

УДК 541.64

Новые наноразмерные и микроразмерные объекты на основе политетрафторэтилена

В.М. Бузник

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., 49**E-mail: bouzник@ngs.ru*

Поступила в редакцию: 24.10.2008

Принята в печать: 01.04.2009

В обзоре делается анализ оригинальных методов получения нано- и микроразмерных материалов на основе политетрафторэтилена. Наряду с рассмотрением технологии получения материалов, обсуждаются особенности их строения и свойства, а также возможные области практического применения.

NOVEL NANO- AND AND MICROSIZED POLYTETRAFLUOROETHYLENE OBJECTS

We review original methods of development of polytetrafluoroethylene objects with nano- and microsize, their structure and physico-chemical properties along with possible application in industry.

ВВЕДЕНИЕ

Фторполимеры, включая базовое соединение – политетрафторэтилен (ПТФЭ), представляют собой полимеры, в которых водород частично или полностью замещен на фтор. Этот класс соединений, не имеющий природных аналогов, представляет антропогенные материалы, и для него характерны необычные, а в ряде случаев уникальные свойства. Политетрафторэтилен проявляет прекрасную химическую стойкость, высокие электроизоляционные свойства, обладает рекордно низким коэффициентом трения, имеет высокую климатическую стойкость и не стареет, для него характерны биосовместимость и нетоксичность. Эти свойства предопределили его применение во многих сферах деятельности: атомная и химическая промышленности, машиностроение, энергетика, все виды транспорта, электротехника, медицина, спорт, быт и другие отрасли.

Как всякий материал, ПТФЭ имеет недостатки, ограничивающие более широкое применение. Лимитирующие факторы можно разделить на четыре группы: технические, технологические, экологические и экономические. Технические проблемы проявляются в хладотекучести материала, в низкой теплопроводности, в низкой износостойкости и плохой адгезии. Технологические факторы состоят в нерастворимости полимера и высокой вязкости расплава, что исключает возможность применения жидкофазных технологий. Экологическая проблема состоит в большом числе отходов при производстве изделий из ПТФЭ

и сложности их вторичной переработки. Экономический фактор проявляется в высокой стоимости материала, он является основным ограничителем. По этой причине материал стараются заменить, и ПТФЭ используется лишь тогда, когда невозможна замена по функциональным соображениям.

Один из путей преодоления ограничений – использование микро- и наноразмерных фторполимерных продуктов и нанотехнологических приемов. Этот подход предполагает минимальное использование дорогостоящего полимера, с другой стороны, он позволяет получить новые продукты, нехарактерные для блочных полимеров. Можно выделить несколько типов фторполимерных микро- и наноразмерных объектов, получаемых различными способами. В первую очередь это порошки. Промышленность выпускает порошки ПТФЭ с размерами частиц более 5 мкм, хотя имеются техническая и коммерческая потребность в получении материалов с меньшим размером частиц. Вторую группу наноматериалов составляют композиты на основе ПТФЭ, при этом можно выделить два случая, в первом в полимер вводятся микро- и наноразмерные наполнители, а во втором на частицы порошка ПТФЭ осаждаются наночастицы веществ иной природы. Третья группа – фторполимерные покрытия, имеющие толщину от единиц до нескольких тысяч нанометров. К последней группе можно отнести растворы, имеющие в своем составе фторуглеродные олигомеры (теломеры) с длиной в несколько нанометров. Разумеется, этот перечень не полный,

в частности, к этому классу можно отнести крейзинговые структуры, получаемые механической обработкой изделий (пленок, жгутов) из ПТФЭ [1]. Разделение на нано- и микроразмерные объекты в случае фторполимеров условное, зачастую первые являются частями, формирующими микрообъекты.

В данной статье анализируется ряд оригинальных способов получения фторполимерных нанообъектов, разработанных отечественными исследователями, работающими в институтах–участниках Консорциума «Фторполимерные материалы и нанотехнологии» [2]. Таковыми являются: технология получения ультрадисперсного порошка из газовой фазы продуктов пиролиза ПТФЭ; технология растворения низкомолекулярных фракций ПТФЭ в сверхкритическом диоксиде углерода; технология получения и применения теломерных растворов тетрафторэтилена; методы получения композитов на основе ПТФЭ.

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ИЗ ГАЗОФАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

В производстве неорганических ультра- и нанодисперсных порошков широкое распространение получила технология синтеза из газовой фазы [3]. Для ПТФЭ такая технология не применялась по ряду причин. Во-первых, бытовало мнение, что при нагреве фторполимера идет термическое разложение с преимущественным выделением газообразного мономера C_2F_4 (более 90 %), который не склонен к простой полимеризации [4]. Во-вторых, полимеры относят-

ся к «мягким объектам», для которых характерна сильная вариация свойств и строения при незначительном изменении внешних воздействий, а потому требуются значительные усилия для определения оптимальных технологических режимов. В-третьих, для фторполимеров свойственны сложные механизмы как термического разложения исходного продукта, так и образования аэрозолей в газообразной фазе. Однако было показано, что процесс получения ультрадисперсного порошка политетрафторэтилена (УПТФЭ) из продуктов пиролиза принципиально возможен и, более того, экономически и технологически оправдан [5]. Продукт имеет торговую марку ФОРУМ (ФторОРганический Ультрадисперсный Материал) [6]. Достоинством метода является возможность использования в качестве сырья отходов ПТФЭ, что позволяет решить отмеченные выше экологические проблемы.

