

А.К. ЦВЕТНИКОВ

Энерго- и ресурсосберегающие материалы на основе ультрадисперсного низкомолекулярного политетрафторэтилена

В Институте химии в 1982 г. было открыто явление переноса тяжелых молекул политетрафторэтилена (ПТФЭ) в газовую фазу при термодеструкции ПТФЭ с образованием нанопленок или пакетов нанопленок в виде многослойных микротрубок и микросфер в условиях градиента температур. Создана технология получения ультрадисперсного ПТФЭ (УПТФЭ) из отходов фторопласта-4, на основе УПТФЭ налажено производство товарной продукции торговой марки ФОРУМ®.

Исследованы физико-химические, структурные и морфологические свойства УПТФЭ, определены молекулярные веса его различных температурных фракций и их влияние на антифрикционные и противоизносные свойства масел и смазок, на гидрофобные, антикоррозионные, противообрастающие и антиобледенительные свойства некоторых лакокрасочных материалов. Изучены также металл-полимерные покрытия, нанесенные методом холодного газодинамического напыления, полимероксидные покрытия, нанесенные методом плазменно-электролитического окисления, а также ПТФЭ-покрытия, нанесенные методом натирания порошком УПТФЭ любых твердых поверхностей.

Ключевые слова: ультрадисперсный политетрафторэтилен, фторопласт-4, покрытия, добавки в масла и смазки, добавки в лакокрасочные материалы.

Energy- and resource-saving materials based on ultrafine low molecular weight polytetrafluoroethylene.
A.K. TSVETNIKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

In 1982, the phenomenon of the transfer of heavy polytetrafluoroethylene (PTFE) molecules into the gas phase during the thermal destruction of PTFE with the formation of nanofilms or nanofilm packages in the form of multilayer microtubules and microspheres under temperature gradient was first discovered at the Institute of Chemistry. The technology for producing ultrafine PTFE (UPTFE) from fluoroplast-4 waste was created and the production of commercial products under FORUM® trademark on the basis of UPTFE was established.

The physicochemical, structural and morphological properties of UPTFE have been investigated; the molecular weights of PTFE of various temperature fractions of PTFE and their influence on the antifriction and anti-wear properties of oils and lubricants have been determined, as well as their influence on the hydrophobic, anticorrosive, anti-fouling and anti-icing properties of some paint and varnish materials. Metal polymer coatings applied by cold gas-dynamic spraying, polymer oxide coatings applied by plasma-electrolytic oxidation have also been investigated, along with PTFE coatings applied by rubbing with PTFE powder on any hard surfaces.

Key words: ultrafine polytetrafluoroethylene, fluoroplast-4, coatings, additives to oils and lubricants, additives to varnish materials.

Введение

В Институте химии ДВО РАН в рамках работ по созданию высокодисперсных фторуглеродных материалов [14] проводилось изучение процесса термодеструкции фторопласта-4 в различных газодинамических режимах, что привело к обнаружению в

ЦВЕТНИКОВ Александр Константинович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). E-mail: tsvetnikov@ich.dvo.ru

1982 г. ранее неизвестного явления – переноса тяжелых молекул ПТФЭ в газовую фазу с последующей конденсацией в виде нанопленок (рис. 1, *a*), наноструктурированных микро-трубок диаметром около 10 мкм и длиной до 300 мкм (рис. 1, *б*) и микросфер диаметром около 1 мкм (рис. 1, *в*). Существующее в то время представление о термодеструкции политетрафторэтилена (ПТФЭ) предполагало его разложение под влиянием температуры до мономеров, в основном тетрафторэтилена и гексафторпропилена [5]. В дальнейшем обнаруженный эффект был использован для решения практической задачи – переработки отходов фторопласта-4 термогазодинамическим (ТГД) методом и создания технологии получения порошка ультрадисперсного ПТФЭ (УПТФЭ). В 1987 г. способ получения УПТФЭ был рекомендован межведомственной комиссией к внедрению на заводах Министерства среднего машиностроения СССР, он позволял не только производить простые порошки УПТФЭ, но и модифицировать их с целью придания им определенных физико-химических свойств. Например, результат термодеструкции ПТФЭ в восстановительной атмосфере – низкомолекулярный порошок УПТФЭ с заметным содержанием водорода, что повышает его лиофильные свойства и эффективность в качестве катодного материала для литиевых химических источников тока [11]. При термодеструкции ПТФЭ в атмосфере тетрафторэтилена или инертной образуется УПТФЭ, обладающий химическими и трибологическими свойствами блочного ПТФЭ и нашедший широкое применение в качестве «сухой» смазки и компонента масляных, полимерных и металл-полимерных композитов [10].

В ИХ были созданы опытная технология и производственное оборудование для переработки отходов фторопласта-4 в УПТФЭ [17]. Сравнительно низкий выход порошка УПТФЭ (около 30 %) требовал совершенствования технологии, что привело к появлению новой установки с «кипящим» слоем, резко повысившей выход целевого продукта до 70 % [18]. Исследования обеспечили организацию на базе Института химии ДВО РАН опытного производства антифрикционной противоизносной добавки к маслам и смазкам на основе УПТФЭ, получившей зарегистрированное в РФ товарное название ФОРУМ® (№ 140123). С целью повышения адгезии порошка УПТФЭ к металлическим трущимся поверхностям термодеструкцию ПТФЭ проводили в атмосфере, содержащей, помимо продуктов термодеструкции, до 1 % кислорода или до 5 % насыщенного влагой воздуха, в результате чего появлялось незначительное количество карбонильных групп в молекуле ПТФЭ и адгезия частиц порошка к металлу повышалась [12].

Области практического применения УПТФЭ ФОРУМ обширны: протекторные покрытия на металлических изделиях, работающих в агрессивных и стерильных средах, антипригарные и антифрикционные покрытия, нейтральные наполнители для парфюмерных и медицинских препаратов, сухие смазки [13] и компоненты противопожарных средств, добавки к маслам для снижения трения, виброактивности и износа механизмов, антифрикционные компоненты в полимерных, лакокрасочных материалах и плазменно-электролитических покрытиях на металлах, лыжные смазки и т.п. [1].

Целью проведенных фундаментальных и прикладных исследований являлось создание новых

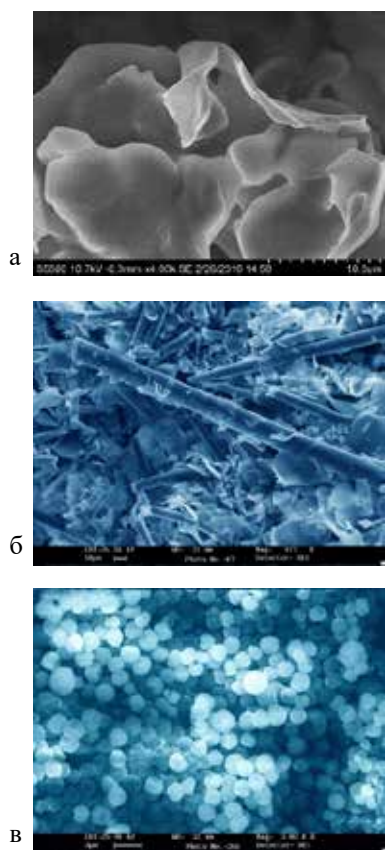


Рис. 1. Электронная микроскопия различных форм УПТФЭ: *a* – нанопленки, *б* – микротрубки, *в* – микросферы

материалов на основе УПТФЭ и поиск возможных путей, средств и оптимальных вариантов их реализации в самых различных областях человеческой деятельности.

Структурное строение УПТФЭ

Возникновение не имеющей аналогов в мире технологии получения УПТФЭ ФОРУМ® и, как следствие, возможность производства его в товарных количествах обусловили научный интерес к новому классу фторполимеров – ультрадисперсному политетрафторэтилену. Физико-химические, структурные, реологические и прикладные свойства нового материала исследовали различными методами в различных научных и производственных организациях. Решение задачи идентификации и структурного анализа осуществляли методом порошковой дифракции. Анализ и интерпретацию структурного строения УПТФЭ проводили, сопоставляя с данными для стандартного ПТФЭ [21]. Рентгеновские дифракционные данные получены на дифрактометре ДРОН-4-07 Института химии и химической технологии СО РАН при 20–22 °С при использовании $\text{CuK}\alpha$ -излучения, преобразованного плоским графитовым монохроматором. Интервал сканирования составил 3–110° по 2 Θ , шаг – 0,02°, время накопления в точке – 10 с. Образцы для съемки готовили прямой запрессовкой избыточного количества порошка в стандартную кювету.

