

ФТОРПОЛИМЕРЫ УКРЕПЛЯЮТ ПОЗИЦИИ

Фторполимеры – материалы с повышенной ценой. Они обладают выдающимися рабочими параметрами. Спрос на фторполимеры высок, и во многих недавних исследованиях предсказывается рост объемов продаж этих материалов на 5-6% ежегодно до конца этого десятилетия.

Известные своей исключительной устойчивостью к воздействию химических веществ и коррозии, возможностью быть использованными при температуре до 260° С, и природной смазывающей способностью, фторполимеры широко применяются для производства антипригарных покрытий, сальников, материалов для герметизации, уплотнительных колец, внутренних покрытий труб и контейнеров, а также изоляции для проводов и кабелей. Самими крупными рынками сбыта для фторполимеров являются химическая, автомобильная, авиационно-космическая, электронная, медицинская и нефтеперерабатывающая отрасли промышленности.

Цены на фторполимеры сопоставимы с ценами на прочие высокоэффективные конструкционные пластмассы, но покупатели готовы платить такую цену, потому что они получают более высокие эксплуатационные характеристики, свойственные этим материалам. Спрос на фторполимеры увеличивается за счет действия нескольких факторов. Современное промышленное оборудование эксплуатируется при все более высоких температурах, и здесь теплостойкость фторполимеров дает преимущества. Новые возможности для использования изоляционных материалов из фторполимеров для проводов и кабелей дают более строгие постановления о противопожарной безопасности, поскольку такие материалы очень пожаростойки. Производители автомобилей проявляют интерес к фторполимерным компонентам для двигателей благодаря имеющемуся у них сочетанию устойчивости к воздействию тепла, масел и смазок. А один из фторполимеров, поливинилиден фторид, играет важную роль в качестве компонента усовершенствованных литиевых ионных батарей и топливных элементов. Спрос на фторполимеры высок, и во многих недавних исследованиях предсказывается рост объемов продаж этих материалов на 5-6% ежегодно до конца этого десятилетия.

Таблица 1. Сопоставление физических свойств различных фторполимеров.

Свойство	Модифицированный PTFE	PFA	FEP	ETFE Tefzel	ECTFE Halar	PVF	PCTFE Aclar & Clarus
Относительный удельный вес	2,15	2,16	2,15	1,70	1,68	1,77	2,13
Прочность на разрыв, %	5000	4500	3000	6500	7000	4500	4000
Удлинение при разрыве, %	400	300	290	150	200	50	140
Прочность на изгиб, кПа	Нет разрыва	N.A.	20700	48990	48300	65550	59340
Модуль упругости при изгибе, Па	48,3-75,9	69	62,1	138	165,6	172,5	103,5
Твердость (по Шору и Роквеллу)	D50-65	D60	D55, R45	D75, R50	D75, R95	R109	R109
Ударная вязкость по Изоду кг	0,095	Нет разрыва	Нет разрыва	Нет разрыва	Нет разрыва	0,13	0,04
Точка плавления, °С	330	302-310	260-279	271	240	171	201
Максимальная температура эксплуатации, °С	288	260	204	177	171	129	177
Низкотемпературное охрупчивание, °С	-232	-	-38	-66	-41	-27	-217
Температура прогиба, °С при 455 кПа	121	-	70	104	116	132	126

Свойство	Модифицированный PTFE	PFA	FEP	ETFE Tefzel	ECTFE Halar	PVF	PCTFE Aclar & Clarus
Температура прогиба, °C при 1808 кПа	49	-	-	71	77	91	-
Тепловое расширение, $10^{-5}/In/°C$	10,2	12	9,5	7	8	8,5	7,2
Прочность на пробой В/мл (0,001")	4200	4000	6500	7000	2000	1280	3500
Диэлектрическая постоянная, 10^3 циклов	2,1	2,1	2,1	2,6	2,6	7,7	2,5
Коэффициент диссипации, 10^3 циклов	<0,0003	<0,0002	<0,0002	<0,0008	<0,0015	<0,018	<0,025
Проницаемость водяного пара (по порядку)	5	6	5	4	2	3	1(наилучшая)
Химическая устойчивость (по порядку)	1	1	1	2,3	2	4	2
Коэффициент трения	1	2	3	4	4	5	5

PTFE – политетрафторэтилен, **PFA** - перфторалкоксидные полимеры, **FEP** - фторированный этилен-пропилен, **ETFE** – этилен-тетрафторэтилен, **ECTFE** – этилен-трифторхлорэтилен, **PVF** – поливинилфторид, **PCTFE** – политрифторхлорэтилен.