При определенных условиях в газообразных продуктах пиролиза ПТФЭ образуется туман, а на стенках реактора появляется белый порошок. Наблюдение тумана отображает рассеяние света на образовавшихся объектах, имеющих размер, соизмеримый с четвертью световой длины волны. Аэрозоли возникают как результат взаимодействия молекулярных фторуглеродных радикалов, индуцированных пиролизом [7]. Возникновение газообразных продуктов связано с температурным режимом пиролиза, а возможность их взаимодействия в газовой среде регулируется давлением и конструкцией реактора [8]. Состав продуктов пиролиза и соотношение составляющих компонент сильно зависят от температурного режима, но, как следует из масс-спектрометрических и ИК-исследований, многокомпонентность газовой среды характерна для любых температурных условий. Исследованиями обнаружена зависимость среднего размера частиц аэрозолей от технологических условий — температуры и времени пиролиза исходного продукта, разности температур пиролиза и нуклеации [7]. Увеличение времени пиролиза исходного продукта приводит не только к росту среднего размера аэрозолей, но и дисперсии функции размерного распределения. Наблюдавшиеся аэрозоли имеют размер нескольких десятков нанометров, а потому есть основание именовать их наноаэрозолями.

Можно предположить следующую картину образования наноаэрозолей. Фторуглеродная среда продуктов пиролиза содержит набор молекулярных

радикалов и молекул, их разнообразие обуславливает возможность многоканального процесса нуклеации наноаэрозолей. Нуклеационные образования происходят вследствие флуктуации плотности газообразных объектов и сопровождаются полимеризационными процессами. Пребывая в среде фторуглеродных молекул, наноаэрозоли будут увеличивать свои размеры за счет конденсации, вырастая до моночастиц микронных размеров. С другой стороны, наноаэрозоли могут «срастаться» (коалесценция), образуя блочные моночастицы. Технологическими приемами можно регулировать размеры наноаэрозолей, а также их строение и размеры моночастиц ультрадисперсного порошка.

Форма частиц полученного порошка близка к сферической [8]. Помимо моночастиц в порошке наблюдаются агрегаты, построенные из них, и более крупные агломераты, образованные из агрегатов и моночастиц. Моночастицы имеют размер диаметром от 100 до 1000 нм, среднее статистическое значение диаметра — 550 нм. Размеры агрегатов 1–5 мкм со значением в максимуме функции распределения 2.500 мкм, а агломераты имеют размеры более 10 мкм. Как показали исследования, агрегаты и агломераты являются непрочными система-

ми, их можно разрушить воздушным потоком или акустической вибрацией в жидкой среде. Что касается моночастиц, то они представляются прочными образованиями.

Сказанное по моночастицам подтверждают данные по атомно-силовой микроскопии (АСМ) — наблюдаются два типа частиц: сплошные, близкие к сфероидам, и блочные, образованные сращиванием наноаэрозолей с размерами менее 100 нм (рис. 1). Кроме того, было обнаружено наличие высоко- и низкомолекулярной фракций ПТФЭ в составе моночастиц. Сами моночастицы имеют высокомолекулярную природу, а скрепляющая блоки масса и покрытия частиц — низкомолекулярную. Толщина низкомолекулярного покрытия имеет размер порядка 10 нм [9].

Рентгеновские дифракционные исследования, проведенные на образцах марки Фторопласт-4 (Ф-4) и УПТФЭ [10] показали различие в строении кристаллических фракций полимеров. При комнатной температуре ультрадисперсный образец имеет кристаллическую фазу, разупорядоченную вдоль оси гексагональной упаковки фторуглеродных цепочечных молекул, тогда как в образцах промышленного ПТФЭ эта фаза наблюдается лишь при температуре выше +30 °С. Разупорядочение

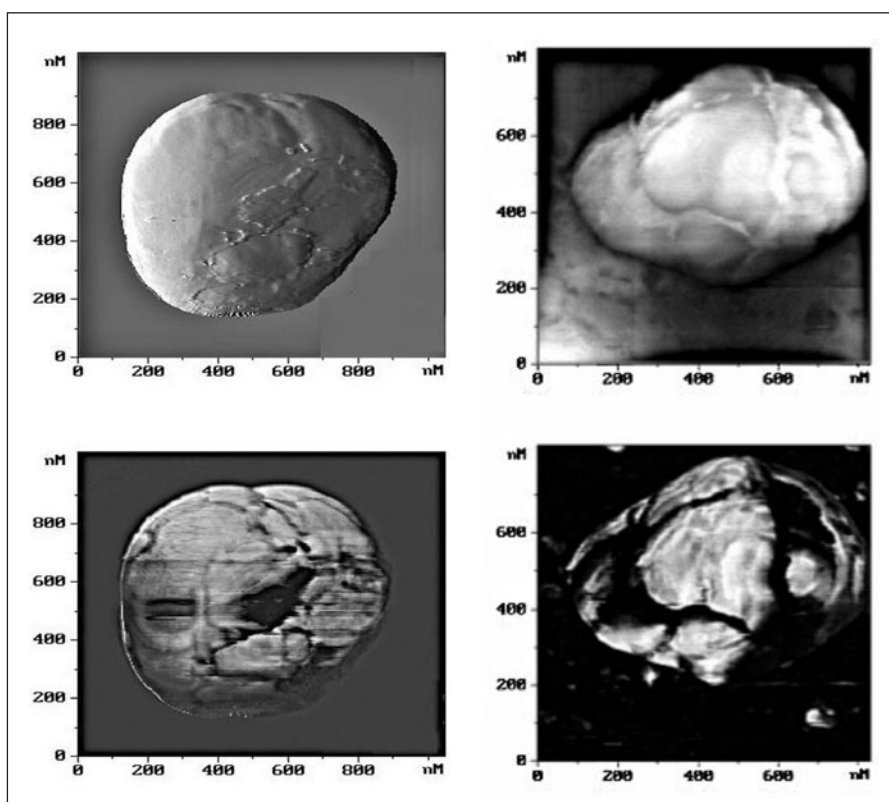


РИСУНОК 1 | Атомно-силовой образ моночастицы УПТФЭ [9]. Блочные моночастицы — слева, сплошные — справа, сверху амплитудное представление изображения, внизу — фазовое, размеры рисунков 1.2×1.2 мкм