Для первичного описания структуры и расчета рентгенограммы УПТФЭ был использован метод моделирования непрерывной функцией плотности. Уточнение параметров функции распределения плотности путем подгонки рассчитанной рентгенограммы к экспериментальной обеспечило достаточно хорошее их соответствие и позволило получить некоторые параметры структуры, использованные на дальнейших этапах моделирования. В частности, были найдены значения эффективных радиусов колец плотности, соответствующих расстояниям углеродных и фторидных атомов от оси спиралевидной молекулы ПТФЭ: $r_C = 0,441 \text{ \AA}$, $r_F = 1,632 \text{ \AA}$. Данное уточнение также позволило определить начальные фазы рефлексов. На рис. 2 приведена карта электронной плотности, рассчитанная при использовании экспериментальных интенсивностей и определенных фаз. На карте хорошо видны кольца плотности, соответствующие радиально-разупорядоченным позициям атомов фтора, и более темные центральные области, отвечающие расположению углеродных атомов.

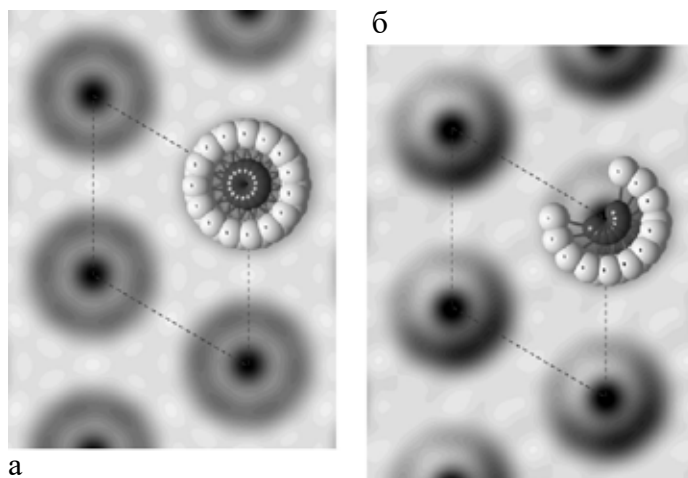


Рис. 2. Базальное сечение (001) карты распределения электронной плотности: *a* – образец ПТФЭ ФОРУМ®, *б* – фторопласт-4. Показано разупорядочение позиций атомов С и F. Ребра элементарной ячейки обозначены пунктирными линиями

Модель УПТФЭ представляет полную круговую разориентацию спиралевидных молекул относительно друг друга. Для соотнесения данной модели с наблюдаемой рентгенограммой каждый атом кристаллической структуры ПТФЭ был размножен в 15 псевдопозиций, каждая из которых соответствует развороту предыдущей вокруг оси спирали на 24° . Как видно из рис. 2, а, рассчитанная исходя из такой модели рентгенограмма УПТФЭ исчерпывающе воспроизводит эксперимент. При моделировании рентгенограммы фторопласта-4 наилучшее соответствие между расчетом и экспериментом (рис. 2, б) было достигнуто введением в модель структуры восьми вышеописанных псевдопозиций, что соответствует взаимной разориентации молекул вокруг их осей с угловым разбросом 168° .

Таким образом, рассмотрение рентгенографических дифракционных данных и моделирование структуры позволяют уверенно сформулировать элементы различий двух форм политетрафторэтилена. УПТФЭ представляет собой форму ПТФЭ с полной угловой разупорядоченностью спирали, в то время как у исследованного образца фторопласта-4 разупорядочение составляет 168° . Угловое разупорядочение для УПТФЭ сопровождается сдвиговым разупорядочением соседних молекул вдоль оси спирали. Сформулированные изменения проявляются в исчезновении всех рефлексов общего вида и увеличении параметра решетки с 5,653 до 5,681 Å.

Продукты пиролиза фторопласта-4 и УПТФЭ

Для идентификации полимеров, в том числе ПТФЭ, широко используют пиролитическую хромато-масс-спектрометрию (Py-GC/MS) – метод, позволяющий в рамках одного анализа и в режиме реального времени изучать термическое разложение полимера, разделяя продукты пиролиза на отдельные компоненты и определяя структуры каждого. Применение метода Py-GC/MS для идентификации полимеров базируется на том, что в одинаковых (стандартизированных) условиях пиролиза структура и количество образующихся фрагментов макромолекулы отражают ее строение. Методом Py-GC/MS исследовали ФОРУМ® и его фракции [22], а также производственные отходы фторопласта-4. В работе использовали пиролизер Double-Shot Pyrolyzer PY-2020iD, соединенный с газовым хромато-масс-спектрометром Shimadzu GCMS QP-2010 [7]. На хроматограмме продуктов пиролиза отходов фторопласта-4 (ТУ-6-05-041-061-88) присутствует только один пик, идентифицированный библиотекой масс-спектров NIST08 как тетрафторэтилен (C_2F_4).

На хроматограмме продуктов пиролиза ФОРУМ®, кроме пика C_2F_4 , обнаружены пики других фторуглеродов, что свидетельствует о неполном пиролизе и сложном составе продуктов. Доля C_2F_4 составляет только около 7,2 %. При повышении температуры пиролиза до $650^\circ C$ на хроматограмме появляется дополнительный пик гексафторпропилена C_3F_6 . При повышении температуры до 700 и $750^\circ C$ интенсивность пика C_2F_4 увеличивается, пик C_3F_6 исчезает, однако остаются пики других фторуглеродов. Вероятной причиной такого поведения ФОРУМ® при пиролизе является то, что его молекулы успевают испариться в камере пиролизера до того, как подвергнутся термическому разложению. Быстрое испарение молекул ФОРУМ® связано с их небольшой массой: число атомов углерода от 5 до 70 [6]. Аналогичное поведение – испарение практически без пиролиза – наблюдается и для фракций ФОРУМ®, полученных возгонкой при температурах до 70 , 220 и $310^\circ C$. На хроматограммах продуктов пиролиза фракций ФОРУМ® наблюдается пик C_2F_4 и пики других фторуглеродов (рис. 3). Хроматограммы фракций ФОРУМ® индивидуальны, однако полные масс-спектры похожи друг на друга и на исходный ФОРУМ® и отличаются соотношением основных ионов.

Таким образом, путем исследования методом Py-GC/MS ФОРУМ® и его фракций установлено, что для таких нанодисперсных фторполимерных материалов в обычных условиях происходит не пиролиз, а возгонка, т.е. переход молекул в газовую фазу без деструкции. Получаемые хроматограммы (пирограммы) и полные масс-спектры ФОРУМ® и его

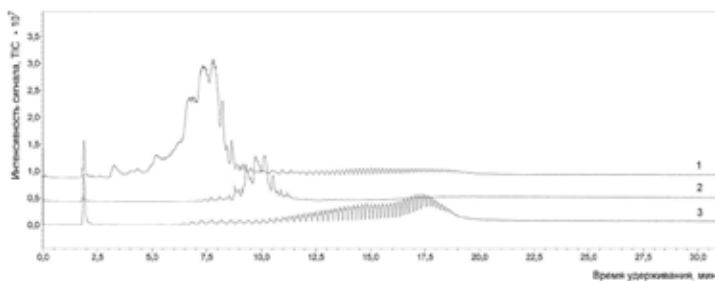


Рис. 3. Хроматограммы (пирограммы) фракций ФОРУМ®, полученных возгонкой при температуре: 1 – до 70 °С, 2 – до 220 °С, 3 – до 310 °С

фракций значительно отличаются от таковых для фторполимеров, содержащихся в библиотеке F-Search «All-in-One». Создана библиотека для идентификации нанодисперсных фторполимерных материалов [7]. Установлена зависимость между молекулярным весом фракций и их физико-химическими свойствами, в частности температурой возгонки и морфологией частиц [7]. Определен оптимальный молекулярный вес и модификация для достижения максимального эффекта в случае применения фракций ФОРУМ® в качестве защитных покрытий, в том числе от морской коррозии и обрастаний, химического и ультрафиолетового воздействия на краски и материалы [19].

Методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что при получении нанодисперсного или наноструктурированного (нанопленки ПТФЭ собраны в микропакеты) УПТФЭ ФОРУМ® путем контролируемой термодеструкции блочного ПТФЭ состав (%) газообразных продуктов следующий: тетрафторэтилен – 82,12, гексафторпропилен – 4,15, перфторгексан – 3,83, перфторгептан – 2,46, перфтороктан – 0,76, перфтордодекановая кислота – 1,01. Все эти продукты ценны как сырье для синтеза ПТФЭ и его сополимеров, а также в качестве диэлектриков – теплоносителей в радиоэлектронной и электротехнической промышленности; разделительной, гидравлической, запорной жидкости; растворителя для фторорганических соединений. В медицине и косметике перфторированные жидкости широко применяются в качестве переносчиков кислорода и углекислого газа. Проведена фотохимическая реакция газообразных продуктов термодеструкции ПТФЭ с бромом. Получена прозрачная жидкость состава $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$ (фреон-114Б2) – эффективное средство для тушения пожаров различных классов, в том числе для тушения оборудования, находящегося под электрическим напряжением.

Фракционное разделение УПТФЭ

Разработаны основные подходы к исследованию процессов фракционного разделения политетрафторэтилена ФОРУМ®. Установлено, что гомофазная нуклеация молекул в зависимости от молекулярного веса приводит к конденсации на охлажденных поверхностях слоистых (пленочных) или трубчатых порошков для низкомолекулярных фракций и онионных порошков для сравнительно высокомолекулярных фракций. Разработаны технологические решения и создана опытная установка для разделения УПТФЭ ФОРУМ® на температурные фракции производительностью до 3 кг/сут. Все фракции подвергались хромато-масс-спектрометрическому анализу. Образцы ПТФЭ возгоняли без разложения, нагревая от 50 до 500 °С со скоростью 100 °С/мин. Разделение проводили на колонке Ultra ALLOY-5 при программировании температуры от 40 до 320 °С. На хроматограмме для ПТФЭ с числом атомов углерода от 5 до 8 (C5–C8) и начиная с 31 (C31–C65) пики насыщенного и ненасыщенного ($\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ и C_nF_{2n}) ПТФЭ не разделяются, и наоборот – в интервале (C9–C30) [6].



Рис. 4. Установка для получения и фракционного разделения УПТФЭ ФОРУМ®

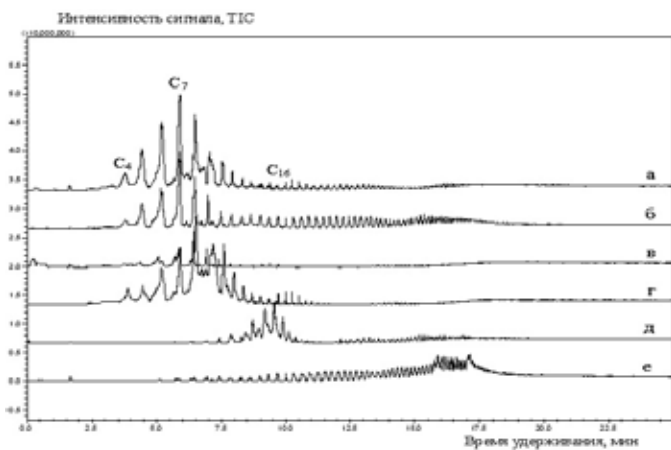


Рис. 5. Хроматограммы фракций ФОРУМ®, полученных при различных температурах (°C) пиролиза: а – до 70, б – 70–100, в – 100–150, г – 150–200, д – до 220, е – до 310

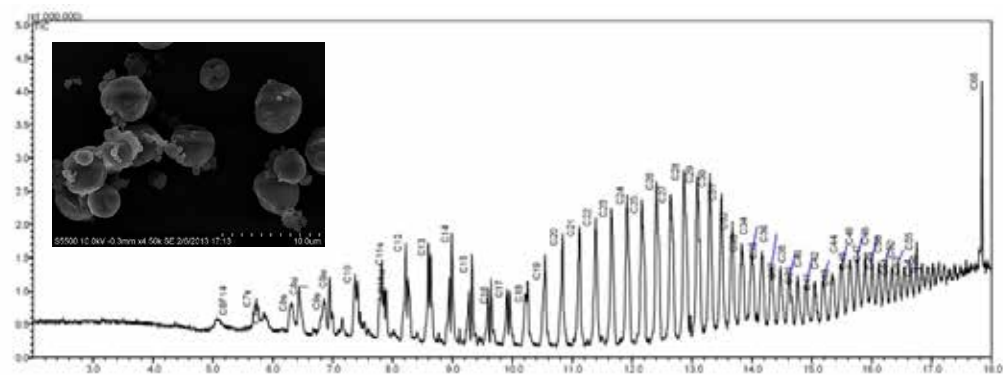


Рис. 6. Хроматограмма и СЭМ-изображение высокотемпературного политетрафторэтилена ФОРУМ®

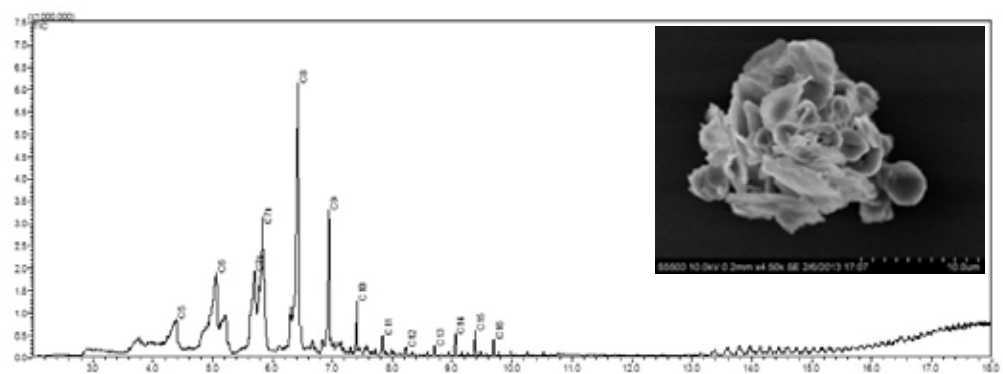


Рис. 7. Хроматограмма и СЭМ-изображение низкотемпературного политетрафторэтилена ФОРУМ®

Исследование процессов фракционного разделения политетрафторэтилена ФОРУМ® позволило создать на базе ТГД-установки (рис. 4) опытную технологию получения наиболее востребованных фракций УПТФЭ ФОРУМ® [20]. Установка позволяет перерабатывать 10 кг УПТФЭ ФОРУМ® в сутки и получать различные температурные фракции политетрафторэтилена ФОРУМ® (рис. 5). Высокотемпературные фракции УПТФЭ ФОРУМ® (рис. 6) применяются в качестве сухой смазки и антифрикционного, противозносного, антикоррозионного, антинакипного компонента ПЭО-покрытий, работающих при высоких температурах. Низкотемпературные фракции УПТФЭ ФОРУМ® (рис. 7) применяются в чистом виде или как основной компонент для лыжных смазок.

УПТФЭ в составе консистентных смазок, полимерных и металлических композитов

Специфическое строение частиц УПТФЭ обусловило их применение в трибосистемах. Наибольший эффект получен при введении УПТФЭ ФОРУМ® в качестве присадки к смазочным маслам и пластичным смазкам [8]. При этом существенно повышаются триботехнические характеристики: повышается индекс задира и снижается износ по сравнению с наиболее распространенными добавками к смазкам (табл. 1).

Таблица 1

Основные эксплуатационные характеристики смазки ЦИАТИМ-201 с антифрикционными добавками

Антифрикционная добавка (концентрация в смазке 10 %)	Индекс задира (Из), Н*	Диаметр пятна износа (U), мм*	Предел прочности на сдвиг при 50 °С, Па	Коллоидная стабильность, выделенное масло, %
Контроль (без добавки)	184	0,67	150	20,0
Дисульфид молибдена (MoS ₂)	811	0,54	220	18,0
Диселенид вольфрама (WSe ₂)	521	0,84	200	19,0
УПТФЭ (ФОРУМ®)	382	0,43	180	18,8
Графит	360	0,96	230	17,6
Окись меди	354	0,65	200	19,5

*По результатам испытаний на четырехшариковой машине трения.

