

## СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ РАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННОГО ФТОРОПЛАСТА Ф-4РМ

*Приведены механические, антифрикционные, теплофизические и другие эксплуатационные свойства радиационно-модифицированного фторопласта Ф-4РМ в сравнении с фторопластом-4 и наполненными композициями на его основе. Его преимущество по износостойкости, радиационной стойкости, упруго-эластическим свойствам также приводится в статье. Применение фторопласта Ф-4РМ в авиакосмической и других отраслях промышленности позволяет повысить надежность и ресурс деталей антифрикционного и уплотнительного назначения.*

**Ключевые слова:** фторопласт-4, композиции на основе фторопласта-4, ползучесть, износостойкость, радиационная стойкость, прочность и относительное удлинение при разрыве, модуль упругости при сжатии, тепловое старение.

## PROPERTIES AND APPLICATION OF F-4RM RADIATION-MODIFIED FLUOROPLASTIC (POLYTETRAFLUOROETHYLENE)

*The mechanical, antifriction, thermophysical and other service properties of F-4RM radiation-modified fluoroplastic are given in comparison with F-4 fluoroplastic and filled compositions on its base. Its advantages in wear resistance, radiation resistance, including elasto-rebound properties are also presented in the paper. The application of F-4RM fluoroplastic in the aerospace and other branches of industry allows to improve the reliability and service life of products of the antifriction and sealing designation.*

**Keywords:** F-4 fluoroplastic, compositions based on F-4 fluoroplastic, creep, wear resistance, radiation resistance, strength and relative elongation at break, elasticity modulus, heat ageing.

---

<sup>1</sup> Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

<sup>2</sup> Федеральное государственное унитарное предприятие Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова [Federal state unitary enterprise Research institute of physical chemistry, here named L.Y. Karpov] E-mail: secretary@nifhi.ru

Фторопласт-4 (политетрафторэтилен) широко применяется в авиакосмической и других отраслях промышленности благодаря комплексу уникальных свойств: широкому диапазону рабочих температур от -269 до +260°C, химической стойкости, высоким диэлектрическим, антиадгезионным и другим характеристикам [1].

Основными недостатками фторопласта-4 являются ползучесть под нагрузкой, низкие износостойкость и радиационная стойкость. Для снижения ползучести и повышения износостойкости используется способ физической модификации фторопласта-4 путем создания наполненных композиций на его основе. В качестве наполнителей используются молотый кокс, графит, дисульфид молибдена, стеклянные, углеродные и термостойкие полимерные волокна и др. [2, 3]. Наполненные композиции на основе фторопласта-4 (марок Ф4К20, Ф4С15, Ф4КС2) широко применяются в авиационной

технике в уплотнениях пневмо-, гидро- и топливных агрегатов и высокоскоростных малонагруженных узлах трения, в том числе работающих без смазки [4–6].

Указанные фторопластовые композиции обладают по сравнению с исходным фторопластом-4 в 15–150 раз более высокой износостойкостью и в 1,4–3,3 раза более низкой деформацией (ползучестью) при сжатии под нагрузкой 14 МПа (табл. 1).

Для повышения радиационной стойкости синтезирован сополимер тетрафторэтилена с этиленом (фторопласт-40), который применяется в изделиях электроизоляционного и специального назначения. По сравнению с фторопластом-4 фторопласты марок Ф-40П, Ф-40ЛД имеют более низкую максимальную рабочую температуру (200°C), а также низкие деформационные и антифрикционные свойства [7].

Проведенные в последние годы исследования в НИФХИ им. Л.Я. Карпова показали, что при воздействии  $\gamma$ -излучения на блочный фторопласт-4 при температурах выше температуры плавления кристаллической фазы ( $T_{пл}=327^\circ\text{C}$ ) происходит изменение надмолекулярной структуры полимера [8–10], которое приводит к повышению его износостойкости до  $10^4$  раз и радиационной стойкости. При этом его термо- и химическая стойкость, электрические и другие свойства практически не изменяются [11, 12]. Разработана опытно-промышленная технология получения радиационномодифицированного блочного фторопласта-4, который выпускается под маркой Ф-4РМ по техническим условиям ТУ 2213-103-00208982–2007.

