

- их строка службы / Михаил Мальков // Lumen & expertunion. – 2012. – 1 июня. – С. 123–136.
2. ASSIST recommends: LED life for general lighting, 1 (1–7). – N.Y. : LRC, 2005.
 3. Лампи світлодіодні загального освітлення, поєднані з допоміжними пристроями: Вимоги до характеристик Self-ballasted LED-lamps for general lighting services – Performance requirements [Електронний ресурс] : IEC/PAS 62612:2009. – Режим доступу: http://webstore.iec.ch/preview/info_iecras62612%7Bed1.0%7Den.pdf. – (Оприлюднені технічні умови МЕК). – Назва з екрана.
 4. Світлодіодні модулі загального освітлення: Вимоги до характеристик – LED modules for general lighting – Performance requirements [Електронний ресурс] : IEC/PAS 62717:2011. – Режим доступу: http://webstore.iec.ch/preview/info_iecras62717%7Bed1.0%7Den.pdf. – Назва з екрана.

УДК 544.54:678.743

АНТИФРИКЦІЙНІ ТА УЩІЛЬНЮВАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІТЕТРАФЛУОРЕТЕНУ

Т. В. Сахно, доктор хімічних наук;
С. А. Хатіпов, доктор фізико-математичних наук;
С. Т. Сичкова; О. М. Конова; Ю. Е. Сахно;
Н. В. Садовська, кандидат фізико-математичних наук

Полімерні матеріали антифрикційного й ущільнювального призначення на основі фторопластів, поліамідів, поліетену, полімиду, полікарбонату, поліефірів широко застосовуються у вітчизняній та світовій практиці для виготовлення деталей у машинобудуванні, авіаційній, космічній, автомобільній та іншої техніці. Перераховані класи полімерів мають свої обмеження при застосуванні, які пов'язані з низькою зносостійкістю або високим коефіцієнтом тертя, недостатньо високою температурою експлуатації, вологопоглинанням, хімічною нестійкістю, міцнісними, в'язко-пружними або діелектричними властивостями. Політетрафлуоретен (ПТФЕ, технічна назва фторопласт-4) є безумовним лідером для використання в деталях ковзання та забезпечення герметичності рухомих і нерухомих з'єднань [1].

Перспективними галузями застосування зверхзносостійкого ПТФЕ є також регулююча, зворотна, запірна, розподільна, змішувальна та інші види арматури для обладнання тепло-

мереж, нафто- і газопроводів. Мова йде про компресори, насоси, кульові крани, засувки, затвори, клапани. Рішення проблеми тертя та зносу в перерахованих виробках має коласальний економічний і екологічний ефект. Важливим напрямом у застосуванні ПТФЕ є мостобудування. Для забезпечення зворотньо-поступових і кутових переміщень опорного вузла прогонової будівлі (автомобільних і залізничних мостів, автодорожніх розв'язок, шляхопроводів, естакад та інших наземних споруд) в якості шару ковзання використовуються композиційні матеріали на основі ПТФЕ і останнім часом надвисокомолекулярного поліетену, які значно поступаються розробленій радіаційній модифікації ПТФЕ.

Безумовно, ще один дуже важливий напрям його застосування в гідроциліндрах, а це екскаватори, бульдозери, кар'єрні самоскиди, скрепери, автогрейдери, бетононасоси, крани, сільгоспмашини, гідроманіпулятори, гідропреси, гірничошахтне обладнання, верстатне

обладнання, гідропідйомники, гідравлічний інструмент та ін.

Виток масла, зниження робочих характеристик, необхідність частих ремонтів, ненадійність – ось неповний перелік проблем, пов'язаних із якістю антифрикційних і ущільнювальних матеріалів у гідроциліндрі. Подібні проблеми існують в обладнанні водних шляхів, суднобудуванні, енергомашинобудуванні, включаючи ГЕС, ГРЕС та АЕС тощо.

В авіаційній техніці політетрафлуоретен також застосовується для виготовлення деталей ущільнювального й антифрикційного призначення, і у вузлах тертя, що працюють без змащення. Недоліком фторопласта-4 є відносно низька зносостійкість і підвищена повзучість (деформація) при тривалому впливі стискаючого навантаження, що обмежує ресурс роботи і можливість його більш широкого застосування. Одним із підходів до підвищення зносостійкості та зниження повзучості фторопласта-4 є синтез композицій на його основі, наповнених порошками та волокнами різного складу і кількості. Ущільнювальні та антифрикційні деталі виготовляють шляхом механічної обробки пластин, втулок і стрижнів, отриманих методом холодного пресування порошку фторопласта-4 і композицій на його основі з подальшим спіканням при температурі 370 °С.

До основних підходів модифікування політетрафлуоретену можна віднести сополімеризацію, тобто додавання в полімерний ланцюг «чужорідних» молекулярних груп, і фізичне змішування з різними речовинами, що посилюють або армують полімерну матрицю. Зазначені підходи дозволили досягнути серйозних результатів, однак сьогодні слід констатувати, що досягнута межа і традиційні підходи вичерпали себе.

Властивості ПТФЕ, наповненого коксом, скловолокном, вуглеволокном, графітом з добавками оксидів металів, а останнім часом нанорозмірних частинок, із застосуванням різноманітних методів активації, відрізняються між собою неістотно (наприклад, по зносостійкості в межах десятків відсотків). Так, досягнута межа для безрозмірної величини відносного

лінійного зносу при терті без змащення становить (0,5–1,0) 10–7 мкм/км [2].