В табл. 2 приведены результаты испытаний на четырехшариковой машине трения трех образцов смазок, изготовленных с использованием масляной суспензии ФОРУМ® (25 ГосНИИ МО РФ). Во всех случаях наблюдается существенный положительный триботехнический эффект в случае добавления ФОРУМ®.

Таблица 2

Основные эксплуатационные характеристики пластичных смазок, содержащих противозносную антифрикционную добавку ФОРУМ® в концентрации 20 %

Показатель	ЦИАТИМ-201		Солидол		Литол-24	
	-	+	-	+	-	+
Индекс задира (Из), Н	167–265	345	290–304	342	304–333	409
Диаметр пятна износа (dn) при P = 20 кг, мм	0,59–0,7	0,43	0,6–0,7	0,4	0,71–0,93	0,54

Примечание. Минус – без добавки, плюс – с добавкой ФОРУМ®.

Полимер–УПТФЭ композиты эффективны и в качестве покрытия на деталях трения [15]. Главной проблемой промышленного применения функциональных полимерных покрытий является обеспечение необходимой величины адгезионной прочности в сочетании

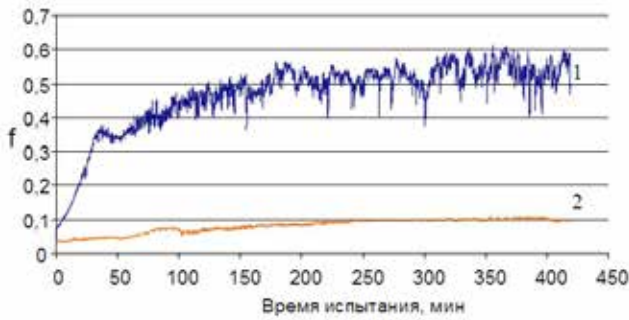


Рис. 8. Зависимость коэффициента трения от времени для покрытия ПА-11 (1) и композиционного покрытия (2). $V = 0,5$ м/с, $P = 2$ МПа

высокой адгезией (не менее 1 балла по методу решетчатых надрезов), но и низким коэффициентом трения, близким по значению к коэффициенту трения смазанной пары (рис. 8).

Еще одним применением полимерных композитов с УПТФЭ-наполнителями является гидрофобизация поверхности. Совместные с ООО «Биомиметикс» (Москва) исследова-

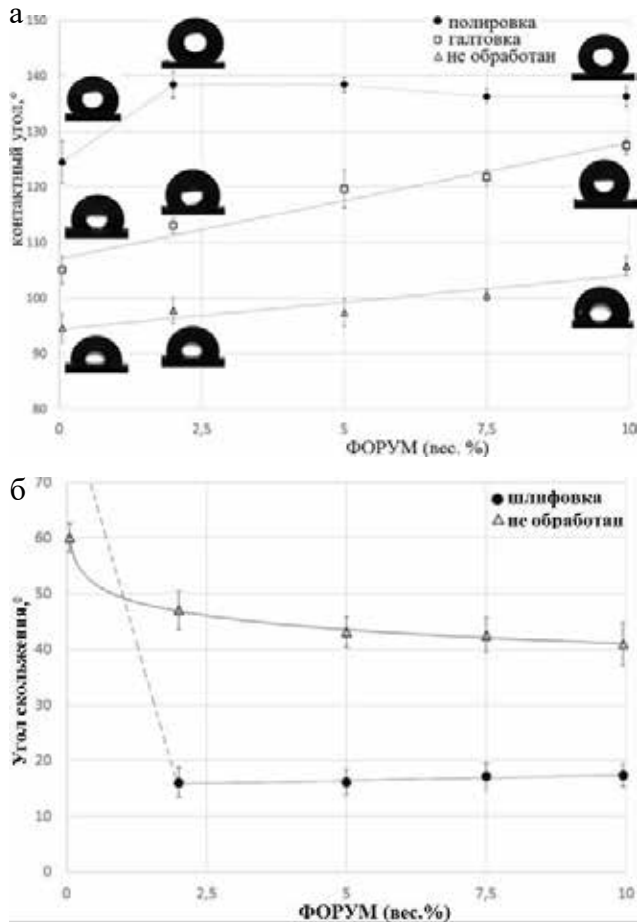


Рис. 9. Влияние концентрации УПТФЭ в составе СВМПЭ и способов обработки поверхности на гидрофобные свойства поверхности (а) и угол скольжения (б)

с оптимальными триботехническими характеристиками. Эффективным решением этой проблемы является применение композиционного покрытия, сочетающего слои с разными функциями: внутренний слой обеспечивает достаточную величину адгезии с металлической подложкой, а наружный – заданные износостойкость и коэффициент трения. Исследования свидетельствуют, что композиционное покрытие обладает не только

высокой адгезией (не менее 1 балла по методу решетчатых надрезов), но и низким коэффициентом трения, близким по значению к коэффициенту трения смазанной пары (рис. 8).
 Исследования показали, что введение в сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) до 10 % УПТФЭ в сочетании с механическими методами обработки (галтовка, шлифовка, полировка) существенно влияет на гидрофобные свойства поверхности и угол скольжения (рис. 9). С целью определения влияния механического воздействия на полимерные композиты на примере СВМПЭ с различной концентрацией УПТФЭ проведено изучение угла контакта деионизированной воды на поверхности СВМПЭ и СВМПЭ + УПТФЭ на установке SAM 101 KSV. Моделирование механического воздействия каменной массы на поверхность образцов СВМПЭ и СВМПЭ + УПТФЭ в лабораторных условиях осуществлялось в вибрационной мельнице МВ-0,005. Для исследования влияния шероховатой текстуры поверхности на смачивающие свойства СВМПЭ отформованные образцы обрабатывали абразивной бумагой. В результате угол соприкосновения для всех

исследуемых материалов был резко увеличен. Для незаполненного СВМПЭ средний угол контакта увеличивается с 94 до 125°. При введении 2 масс.% УПТФЭ контактный угол увеличивается от 125 до 138°, а затем не изменяется. То есть, создавая специфическую шероховатую текстуру поверхности, можно значительно улучшить гидрофобность СВМПЭ с низкой степенью заполнения УПТФЭ (2 масс.%).

Таким образом, фторсодержащий компонент, полученный по технологиям ТГД, является эффективным модификатором комплексного механизма действия благодаря особенностям состава, зарядового состояния и дисперсности.

Газодинамическое нанесение УПТФЭ ФОРУМ® с порошками различных металлов (Cu, Zn, Al) на стальную поверхность [2] с помощью установки ДИМЕТ, модель 405, позволяет достичь мгновенного охлаждения расплава ПТФЭ при контакте с металлом. По результатам проведенных опытов было установлено, что внесение в металлическое покрытие УПТФЭ ФОРУМ® приводит к заметному снижению коэффициента трения μ :

$$\begin{aligned} \text{Al} - 0,4332, & \quad \text{Al} + \text{УПТФЭ} - 0,3416; \\ \text{Zn} - 0,3229, & \quad \text{Zn} + \text{УПТФЭ} - 0,2973; \\ \text{Cu} - 0,4012, & \quad \text{Cu} + \text{УПТФЭ} - 0,3717. \end{aligned}$$

Исследование покрытия методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также элементного анализа показало заметное снижение шероховатости покрытия и наличие фтора и углерода в случае применения УПТФЭ ФОРУМ®. (рис. 10)