Разработанный метод радиационной модификации фторопласта-4 обеспечивает:

- возможность получения блочных и пленочных изделий;
- отсутствие в объеме низкомолекулярных углеводородных сенсибилизаторов;
- достижение значительного повышения износостойкости и снижения ползучести дозами, приемлемыми для гамма-источников;
- возможность модифицирования композиционных материалов на основе ПТФЭ;
- равномерное распределение свойств по объему заготовки.

В данной статье представлены результаты исследования свойств радиационномодифицированного блочного фторопласта Ф-4РМ в сравнении с другими фторопластами и его применение в различных отраслях промышленности. В табл. 1 представлены сравнительные свойства фторопластов Ф-4, Ф-4РМ, Ф4К20, Ф4С15, Ф4КС2 и Ф4К15УВ5.

Фторопласт Ф-4РМ по сравнению с фторопластом Ф-4 и наполненными композициями на его основе обладает при указанных параметрах трибоконтакта на 1–3 порядка более высокой износостойкостью, а также в 16 раз меньшей остаточной деформацией после снятия сжимающей нагрузки, что свидетельствует о его повышенной эластичности и имеет важное значение при использовании в подвижных уплотнениях пневмо-, гидро- и топливных систем.

В табл. 2 представлены результаты исследования механических свойств фторопласта Ф-4РМ при различных температурах испытания.

При повышении температуры с  $-60$  до  $+250^\circ\text{C}$  происходит снижение механических свойств при сжатии фторопласта Ф-4РМ, что характерно для аморфнокристаллических термопластов. Снижение остаточной деформации после воздействия сжимающей нагрузки свидетельствует о повышении обратимой упругоэластической деформации фторопласта Ф-4РМ с ростом температуры.

Таблица 1

**Сравнительные свойства фторопластов**

Показатели	Значения показателей для фторопластов					
	Ф-4	Ф4КС2	Ф4С15	Ф4К20	Ф4К15УВ5	Ф-4РМ
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2180	2170	2190	2100	2000	2200
Прочность при растяжении, МПа	25	24	15	13	17,5	14,2
Относительное удлинение при разрыве, %	350	300	200	120	150	125
Модуль упругости при растяжении, МПа	350	400	480	630	700	630
Напряжение сжатия при деформации 10%, МПа	15	16,5	20	22	28	25
Деформация при сжатии под нагрузкой 14 МПа за 24 ч, %	16	11,2	9,6	7,6	4,8	6,8
Остаточная деформация через 24 ч после снятия нагрузки 14 МПа, %	9,8	5,4	6,8	5,5	3,5	0,6
Интенсивность изнашивания, мм/км, при трении по стали 30ХГСА под нагрузкой 2,5 МПа и скорости 0,3 м/с	3,0	0,2	0,05	0,03	0,02	0,003
Коэффициент трения по стали	0,08	0,14	0,15	0,20	0,20	0,08
Твердость по Бринеллю, МПа	35	40	45	50	60	45
Водопоглощение за 24 ч, %	0	0,05	0,04	0,03	0,07	0
Максимальная рабочая температура, °С	260	260	260	260	260	260

Таблица 2

**Механические свойства при сжатии фторопласта Ф-4РМ при различных температурах**

Свойства	Значения свойств при температуре испытаний, °С							
	-60	-20	+20	+60	+100	+175	+200	+250
Модуль упругости при сжатии, МПа	1960	1200	630	450	320	170	130	80
Напряжение сжатия при деформации 10%, МПа	61	42	25	18,5	16	9,4	7,5	5,8
Остаточная деформация после снятия сжимающей нагрузки, %	3,7	3,5	2,8	2,6	2,2	1,5	1,1	0,9

На рис. 1 представлены результаты исследования температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) фторопластов Ф-4РМ и Ф-40П. При испытании образцы фторопластов нагревали 2 раза от минимальной (-60°С) до максимальной температуры: 110°С – для фторопласта Ф-40П и 260°С – для фторопласта Ф-4РМ. С повышением температуры ТКЛР фторопласта Ф-4РМ возрастает и имеет близкие значения при двух нагревах, что свидетельствует о стабильности структуры материала. При нагреве фторопласта Ф-40П наблюдается иная картина: при первом нагреве ТКЛР имеет более вы-

сокие значения, чем при втором нагреве, что свидетельствует о структурных изменениях, происходящих в материале в процессе кратковременного прогрева.