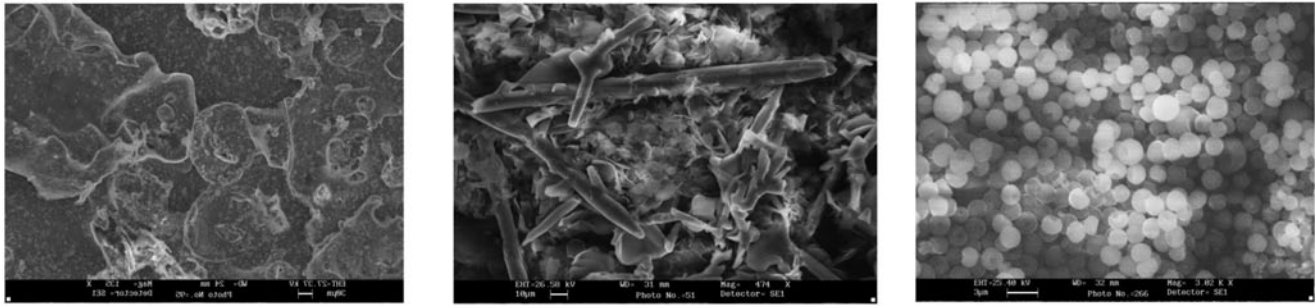


РИСУНОК 2 | Микрофотографии продуктов пиролиза порошка ФОРУМ при различных температурах (слева направо: 70, 150 и 300 °С). Метки соответственно 30, 10, 2 мкм [14]

обусловлено вращением CF_2 -групп вокруг оси макромолекулы, а также сдвигом макромолекул друг относительно друга вдоль гексагональной оси.

Спектроскопические исследования, проведенные методами ИК- и ЯМР ^{19}F [11, 12], показали различие в химическом строении макромолекул промышленного и ультрадисперсного образцов. В спектрах последнего проявляются дополнительные линии, которые могут быть интерпретированы наличием во фторуглеродных цепочках, наряду с CF_2 -фрагментами, боковых трифторметильных групп (CF_3) и конечных олефиновых группировок ($CF=CF_2$). При этом было установлено, что данные группировки более характерны для низкомолекулярной фракции и практически не наблюдаются в высокомолекулярной фракции.

Отличие строения ультрадисперсного ПТФЭ приводит к различию свойств, в частности термических. Дериватографические исследования обнаружили, что потеря веса промышленного образца марки Фторопласт-4 происходит в температурном диапазоне 475–585 °С. Термическое поведение ультрадисперсного порошка существенно иное: интервал разложения полимера 60–550 °С; явно проявляются область медленного (60–290 °С) и быстрого терморазложения (290–550 °С) [13]. Такое поведение может быть объяснено наличием фаз с разной термической стойкостью вследствие их разной молекулярной массы.

Масс-спектрометрические данные по газообразным продуктам сильно зависят от условий пиролиза. Пиролиз образца Ф-4 при температуре выше 400 °С дает несколько основных компонент (C_2F_4 , C_3F_6 и C_3F_5), тогда как у продукта ФОРУМ при температуре пиролиза 144 °С обнаружено несколько десятков компонент [13]. Основными по концентрации компонентами являются C_3F_5 (интенсив-

ность пика 100), CF_3 (97.4), что касается мономера C_2F_4 , то его концентрация невелика и соответствует 30. Наблюдаются, хотя и с малой концентрацией, довольно крупные образования, к примеру $C_{18}F_{35}$.

Широкий температурный интервал тепловой деструкции ультрадисперсного порошка и возгонка фаз с разной молекулярной массой при разных температурах делают возможным разделение фракций повторной термической обработкой. Продукты пиролиза ультрадисперсного порошка, полученные при температурах 70, 140 и 300 °С, значительно отличаются морфологическим строением [14]. Образцы первой группы представляются пленками с микронными размерами по площади и наноразмерами по толщине. В образцах второй группы наблюдаются многослойные трубки длиной от 10 до 300 мкм и диаметром от 2 до 20 мкм, полученные свертыванием плоских фрагментов, и другие образования. Что касается образцов третьей группы, то они представлены калиброванными шариками размером порядка 1 мкм (рис. 2).

Различие морфологии частиц фракций может быть вызвано тем, что газообразные продукты, полученные при разных температурах, имеют разное соотношение молекулярных компонент, а каждый из них склонен к построению определенных морфологических образований. Различие проявляется и в рентгеновских дифрактограммах порошков [15]. У низкотемпературной фракции отсутствуют кристаллические пики при больших значениях углов, в этой области просматриваются лишь два ярко выраженных диффузных гало. В то же время в области малых углов наблюдается набор рефлексов, что отображает наличие слоистых структур. Рентгенограмма высокотемпературного образца имеет вид, характерный для политетрафторэтилена. Существенное различие наблюдается и в термических свойствах образ-

цов. Потеря массы низкотемпературной фракции начинается при 50 °С и заканчивается в области 150 °С, при этом процесс протекает одностадийно. По данным дифференциального термического анализа, наблюдается аномалия при 83 °С, которая связывается с плавлением полимера. Потеря массы высокотемпературной фракции происходит в интервале 120–300 °С, при этом можно выделить два этапа, граница между которыми наблюдается в области 200 °С [15]. В этой же области наблюдается размытая аномалия кривой ДТА, которую можно связать с плавлением фторполимера.

Исследования методами ЯМР и ИК-спектроскопии подтвердили тот факт, что макромолекулы низкотемпературной фракции имеют в своем составе концевые олефиновые группы и центровые трифторметильные группы [16]. Заметная интенсивность соответствующих сигналов отображает их значительное количество и, соответственно, малые размеры молекулярных цепей. В образцах высокомолекулярных фракций сигналы от этих групп отсутствуют.