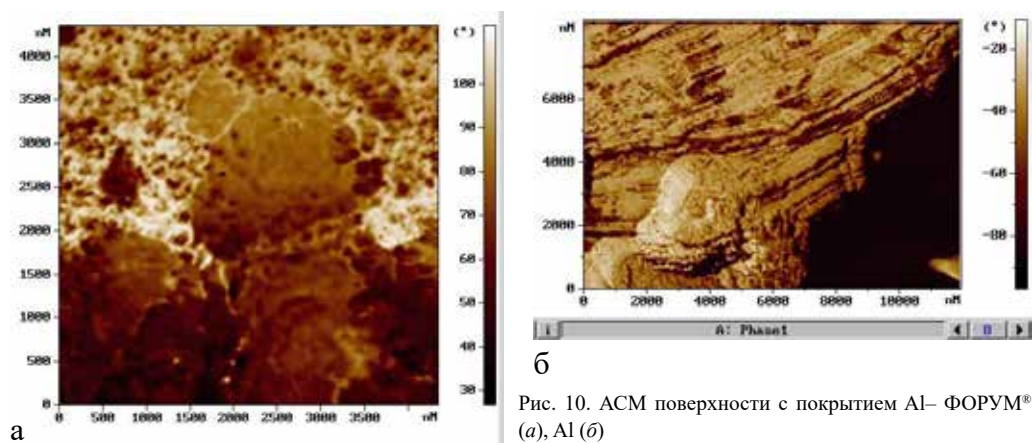


Рис. 10. АСМ поверхности с покрытием Al- ФОРУМ® (а), Al (б)

Антифрикционная противоизносная УПТФЭ-добавка к маслам

Разработана антифрикционная противоизносная добавка ФОРУМ® – масляная суспензия порошка ФОРУМ® в маслах и консистентных смазках. Применение добавки ФОРУМ® позволяет создать на трущихся поверхностях прочное и сверхскользящее покрытие, резко уменьшающее коэффициент трения, контактные нагрузки, устраняющее дефекты поверхности и, как следствие, увеличивающее уплотнение деталей и снижающее вибрацию [3]. В результате резко снижается износ деталей, улучшаются рабочие характеристики двигателей, трансмиссий и других механизмов. В настоящее время налажен выпуск добавки ФОРУМ® для двигателей, трансмиссий всех видов транспорта.

С целью определения характера воздействия УПТФЭ ФОРУМ® на металлические поверхности были изучены поверхности трения дизельных двигателей 4С10.5/13, эксплуатируемых без добавок, с добавкой ФОРУМ® и с добавкой РВС на основе серпентинита. Двигатели с добавками эксплуатировались примерно одинаковое время – около 100 ч. В оптическом диапазоне на поверхности вкладышей и колец при отсутствии присадок

был виден желто-коричневый нагар. При использовании добавки ФОРУМ® поверхность имеет чистый металлический блеск, при обработке присадкой РВС – матовый темно-серый цвет. Данные туннельной микроскопии поверхности позволяют практически на атомарном уровне судить о ее морфологии и строении. Поверхность, которая не подвергалась обработке присадками, представляет сложную структуру, на которой помимо рыхлых образований (нагар, окислы и т.д.) имеются обнажившиеся структурированные участки металла. Обработка двигателя присадкой РВС приводит к образованию на поверхности рыхлых структур. Поверхность, обработанная добавкой ФОРУМ®, имеет четко выраженную однородную, гладкую поверхность со скрытой кристаллической структурой поверхности металла (рис. 11).

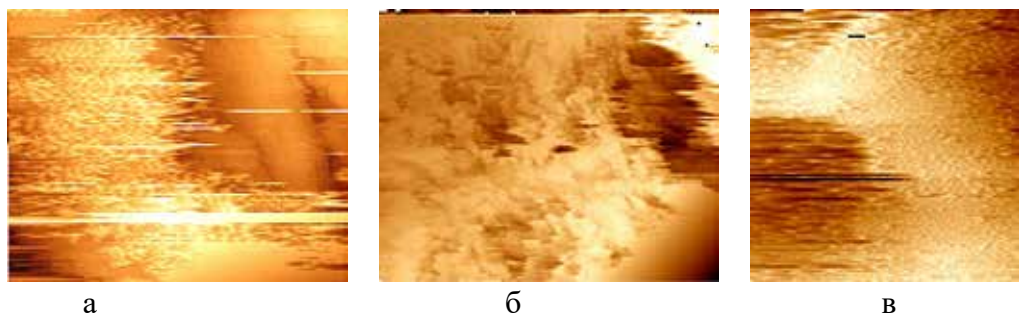


Рис. 11. Туннельная микроскопия поверхности коренных вкладышей двигателя 4С10.5/13 после 100 ч работы с маслом без добавок (а), с добавкой РВС (б) и с добавкой ФОРУМ® (в)

Добавка ФОРУМ® устраняет пусковой износ двигателя и значительное время защищает двигатель при работе без масла. Стендовыми испытаниями на заводе АЗЛК установлен, например, нулевой износ на поршневых кольцах и коренных вкладышах коленвала через 300 ч работы двигателя (эквивалент 35 тыс. км пробега). На стенде испытания шестерен АО «ВНИИТрансмаш» (Санкт-Петербург) показано, что добавка ФОРУМ® в 52 раза снижает интегральный износ шестерен через 100 ч работы стенда.

Были исследованы также шатунный и коренной вкладыши, снятые с рабочего двигателя автопогрузчика Нино Н 07D с V-образным двигателем с объемом цилиндров 7 412 см³. Двигатель после работы в течение 8 тыс. ч был один раз обработан добавкой ФОРУМ и после этого проработал 1000 ч. Вкладыши были исследованы методами рентгеноэлектронной спектроскопии. На поверхности образцов присутствует фторуглеродный материал, в котором углерод связан с двумя атомами фтора ковалентными связями

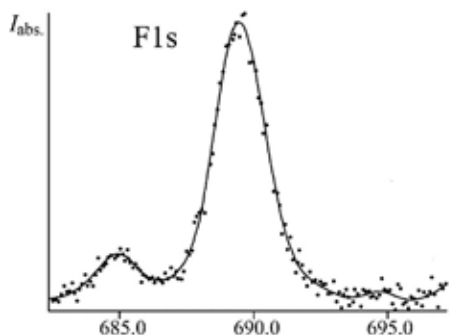


Рис. 12. Рентгеноэлектронные спектры фтора (F1s) на поверхности коренных вкладышей двигателя Нино Н 07D через 1000 ч работы после разовой обработки добавкой ФОРУМ®

с характерной энергией связи F1s электронов $E_{св} = 689,6 \pm 0,3$ эВ, как и в политетрафторэтилене (ФОРУМ®). Следовательно, несмотря на длительную (в течение 1000 ч) эксплуатацию двигателя без возобновления обработки добавкой ФОРУМ® при каждой смене масла, пленка ПТФЭ ФОРУМ® на трущихся поверхностях сохраняется (рис. 12).

Добавка ФОРУМ® прошла весь комплекс испытаний в ряде научных и промышленных организаций России и за рубежом.

Испытания на новых двигателях и шестернях показали:

мощность двигателя возрастает до 6 % с одновременным снижением расхода горючего на 2–10 %;

износ шестерен уменьшается в 52 раза;
минеральное масло сохраняет свои эксплуатационные свойства в 2–3 раза дольше;
в 2 раза снижается расход масла на угар;
в 2 раза снижается нагарообразование;
износ цилиндро-поршневой группы снижается в 2–3 раза, вкладышей – в десятки раз;
трение в масле уменьшается на 17 %, без масла – в 100 раз;
срок службы подшипников и приводов повышается в 2–3 раза;
шум механизмов снижается на 2–7 дБ.

На изношенных двигателях эффект от применения добавки ФОРУМ® возрастает многократно.

Низкотемпературные (–22 °С) испытания на двигателе автомобиля КАМАЗ 7403.10 показали, что за 40 холодных пусков при электрофакельном зажигании время после запуска до устойчивой работы сократилось в 2,5 раза, срок службы масла увеличился в 3 раза (по щелочному числу), на 30 % снизился износ цилиндро-поршневой группы, на 50 % – колленвала и вкладышей.

Добавка к маслам ФОРУМ® допущена Государственной межведомственной комиссией («Общество производителей масел и присадок», ВНИИ НП, НАТИ, НИИАТ, АО «НАМИ-ХИМ», АМО «ЗИЛ», ЯМЗ, АО «ГАЗ», 25 ГОСНИИ МО РФ, АО «Москвич») к применению в легковом автотранспорте. По результатам испытаний принято совместное Решение ЦУРТГ МО РФ, ГАБТУ МО РФ и АО «КАМАЗ» о допуске к применению добавки ФОРУМ® на федеральной военной автомобильной технике.