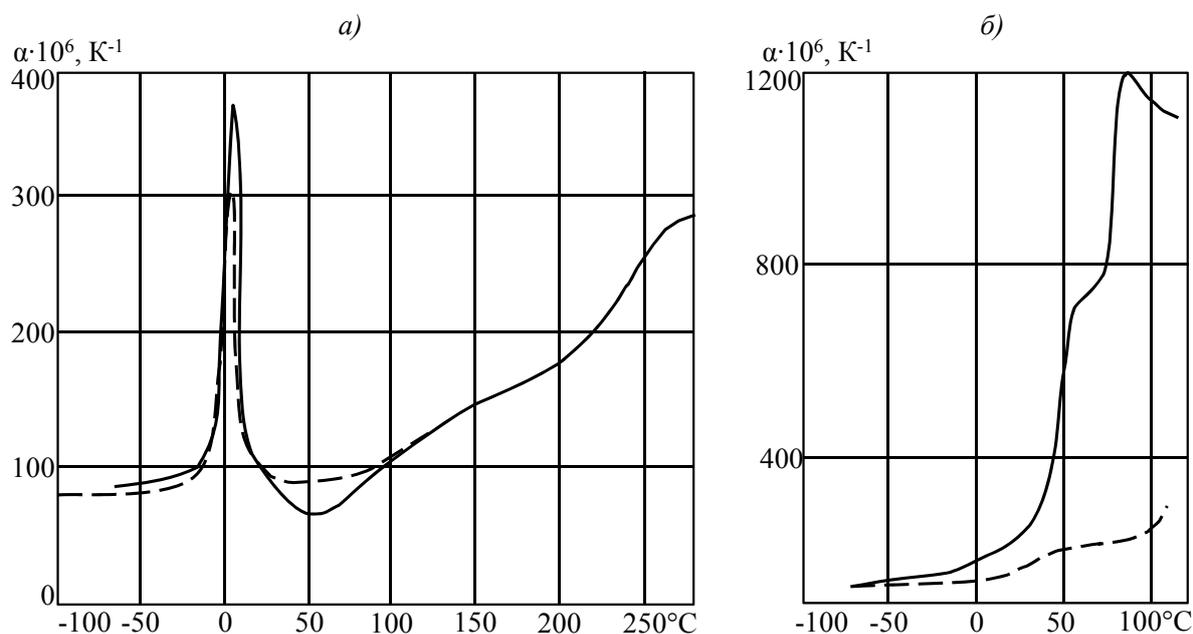


Рис. 1. Температурные зависимости (— первый нагрев; - - - второй нагрев) температурно-коэффициента линейного расширения (ТКЛР) для фторопластов Ф-4РМ (а) и Ф-40П (б)

В табл. 3 представлены результаты исследования механических свойств фторопласта Ф-4РМ после теплового старения на воздухе при температуре 250°C в течение 1000 ч.

Тепловое старение на воздухе при максимальной рабочей температуре 250°C в течение 1000 ч существенно не влияет на прочностные свойства фторопласта Ф-4РМ. При этом относительное удлинение при начале текучести снижается с 11,7 до 6,5%, а относительное удлинение при разрыве возрастает с 125 до 175%. Полученные результаты испытаний можно объяснить тем, что в процессе длительного воздействия температуры 250°C происходит частичная кристаллизация радиационно-модифицированного фторопласта Ф-4РМ, однако это предположение требует дополнительных исследований структуры полимера.

Таблица 3

**Механические свойства при растяжении фторопласта Ф-4РМ после теплового старения на воздухе при температуре 250°C**

Свойства	Значения свойств	
	в исходном состоянии	после выдержки при 250°C в течение 1000 ч
Прочность при разрыве, МПа	14,2	13,5
Относительное удлинение при разрыве, %	125	175
Предел текучести при растяжении, МПа	14,4	13,9
Относительное удлинение при начале текучести, %	11,7	6,5

В табл. 4 представлены результаты исследования влияния радиационного облучения дозой 100 Мрад на механические свойства при сжатии фторопластов Ф-4РМ и Ф-40П.

