	2,15	30	380
	6505	5	308-310	2,15	30	410
	6510	10	308-310	2,15	27	450

	6515	15	308-310	2,15	26	450
Du Pont	Teflon FEP					
	100	7	255-265	2,13-2,17	23	325
	140	2,8	266	2,14	31	345
	160	1,2	263	2,14	34	320
Dyneon	FEP					
	6301	1	260	2,14	30	350
	6303	3	260	2,15	28	350
	6307	7	260	2,15	25	350
	6322	22	255	2,15	20	300

Приложение 4.8.

## Технологические параметры переработки ФП

Таблица 4.8.1.

Технологические параметры изготовления изделий методом прямого – компрессионного прессования, используемые на ОАО «ГалоПолимер».

Скорость прессования <sup>1</sup>		Давление прессования		Выдержка под давлением на 10мм толщинны изделия, мин		Скорость нагрева, охлаждения, заготовок <sup>2</sup>		Температура термообработки, °C		Температура термообработки, °F		Время термообработки, час. (10мм толщинны изделия) <sup>4</sup>		Температура окончания регулирования охлаждения			
мм/мин	Дюйм/мм	МПа	psi			°C/час	°F/час										
30-100	1,2	25-	3625	5-30		20÷60	68-	375 ± 5		707 ± 10		0,8-1,5		100-150		212-302	
	-4,1	35	5075			нагрев	140										
						6÷50	43-										
						охлаждение	122										
						Дение											

Таблица 4.8.2.

Технологические данные изготовления изделий методом прямого – компрессионного прессования в зависимости от размеров изделий по опыту ОАО «ГалоПолимер»

Наименование изделия	Размеры изделия ( $D_1 \times D_2 \times h$ )	Выдержка при прессовании, мин	Удельное давление прессования,		Скорость нагрева, °С/ч	Спекание		Скорость охлаждения, °С/ч
			МПа	psi		Температура, °С	Время, мя, ч	
Втулка	Ø64 xø45x45	1,5	30	4350	40-50	375±5	5-6	40-50
	Ø295 xø190x50	3	30	4350	50 (с 25 °С до 150 °С) 35 (с 150 °С до 375 °С)	375±5	5-7	25-30 (с 375 °С до 320 °С) 3±1 ч при 320 °С 35 (с 320 °С до 150 °С)
Диск	Ø400x40	2	30	4350	50 (с 25 °С до 150 °С) 38			11 (с 375 °С до 320 °С)
	Ø760x40	2	28,5	4133	25 (с 150 °С до 300 °С) 2ч при 300 °С 25 (с 300 °С до 375 °С)	375±5	7-8	5 ч при 320 °С 35 (с 320 °С до 150 °С)

Срезень вертикального прессования	Ø45x105	3	29	4205	50 (с 25 °С до 150 °С) 35 (с 150 °С до 375 °С)	375±5	5-7	25-30 (с 375 °С до 320 °С) 3±1 ч при 320 °С 35 (с 320 °С до 150 °С)
	Ø120x105	2	30	4350	50 (с 25 °С до 150 °С) 38 (с 150 °С до 300 °С) 2ч при 300 °С 25 (с 300 °С до 375 °С)	375±5	7-8	11 (с 375 °С до 320 °С) 5 ч при 320 °С 35 (с 320 °С до 150 °С)
Пластина	300x300x20	0,7	30	4350	50 (с 25 °С до 150 °С) 35 (с 150 °С до 375 °С)	375±5	5-6	25-30 (с 375 °С до 320 °С) 3±1 ч при 320 °С 35 (с 320 °С до 150 °С)

Стержень горизонтального прессования	Ø30x400	2	30	4350	50 (с 25 °С до 150 °С) 35 (с 150 °С до 375 °С)	375±5	5-6	25-30 (с 375 °С до 320 °С) 3±1 ч при 320 °С 35 (с 320 °С до 150 °С)
					50 (с 25 °С до 150 °С) 36 (с 150 °С до 330 °С) 4±1 ч при 330 °С 15 (с 330 °С до 375 °С)	375±5	8-9	11 (с 375 °С до 300 °С) 5±1 ч при 300 °С 35 (с 300 °С до 150 °С)
	Ø80x400	2	30	4350				

где  $D_1$   $D_2$  – наружный и внутренний диаметр изделия (для втулок),  $h$  – высота изделия.  
 При изготовлении деталей методом прямого прессования на изделиях могут образовываться дефекты.