Важко було очікувати, що знайдеться такий спосіб модифікації, який усунув би недоліки ПТФЕ, але при цьому максимально зберіг його переваги й універсальність. У 90-х рр. було з'ясовано [3–5], що вплив на політетрафлуоретен іонізуючої радіації при температурі вище Тплавл кристалічної фази (327 °С) призводить до утворення нової модифікації полімеру з незвичайними властивостями. Це стимулювало подальші дослідження по радіаційному модифікуванню ПТФЕ [6–10]. Нещодавно був запатентований спосіб радіаційного модифікування ПТФЕ у вигляді блочних зразків. І результат перевершив всі очікування: стійкість до стирання нової модифікації ПТФЕ збільшилась більш ніж на чотири порядки і досягла при сухому терті (0,1–0,3) 10–8 мкм/км, а параметри плинності та радіаційної стійкості покращилися на один-два порядки. Порівняно з кращими композиціями ефект становив 10–50 разів! При цьому коефіцієнт тертя навіть знизився, а хімічна та біологічна інертність, низька поверхнева енергія та діелектричні властивості залишилися такими ж, як у вихідного ПТФЕ.

У новій технології не потрібне застосування яких-небудь наповнювачів або хімічних реагентів, вона пов'язана з молекулярними радіаційно-хімічними процесами. Ситуація здається парадоксальною, оскільки добре відомо, що ПТФЕ не стійкий до впливу радіації, і навіть малі дози різко зменшують його міцність, викликаючи розриви С-С зв'язків в основному ланцюзі. Однак виявилось, що радіаційну нестійкість ПТФЕ проявляє при помірних температурах, не вище від температури плавлення. Ця особливість і була використана при розробці способу радіаційного модифікування ПТФЕ. Було показано, що вплив радіації запускає механізм надмолекулярної перебудови або іншими словами, механізм реорганізації наноструктур полімеру.

Питання будови та різних властивостей радіаційно-модифікованого ПТФЕ докладно висвітлювалися в науковій літературі [7]. У статті [11] повідомлено, що плівки ПТФЕ після γ -опромінення при 330 °С і поглиненої дозі $2 \cdot 10^5$ Гр набувають флуоресцентні властивос-

ті. Виявлено, що в утворенні оптичних центрів світіння у радіаційно-модифікованому ПТФЕ грає роль молекулярний кисень, присутній в незначній кількості в полімері. Встановлено, що утворюються оптичні центри випромінювання, які розрізняються спектрами флуоресценції та збудження [11–14].

ПТФЕ належить до полімерів, які деструктують при впливі іонізуючого випромінювання, ознаками деструкції ПТФЕ є накопичення кінцевих макрорадикалів, що утворюються при розриві полімерних ланцюгів, виділення низькомолекулярних фторокарбонів продуктів радіолізу, зниження механічної міцності [15]. Кількіснорадіаційна стійкість, яка виражена через величину дозу половинного зниження механічної міцності, аномально низька: більш ніж на два порядки, порівняно з іншими деструктуючими полімерами (напр. ПММА, ПБ, ПЕТФ та ін.). Збільшення температури опромінення супроводжується подальшим збільшенням виходу продуктів розкладання і, відповідно, зниженням радіаційної стійкості [16].

Однак, при переході точки плавлення монотонність залежностей характеристик ПТФЕ від температури опромінення порушується. У працях [3, 4] зроблено висновок про те, що опромінення ПТФЕ в розплаві призводить до зміни напряму радіаційно-хімічних процесів: до зшивання, а не деструкції полімерних ланцюгів, і поліпшенню механічних властивостей. Раніше, особливості в поведінці ПТФЕ при його опроміненні вище температури плавлення спостерігали у праці [17], а припущення про зшивання висловлені в [18]. У працях [6, 7] як можлива причина аномальної поведінки ПТФЕ поблизу температури плавлення обговорювалася також можливість зміни морфології полімеру за рахунок накопичення продуктів радіаційної деструкції (розривів ланцюгів, коротколанцюгових відгалужень, ізольованих подвійних зв'язків, низькомолекулярних продуктів та ін.)

Радіаційні модифікації ПТФЕ пройшли випробування і вже застосовуються в обмеженій кількості у спецвиробах із підвищеним ресурсом (в кульових кранах, клапанах, насосах, у гідроциліндрах). Завдяки підвищеній

радіаційній стійкості матеріал застосовано в ряді космічних проектів («Електро», «Фобос-Грунт», «Спектр-УФ», «Фрегат», МЦА) як деталі електротехнічного, антифрикційного і ущільнювального призначення.

Використання модифікованого фторопласту Ф-4РМ як радіопрозорого матеріалу для виготовлення антенних обтікачів дозволило, зокрема, забезпечити мінімально можливу діелектричну проникність і тангенс кута діелектричних втрат при одночасному забезпеченні вимог до механічних властивостей. Випробування, які проведені в тому числі на літальному апараті підтвердили міцність, теплостійкість, ерозійну стійкість Ф-4РМ. Швидкість масового винесення для Ф-4РМ виявилася в 9 разів менше, ніж для полікарбонату з антифрикційною добавкою дисульфиду молібдену. Порівняно з обтікачем з полікарбонату з дисульфідом молібдену, за допомогою обтікача із Ф-4РМ було поліпшено радіотехнічні характеристики антени у верхній частині СВЧ діапазону: коефіцієнт посилення збільшився в 1,5 разу; мінімальний коефіцієнт еліптичності покращився на 10 %; мінімальна ширина діаграм спрямованості збільшилася на 4-200; рівень бічних пелюсток діаграм спрямованості зменшився в 1,5–2,2 разу [19]. Отже, використання модифікованого фторопласту Ф-4РМ як радіопрозорого матеріалу дозволило поліпшити експлуатаційно-технічні характеристики обтікачів – термостійкість, міцність, ерозійну стійкість та одночасно поліпшити коефіцієнт прозорості та радіотехнічних характеристик захищеної антени.