Таблица 4

**Влияние радиационного облучения на свойства при сжатии фторопластов Ф-4РМ и Ф-40П**

Свойства	Значения свойств фторопластов			
	в исходном состоянии		после облучения дозой 100 Мрад	
	Ф-4РМ	Ф-40П	Ф-4РМ	Ф-40П
Напряжение сжатия при деформации 10%, МПа	25	20	23,5	20,5
Остаточная деформация после снятия сжимающей нагрузки при деформации 10%, %	0,6	4,0	1,2	0,8

После облучения дозой 100 Мрад свойства при сжатии фторопласта Ф-4РМ существенно не изменились. Остаточная деформация после снятия сжимающей нагрузки фторопласта Ф-40П снизилась с 4 до 0,8% за счет процесса сшивки сополимера тетрафторэтилена с этиленом под действием радиационного облучения, при этом напряжение сжатия при деформации 10% практически не изменилось. Проведенные исследования показали высокую радиационную стойкость фторопластов Ф-4РМ и Ф-40П.

Испытания на коррозионную активность фторопласта Ф-4РМ показали, что при температурах до 250°C он может применяться в контакте с нержавеющей стали и титановыми сплавами.

С целью определения областей применения фторопласта Ф-4РМ была проведена серия стендовых испытаний на различных предприятиях промышленности. Проведены испытания на предмет выявления возможности применения радиационно-модифицированного Ф-4РМ в качестве шайб рабочих колес погружного электроцентробежного насоса, применяющегося для добычи нефти. Испытания на стойкость материала к абразивному изнашиванию проводили на установке, имитирующей работу осевой опоры ступени насоса. Средний размер частиц абразивного материала (литол+5% (по массе) кварцевого песка) составлял ~15 мкм. Результаты испытания шайб, изготовленных из Ф-4РМ, текстолита и карбонита, в условиях абразивного изнашивания показали, что скорость изнашивания Ф-4РМ на порядок ниже, чем у текстолита, и в 5 раз меньше, чем у карбонита.

Проведены испытания материала Ф-4РМ в качестве шевронного уплотнения по штоку дозирующих насосов, задействованных в технологическом процессе по добыче нефти, газа ДС-2 марки N-C-312. В ходе испытаний уплотнения из Ф-4РМ отработали без потери своих технических характеристик >270 сут. При этом утечки по штоку были минимальны, а механический износ штока отсутствовал. Используемые шевронные уплотнения из композиционного материала марки Ф4К20 обеспечивают эксплуатацию без замены лишь до 120 сут, при этом целостность уплотнения нарушается, а механическое воздействие на шток высокое.

Проведены комплексные испытания материала Ф-4РМ в качестве щелевого уплотнения в конструкции насосов, работающих с агрессивными средами. Подтверждена стойкость материала к основным химическим средам, в которых эксплуатируются изделия (серная, соляная, азотная, плавиковая кислоты, щелочь NaOH).

Климатические испытания проводились с целью выявления деформаций деталей из Ф-4РМ, имеющих предварительный натяг при их установке в металлические детали конструкции. Материал выдержал испытания в условиях пониженных (-40°C) и повышенных температур (100°C), т. е. после возвращения к комнатной температуре восстанавливал прежнюю геометрию (работал в диапазоне упругих деформаций). По резуль-

татам стендовых испытаний налажен серийный выпуск задвижек, шаровых кранов и насосов для химической промышленности (рис. 2, а, б).