Ультрадисперсный ПТФЭ имеет перспективу использования во многих областях. В настоящее время он коммерчески реализуется в качестве антифрикционных и противоизносных добавок к машинным маслам [6]. Существуют и другие способы получения порошков из газовой фазы продуктов, полученных обработкой блочного ПТФЭ, в частности лазерной абляцией [17] и обработкой ПТФЭ перегретым паром [18].

ТЕХНОЛОГИЯ РАСТВОРЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФРАКЦИЙ ПТФЭ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Достоинством низкомолекулярной фракции УПТФЭ является ее растворимость в сверхкритическом диоксиде углерода ($СК-CO_2$), этот факт позволяет применить к фторполимерам технологию сверхкритических жидкостей [19]. Метод сверхкритических

флюидов, и в первую очередь СК-СО₂, имеет ряд достоинств и потому находит применение во многих процессах и технологиях. Преимущества проявляются в негорючести, нетоксичности и относительной инертности диоксида углерода в химических процессах. Его переход в сверхкритическое состояние происходит при легко достижимых значениях давления (7.38 МПа) и температуры (31.1 °С). СК-СО₂ имеет низкую вязкость (до ~100 раз ниже, чем у жидкостей) и высокий коэффициент диффузии молекул (в ~100 раз выше, чем у жидкостей), поэтому его и применяют в процессах модифицирования различных веществ, в т. ч. полимеров [20].

Метод оказался эффективным при нанесении тонких фторполимерных покрытий. При отработке технологии нанесения тонких полимерных 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. Как показали исследования [19], область растворимости УПТФЭ в СК-СО₂ лежит выше 65 °С и 50–70 МПа. Суть метода состоит в том, что навеску УПТФЭ и подложку подвергают совместной экспозиции в реакторе при температурах и давлениях, соответствующих растворению низкомолекулярной фракции полимера. После уравнивания раствора полимера в СК-СО₂ изохорно проводится снижение температуры в реакторе, что вызывает ухудшение растворимости и приводит к осаждению фторуглеродных молекул на поверхности подложки.

На рис. 3 приведены атомно-силовые микроскопические (АСМ) изображения покрытий, полученных по обсуждаемой методике с использованием УПТФЭ [19]. Формируются фторполимерные покрытия толщиной 2–4 нм на подложке из слюды и от 2 до 8 нм на пирографитовой подложке. Физико-химическая природа подложек различная, что существенно влияет на морфологию осажденного покрытия (рис. 3а и 3б). Пленка на поверхности слюды более структурирована, причем наблюдается большее постоянство высоты осажденных структур (2.5–3.0 нм) над уровнем подложки. Столь тонкие покрытия позволяют сохранять профиль поверхности на наноуровне.

Осаждение тонких покрытий фторполи-

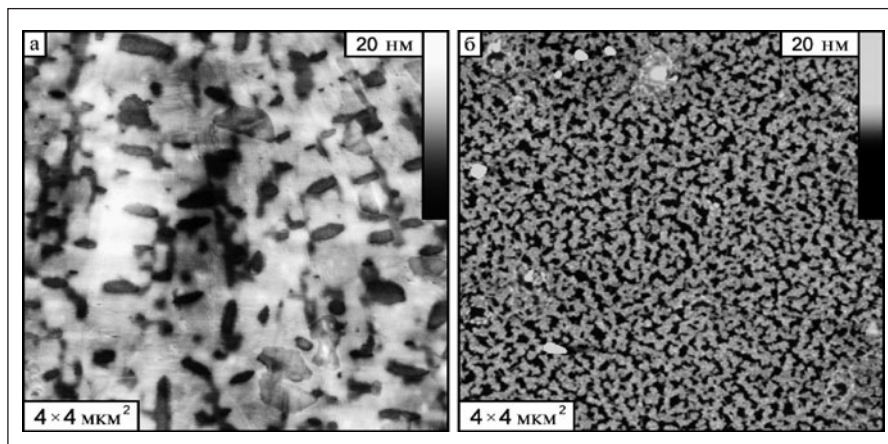


РИСУНОК 3 | АСМ-изображение фторполимерных покрытий на поверхности пиролитического графита (левый снимок) и слюды (правый снимок)

лимеров на поверхность ряда шероховатых подложек позволяет придать поверхностям сверхгидрофобные свойства: увеличить значение контактного угла смачивания водой до 150°, 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 нанесением покрытий низкомолекулярной фракции УПТФЭ [21]. В качестве подложек были протестированы различные пористые и шероховатые материалы: 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. Результаты измерений индуцированной степени гидрофобности для поверхности ряда материалов приведены в табл. 1 [21]. Во всех случаях модификация повышает гидрофобность поверхности. И хотя сверхгидрофобные поверхности пока остаются уделом лабораторных исследований, они могут быть полезными при нанесении на стекло, строительные объекты, на транспортные средства.

Рассматриваемый метод позволяет проводить гидрофобизацию внутренних поверхностей пористых материалов, что было реализовано 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, то исходный образец тонет,

а обработанный остается на поверхности воды. Такой способ перспективен для получения гидрофобных и химически стойких фильтров, матриц для катализаторов.