Відомо [20, 21], що механічні властивості полімерних тіл істотно залежать від надмолекулярної структури. Деформаційно-міцнісні властивості полімерів знаходяться в прямій залежності від розмірів і типів надмолекулярних утворень. Природно очікувати, що на властивості полімеру впливають не тільки досить великі надмолекулярні утворення типу сферолітов мікрометричного масштабу, але і більш дрібні елементи структури. Відомі випадки, коли зразки одного й того ж полімеру, які мають абсолютно однакову сферолітну структуру, абсолютно абсолютно різні механічні властивості [21]. Спрямоване формування власти-

востей полімеру потребує вивчення законів утворення і зростання всіх форм надмолекулярних структур та їх взаємодії. Морфологія вихідного неопроміненого ПТФЕ вивчається вже понад півстоліття. Першими морфологію закристалізованого з розплаву ПТФЕ досліджували методом електронної мікроскопії у праці [22]. Було виявлено існування смужок, які мають борознисту структуру. Смужки були інтерпретовані як грані кристалічних ламелей (пластинчастих монокристалів). На противагу цьому, в праці [23] зроблений висновок про те, що смужки складаються з паралельно упакованих фібрилярних кристалітів. Борозниста структура при цьому зумовлена міжфібрилярними аморфними ділянками. У праці [24] автори повернулися до інтерпретації смужок, як граней кристалічних ламелей, а борозенки – як результат сколювання, ґрунтуючись на аналогії з ПЕ. Надалі ця думка стала переважати [25]. Хоча у праці [26] на основі вивчення надмолекулярної структури та морфології часток сирого ПТФЕ був зроблений висновок про те, що фібрилярна структура зберігається і після спікання. Необхідно відзначити, що, на відміну від спеченого ПТФЕ (закристалізованого з розплаву), в науковій літературі існує єдина думка про морфологію частинок полімеризату (не спеченого сирого ПТФЕ). Воно полягає в тому, що до спікання ПТФЕ має фібрилярну структуру [27].

Молекулярні механізми (радіаційно-індукована деструкція полімерних ланцюгів) призводять до загального зниження в'язкості полімерного середовища, що, в свою чергу, створює можливість подальшої кристалізації поблизу пор, що є зародками сферолітів. Ні введення наповнювачів, ні кополімеризація не призводять до подібних змін. Коли новий матеріал був застосований на деяких підприємствах у складі реально працюючих виробів, результат виявився дуже високим: збільшення робочого ресурсу вузла в 10 і більше разів.

Метою статті є вивчення морфології і механічних властивостей радіаційно-модифікованого ПТФЕ.

У статті визначено ряд основних показників, на підставі яких проводили експрес-оцінку перспективності застосування розро-

бленого радіаційно-модифікованого ПТФЕ. Дослідження фізико-механічних характеристик проводили на універсальній випробувальній машині «Інстрон 3365». Для дослідження деформаційних кривих при циклічному навантаженні виготовляли циліндричні зразки діаметром 10 мм і висотою 15 мм. Максимальне і мінімальне навантаження в циклі становили відповідно 25,0 і 0,1 МПа при швидкості навантаження/розвантаження – 5 МПа/хв. Визначення модуля пружності на стиск проводили відповідно до ГОСТ 9550-81. Геометричні розміри зразків перед випробуванням вимірювали мікрометром МК 3 25 з дискретністю показань 1 мкм і межею допустимої похибки 4 мкм. Швидкість зближення майданчиків випробувальної машини становила 0,25 %/хв. Навантаження зразків здійснювали до 1 % відносної деформації. Реєстрація величин навантаження і деформації на випробувальній машині «Інстрон 3365» та розрахунок вимірюваних параметрів здійснюється в безперервному автоматичному режимі з виводом на дисплей. При цьому показники міцності при розриві і міцності при 10 % деформації під час стиснення розцінювали як основні, оскільки на них у більшості випадків орієнтуються потенційні споживачі.

Опромінення спечених зразків ПТФЕ проводили при температурах 20, 200 °С і 335 °С в інертному середовищі (аргоні) на гамма-установці КСВ-500 ФГУП НІФХІ ім. Л. Я. Карпова гамма-квантами ^{60}Co з середньою енергією 1,25 МеВ. Зразки поміщали в радіаційно-хімічний апарат [8], конструкція якого дозволяла ставити необхідні умови опромінення. Радіаційне модифікування проводили гамма-квантами (^{60}Co) за температури вищу за точку плавлення кристалітів ПТФЕ до поглиненої дози 20 Мрад.

Морфологію зразків ПТФЕ досліджували методом растрової електронної мікроскопії (РЕМ). Сколи одержували препаруванням у рідкому азоті об'єктів дослідження. Зображення поверхні сколу отримували на скануючому електронному мікроскопі високої роздільної здатності з автоемісійним катодом JSM-7500 F фірми JEOL (Японія), в режимі низькоенергетичних вторинних електронів, оскільки цей

режим забезпечував найбільш високу роздільну здатність (при енергії первинного пучка 1 KeV роздільна здатність становила 1,5 нм, при 5 кеВ – 1 нм).

З метою виключення ефектів зарядки, а також руйнування об'єктів під впливом електронного зонда (температура перегріву, яка оцінена за відомою формулою Кастена [30], становила 10 °С) застосовували такі методичні підходи: 1) дослідження проводили при низькому струмі електронного зонда ($3 \cdot 10$ –11 А), що забезпечувалося наявністю автоемісійного катода з холодною польовою емісією, 2) застосовували спеціальний режим Gentle Beam, при якому електрони зонда сповільнювалися без-

посередньо біля поверхні зразка, внаслідок, з одного боку, енергія первинних електронів зменшувалася до ультранизьких значень, що призводило до зниження зарядових ефектів і виключало руйнування зразка, з іншого – діаметр електронного зонда залишався невеликим, що сприяло збереженню високої роздільної здатності; 3) на поверхню сколу наносили методом магнетронного розпилення металеву плівку платини товщиною близько 5 нм.