Политетрафторэтилен (PTFE)

Самую большую группу реализуемых на рынке фторполимеров составляют продукты из PTFE, последние отчеты сообщают, что они составляют 60% или более от общего объема продаж фторполимеров по весу. Эти полимеры обладают исключительной устойчивостью к воздействию химических веществ, низким коэффициентом трения, низкой диэлектрической постоянной и широким диапазоном рабочих температур. Помимо своего обычного применения при производстве антипригарных покрытий для кухонного оборудования, PTFE также применяется при изготовлении герметизирующих материалов, сальников, обрабатываемых деталей, а также компонентов труб, арматуры и насосов.



Рис. 1. PTFE поставляется в виде мелкопорошковых марок для экструзии пасты, а также микропорошковых и дисперсионных марок.

В том, что касается физических свойств, PTFE отличаются очень высоким молекулярным весом (1×10^8 г/моль) и кристаллической точкой плавления $342^\circ C$. В результате, этот материал нельзя изготавливать, используя стандартные технологии формования из расплава, применяемые для обработки других термопластов. Вместо этого обычно используются технологии прессования в форме и спекания. PTFE обычно поставляется на рынок в виде гранул, мелких порошков и водных дисперсий. Дисперсии можно использовать для нанесения тонких покрытий из PTFE. Диапазон используемых температур при обработке PTFE чрезвычайно широк. Например, один из производителей (Dyneon) сообщает, что у производимых им материалов из PTFE рабочая температура между $-200^\circ C$ и $260^\circ C$, в зависимости от нагрузки или прикладываемого усилия.



Рис. 2. Типичными продуктами из PTFE являются полученные формованием в расплаве и обработанные на оборудовании изоляторы, подставки, переходники и крепления.

PTFE часто наполняют другими материалами, такими как стекловолокно, углерод, графит, нержавеющая сталь или дисульфид молибдена. Это в результате дает улучшение свойств, такое как повышенная износостойкость, прочность, электропроводимость и жесткость.

Поливинилиден фторид (PVDF)

Имеющий рабочую температуру до 150°C PVDF также обладает необычной устойчивостью к воздействию химических веществ. В результате, его обычно используют для изготовления химического технологического оборудования, такого как: насосы, арматура, трубы, шланги и крепления. PVDF хорошо подвергается формованию из расплава, и из него можно производить детали с помощью литьевого формования и формования из расплава. При повышенных температурах, полимер можно растворять в органических растворителях, таких как сложные эфиры и амины, что позволяет применять PVDF в качестве устойчивых к коррозии покрытий на химическом технологическом оборудовании и архитектурных панелях. Имеются также рецептуры PVDF для порошкового покрытия и центробежной формовки.



Рис. 3. Детали, сделанные из PVDF, обладают высокой устойчивостью к воздействию кислот, алифатических и ароматических углеводородов, спиртов и галогенизированных растворителей.

У PVDF много применений в электронной промышленности, особенно в качестве оплеток кабелей, используемых в голосовых и видеоустройствах, а также системах сигнализации. Плохое распространение пламени и низкое выделение дыма PVDF являются их основными достоинствами при таких применениях.

PVDF приобретает признание при использовании в качестве связывающего вещества для катодов и анодов литиевых ионных батарей, а также разделителя аккумуляторных батарей в литиево-ионных полимерных системах. Сейчас появляются такие применения PVDF, как мембраны топливных элементов и компаунды для внутренней отделки самолетов и производства корпусов для офисного автоматизированного оборудования.

Таблица 2. Типичные свойства PVDF (Kynar®).

Тест ASTM или UL	Свойства	Значение
Физические		
D792	Плотность, г/см ³	1,77
D578	Водопоглощение за 24 часа, %	0,03
Механические		
D638	прочность на разрыв, МПа	43,47
D638	модуль упругости при растяжении, МПа	2001
D638	удлинение при разрыве, %	50
D790	удлинение при разрыве, МПа	66,93
D790	модуль упругости при изгибе, МПа	2001
D695	предел прочности при сжатии, МПа	62,1
D2240	Твердость по Шору	D75
D256	ударная вязкость по Изоду с разрезами, кг	0,095
Тепловые		
D696	коэффициент линейного теплового расширения, $\times 10^{-5}$ 1/°C	17,92
D648	теплостойкость при изгибе при 264 кПа, °C	110
D3418	температура плавления, °C	166
-	максимальная рабочая температура, °C	130
C177	Теплопроводность, $\times 10^{-4}$ кал/см \times с \times °C	1,2
UL94	класс жаростойкости	V-0
Электрические		
D149	кратковременная прочность на пробой 1/8" толщ., В/мл	1700
D150	диэлектрическая постоянная при 1 МГц	8,5
D150	коэффициент диссипации при 1 МГц	0,05
D257	удельное объемное сопротивление при 50% относительной влажности, Ом/см	$1,5 \times 10^{15}$

Полихлортрифторэтилен (PCTFE)

Многие фторполимеры обладают в различной степени высокой прочностью, жаростойкостью, низким влагопоглощением, устойчивостью к воздействию химических веществ, а также электрическими изоляционными свойствами. А PCTFE обладает всеми этими свойствами в очень высокой степени. Более того, у полимера удобный диапазон рабочих температур от -240°C до 204°C.