Таблица 4.8.3.

<b>Вид дефекта</b>	<b>Возможная причина возникновения дефекта</b>
Трещины, включения на заготовках	Значение скорости прессования превышает требуемое значение
	Несоответствие зазоров в пресс-форме
	Не полное удаление воздуха из порошка Ф-4
	Температура воздуха в отделении прессования не соответствует требуемому значению
	Забивка оснастки остатками продукта
	Помещение для хранения порошка не соответствует требуемым условиям
Внутренние дефекты – трещины, пустоты во внутренних слоях заготовок в проходящем свете	Значение скорости прессования превышает требуемое значение
	Выгорание попавших в заготовки органических включений
	Повышенное содержание влаги в сырье
Размеры заготовок не соответствуют требованиям	Параметры прессования не соответствуют требуемым значениям
	Налипание на пресс-форме облоя
При прессовании изделий верхний пуансон не входит или не выходит из матрицы	Нарушено условие установки матрицы и стержня пресс. формы относительно пуансонов
Пыление порошка Ф-4 из-под пуансона пресса	Нарушено условие установки матрицы и стержня пресс-формы относительно пуансонов
	Несоответствие размеров пуансона и матрицы согласно чертежам
	Износ поверхности пуансона (наличие сколов) и (или) матрицы (наличие рисок)
	Значение скорости прессования превышает требуемое значение

Таблица 4.8.4.

**Технологические параметры изготовления изделий методом гидростатического прессования на ОАО «ГалоПолимер»**

Ориентировочная скорость прессования, мм/час	Давление прессования МПа	Выдержка под давлением на 10 мм толщины изделия, мин	Скорость нагрева, охлаждения заготовок, °С/час	Температура термообработки, °С	Время термообработки, мин. на 10 мм толщины изделия	Температура окончания регулируемого охлаждения, °С
60 ÷ 120	10-25	2,5-5	5 - 30	375 ± 10	100 ÷ 300	100-150

Таблица 4.8.5.

**Анализ дефектов**

Вид дефекта	Возможная причина возникновения дефекта
Трещины, включения на заготовках	Значение скорости прессования превышает требуемое значение
	Не полное удаление воздуха из порошка Ф-4
	Температура воздуха в отделении прессования не соответствует требуемому значению
	Забивка оснастки остатками продукта
Внутренние дефекты – трещины, пустоты во внутренних слоях заготовок в проходящем свете	Значение скорости прессования превышает требуемое значение
	Выгорание попавших в заготовки органических включений
	Повышенное содержание влаги в сырье
Размеры заготовок не соответствуют требованиям	Параметры прессования не соответствуют требуемым значениям
	Налипание на пресс-форме облоя

Таблица 4.8.6.

Дефект	Возможная причина возникновения дефекта
Наличие видимых посторонних включений на всех стадиях переработки	Попадание загрязнений извне в миксер, пресс, печь, мельницы
Налипание порошка на прессующей плите прессы	Давление прессования превышает требуемое значение
Рыхлые коржи	Низкое давление прессования
Снижение производительности классификатора	Забиты сита классификаторов линии дробления и классификации
Порошок Ф-4ТГ не соответствует требованиям и нормам	Забиты сита классификаторов линии дробления и классификации. Давление прессования не соответствует требуемому значению Температура спекания не соответствует требуемому значению

**Свойства фторопласта Ф-4ТГ для переработки  
РАМ-экструзией**

Наименование показателя	Ф-4ТГ	
	Марка 1	Марка 2
Внешний вид	Гранулы белого цвета без видимых включений	
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	550-800	450-800
Средний размер частиц, D <sub>50</sub> , мкм	600-800	Не нормируется
Сыпучесть, сек, не более	Не нормируется	7
Индекс текучести, сек	12-16	Не нормируется

Таблица 4.8.8

Технологические параметры переработки Ф-4ТГ методом РАМ-экструзии.