Під час напилення платини задавали такі параметри: електричний струм – 30 мкА, час напилення – 20 с, відстань від мішені до зразка – 40 см, тиск – 5 Па. За даних умов отримували плівку платини товщиною близько 5 нм.

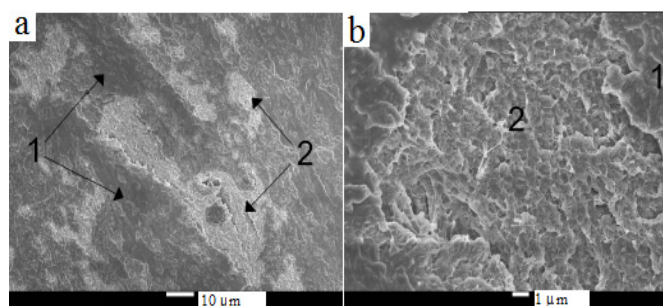


Рис. 1. Щільні (1) і пухкі (2) ділянки TD-сколу спеченого ПТФЕ

З метою виключення артефактів, пов'язаних із нанесенням на поверхню сколу шару платини, проводили попередні експерименти з нанесення платини в тих же умовах на монокристали кремнію. Розмір часток платини на

гранях монокристалу в заданому режимі напилення становив 4–5 нм. Досліджували ділянку розміром від $5 \times 4,5$ мм до 50×45 мкм при 500000-кратному збільшенні.

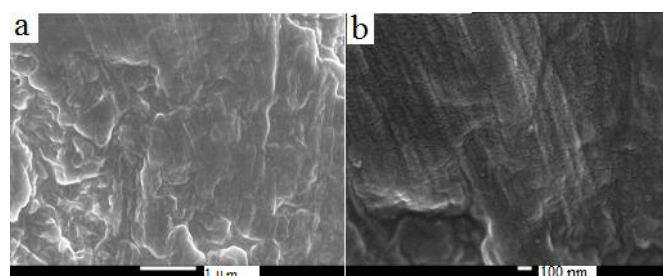


Рис. 2. Щільні ділянки TD-сколу спеченого ПТФЕ

Під час переробки порошку ПТФЕ шляхом холодного (при кімнатній температурі) пресування і спікання отримують вироби у вигляді блоків. Однак при температурі спікання (370–380 °С) у ПТФЕ зберігається надзвичайно висока в'язкість (порядку 10^{11} Пуаз) [30]. Тому процес спікання, який, власне, спрямований

на зчеплення (і зрощення) часток порошку, значно ускладнений. Це призводить не тільки до часткового збереження пористих щільних ділянок і фібрилярних стрічкових структур, які властиві вихідним часткам, а й до розвитку додаткової системи пор між частинками порошку [28, 31].

На рис. 1–2 наведено РЕМ-зображення сколів спечених зразків ПТФЕ двох типів: упоперек і вздовж осі пресування зразка, далі (transverse direction) TD- і (machine direction) MD-сколи, відповідно. На поверхні TD-сколу утворюються дві ділянки: щільна (однорідна) і пухка (пориста) (рис. 1). Видно (рис. 2), що щільні ділянки мають фібрилярну структуру і морфологічно ідентичні ділянкам вихідного порошку. Щодо цих ділянок можна стверджувати, що спікання не впливає на

їх структуру. У пухких ділянках, як і у вихідних частинках, є поодинокі стрічки, що складаються з декількох фібрил, орієнтованих уздовж стрічки, і пори від нанометрового до мікронного розміру (рис. 3). На сколах спечених зразків спостерігаються впорядковані структури у вигляді смужок шириною 100–300 нм і довжиною до декількох мікрон. Полосчата структура сколів спеченого ПТФЕ відома давно [24], але їх інтерпретація носить неоднозначний характер [25, 26].

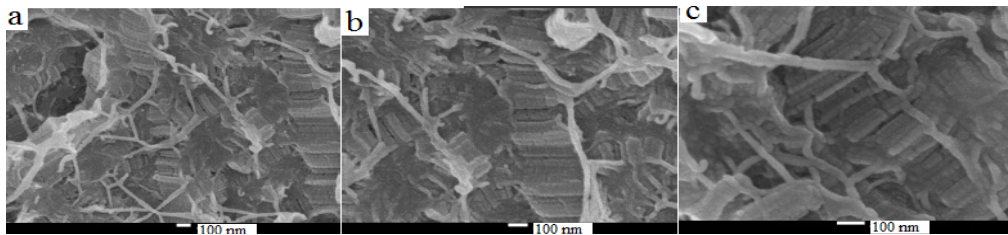


Рис. 3 Пухкі ділянки TD-сколу спеченого ПТФЕ

Застосування методу растрової електронної мікроскопії дозволило отримати переконливі докази фібрилярної структури смужок. На рис. 3 і 4 чітко видно, що смужки мають паралельно покладені фібрили, орієнтовані поперек напрямку смуг. Причому смужки утворені прохідними фібрилами, кінці якого йдуть у невпорядковані ділянки полімеру. Фібрили можуть брати участь в утворенні декількох упорядкованих смужок. Різка межа смужки утворюється кінцевими ділянками фібрил.

Зв'язування між фібрилами здійснюється за рахунок аморфізації їх поверхонь у процесі спікання, що сприяє частковому взаємопроникненню фібрил (появі прохідних полімерних ланцюгів, що беруть участь у формуванні кристалітів двох або більше фібрил). На рис. 4d і 4e, отриманих при великих збільшеннях $\times 200000$ і $\times 500000$, видно, що щільність упаковки фібрил і, відповідно, товщина аморфних прошарків між фібрилами варіюються в межах однієї смужки.