Эксплуатационные испытания на судовых двигателях также подтвердили высокую эффективность добавки ФОРУМ® в составе штатных моторных масел. Например, испытания добавки на вспомогательном дизель-генераторе (ВДГ) показали, что расход масла снизился в 18–20 раз, в 2 раза повысилась критическая нагрузка, при которой идет перегрев двигателя, на 10 % выросла мощность двигателя (танкер «Павино», ООО «Судоходная компания „Павино“»). Испытания на главном двигателе 6 NVD 48 A2У, ВДГ 6ЧН 18/22, ГТН РДН 32 показали отсутствие признаков разрушения подшипников, явно выраженных до обработки, в 2 раза увеличился срок службы масла, на ВДГ в 2 раза снизился расход масла на «угар», исчез сизый дым при холодном запуске, повысилась мощность двигателя (СТР «Виданово», ООО «Рыболовная компания „Море“»). Испытания на главном двигателе 8 NVD 48 A2У, ВДГ 6ЧН18/22 показали уменьшение зольности масла, был облегчен пуск, отсутствовал сизый дым при холодном запуске, существенно снизился расход топлива, повысилась мощность ВДГ (СРТМ «Залив Петра», ООО «Рыболовная компания „Море“»). Испытания на одном из двух судовых двигателей 3Д6 буксира ТОФ БУК-149 показали многократное снижение износа деталей двигателя и более чем десятикратное



а



б

Рис. 13. Нагарообразование на днище поршня судового двигателя 3Д6 без добавки ФОРУМ® в масле (а) и с добавкой ФОРУМ® (б)

снижение нагарообразования на днище поршня при использовании добавки ФОРУМ® в моторном масле (рис. 13).

Влияние УПТФЭ покрытия на противоизносные, гидрофобные, антифрикционные, противообрастающие, антиобледенительные свойства

Для исследования возможности повышения противоизносных, гидрофобных, антифрикционных, противообрастающих, антиобледенительных свойств поверхностей сухой порошок УПТФЭ ФОРУМ® наносили механическим натиранием хлопчатобумажной тканью на отвержденные лакокрасочные покрытия из железного сурика МА-15, судовой эмали ПФ-167 и противообрастающей краски SeaForce 30 на металле и на предварительно обезжиренные и зачищенные от ржавчины пластины из стали Ст3. Параллельно проводили изучение покрытий на основе железного сурика МА-15, судовой эмали ПФ-167 и противообрастающей краски SeaForce 30 с добавлением 10 % по сухому остатку порошка УПТФЭ ФОРУМ®.

С целью определения влияния молекулярного веса ПТФЭ в составе УПТФЭ на свойства чистых ПТФЭ-покрытий на металле и красках, а также в составе лакокрасочных материалов (ЛКМ) изучались низко- и высокомолекулярные фракции, получивших название ФОРУМ®-3, ФОРУМ®-4 [20]. Фракции выделяли из исходного УПТФЭ возгонкой при различных температурах. Анализ смесей проводили на хроматомакс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010, оснащенный пиролизером PY-2020iD. Для идентификации компонентов образцов использовали библиотеки масс-спектров Wiley 8 и NIST 08/08s. Из данных анализа следует, что в самой легкой фракции УПТФЭ, названной ФОРУМ®-2, применяемой в составе лыжных смазок, наибольшее количество молекул имеют химическую формулу $CF_3(CF_2)_{13}CF_3$, в легкой фракции УПТФЭ ФОРУМ®-3 – $CF_3(CF_2)_{20}CF_3$, а в тяжелой фракции ФОРУМ®-4 преобладают молекулы $CF_3(CF_2)_{50}CF_3$.

Трибологические испытания покрытий, полученных методом натирания ФОРУМ®, ФОРУМ®-3, ФОРУМ®-4 на поверхности стали Ст-3, проводили на автоматизированной машине трения Revetest (CSM Instruments, Швейцария) по схеме «шарик–диск». В качестве контртела был выбран стальной шар (100Cr6) диаметром 10 мм. Все исследования шли в режиме сухого трения на воздухе при температуре 25 °С и нагрузке 1 Н. Линейная скорость вращения была равна 50 мм/с, диаметр трека составлял 10 мм. На рис. 14 показана зависимость коэффициента трения и, как следствие, сохранность УПТФЭ покрытия на поверхности металла от молекулярного веса и количества циклов.

Влияние концентрации ФОРУМ® в ЛКМ на коэффициент трения на примере судовой эмали ПФ-167 показано на рис. 15. Износ статического партнера (контртела) в данном исследовании не был обнаружен и при расчете не учитывался.

Прочность сцепления льда с покрытием связана с поверхностной энергией материала и, соответственно, с критическим поверхностным натяжением. Для проведения испытаний на прочность сцепления льда с исследуемой поверхностью использовали стальной конус, погруженный в воду, находящуюся в стальном цилиндре, футерованном резиной.

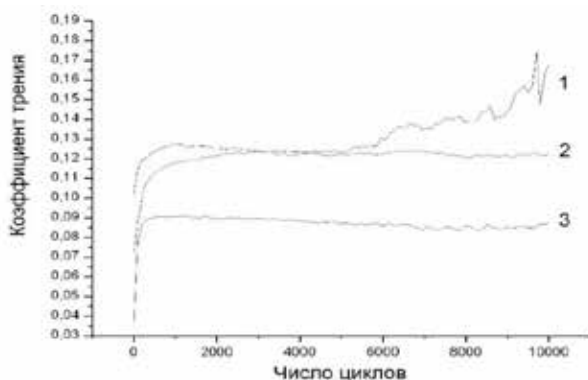


Рис. 14. Временная зависимость коэффициента трения пары стальной шар – Ст-3 с покрытиями ФОРУМ® (1), ФОРУМ®-3 (2), ФОРУМ®-4 (3)

На поверхность конуса наносили покрытие, после отверждения которого конус опускали в цилиндр с деионизированной водой и замораживали до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ в термощафе Shimadzu thermostatic chamber TCE-N300-CE + 125 mm, установленном на разрывной машине Shimadzu autograf AG-X plus 50 kN. Замораживание проводили в течение 1 ч, после чего измеряли усилие, необходимое для отрыва конуса от льда. Усредненные данные для покрытия УПТФЭ и различных растворов NaCl приведены на рис. 16 и в табл. 3.

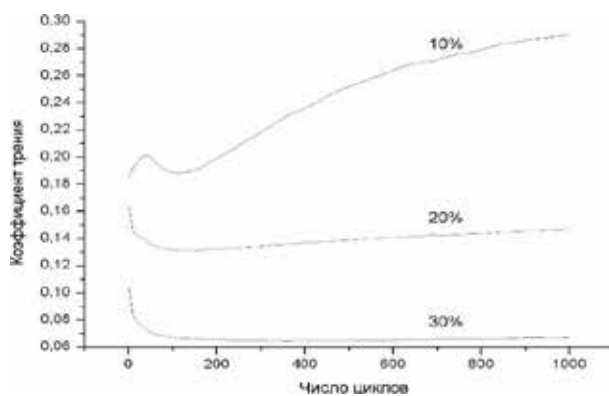


Рис. 15. Влияние количества (%) ФОРУМ®, добавленного в судовую эмаль ПФ-167, на коэффициент трения пары стальной шар – испытуемый образец

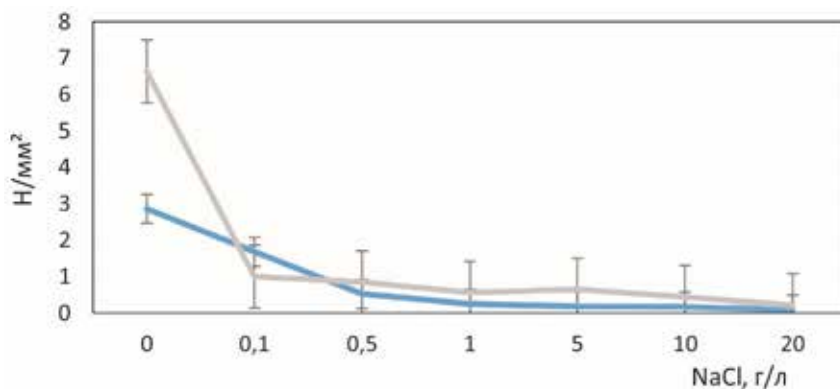


Рис. 16. Усилие отрыва льда от судовой эмали ПФ-167 (1) и УПТФЭ ФОРУМ® (2)