К числу типичных применений PCTFE относятся: компоненты холодильных установок, подставки, шпиндели и уплотнения задвижек, детали компрессоров и насосов, упаковочные пленки для пищевых препаратов и фармацевтических изделий, сальники, подшипники и детали машин. Поскольку у PCTFE очень низкое газовыделение, его рекомендуют для применения в авиационной и космической промышленности.

Рис. 4. Способность пленок из PCTFE противостоять проникновению влаги делает их полезными при изготовлении блистерных упаковок для фармацевтической продукции.

Фторированный этилен-пропилен (FEP)

Сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена, FEP представляет собой материал высокой плотности, свойства которого схожи со свойствами PTFE. Тем не менее, в отличие от PTFE, FEP легко поддается обработке с помощью литьевого формования и экструзии. Однако его максимальная рабочая температура составляет около 200°C, а это несколько ниже, чем у PTFE.

К числу полезных свойств FEP относятся: выдающаяся устойчивость к воздействию химических веществ, тепла и погодных явлений, твердость и износостойкость, а также превосходные электрические свойства. Он реализуется на рынке в виде гранул или стабилизированных водных дисперсий. Низкое выделение дыма и пламени являются другими ценными качествами FEP. В число применений FEP входят промышленные и медицинские трубы, внутренние покрытия для химического оборудования, детали, получаемые литьевым формованием и экструзией, пленки и покрытия для телекоммуникационных кабелей. Некоторые рецептуры вспененных FEP также используются для изоляции кабелей.



Рис. 5. Из FEP можно изготавливать трубы с рабочей температурой до 200°C.

Этилен-тетрафторхлорэтилен (ETFE)

Основной чертой этого сополимера является простота обработки. Он хорошо приспособивается к экструзии, а также литьевому формованию и формованию из расплава, трансферному формованию или прессованию, центробежной формовке и выдувному формованию. В расплавленном состоянии, ETFE имеет высокую текучесть, и поэтому он обеспечивает более высокую скорость обработки, чем другие фторполимеры, такие как FEP и перфторалкоксидные смолы. Постоянная температура использования ETFE – примерно 150°C – ниже, чем у других фторполимеров. Тем не менее, для этого материала характерны: механическая жесткость и химическая инертность.



ETFE обладает широким спектром применений. Среди них: электрические розетки и разъемы, изоляция проводов и кабелей, корпуса насосов, экструдированные трубы и шланги, внутренние покрытия химического оборудования и пленки промышленного применения. Обычными применениями ETFE являются предметы, изготовленные литьевым формованием или выдувным формованием, для которых необходимы исключительные электрические, химические и теплотехнические свойства.

Рис. 6. Покрытия из ETFE защищают промышленное оборудование от коррозии.

Этилен-трифторхлорэтилен (ECTFE)

Еще один сополимер, ECTFE обладает прекрасной устойчивостью к истиранию, воздействию химических веществ и проникновению. По параметрам устойчивости к воздействию химических веществ и тепловому воздействию, ECTFE стоит посередине между частично фторированными полимерами, такими как PVDF, и полностью фторированными полимерами. ECTFE обычно используют для защиты от коррозии в химической, фармацевтической и микроэлектронной промышленности. Этот материал обладает хорошими электрическими свойствами, что делает его очень полезным для изоляции проводов и кабелей. Максимальная рабочая температура ECTFE составляет примерно 150°C.

Из ECTFE можно изготавливать очень гладкие поверхности, что дает ему преимущества для использования в полупроводниковом секторе. ECTFE можно обрабатывать с помощью экструзии, литьевого формования и порошкового напыления.

Поливинилфторид (PVF)

Смолы, изготовленные из PVF, часто используются в качестве покрытий металлов для улучшения устойчивости к воздействию химических веществ и погодным воздействиям. Такие покрытия обладают исключительной гибкостью и адгезией. PVF смолы для нанесения покрытий обычно сочетают с органическими растворителями, и их следует обрабатывать при температуре свыше 200°C.

PVF также поставляется в виде преформ пленок, которые продаются намотанными на катушки, такие пленки хорошо использовать там, где необходима защита от погодных явлений, воздействия химических веществ и загрязнения, в сочетании с высокими механическими свойствами и электрическим сопротивлением. Пленки, которые могут быть как ориентированными, так и не ориентированными, можно использовать для создания поверхностного слоя металлов, древесностружечных плит, строительных картонов и пластмасс. Антипригарные свойства пленок позволяют также использовать их в качестве смазки для форм при производстве эпоксидных, фенольных и прочих пластмассовых смол.