Морфологія MD- і TD-сколів відрізняються. На MD-сколах відсутні співмірні кількості щільних і пухких ділянок (рис. 1a і 4a). При малих збільшеннях поверхня сколу виглядає однорідною і потім по мірі збільшення масштабу виявляються переважно структури у ви-

гляді смуг, одиночних фібрилярних стрічок і пор (рис. 4).

Формування смужчатої структури поверхні при сколюванні зразків можливо полегшується пошаровою будовою блоків, при якій міцність зв'язку фібрил між собою в межах шару більше, ніж між шарами. З вищезазначеного випливає, що елементарною одиницею для всіх розглянутих нами морфологічних форм є фібрила. З представлених зображень (рис. 3 і 4) видно, що сама фібрила має характерну субструктуру. Фібрила являє собою послідовність «намистин», розділених чітким електронним контрастом. Характерний розмір зерна субструктури становить 15–20 нм.

Отже, у порівнянні з вихідними частинками, основною відмінною рисою, що спостерігається на РЕМ-зображеннях сколів спеченого ПТФЕ, є формування впорядкованих фібрилярних структур у вигляді смуг, орієнтованих перпендикулярно напрямку фібрил. Пори і поодинокі фібрилярні стрічки, які властиві вихідним частинкам, спостерігаються і на сколах спеченого ПТФЕ. Важливою відмінною рисою, виявленою для ПТФЕ після опромінення при 200 °C, є помітне збільшення ширини смужок (рис. 5).

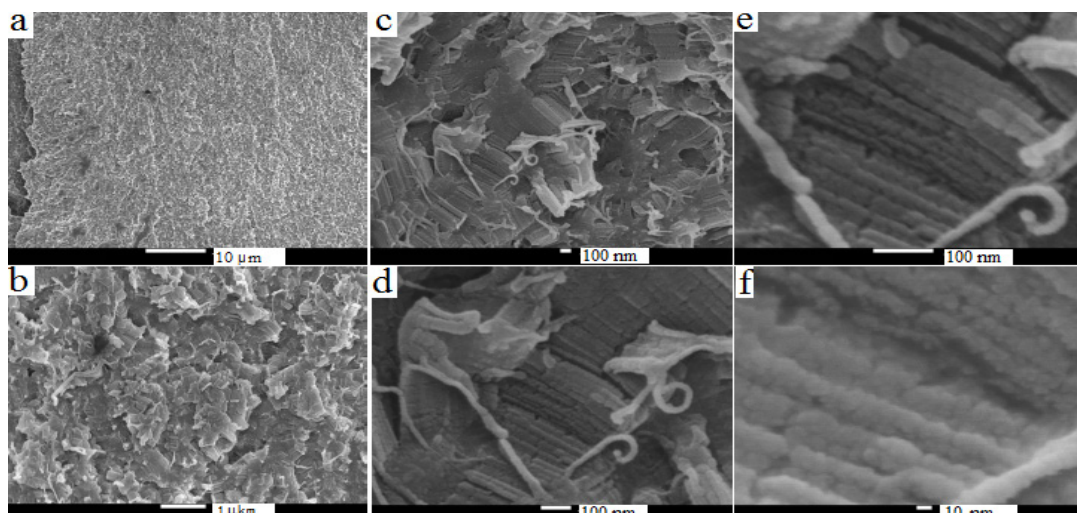


Рис. 4. Зображення MD-сколу спеченого ПТФЕ

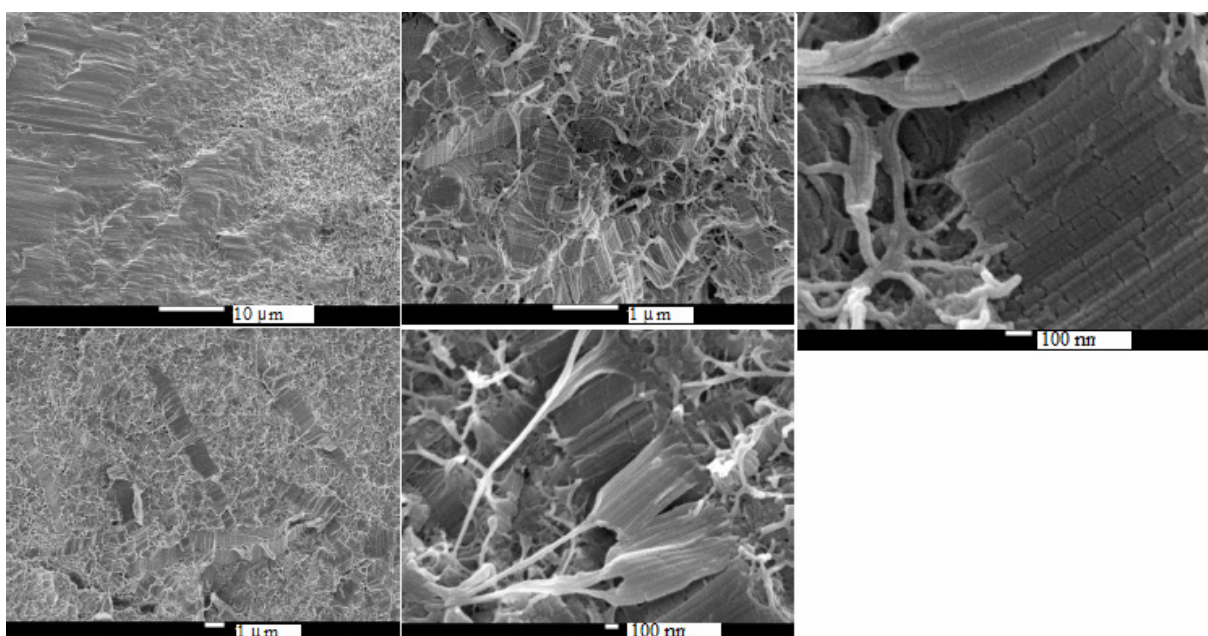


Рис. 5. Поверхня TD-сколу спеченого ПТФЕ, опроміненного дозою 20 Мрад при температурі 200 °С

Беручи до уваги уявлення про пластинчато-кристалічну природу борознистих смуг [26], важко пояснити зростання їхньої ширини при опроміненні ПТФЕ істотно нижче за температуру плавлення. Зростання товщини кристалічних пластин (ламелей) зазвичай спостерігають під час відпалу в ділянці температур, принаймні, між температурами плавлення і кристалізації [27].