Таблица 3

Значения контактных углов капли деионизированной воды и удельной нагрузки отрыва испытуемых образцов УПТФЭ-покрытий от льда

Образец (№ и характер покрытия)	Контактный угол, °	Сила отрыва льда, Н
1. ФОРУМ® на Ст3	122 ± 3	2,0 ± 0,2
2. Сурик МА-15	87 ± 2	182 ± 17
3. Противообрастающая краска «SeaForce 30»	87 ± 4	132 ± 15
4. ФОРУМ® на сурике МА-15	117 ± 1	3,0 ± 0,3
5. ФОРУМ® на противообрастающей краске «SeaForce 30»	118 ± 2	2,0 ± 0,2
6. Сурик МА-15 + ФОРУМ®	95 ± 2	71 ± 6
7. Противообрастающая краска «SeaForce 30» + ФОРУМ®	81 ± 5	64 ± 5
9. ФОРУМ®-3 на Ст3	118 ± 1	2,0 ± 0,2
10. ФОРУМ®-4 на Ст3	122 ± 5	1,5 ± 0,1
11. Сталь Ст3	32 ± 5	312 ± 35

Влияние УПТФЭ на противообрастающий эффект различных ЛКМ при покраске подводной части морских судов определяли в естественных условиях, для чего экспериментальные пластины из стали Ст-3 размерами 20 × 20 см были помещены на экспозицию в морскую воду 27.04.2016 г. на акватории бухты Тихая заводь (зал. Восток, зал. Петра Великого, Японское море), а также в проточном стенде, имитирующем воздействие потоков воды на различные участки подводной части судна [4]. Пластины экспонировали (пирс МБС «Запад» ННЦМБ ДВО РАН) на глубине 0,5–1 м в течение 6 мес. Для проведения предварительного наблюдения за обрастанием (визуального осмотра) пластины вынимали на 5–15 мин на пирс, после чего производили макросъемку камерой Sony Alpha A5100. В дальнейшем фото пластин просматривали на экране ПК с максимальным цифровым увеличением. На рис. 17 представлены стальные пластины с различными покрытиями после 6 мес. пребывания в морской воде.

С целью установления влияния состояния поверхности подводной части судов на гидросопротивление и гидрофобность сделана оценка силы трения вращающихся дисков. Испытания были проведены в глубоководном опытовом бассейне ФГУП «Крыловский государственный научный центр» на экспериментальной установке Н39, предназначенной для испытаний моделей гребных винтов в свободной воде. Экспериментальная установка Н39 (Cussons Technology Ltd, Великобритания) обеспечивает измерение момента сопротивления до 50 Н·м.

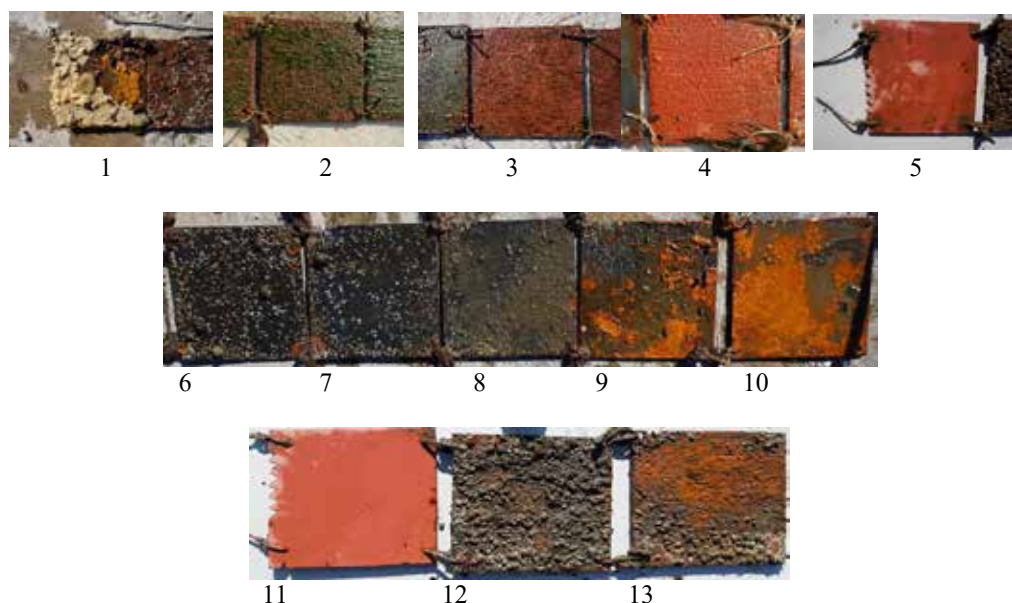


Рис. 17. Обрастание (окраска без грунтовки) стальных пластин в морской среде за 6 мес.: сурик МА-15 без обработки (1); SeaForce 30 (2); SeaForce 30 + 10 % ФОРУМ® (3); сурик МА-15 с обработкой ФОРУМ® (4); SeaForce 30 натерта ФОРУМ® (5); CUMIXAN ECO (6), CUMIXAN ECO + 5 % ФОРУМ® (7), CUMIXAN ECO + 10 % ФОРУМ® (8), CUMIXAN ECO + 20 % ФОРУМ® (9), CUMIXAN ECO + 30 % ФОРУМ® (10); краска ХВ с добавкой 34 % ФОРУМ® на грунтовке «Эпипрайм-046» (11) с напылением алюминия (12) и меди (13)

При исследовании сил трения на вращающихся дисках необходимо учитывать очень высокие окружные скорости, особенно вблизи наибольших радиусов. При принятом для опытов диаметре диска, равном 0,34 м, скорости на максимальном радиусе 0,17 м достигают значений 48 м/с (более 93 узлов).

УПТФЭ ФОРУМ® был нанесен методом натирания на поверхность диска, покрытую полиэфирной краской. На рис. 18 приведены фотографии капель воды на поверхности

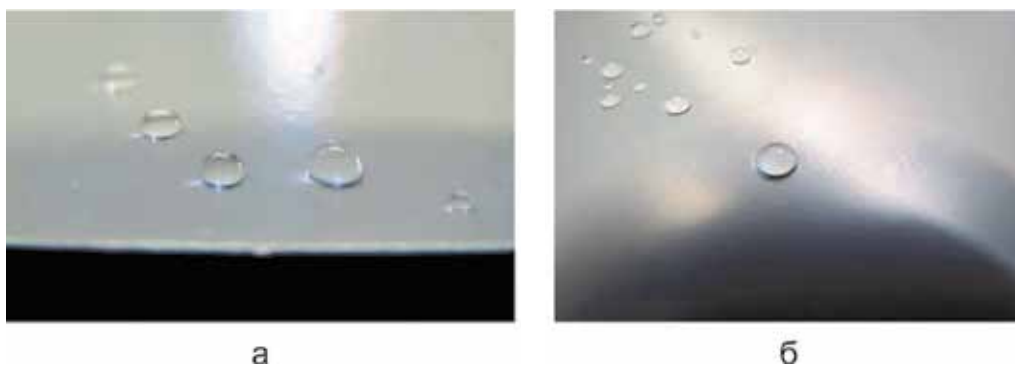


Рис. 18. Капли воды на поверхности диска с гидрофобным покрытием УПТФЭ ФОРУМ®: *а* – до испытаний, *б* – после испытаний

диска с гидрофобным покрытием УПТФЭ ФОРУМ®, нанесенным на окрашенную поверхность методом натирания.

Испытания показали, что гидрофобное покрытие, полученное методом простого натирания порошком УПТФЭ ФОРУМ®, сохраняется на поверхности после вращения диска в воде на линейных скоростях до 93 узлов (172 км/ч).