Тип изделия	Длина камер, мм	Кол-во экструзионных каналов	Температура по зонам нагрева, °С (°F)				Скорость экструзии, м/час	Используемое сырье: Ф-4ТГ со средним размером частиц, мкм
			T1	T2	T3	T4		
Стержень Ø 20 мм	Не менее 1200	5	360 ÷ 395	375 ÷ 395	345 ÷ 375	310 ÷ 340	1,7 ÷ 2	400 – 600
			(680 ÷ 743)	(707 ÷ 743)	(653 ÷ 707)	(590 ÷ 644)		
Стержень Ø 60 мм	Не менее 1600	1	360 ÷ 395	375 ÷ 395	345 ÷ 375	330 ÷ 370	0,4 ÷ 0,6	700 – 900
			(680 ÷ 743)	(707 ÷ 743)	(653 ÷ 707)	(626 ÷ 698)		
Труба Ø 20 × 4	Не менее 900	1	355 ÷ 380	360 ÷ 380	345 ÷ 375	320 ÷ 365	0,8 ÷ 1,2	400 - 600
			(671 ÷ 414)	(680 ÷ 716)	(653 ÷ 707)	(608 ÷ 689)		
Труба Ø 115 × 4,6	Не менее 1200	1	355 ÷ 380	360 ÷ 380	345 ÷ 375	320 ÷ 365	0,6 ÷ 1,0	600 – 800
			(671 ÷ 414)	(680 ÷ 716)	(653 ÷ 707)	(608 ÷ 689)		

Таблица 4.8.9.

Дефект	Возможная причина возникновения дефекта
На поверхности изделий продольные темные прерывистые полосы	- Задиры на оснастке
Изделие пористое	- Изделие не пропечено, низко давление экструзии
Наличие внутренних трещин, раковин и пустот, темных пятен	- Нарушение режима термообработки и прессования
Поперечные риски на стыке таблеток	- Порошок плохо термообработан
	- завышены температура и давление экструзии
Разнотолщинность труб, втулок	- Плохая центровка дорна
Наличие продольных рисков на поверхности изделий	- Неисправна оснастка (наличие забоин и заусениц)
Местное уменьшение диаметра и толщины стенки изделия, появление на поверхности микротрещин	- Налипание облоя Ф-4 на оснастке
Разнотонность окраски торцевого среза	- Не правильно подобран режим термообработки
Коробление	- При выходе из экструдера изделие попадает в неоднородную по температуре атмосферу. - Неравномерная загрузка.
Загрязнение	- Загрязнения от пыли или масла. - Наличие постороннего (разложившегося) вещества на внутренней поверхности камеры.

## Основные области применения фторполимеров

Марка фторполимера	Область применения
<p>Политетрафторэтилен (ПТФЭ) - Фторопласт-4.</p>	<p>Футерованные трубы, колоны и другое оборудование в химической технологии, нефтяной, полупроводниковой и медицинской промышленности. Изделия для автомобильной и строительной промышленности, аппараты и приборы. Изоляция проводов и кабелей в электротехнике/электронике и авиакосмической промышленности. Слоистые ткани в легкой промышленности. Смазки в печатных красках и резиновой и пластмассой промышленности.</p>
<p>Фторированный этилен-пропилен (ФЭП) - Ф4МБ. ФЭП - перерабатываемый из расплава сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена. ФЭП имеет отличные диэлектрические свойства, помимо превосходной химической инертности, теплостойкости, жесткости и гибкости. ФЭП - популярен, поскольку имеет хорошие характеристики по передаче сигнала, очень стойкий к горению и генерирует относительно немного видимого дыма. Может перерабатываться на традиционном оборудовании по переработке термопластов.</p>	<p>Провода и кабели. Пленки извлечения для авиационной промышленности в мешочных упаковках деталей из эпоксидных смол. В композиционных хвостовых секциях и крыльях в авиапроме. Облицовка вентиля и насосов и облицовка труб, корпуса насосов. Полые трубки в электронной промышленности. Футеровка запорной арматуры.</p>

<p>Поливинилиденфторид (ПВДФ) - Ф2М.</p> <p>ПВДФ - перерабатываемый из расплава фторполимер (по стоимости от низкой до средней), с хорошей механической прочностью и жесткостью и отличной стойкостью к погодным условиям, радиации и большинству химикатов и растворителей. Гомополимер составлял около двух третей всего потребления данного продукта, остальная часть состояла из гибких сополимеров, содержащих небольшие количества (5-12%) мономера гексафторпропилена.</p> <p>Полимер ПВДФ используется в покрытиях, как базовый материал для первоклассных архитектурных покрытий.</p>	<p>Архитектурные покрытия. Провода и кабели. Гибкие волоконно-оптические проводники. Для химических процессов - трубки, фитинги, вентили, насосы. Антикоррозионные покрытия и обкладка для резервуаров, сосудов, насосов, теплообменников, вентили и фитинги на трубопроводах, лабораторное оборудование, приборы и медицинские аппараты. Экструдированные пленки, фильтровальная ткань, моноволокно, устранители водяной пыли. Пьезоэлектрические элементы.</p>
--	--