Відомо [32], що радіаційно-індукована деградація (розрив) полімерних ланцюгів відбувається здебільшого в аморфній фазі, що має підвищений вільний об'єм. Зв'язування між

фібрилами також визначається аморфними прошарками. Тоді деградація макромолекул в аморфній фазі буде призводити до ослаблення міцності зв'язування між фібрилами і неупаковані ділянки останніх придбають здатність до додаткового впорядкування, тобто збільшення ширини смужки (або товщини фібрилярної ламелі).

Подібне пояснення збільшення товщини пластинчато-кристалічних ламелей вимагало б припущення практично повного розриву складок макромолекул, що виходять в неупорядковану ділянку на поверхні кристалічної

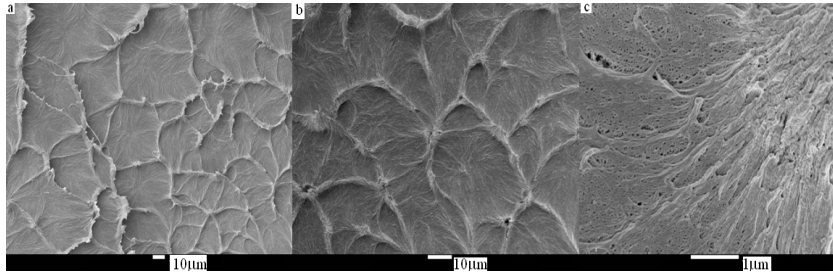


Рис. 6. Поверхня TD-сколу ПТФЕ, опроміненого дозою 20 Мрад при температурі 335 °С. Представлена ділянка поверхні, на якому центри сферолітів мають вигляд опуклостей, утворених в результаті сколювання

ламельі. Якісна зміна морфології спеченого ПТФЕ відбувається під час його опромінення вище за температуру плавлення кристалічної фази. Уже при невеликому збільшенні

(рис. 6, 7) спостерігаються утворення, симетричні щодо центру – сфероліти. Розміри сферолітов лежать в ділянці 50 мкм.

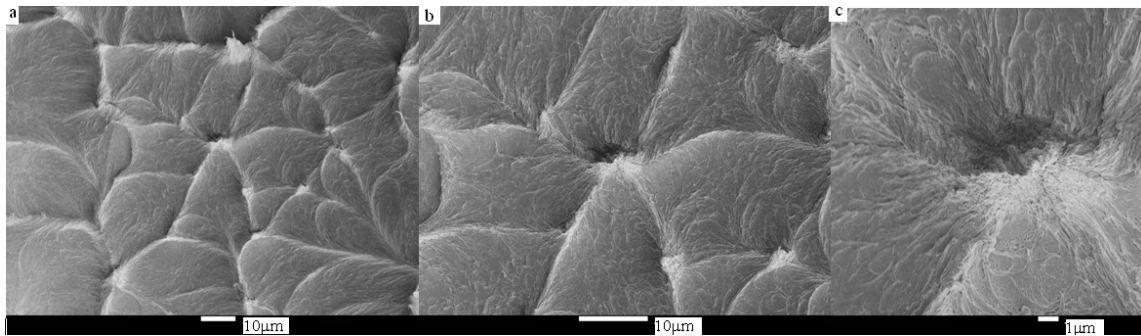


Рис. 7. Поверхня TD-сколу ПТФЕ, опроміненого дозою 20 Мрад при температурі 335 °С

На рис. 6 показана ділянка поверхні, на якій центри сферолітів мають вигляд опуклостей, що утворилися унаслідок сколювання. У площині зображення поверхні сколу, сфероліт розділений «хребтами» (дефектними ділянками, що розходяться від центру) на окремі сектори (пелюстки). З рис. 6b видно, що сфероліт утворено радіально орієнтованими фібрилами. Поблизу центру фібрили упаковані щільно, а при видаленні від центру щільність їх упаковки зменшується. На рис. 7 зображені ділянки з відповідним увігнутим рельєфом.

За рахунок дії розтягуючих напруг у процесі росту сферолітів відбувається фібрилізація структури з утворенням розрідженої фібрилярної сітки. Отже, при сколюванні зразку на двох поверхнях утворюються взаємовідповідні рельєфи сферолітів. При цьому на одній і тій же поверхні можна знайти як опуклі, так і увігнуті рельєфи. Порівняльний аналіз зображень поверхонь сколу ПТФЕ, опроміненого

нижче і вище температури плавлення, дозволяє зробити висновок про те, що загалом сферолітна структура ПТФЕ є менш пористою. У ній відсутні пухкі ділянки та пори розміром від 100 нм і вище.