Технология СК-СО₂ может быть использована и в процессах формирования микрокапсул – микрочастиц, состоящих из ядра и оболочки, материалы которых различаются по своим физико-химическим свойствам. Метод основан на эффекте стабилизации эмульсии парафина в СК-СО₂ при помощи УПТФЭ [22]. Парафин и УПТФЭ помещались в реактор, где создавались условия, соответствующие растворению, и производилось перемешивание реакционной смеси. После вскрытия реактора обнаруживались сферические частицы, изображенные на рис. 4 [22]. Диаметр частиц зависит от исходного соотношения компонентов смеси и варьируется в интервале от 50 до 300 мкм. На изображениях с большим увеличением различима структура поверхности композитных микрокапсул и видны индивидуальные частицы УПТФЭ, формирующие фторполимерную оболочку. Рентгеновские дифракционные исследования показали, что в дифрактограммах микрочастиц наряду с пиками, характерными для парафина, просматриваются пики, соответствующие ПТФЭ. При этом наблюдаются как высокомолекулярная фракция, так и низкомолекулярная, имеющая пики при малых значениях углов. Если предположить, что в частицах имеет место полное разделение фаз парафина и УПТФЭ, то среднюю толщину полимерного покрытия можно оценить по массовому соотношению компонентов, их плотности и радиусу сформированных композитных частиц. Она равна нескольким микрометрам. Покрытие носит сплошной характер, хотя имеют место некоторые поры

ТАБЛИЦА 1 | Значения контактного угла смачивания подложек водой и площади контакта нанесенной капли и подложки [21]

Подложка	Контактный угол, гр.		Площадь контактной площадки, см ²	
	после нанесения	при 50 %-ном уменьшении объема капли	после нанесения	при 50 %-ном уменьшении объема капли
Бумага, исходная	84	50	0.075	0.075
Бумага с покрытием УПТФЭ	150	141	0.0095	0.0098
Наноструктурированная графитовая подложка, исходная	153	143	0.015	0.015
Наноструктурированная графитовая подложка с покрытием УПТФЭ	158	154	0.009	0.007

(рис. 4). Подобный материал интересен в трибологическом отношении, в частности в качестве лыжных смазок. С другой стороны, технология может быть применима в тех случаях, когда следует материал капсулировать в нейтральную и нетоксичную фторполимерную оболочку.

Факт растворения низкомолекулярной фракции ПТФЭ в сверхкритическом CO₂ дает возможность использовать такую технологию для синтеза новых фторполимерных соединений и материалов.

ТЕХНОЛОГИЯ ТЕЛОМЕРНЫХ РАСТВОРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Нерастворимость ПТФЭ существенно ограничивает технологические применения материала, однако разработан метод получения растворов, содержащих в своем составе теломерные (олигомерные) фторуглеродные образования [23]. Суть метода состоит во введении в жидкий растворитель газообразного тетрафторэтилена (ТФЭ) с последующим облучением смеси. В результате радиационно-химических процессов возникают различные фторсодержащие молекулярные образования, включая теломеры с формулой: R₁ – (C₂F₄)_n – R₂, где R₁ и R₂ – H, CH₃, CH₂COCH₃, а n = 5–6. Размер теломеров – порядка 10 нм, и их можно отнести к нанообъектам. Из соотношения интегральных интенсивностей спектральных линий ЯМР ¹⁹F следует [23], что именно теломеры являются основным фторсодержащим продуктом, возникающим в результате радиационно-химических реакций, их доля составляет не менее 90 %.

Если на твердую поверхность нанести раствор, то при испарении растворителя остается белый фторполи-

мерный осадок, его строение и состав, как показали исследования [23], отличаются от ПТФЭ. На рентгенограмме осадка просматриваются два типа фаз с разным топологическим разупорядочением, но наблюдаются и элементы, которые можно отнести к кристаллической фазе. Покрытие состоит из блочных частиц нерегулярной формы с разбросом по размерам от 100 до 1500 нм. Покрытие, судя по микроскопическим исследованиям, не является сплошным, оно носит островковый характер с сильным перекрытием островков. Следует отметить, что ряд свойств покрытия, в частности его повторная растворимость, сильно зависят от длины теломерных цепей (молекулярного веса), так, растворимость уменьшается от 70 до 20 % при увеличении длины теломера от 1 до 5 нм. Прогревание покрытий при температуре 180–200 °С приводит к потере концевых ацетоновых фрагментов теломеров, размягчению фторполимера и его растеканию по поверхности подложки. В результате происходит образование сплошной фторполимерной пленки толщиной 1–5 мкм со свойствами, близкими к свойствам ПТФЭ.

Растворы теломеров ТФЭ могут быть использованы для создания тонких защитных, гидрофобных, антифрикционных покрытий на различных материалах и изделиях. Нанесение покрытия не вызывает трудностей и осуществлено с использованием традиционных способов: кистью, окунанием, пульверизатором. Продукт можно использовать для пропитки тканей, дерева, асбеста, цемента, строительного кирпича и облицовочных материалов, металлических и керамических изделий и других объектов. Покрытия придут изделиям и материалам химиче-

скую стойкость, улучшат водоотталкивание, антифрикционные и противозносные свойства. Малая толщина наносимых слоев позволяет получать покрытия с хорошей теплопроводностью, прозрачностью и выгодными экономическими показателями. Теломерные растворы могут использоваться для нанесения покрытий на изделия и материалы любой формы и габаритов, включая пористые объекты. Наличие жидких теломерных растворов открывает возможность получения композитов на основе фторполимеров с наноразмерными наполнителями. Производимые таким способом теломерные растворы имеют свидетельство на товарный знак ЧЕРФЛОН [24].

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Заманчивой областью применения ПТФЭ является создание композитов на их основе. Исследования показали, что введение в полимер неорганических наполнителей существенно, до трех порядков, улучшает износостойкость материала, устраняя одно из технических ограничений применения полимера [25, 26]. Как правило, основной способ получения композитов – перемешивание порошка ПТФЭ с наполнителями и последующее плавление образованной системы. Поскольку для ПТФЭ характерна высокая вязкость расплава, то добиться таким способом хорошей гомогенности системы и исключить агломерацию дисперсных наполнителей сложно.