<p>Полиэтилен-тетрафторэтилен (ЭТФЭ) - Ф-40.</p> <p>ЭТФЭ - перерабатываемый из расплава сополимер этилена и тетрафторэтилена отличается исключительной жесткостью и прекрасными химическими, термическими и электрическими свойствами. ЭТФЭ продается, прежде всего, в таблетированных марках для применений в проводах и кабелях. Значительная часть ЭТФЭ, потребляемая в проводах и кабелях, затем сшивается с помощью облучения пучком электронов. Данная процедура улучшает механические свойства полимера.</p>	<p>Провода и кабели, теплоусадочные трубки, обертки проводов и другие детали, получаемые литьем под давлением. Каркасы катушек, контактные гнезда, соединители, компоненты переключателей, изоляторы, корпуса литиевых батарей.</p> <p>Облицовка резервуаров, насосов, вентилялей и трубопроводов, различные экструдированные и прессованные изделия (некоторые из которых могут быть стекло-наполненными), такие как башенные насадки, седла вентилялей, устранители водяной пыли. Сальники, трубы, фитинги, заглушки труб, крепеж гофрированных труб и лопасти насосов, многослойные трубки низкой проницаемости для прямых применений в области передачи топлива. Радиационно-стойкие пленки для использования в агрессивных средах.</p>
---	---

<p>Полиэтилен-хлортрифторэтилен (ЭПТФХЭ) - конкурентно-способный по цене фторполимер с отличной скоростью переработки, хорошими электрическими характеристиками (диэлектрическая постоянная) и стойкостью к износу и резанию; однако его высокая жесткость является недостатком для применений в качестве защитных шлангов.</p>	<p>Провода и кабели. Изделия, получаемые литьем под давлением для эксплуатации в агрессивных средах.</p>
<p>Поливинилиденфторид (ПВДФ) - Ф-2 (неплавкий) используется почти полностью в виде пленки.</p>	<p>Пленка для извлечения в производстве печатных плат. Применяется в качестве слоистого пластика в интерьерах самолетов на боковых стенках, местах для хранения багажа, в кухнях и пластиковых окнах. Слоистые пластики на алюминии, виниле или стали, для корпусов грузовиков-трейлеров (пленка ламинируется с деревом, покрытым FRP). Погодостойких слоистых пластиках для гибких, подсвечивающих пластиковых знаков, а также для защиты других наружных виниловых тканей, таких как тенты, навесы и накрытия от влияния УФ-лучей, погодных влияний и выцветания.</p>

<p><b>Фторопласт-50 - (ПФА).</b>  <b>Ф-50</b> плавкий сополимер тетрафторэтилена и перфторированного винилового эфира (например, перфторпропилвинил-эфир). В Европе Solvay также производит тесно связанный продукт, содержащий 1% перфторметилвинил-эфира (МФА). Ф-50 имеет отличную теплостойкость, превосходные электрические свойства и отличную химическую и погодостойкость, к тому же он очень гибкий. В настоящее время на территории РФ не производится.</p>	<p>Первичная изоляция монтажных проводов и телекоммуникационных кабелей. Коррозионно-стойкие касеты (лодки, подносы и корзины).          Сплошные трубы и трубки Ф-50 для транспортировки высокочистых химикатов (в том числе деионизированной воды) для использования при изготовлении полупроводников. Прессованные изделия и многое другое.</p>
<p><b>Политрифторхлорэтилен (ПТФХЭ) - Ф-3М.</b>  <b>Ф-3М</b> плавкий сополимер, состоящий в основном из мономера хлортрифторэтилена. Для улучшения перерабатываемости добавляют небольшое количество (напр., 2-5 мол. процентов) мономера винилиденфторида. Ф-3М имеет самую низкую проницаемость для паров воды из всех коммерчески доступных прозрачных пластиков. Ключевые особенности заключаются в его низкой температуре переработки (в сравнении с ПТФЭ), его стойкости во влаге и УФ-излучению и способности формировать прозрачную пленку при нагревании.          В небольших количествах производится ОАО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк» для спецприменений в военной технике и ракетостроении.</p>	<p>Упаковка лекарств, в основном блистеры.          Электролюминесцентные дисплеи.          Авиакосмическое применение - антистатическая набивка для спутников, телескопов, видеокамер и электроники.          Пленка для защиты чувствительного оборудования: радиогидроакустические буи и серво - механизмы, от контакта с водяным паром.</p>