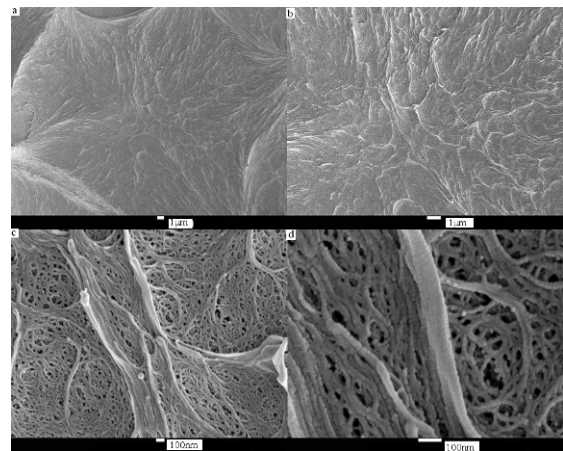


Рис. 8. Периферійна міжсферолітна ділянка на поверхні TD-сколу спеченого ПТФЕ, опроміненого дозою 20 Мрад при температурі 335 °С

Раніше утворення сферолітів спостерігали тільки для низькомолекулярного ПТФЕ (ММ близько 5×10^5) емульсійної полімеризації [32]. У праці [26] сферолітна структура являла собою радіально орієнтовані смужки. Макромолекули в таких сферолітах орієнтовані тангенціально, оскільки смужки орієнтовані перпендикулярно полімерним ланцюгам. У високомолекулярному ПТФЕ суспензійної полімеризації сфероліти раніше не спостерігали. Однак, як показано вище, в процесі радіаційного модифікування вище температури плавлення відбувається практично повна його трансформація у сферолітну морфологію. На відміну від низькомолекулярного ПТФЕ, у виявлених нами сферолітах фібрили і їх складові макромолекули спрямовані вздовж радіуса. Той факт, що сфероліти утворюються у високомолекулярному ПТФЕ, дає уявлення про те, що основним молекулярним механізмом його радіаційного модифікування в розплаві є розрив макромолекулярних ланцюгів, зниження молекулярної маси і, як наслідок, зменшення в'язкості розплаву. Деструкція полімерних ланцюгів зменшує зв'язування між фібрилами і збільшує їх рухливість. Ці фактори сприяють реорієнтації фібрил з утворенням сферолітів, які виявляються більш кращою морфологічною формою, порівняно з фібрилярними ламелями.

Отже, особливістю фібрил є здатність до утворення різних морфологічних форм: щільно упакованих блоків неправильної форми (у полімерізаті та спеченому ПТФЕ), ламелей (в спеченому ПТФЕ) і сферолітів (в радіаційномодифікованому в розплаві ПТФЕ). Зниження

в'язкості розплаву також полегшує стиснення пор і порожнин усередині матеріалу за рахунок сил поверхневого натягу. Це стягування пор у модифікованих зразках може забезпечити спрямованість процесу структурної перебудови та забезпечувати виникнення центрів (зародків) сферолітів. Зниження пористості ПТФЕ поряд із серйозними змінами морфології може призвести до істотного посилення радіаційно-індукованих змін макроскопічних властивостей, очікуваних у випадку протікання тільки молекулярних процесів (деструкції або зшивання).

Морфологія радіаційних модифікацій ПТФЕ, отриманих нижче за температуру плавлення при 20 і 200 °С, має схожі риси з вихідним неопроміненим полімером. В обох випадках, також як для вихідного ПТФЕ, на поверхні сколу спостерігаються щільні та пухкі ділянки, які утворені фібрилами. Відмінною особливістю, виявленою для ПТФЕ після опромінення при 200 °С, є помітне збільшення ширини смужок (товщини фібрилярних ламелей).

Опромінення вище за температуру плавлення призводить до повної реорганізації структури ПТФЕ: утворення нових морфологічних форм – сферолітів розміром близько 50 мкм, що складаються з радіально орієнтованих фібрил, і в цілому до істотного зниження пористості. У табл. 1 представлені порівняльні характеристики вихідного ПТФЕ (Ф-4) і його радіаційної модифікації (Ф-4РМ). Незавжди помітити принципово іншу поведінку Ф-4РМ, порівняно з Ф-4, при циклічному навантаженні (рис. 9).

Таблиця 1

Порівняльні характеристики вихідного та радіаційно-модифікованого Фторопласту-4

Параметр	Вихідний	Модифікований
Щільність, г/см ³ , не менше	2,12	2,20
Коефіцієнт тертя в кінематичній схемі палець-диск	0,06–0,08	0,06–0,08
Знос в кінематичній схемі палець-диск при навантаженні 25 кг/см ² і швидкості ковзання 1 м/с, мг/час	800–1000	0,03–0,15
Міцність при розтягуванні, МПа	25–30	14–18
Відносне подовження при розриві, %	350–450	100–250
Модуль пружності під час розтягування, МПа	280–350	300–400
Модуль пружності під час стиснення, МПа	450–500	560–740
Напруга під час деформації 10 %, МПа	15–16	25

Продовж. табл. 1

Параметр	Вихідний	Модифікований
Межа текучості під час стиснення, МПа, не менше	3	15
Межа текучості під час розтягування, МПа	3	14,5
Межа вимушеної еластичності, МПа	Яскраво виражена межа плинності відсутня	≤14
Повзучість за кімнатної температури під час статичного навантаження, що становить 70 % розривної міцності, за 100 год, %	150	≤5
Деформація при стисненні при навантаженні: 25 МПа за 1 год, %	25–30	8–10
Сумарна необоротна	20–25	2–4
14 МПа за 24 год, %	16	≤10
Коефіцієнт тертя по сталі без мастила 50 кг/см ² , 1 м/с, Ra = 0,15; HRc = 0,4	0,27	0,22
Швидкість лінійного зносу, мкм/км	4608	0,22
Частка незворотної деформації при стисненні через 24 год після зняття навантаження, що дорівнює 14 МПа, %	75	≤1
Діелектрична проникність при 10 ⁹ Гц	2,1	2,1–2,2
Діелектричні втрати при 10 ⁹ Гц	2,0×10 ⁻⁴	(2,0–3,0)×10 ⁻⁴
Оптичне пропускання 400–800 нм плівки 100 мкм, %	≤25	≤60
Температура експлуатації, °С	250	250
Максимальна робоча температура під час помірних навантажень (1–10 Мпа) і швидкостях ковзання (5–2 м/с), °С	100	200
Хімічна стійкість висока	Висока	Без змін
Газовідлення (ГОСТ Р 50109), %	Менше ніж 0,01	Без змін
Радіаційна стійкість, Мрад	1	100–300