По этой причине разработаны другие подходы получения композитов на основе ПТФЭ. Так, был предложен метод механоактивационной обработки смеси ультрадисперсного порошка ПТФЭ и металлического порошка в планетарных мельницах, позволивший получить неорганические материалы, капсулированные фторполимерной оболочкой [27]. Толщина полимерного слоя имеет порядок нескольких микрон, при этом в процессе механоактивационной обработки полимер закрепляется на поверхности частиц наполнителя химической связью, что приводит к существенному улучшению его термостойкости по сравнению с исходным ультрадисперсным порошком [28]. Полученный таким образом композит может быть нанесен на металлическую поверхность методом холодного газодинамического напыления, обеспечивая получение композитного покрытия [27, 29]. Метод может быть реализован при комнатных температурах, что позволяет применять полимер-

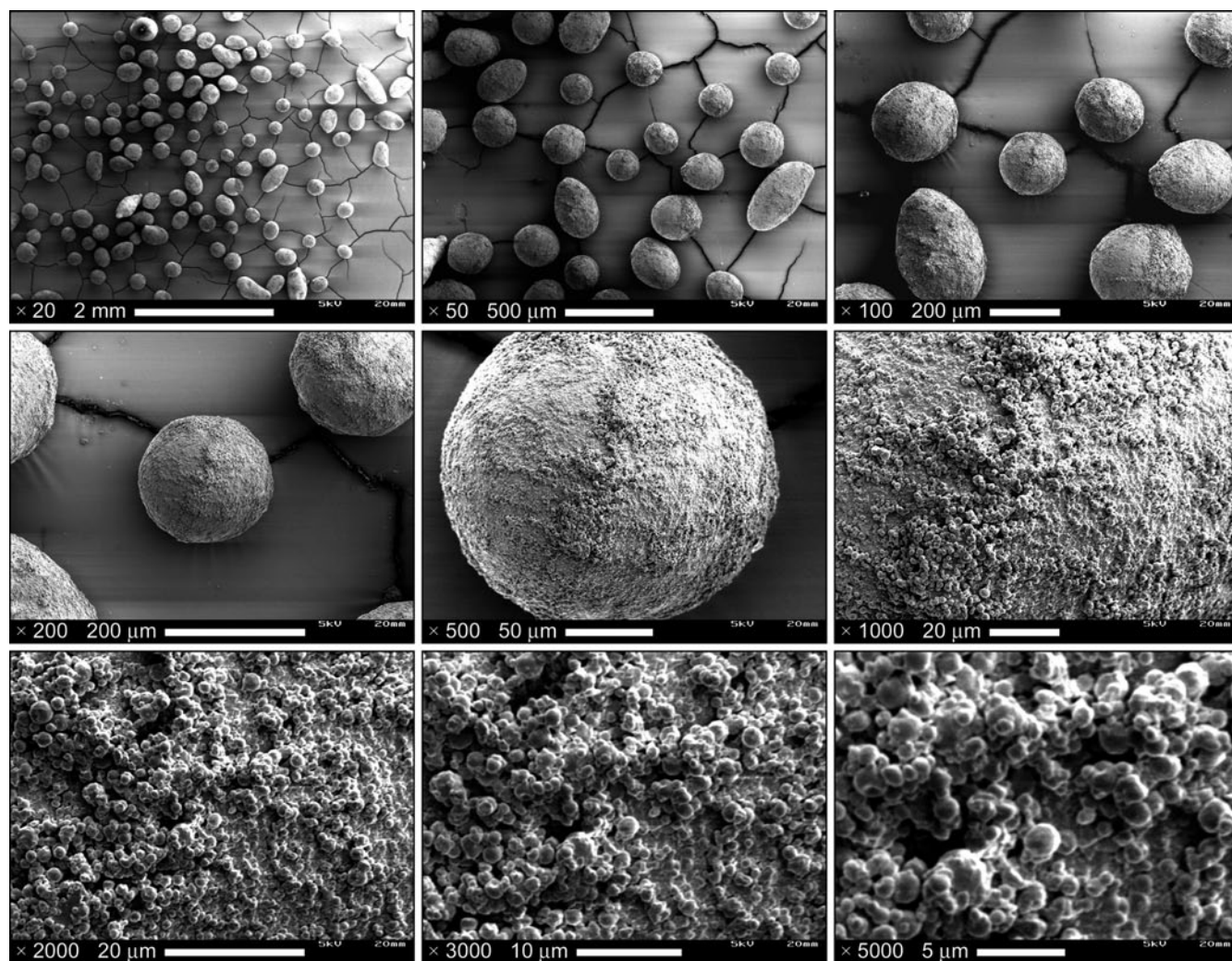


РИСУНОК 4 | Микрофотографии частиц парафина, капсулированных УПТФЭ [22]

композитные материалы. Закрепление капсулированной частицы на поверхности осуществляется при условии сверхзвукового разгона частиц, требуемые скорости обеспечиваются специальной аппаратурой. Было получено композиционное медь-фторопластовое покрытие на поверхности алюминия [29], которое сочетает прочностные, электрофизические, теплопроводные показатели, близкие для металлической меди, и гидрофобные, трибологические характеристики фторполимера. Качество покрытия существенно зависит от технологического режима – скорости воздушного потока, времени обработки, размера и формы частиц. Установлено, что смешение порошка композита с порошком металлической меди в пропорции 1:9 существенно улучшает характеристики покрытия. При таком соотношении доля фторполимера не превышает 1 %, следовательно, его высокая стоимость существенно не повлияет на экономические показате-

ли технологии.

Механоактивационный способ получения композита сильно трансформирует исходные частицы металлического порошка, превращая их в пластины размером 30–60 мкм, покрытые тонким, микронным слоем ПТФЭ. Такие размеры частиц наиболее удобны для закрепления на поверхности мишени, в то же время пластинчатая форма не является оптимальной как с газодинамической точки зрения, так и с точки зрения взаимодействия частицы с поверхностью подложки. Необходимо использовать другие способы, исключая деформацию композитных частиц, например, методы, отмеченные выше: СК-СО₂ и теломерных растворов ТФЭ, а также технологии капсулирования неорганических частиц в пневмоциркуляционных аппаратах [30].