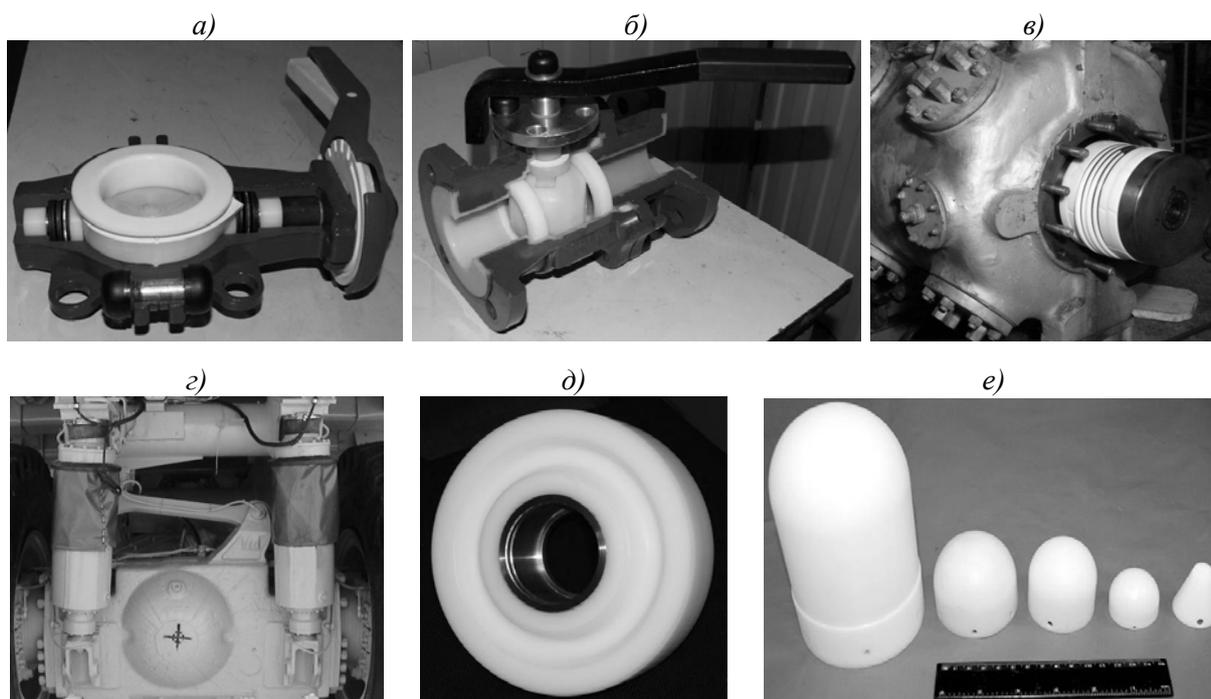


Рис. 2. Примеры серийно выпускаемых изделий, в составе которых использован радиационно-модифицированный Ф-4РМ: а – затвор дисковый химический ЗПХ50/16.8210ВО; б – кран шаровой химический КШХ50/16.8210ВО; в – поршень компрессора 6ВМ16-140/200М1 с уплотнительными и опорными кольцами; г – гидроцилиндры подвески самосвалов БелАЗ; д – опорное колесо скольжения для эскалаторов; е – радиопрозрачные антенные укрытия для летательных аппаратов

Проведены испытания материала Ф-4РМ в качестве уплотнительных колец шаровых кранов КШП 050.080.002. Краны после сборки прошли испытания на прочность, на плотность, на залипание. Проведено 15000 циклов открываний-закрываний, что в 3 раза больше предусмотренного регламентом. После разборки кранов внешним осмотром выявлено, что уплотнение на пробке имеет незначительный износ, не влияющий на работоспособность шарового крана. По результатам испытаний сделано заключение, что применение уплотнений из материала Ф-4РМ увеличивает ресурс шаровых кранов не менее чем в 5 раз.

Радиационно-модифицированный фторопласт Ф-4РМ применен в качестве сальниковых уплотнений штока, поршневых и опорных колец шестиступенчатого компрессора 6ВМ16-140/200М1 (рис. 2, в). Существенно увеличены межремонтный период и надежность работы компрессора по сравнению с ранее использовавшимися композитами на основе фторопласта-4.

Стендовые испытания в составе гидроцилиндров подвески самосвалов БелАЗ показали, что радиационно-модифицированный фторопласт Ф-4РМ при работе в составе цилиндров подвески значительно превосходит существующие на сегодняшний день мировые аналоги, включая широко известные материалы на основе полиацетала, сложных полиэфиров (различные марки Хайтрел), СВМПЭ и др. По результатам испытаний выпущено 5 шт. карьерных самосвалов грузоподъемностью 130 т, в конструкции подвески которых в качестве поршневых и штоковых уплотнений используется материал Ф-4РМ. В настоящее время пробег самосвалов из опытной партии со-

ставил 200 тыс. км без замены уплотнений, тогда как типичный пробег самосвалов до замены уплотнений штока составлял 40–60 тыс. км. С 2011 г. материал Ф-4РМ применяется в конструкции подвески серийно (рис. 2, з).