<p>Политрифторхлорэтилен (ПТФХЭ) - Ф-3. Высокоэффективный термопласт, но с высокой ценой. Используется в жестких средах, где другой материал не может «выжить». Проявляет превосходные свойства по стойкости к окрупчиванию в контакте с жидким кислородом, жидким азотом и сжиженным природным газом. Он также проявляет отличные характеристики по дегазации (барьер) и невосприимчив к воздействию УФ и гамма-излучения. Полимер проявляет отличную стойкость к ползучести, что позволяет использовать Ф-3 в качестве несущих нагрузку деталей в криогенных применениях. Ф-3 можно перерабатывать традиционными методами (экструзия, литьевое и компрессионное прессование, формование переносом), но него труднее перерабатывать, чем другие плавкие фторполимеры из-за его высокой вязкости расплава и тенденции к деструкции.</p>	<p>Химически-стойкая электроизоляция.</p> <p>Уплотнения тарелок клапанов и колоколов насосов связанные с жидким кислородом и жидким азотом, предохраняют от утечки на длительные периоды времени. Системы жизнеобеспечения военных пилотов (для предотвращения утечки жидкого кислорода перед конверсией в воздух для дыхания в лицевой маске пилота).</p> <p>Клапаны на ядерных установках судов и подводных лодках.</p>
---	---

**Примеры применения фторполимеров в строительстве:**

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

– В Нидерландах самая большая кровля площадью 3600 кв. м с использованием ФП была построена в зоопарке города Арием в 1988 году, а также применены 110 трёх-слойных элементов фторполимеров для создания купола над плавательным бассейном с тропическим климатом. Диаметр купола 75 метров, высота 25 метров, площадь 3250 м<sup>2</sup>.

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

– Надувной купол из ФП площадью 26 000 м<sup>2</sup> используется в Сиракузском университете.

– Купол с применением фторполимеров создан в международном аэропорту Саудовской Аравии (общая площадь 506 000 м<sup>2</sup>).

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

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

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

– Во Франции широко используются плёнки из ПВДФ для облицовки зданий, дорожных и других знаков.

– В Великобритании широко используется для покрытий сополимер фторэтилена и алкилвиниловых эфиров. Наиболее известен материал под торговой маркой «Lumiflon». Покрытия отличаются исключительной атмосферостойкостью при любых температурах, долговечностью, а также сохранением глянца обработанных поверхностей.

– В Швеции, Норвегии и Дании для обеспечения жилых домов и небольших коллективных установок горячей водой с температурой до 100<sup>0</sup>С широко используются высокоэффективные солнечные батареи, в которых используется плёнка ФЭП.

– В России наиболее распространено применение фторопластовых антифрикционных (скользящих) пластин в подвижных опорах мостов, путепроводов и трубопроводов. Расширяется их применение и в сейсмостойких сооружениях.

Передовые строительные фирмы сегодня используют ФП покрытия для защиты фундаментов ответственных сооружений длительного срока эксплуатации



Логинов Борис Анатольевич  
Виллемсон Александр Леонидович  
Бузник Вячеслав Михайлович

**Российские фторполимеры:  
история, технологии, перспективы**

Редактирование и художественное оформление  
авторское. Компьютерная вёрстка: Б.А.Логинов, В. Г. Власов.

Формат 60x84/16.  
Тираж 500 экз. Заказ № 3897.

Отпечатано в ОАО «Первая Образцовая типография»,  
филиал «Дом печати – ВЯТКА»  
в полном соответствии  
с качеством предоставленных материалов  
610033, г. Киров, ул. Московская, 122.  
Факс: (8332) 53-53-80, 62-10-36  
<http://www.gipp.kirov.ru>  
e-mail: [order@gipp.kirov.ru](mailto:order@gipp.kirov.ru)



9 785990 1469013