Обсуждаемый метод получения металлофторполимерных материалов и покрытий носит принципиально иной характер по сравнению с известными

подходами, основанными на пропитке пористых металлических сплавов фторполимерными суспензиями. Показана [29] перспективность метода холодного газодинамического напыления при нанесении покрытий на скользящие электрические контакты, в частности токосъемники для электрического транспорта. Помимо металлофторполимерных композитов, были получены и другие системы [28]: несмешиваемые металлы – политетрафторэтилен (W-Cu-УПТФЭ), металлокерамика – политетрафторэтилен (WC-Cu-УПТФЭ), диборид титана – политетрафторэтилен (TiB₂-УПТФЭ). Такие композиты имеют дополнительные преимущества по сравнению с металлофторполимерными материалами, в частности, они имеют более высокую электроэрозионную стойкость, что важно для покрытий электрических контактов.

Технология позволяет наносить покрытия на любые крупногабаритные изделия и конструкции. К ограничени-

ям метода можно отнести лимитированное сочетание типов подложки и наносимого металла. Хотя метод и не позволяет прямым способом получать чисто фторполимерные покрытия, наносимый композитный слой может стать основой (грунтовкой) для закрепления на нем фторопласта, обеспечивая хорошую связку полимера с обрабатываемой поверхностью.

Принципиально иной способ получения композитов на основе политетрафторэтилена реализован в работах [31, 32]. На моночастицы УПТФЭ наносились металлосодержащие вещества, которые восстанавливаются при нагреве до металлов в дисперсной фазе. Такими соединениями могут быть карбонилы, формиаты, ацетаты металлов, к примеру, пентакарбонил железа. Подробная информация о технологии получения композита таким способом изложена в [33]. В результате процедуры на поверхности моночастицы появляются наночастицы металла. Исследования набором физических методов показали, что неорганические наночастицы имеют сложную структуру, а их диаметр не превышает 10 нм. Помимо металлической сердцевины, в частицах наблюдаются окисные, карбидные, фторидные фазы металлов, фторидная фаза образуется в местах контакта наночастиц с фторполимером. Такие композиты являются противоположностью композитам, получен-

ным механоактивационным способом, в последних неорганическое вещество капсулировалось фторполимером.

Продукты, полученные по обсуждаемой технологии, не только интересны с точки зрения получения наноразмерных материалов с магнитными свойствами, но и дают возможность получать фторполимерные материалы с наноразмерными наполнителями.

Выводы

Рассмотренные технологические приемы позволяют получить новые продукты, относимые к наноматериалам (ультрадисперсные порошки, теломерные растворы, покрытия, фторполимерные композиты с наноразмерными наполнителями), которые расширяют возможности практического применения фторполимеров, соответственно увеличивая фторполимерный сегмент рынка.

Газофазный метод получения ультрадисперсных порошков позволяет использовать отходы ПТФЭ в производстве товарного продукта, попутно решает экологические проблемы. Ультрадисперсный порошок ПТФЭ, образуемый эволюцией фторполимерных наноаэрозолей, уже нашел применение в качестве добавок к машинным маслам. Метод позволяет получать необычные формы ПТФЭ – низкомолекулярные, которые проявляют растворимость в сверхкритическом диоксиде углерода. Эта особенность существенно расширяет технологиче-

ские перспективы применения фторполимеров. В частности, появляется возможность наносить рекордно тонкие фторполимерные покрытия на внешние и внутренние поверхности материалов и изделий. Возникает возможность нанесения сверхгидрофобных покрытий их фторполимеров и синтеза новых композитных материалов и гибридных полимерных материалов.

Получение жидких теломерных растворов тетрафторэтилена, содержащих наноразмерные олигомеры, создает перспективу использования жидкофазных технологий, значительно расширяющих применение фторполимеров во многих отраслях, в первую очередь для получения тонких протекторных, водоотталкивающих, антиадгезионных, антифрикционных и противоизносных покрытий на различные материалы и изделия.

Предложенные оригинальные методы получения композитных материалов на основе фторполимеров дают дополнительные возможности применения фторполимерных материалов.