Проведены испытания радиационно-модифицированного фторопласта Ф-4РМ в качестве сальниковых уплотнений клапанов С21152-010. Сделано заключение, что применение сальникового уплотнения из колец специальной конфигурации, выполненных из Ф-4РМ, при усилии затяжки 28–32 Н·м обеспечивает гарантированное уплотнение как при рабочих параметрах, так и в переходном режиме охлаждения (с 200 до 60°С при давлении 20 МПа), а также при дальнейшем охлаждении до комнатной температуры (рис. 2, д).

Применение фторопласта Ф-4РМ в качестве маслосъемного сальникового уплотнения оппозитных компрессоров ГМ 10-8/2-61 С позволило снизить протечки масла через сальник в 6–10 раз.

Благодаря повышенной радиационной стойкости фторопласт Ф-4РМ применен в ряде космических проектов («Электро», «Фобос-Грунт», «Спектр-УФ», «Фрегат», МЦА) в качестве деталей электротехнического, антифрикционного и уплотнительного назначения.

На основе материала Ф-4РМ разработан радиопрозрачный элемент антенных укрытий для летательных аппаратов (рис. 2, е). Проведенные испытания на динамическое воздействие твердых частиц показали, что эрозионная устойчивость обтекателя из материала Ф-4РМ выше, чем у обтекателя из поликарбоната (скорость уноса массы уменьшается в 9 раз). При этом значительно улучшаются радиотехнические характеристики. Обтекатели из новых материалов применяются с 2010 г. при изготовлении антенных блоков изделий Л-150 различных модификаций, поставляемых для самолетов семейств Су и МиГ.

Общее число предприятий, выпускающих различные изделия с использованием радиационно-модифицированного фторопласта Ф-4РМ, в настоящее время превысило 50.

Исследованы физико-механические, теплофизические, коррозионные, антифрикционные и другие свойства радиационно-модифицированного фторопласта Ф-4РМ. Показано, что данный материал обладает значительными преимуществами по сравнению с фторопластом-4 и композициями на его основе.

Результаты стендовых и эксплуатационных испытаний фторопласта Ф-4РМ указывают на значительное улучшение рабочих характеристик уплотнений, деталей узлов трения и увеличение ресурса изделий машиностроения, авиакосмической и других отраслей промышленности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская И.С. Фторопласты. Л.: Химия. 1978. С. 27–53.
2. Истомина Н.П., Семенов А.П. Антифрикционные свойства композиционных материалов на основе фторполимеров. М.: Наука. 1981. С. 12–68.
3. Пугачев А.К., Росляков О.А. Переработка фторопластов в изделия. Л.: Химия. 1987. С. 86–111.
4. Сытый Ю.В., Молчанов Б.И., Пугачев А.К. Композиционный фторопласт Ф4С15 //Авиационная промышленность. 1978. №11. С. 44–46.
5. Сытый Ю.В., Финогенов Г.Н., Куценко Л.М., Ефимова В.С. Фторопласты в авиационной технике /В сб.: Вопросы авиационной науки и техники. Сер. Авиационные материалы. Вып. Термопласты. М.: ВИАМ. 1987. С. 36–40.
6. Сытый Ю.В., Пугачев А.К., Куценко Л.М., Мельникова К.П. Малонаполненный фторопласт Ф4КС2 – перспективный материал для подвижных уплотнений гидроагрегатов //Авиационная промышленность. 1989. №10. С. 52–53.
7. Сытый Ю.В., Бейдер Э.Я., Канцевич Л.И. Свойства и применение литьевого фторопласта Ф-40ЛД //Авиационная промышленность. 1983. №8. С. 59–69.
8. Khatipov S.A., Serov S.A., Sadovskaya N.V., Konova E.M. Morphology of polytetrafluoroethylene before and after irradiation //Radiation Physics and Chemistry. 2012. V. 81. P. 256–263.