Перфторалкоксидные полимеры (PFA)

Сополимеры тетрафторэтилена и перфторалкилвинилового эфира, PFA смолы, обладают свойствами, схожими со свойствами FEP, но с более высокими рабочими параметрами в том, что касается прочности, теплостойкости и сопротивления растрескиванию при напряжении. Материалы из PFA исключительно устойчивы к воздействию сочетаний коррозионно-активных химикатов, высоких температур и механического напряжения. Максимальная рабочая температура у смол из PFA 260°C. Но, в отличие от PTFE, у которого тоже высокая рабочая температура, PFA можно формовать из расплава с использованием таких методов, как: экструзия, литьевое и выдувное формование, а также центробежная формовка. Дисперсии из PFA можно также наносить на поверхности напылением.



В число применений PFA входят: внутренние покрытия арматуры и насосов, емкостей и контейнеров для сред высокой чистоты, изоляция проводов и кабелей, трубы и шланги, лабораторное оборудование и покрытия для электрических деталей. PFA продается в гранулах, порошках и жидких дисперсиях. Имеются также преформы пленок из PFA; их можно использовать для термической герметизации, горячего формования, металлизации, ламинирования на другие материалы или даже использовать как термоплавкий клей.

Рис. 7. Соединительная муфта для шланга с внутренним покрытием из PFA- обладает повышенной устойчивостью к воздействию химических веществ.

Таблица 3. Некоторые свойства для различных фторполимеров.

Полимер	Химическое название	Свойства			
		Механические	Тепловые	Электрические	Химические
PTFE	политетрафторэтилен	Хорошая размерная стабильность. Высокий градиент скорости ползучести.	Отл. от -190° до 205°C	Отл.	Отл.
FEP	фторированный этиленпропилен	Хорошая размерная стабильность. Высокий градиент скорости ползучести.	Отл. от -190° до 205°C	Лучшие	Отл.
PFA	перфторалкоксид	Лучшие. Высокий градиент скорости ползучести. Низкая устойчивость к истиранию	Отл. от -150° до 260°C	Лучшие	Отл.
ETFE	этилентетрафторэтилен	Отл. Высокая прочность на разрыв и ударопрочность.	Лучшие от -100° до 150°C	Отл.	Хор.
ECTFE	этилентрифторхлорэтилен	Отличная устойчивость к истиранию	Лучшие Максимальное непрерывное использование при 150°C	Отл.	Отл.
PCTFE	политрифторхлорэтилен	Отличная низкая ползучесть.	Лучшие от -250° до 150°C	Хор.	Отл.
PVF	поливинилфторид	Отличная устойчивость к истиранию	Хор.	Хор.	Хор.

Фторэластомеры

В отличие от традиционных эластомеров, фторэластомеры очень устойчивы к набуханию и растрескиванию, которые возникают из-за воздействия углеводородных растворителей, топлива, смазок, кислот и гидравлических жидкостей, особенно, при температурах, превышающих 200°C, когда часто возникают такие проблемы. К числу типичных представителей класса фторэластомеров относятся такие диполимеры, как: тетрафторэтилен-пропилен, гексафторпропилен-винилиден фторид, и тетрафторэтилен-перфторвинилметилэфир. На рынке представлено много тройных сополимеров, таких как тетрафторэтилен-винилиден фторид-гексафторпропилен.



У фторэластомеров много применений в химически агрессивных и высокотемпературных средах в автомобильной, авиационно-космической и химической промышленности. Они, например, используются в качестве кольцевых средств герметизации, внутренних покрытий арматуры, топливных шлангов, уплотнений стержней клапанов, камер топливных баков, электрических соединений, а также противопожарных перегородок. Фторэластомеры также используются в качестве защитных покрытий и уплотняющих составов в двигателях военных самолетов и прочих авиационно-космических средах.

Рис. 7. Фторэластомеры, которые обладают исключительной теплостойкостью и устойчивостью к воздействию агрессивных химикатов, можно изготавливать в виде деталей самого различного размера и самых различных форм.

Фторсиликоны образуют особый класс фторэластомеров. Они сочетают рабочие параметры силиконовых полимеров при низких и высоких температурах с устойчивостью к воздействию масел и топлива фтополимеров на углеродной основе. Фторсиликоны широко используются в качестве герметизирующих материалов в авиационно-космических топливных системах и системах контроля выбросов от автомобильного топлива.

Подобно другим конструкционным полимерам, фторполимеры представляют собой материалы с повышенной ценой, но они обладают выдающимися рабочими параметрами. Они особенно полезны при наличии экстремальных температур и воздействии коррозионно-активных жидкостей. Поскольку такие условия эксплуатации все чаще встречаются в автомобильной и авиационно-космической отраслях, и вообще в промышленности, на фторполимеры имеется постоянно возрастающий устойчивый спрос.