Автор благодарит М.П. Анисимова, М.О. Галлямова, С.П. Губина, Л.Н. Игнатъеву, И.П. Ким, Д.П. Кирюхина, В.Г. Курявого, Л.Н. Никитина, А.Р. Хохлова, А.К. Цветникова за плодотворное сотрудничество в исследовании вопросов, обсуждавшихся в обзоре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Володарский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. С. 232.
2. www.conf4or.ru
3. Gutsch A., Kramer M., Michael G., Mühlenweg H., Pridohl M., Zimmermann G. KONA Powder and Particle // Gas-phase production of nanoparticles. 2002. № 20. P. 24–35.
4. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. С. 328.
5. Цветников А.К., Бузник В.М., Матвеев Л.А. Способ получения тонкодисперсного ПТФЭ и содержащая его масляная композиция: П. 2100376 РФ, МКИ6 C08J 11/04/6. Товарный знак «ФОРУМ» № 140123.
7. Анисимов М.П., Бакланов А.М., Онищук А.А., Семянников П.П., Бузник В.М. Генерация наноаэрозолей из продуктов пиролиза политетрафторэтилена. Докл. РАН. 2005. Т. 405. № 6. С. 768–771.
8. Бузник В.М., Цветников А.К., Шкинуков Б.Ю., Полькин В.В. Размеры и форма частиц ультрадисперсного политетрафторэтилена, полученного термогазодинамическим способом. Перспективные материалы. 2002. № 2. С. 89–72.
9. Бузник В.М., Курявый В.Г. Российский химический журнал. 2008. Т. LII. № 3. С. 131–138.
10. Bouznik V.M., Kirik S.D., Solovoyov L.A., Tsvetnikov A.K. A crystal structure of ultra-dispersed form of polytetrafluoroethylene based on X-ray powder diffraction data. // Powder Diffraction 19 (2). June 2004. P. 135–141.
11. Игнатъева Л.Н., Цветников А.К., Лившиц А.Н., Салдин В.И., Бузник В.М. Спектроскопическое исследование модифицированного политетрафторэтилена // Журн. структ. химии. 2002. Т. 43. № 1. С. 69–73.
12. Игнатъева Л.Н., Бузник В.М. Российский химический журнал. 2008. Т. LII. № 3. С. 139–146.
13. Бузник В.М., Михалин И.Н., Семянников П.П. и др. Особенности термодеструкции и калориметрии ультрадисперсного политетрафторэтилена // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. № 12. С. 605–610.
14. Курявый В.Г., Цветников А.К., Бузник В.М. Морфологическое строение продуктов пиролиза ультрадисперсного политетрафторэтилена. Перспективные материалы. 2002. № 6. С. 71–74.
15. Бузник В.М., Горбенко О.М., Игнатъева Л.Н., Цветников А.К., Машталар Д.В. Термические свойства продуктов сублимации ультрадисперсного политетрафторэтилена. Перспективные материалы. 2007. № 6. С. 56–59.
16. Игнатъева Л.Н., Бузник В.М. Российский химический журнал. 2008. Т. LII. № 3. С. 139–146.
17. Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Калинин Л.А., Рябенко И.Л., Толстополюев Е.М., Красовский А.М. Лазерная абляция политетрафторэтилена. Российский химический журнал. 2008. Т. LII. № 3. С. 97–105.
18. Муринов А.В., Дедов С.А., Новикова М.Д., Шабалин Д.А., Блинов И.Б., Шарапов Д.С., Мангутов Р.З. Утилизация отходов политетрафторэтилена пиролизом в присутствии водяного пара. Фторполимерные материалы. Научно-технические, производственные и коммерческие аспекты. Тезисы докладов. Кирово-Чепецк. 2008. С. 27.
19. Никитин Л.Н., Галлямов М.О., Саид-Галеев Э.Е., Хохлов А.Р., Бузник В.М. Российский химический журнал. 2008. Т. LII. № 3. С. 56–65.
20. Саид-Галиев Э.Е., Выгодский Я.С., Никитин Л.Н., Винокур Р.А., Галлямов М.О., Хохлов А.Р. Высокомолекулярные соединения. 2001. Б-43. № 8. С. 1434–36.
21. Галлямов М.О., Никитин Л.Н., Николаев А.Ю., Образцов А.Н., Бузник В.М., Хохлов А.Р. Коллоидный журнал. 2007. Т. 69. № 4. С. 448–462.
22. Галлямов М.О., Бузник В.М., Цветников А.К., Винокур Р.А., Никитин Л.Н., Саид-Галиев Э.Е., Лебедева О.В., Хохлов А.Р., Шаумбург К. Применение ультрадисперсного политетрафторэтилена в качестве стабилизирующего агента для эмульсификации парафина и формирования композитных микрокапсул в среде сверхкритического диоксида углерода // Доклады АН. 2003. Т. 392. № 1. С. 77–80.
23. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М., Игнатъева Л.Н., Курявый В.Г., Сахаров С.Г. Российский химический журнал. 2008. Т. LII. № 3. С. 65–71.
24. Свидетельство на товарный знак ЧЕРФЛОН № 351414 29.05.2008.
25. Охлопкова А.А., Адрианова О.А., Попов С.Н. Модификация полимеров ультрадисперсными полимерами. Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН. 2003. С. 224.
26. Долматов В.Ю. Композиционные материалы на основе эластомерных и полимерных матриц, наполненных наночастицами детонационного синтеза. Российский нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 7–8. С. 19–37.
27. Бузник В.М., Цветников А.К., Алхимов А.П., Лаврушин В.В., Ломовский О.И., Беляев Е.Ю. // Состав для покрытия и способ его нанесения. П. 2149218 РФ, МКИ5.
28. Ломовский О.И., Политов А.А., Дудина Д.В., Корчагин М.А., Бузник В.М. Механохимические методы получения композитных материалов металл-керамика-политетрафторэтилен // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. № 12. С. 619–626.
29. Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П., Игнатъева Л.Н., и др. Металлополимерные нанокompозиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН. (Интеграционные проекты СО РАН. Вып. 2) 2005. С. 260.
30. Полошко В.А., Бирюков Ю.А., Богданов Л.Н., Ивонин И.В., Обьедков А.Ю., Шифриц Г.С. Некоторые результаты переработки порошков политетрафторэтилена в пневмосиловых аппаратах. Фторполимерные материалы. Научно-технические, производственные и коммерческие аспекты. Тезисы докладов. Кирово-Чепецк, 2008. С. 71.
31. Коробов М.С., Юрков Г.Ю., Козинкин А.В., Кокшаров Ю.А., Пирог И.В., Зубков С.В., Китаев В.В., Сарычев Д.А., Бузник В.М., Цветников А.К., Губин С.П. Новый наноматериал: металлосодержащий политетрафторэтилен // Неорган. матер. 2004. Т. 40. № 1. С. 31–40.
32. Gubin S.P., Dotsenko I.P., Yurkov G.Yu., Baranov D.A., Kataeva N.A., Tsvetnikov A.K., Bouznik V.M. Nanoparticles surface engineering of ultradispersed polytetrafluoroethylene // KONA Powder and Particle. 2005. № 23. С. 98–107.
33. Коробов М.С., Юрков Г.Ю., Козинкин А.В. и др. Новый материал: металлосодержащий политетрафторэтилен. Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 1. С. 31–40.