9. Khatipov S.A., Kabanov S.P., Konova E.M., Ivanov S.A., Serov S.A. Effect of PTFE irradiation above the melting point on its porosity //Radiation Physics and Chemistry. 2012. V. 81. P. 273–277.
10. Serov S.A., Khatipov S.A., Sadovskaya N.V., Tereshenkov A.V., Chukov N.A. Double melting in polytetrafluoroethylene irradiation above its melting point //Nuclear Instruments and methods in physics research. 2012. V. 271. P. 92–95.
11. Хати́пов С.А., Артамонов Н.А. Создание нового антифрикционного и уплотнительного материала на основе радиационно-модифицированного политетрафторэтилена //Российский химический журнал. 2008. Т. 52. №3. С. 89.
12. Хати́пов С.А., Конова Е.М., Артамонов Н.А. Радиационно-модифицированный политетрафторэтилен: структура и свойства //Российский химический журнал. 2008. Т. 52. №5. С. 64–72.

#### REFERENCES LIST

1. Panshin Ju.A., Malkevich S.G., Dunaevskaja I.S. Ftoroplasty [Fluoroplastics]. L.: Himija. 1978. S. 27–53.
2. Istomin N.P., Semenov A.P. Antifrikcionnye svojstva kompozicionnyh materialov na osnove ftoropolimerov [Antifricition properties of composite materials based on fluoropolymers]. M.: Nauka. 1981. S. 12–68.
3. Pugachev A.K., Rosljakov O.A. Pererabotka ftoroplastov v izdelija [Recycling products in fluoropolymers]. L.: Himija. 1987. S. 86–111.
4. Sytyj Ju.V., Molchanov B.I., Pugachev A.K. Kompozicionnyj ftoroplast F4S15 [PTFE composite F4S15] //Aviacionnaja promyshlennost'. 1978. №11. S. 44–46.
5. Sytyj Ju.V., Finogenov G.N., Kucenko L.M., Efimova V.S. Ftoroplasty v aviacionnoj tehnikе [Fluoropolymers in aeronautical engineering] /V sb.: Voprosy aviacionnoj nauki i tehniki. Ser. Aviacionnye materialy. Vyp. Termoplasty. M.: VIAM. 1987. S. 36–40.
6. Sytyj Ju.V., Pugachev A.K., Kucenko L.M., Mel'nikova K.P. Malonapolnennyj ftoroplast F4KS2 – perspektivnyj material dlja podvizhnyh uplotnenij gidroagregatov [Little-filled F4KS2 PTFE – a promising material for moving seals hydraulic units] //Aviacionnaja promyshlennost'. 1989. №10. S. 52–53.
7. Sytyj Ju.V., Bejder Je.Ja., Kancevich L.I. Svojstva i primeneniе lit'evogo ftoroplasta F-40LD [Properties and application of injection fluoroplastic F-40LD] //Aviacionnaja promyshlennost'. 1983. №8. S. 59–69.
8. Khatipov S.A., Serov S.A., Sadovskaya N.V., Konova E.M. Morphology of polytetrafluoroethylene before and after irradiation //Radiation Physics and Chemistry. 2012. V. 81. P. 256–263.
9. Khatipov S.A., Kabanov S.P., Konova E.M., Ivanov S.A., Serov S.A. Effect of PTFE irradiation above the melting point on its porosity //Radiation Physics and Chemistry. 2012. V. 81. P. 273–277.
10. Serov S.A., Khatipov S.A., Sadovskaya N.V., Tereshenkov A.V., Chukov N.A. Double melting in polytetrafluoroethylene irradiation above its melting point //Nuclear Instruments and methods in physics research. 2012. V. 271. P. 92–95.
11. Хати́пов С.А., Артамонов Н.А. Sozdanie novogo antifrikcionnogo i uplotnitel'nogo materiala na osnove radiacionno-modificirovannogo politetraftorjetilena [Creating a new sealing and anti-friction material based on radiation-modified polytetrafluoroethylene] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2008. Т. 52. №3. С. 89.
12. Хати́пов С.А., Конова Е.М., Артамонов Н.А. Радиационно-модифицированный политетрафторэтилен: структура и свойства [Radiation-modified polytetrafluoroethylene: structure and properties] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2008. Т. 52. №5. С. 64–72.