В результате испытаний МПСК «Генерал Улыбин» ЗФ ГОСАКВАСПАС МЧС России, с окрашенными штатной краской с добавкой УПТФЭ ФОРУМ® днищевой и кормовой частями корпуса, установлено повышение скорости хода при равных метеоусловиях с 48 до 50,5 узлов в течении 4 ч. При осмотре водолазами через 4 мес. после окраски подводной части катера обрастание водорослями окрашенных участков не обнаружено.

Проведены контрольные испытания большого ракетного катера проекта 1241 (ТОФ), покрашенного краской JOTUN SeaForce 30 с добавкой УПТФЭ. В ходе очередной постановки в док выполнен осмотр корпуса корабля и выявлено, что корпус не имеет обрастаний, а степень истирания лакокрасочного покрытия не превышает установленных параметров. Принято решение о продлении эксплуатации корабля без перекраски подводной части.

Проведены контрольные испытания сейнера-траулера рефрижератора «Оссора» (группа компаний «Магаданрыба»), окрашенного краской JOTUN SeaForce 30 с добавкой на основе УПТФЭ ФОРУМ® для лакокрасочных материалов. В ходе очередной постановки в док выполнен осмотр корпуса корабля. Установлено, что корпус не имеет обрастаний, степень истирания лакокрасочного покрытия не превышает установленных параметров.

Заключение

Впервые обнаруженный эффект переноса тяжелых молекул ПТФЭ в газовую фазу при термодеструкции фторопласта-4 и созданная на его основе уникальная технология получения ультрадисперсного ПТФЭ методом частичной термодеструкции всех видов фторопласта-4, включая отходы, привела к созданию новых энерго- и ресурсосберегающих материалов для самых различных областей применения. Особенности структуры микрочастиц УПТФЭ, состоящих из пакетов нанопленок, позволяют без специальной химической и термической обработки легко наносить прочное ПТФЭ-покрытие на любую поверхность. Формируется микронное покрытие с химическими и трибологическими свойствами блочного ПТФЭ. С 1995 г. УПТФЭ под товарным названием ФОРУМ® используется в качестве добавки к маслам и смазкам для различных механизмов и двигателей внутреннего сгорания, в качестве добавки в составе различных ЛКМ, полимерных и металлических композитов с целью защиты от химического и биологического воздействия

[9], а также в качестве сухой краски для защиты металлов от трения, износа, биообрастания и для повышения гидрофобности покрытий. Проведенные широкомасштабные испытания в стране и за рубежом подтвердили высокую эффективность УПТФЭ ФОРУМ® и определили направление дальнейшей работы по совершенствованию материала и применению в различных областях хозяйственной деятельности [16].

ЛИТЕРАТУРА

1. Бирюков Ю.А., Бузник В.М., Дунаевский Г.Е., Ивонин И.В., Ищенко А.Н., Лернер М.И., Лымарь А.М., Обьедков А.Ю., Псахье С.Г., Цветников А.К. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / под ред. В.М. Бузника. Томск: Изд-во науч.-техн. лит-ры, 2009. 192 с.
2. Бузник В.М., Цветников А.К., Алхимов А.П., Лаврушин В.В., Ломовский О.И., Беляев Е.Ю. Состав для покрытий и способ его нанесения: пат. № 2149218 РФ, МКИ⁶ C23C30/00 C23C24/04 (РФ). Заявл. 18.12.1998; опубл. 20.05.2000, Бюл. № 14. С. 342.
3. Глухоманюк Г.Г., Цветников А.К. Способ снижения виброактивности: пат. № 2084716 РФ, МКИ⁶ F16C 17/00/ (РФ). Заявл. 31.03.1995; опубл. 20.07.1997, Бюл. № 31.
4. Звягинцев А.Ю., Масленников С.И., Цветников А.К., Бегун А.А., Григорьева Н.И. Исследование формирования сообществ обрастания в условиях установки регулируемого потока воды // Мор. биол. журн. 2021. Т. 6, № 1. С. 17–33.
5. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. 328 с.
6. Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Цветников А.К. Использование пиролитической хромато-масс-спектрометрии для идентификации нанодисперсных фторполимерных материалов // Вестн. ДВО РАН. 2013. № 5. С. 39–43.
7. Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Цветников А.К. Использование пиролитической хроматомасс-спектрометрии для определения состава ФОРУМа и его фракций // Вестн. ДВО РАН. 2011. № 5. С. 51–55.
8. Цветников А.К., Улитко А.В. Антифрикционная противозносная добавка к маслам и смазкам Форум // Материалы Междунар. конф., посвящ. 50-летию химмотологии. М., 2014. С. 200–205.
9. Цветников А.К., Калачева Т.А., Бузник В.М. Влияние ультрадисперсного политетрафторэтилена ФОРУМ® на химическую стойкость лакокрасочных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2001. № 1. С. 20–21.
10. Цветников А.К., Уминский А.А. Способ переработки политетрафторэтилена: пат. № 1775419 РФ, МКИ⁵ C08J 11/04/ (РФ). Заявл. 10.09.1990; опубл. 15.11.1992.
11. Цветников А.К., Уминский А.А. Способ получения полифторуглерода: пат. № 1808194 РФ, МКИ⁵ C08F 8/50, C08J 11/18/ (РФ). Заявл. 10.09.1990; опубл. 10.08.2000, Бюл. № 22.
12. Цветников А.К., Бузник В. М., Матвеев Л.А. Способ получения тонкодисперсного ПТФЭ и содержащая его масляная композиция: пат. № 2100376 РФ, МКИ⁶ C08F 114/26, C08J 11/04, 11/10/ (РФ). Заявл. 12.10.1995; опубл. 27.12.1997.
13. Цветников А.К. Сухая смазка ФОРУМ и композиционные покрытия на ее основе // Материалы Междунар. конф., посвящ. 50-летию химмотологии. М. 2014. С. 268–270.
14. Цветников А.К. Термоградиентный метод синтеза нано- и микродисперсных фторуглеродных материалов. Свойства и применение // Вестн. ДВО РАН. 2009. № 2. С. 18–22.
15. Цветников А.К., Струк В.А., Овчинников Е.В., Антонов А.С., Заяц П.И. Триботехнические композиции на основе олигомер-полимерных фторсодержащих матриц // Горная механика. 2008. № 3. С. 76–81.
16. Цветников А.К., Игнатьева Л.Н., Бузник В.М. Ультрадисперсные порошки политетрафторэтилена. Гл. 9 // Фторполимерные материалы / отв. ред. академик В.М. Бузник. Томск: Изд-во науч.-техн. лит-ры, 2017. С. 394–448.
17. Цветников А.К., Уминский А.А., Царев В.А. Установка для переработки политетрафторэтилена: пат. 1763210 РФ, МКИ⁵ B29B 17/00/ (РФ). Заявл. 10.09.1990; опубл. 23.09.1992.
18. Цветников А.К. Установка для переработки политетрафторэтилена: пат. № 2035308 РФ, МКИ⁵ B29B 17/00/ (РФ). Заявл. 12.03.1992; опубл. 20.05.1995, Бюл. № 14.
19. Цветников А.К., Матвеев Л.А., Машталаяр Д.В., Егоркин В.С., Голуб А.В., Павлов А.Д., Масленников С.И., Николенко Ю.М. Гнеденков С.В. Физико-химические свойства и области применения многофункциональных покрытий на основе нанодисперсного политетрафторэтилена // Хим. технология. 2019. № 13. С. 620–625.
20. Цветников А.К., Матвеев Л.А., Машталаяр Д.В., Егоркин В.С., Голуб А.В., Масленников С.И., Павлов А.Д., Гнеденков С.В. Функциональные материалы и покрытия на основе нанодисперсного политетрафторэтилена различных температурных фракций // Вестн. ДВО РАН. 2018. № 5. С. 77–85.
21. Bouzник V.M., Kirik S.D., Solovyov L.A., Tsvetnikov A.K. A crystal structure of ultra-dispersed form of polytetrafluoroethylene based on X-ray powder diffraction data // Powder Diffraction. 2004. Vol. 19, N 3. P. 219–224.
22. Tsvetnikov A., Matveenko L., Sukhoverkhov S. Non-crystalline material on the basis of low-molecular polytetrafluoroethylene // Abstr. 11th Intern. Conf. on the Structure of Non-Crystalline Materials. Paris, 2010. P. 179.