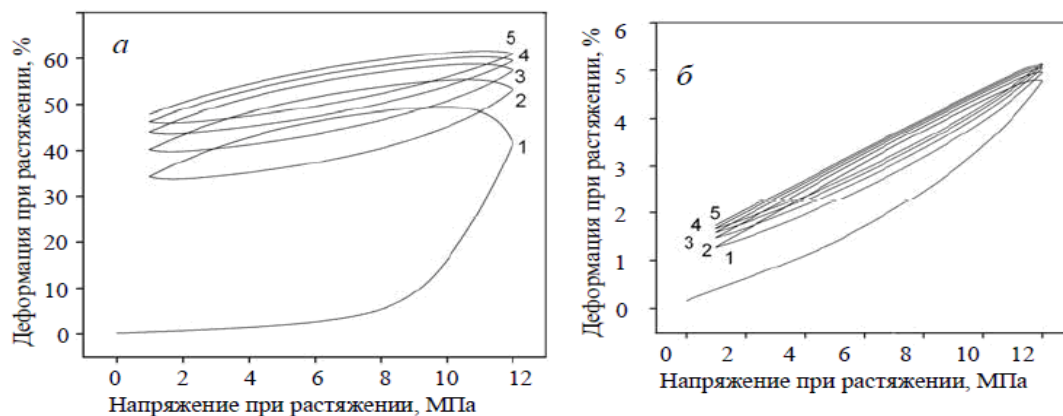


Рис. 9. Деформація вихідної (а) і радіаційно-модифікованої (б) пластини політетрафлуоретену (товщина 3 мм) при циклічному розтягуванні: 1, 2, 3, 4, 5 – номери циклів; максимальне і мінімальне навантаження в циклі 12 і 1 Мпа, відповідно, швидкість напруження-розвантажування 4 МПа/хв, доза поглинання – 20 Мрад

Значно нижче абсолютна величина деформації, причому вся вона, на відміну від Ф-4, має зворотний (пружний характер). Модифікований ПТФЕ позбавлений недоліків вихідного полімеру, але володіє всіма його перевагами. Він має меншу швидкість повзучості (в 30–50 разів), підвищену радіаційну стійкість (в 102 і

більше разів) і оптичну прозорість у видимій ділянці спектра (в 2–3 рази).

Коефіцієнт тертя знижується (на 10–20 %), а діелектричні, антиадгезійні та хімічні властивості залишаються на рівні вихідного полімеру. Зносостійкість Ф-4РМ при шорсткості контртіла Ra = 0,15 більш ніж у 10000 разів

вища, ніж у ПТФЕ (табл. 1). Отже, радіаційне модифікування в розплаві дає те, чого не можна було досягти іншими способами: кардинальна зміна надмолекулярної структури, перехід від ламелярної до сферолітної структури кристалітів і зниження пористості.

Було проведено дослідження фізико-механічних властивостей політетрафлуоретену і в умовах циклічного навантаження до і після

впливу радіації. На рис. 10 показані діаграми розтягування вихідного й опроміненого зразків політетрафлуоретену. Для вихідного матеріалу характерні дві основні особливості. Перша особливість пов'язана з високим внеском незворотної пластичної деформації вже на початковому етапі дії механічного навантаження.

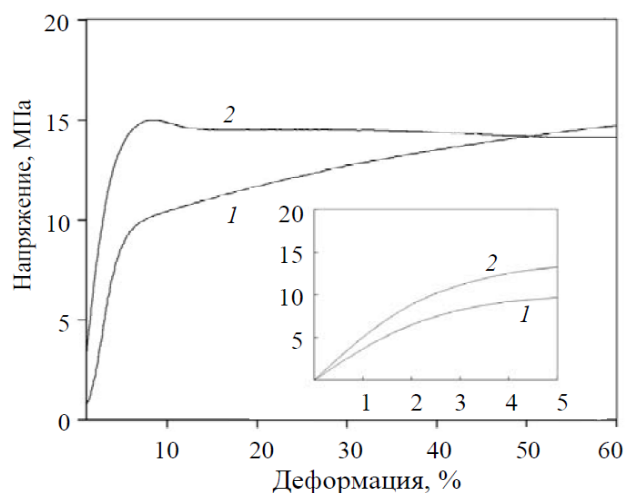


Рис. 10. Деформаційні криві вихідного (1) і радіаційно-модифікованого (2) політетрафлуоретену.

На вставці – криві деформації в ділянках малих деформацій; доза поглинання – 200 кГр, тиск кисню в реакційній камері 10^{-1} мм рт. ст.

Прямолінійна ділянка діаграми розтягування, яка відповідає пружній деформації, взагалі не реєструється. В інших полімерах (наприклад, поліетилену, поліпропену, Ф-40) ця ділянка деформації проявляється виразно і інтерпретується релаксаційним механізмом зміни конфігурації полімерного ланцюга в напрямку дії механічного навантаження. При досягненні межі вимушеної еластичності (з підвищенням механічного навантаження) прямолінійна ділянка пружної деформації зазвичай замінюється ділянкою пластичної деформації (плинності). Нелінійний характер відгуку політетрафлуоретену в ділянці малих деформацій цілком зрозумілий, якщо врахувати морфологічні особливості його будови: високий ступінь кристалічності, високий рівень орієнтації ланцюгів в аморфній фазі, лінійну конфігурацію ланцюга в поєднанні з низькою міцністю кристалітів до зсувної деформації. Ці чинники призводять до виникнення холодоплинності, яка нехарактерна для інших по-

лімерів і розвитку процесу незворотної пластичної деформації, який виявляється вже на початковій ділянці діаграм розтягування.

Такий характер деформації призводить до другої особливості: структурноморфологічної рівномірної витяжки зразка по всій робочій частині без утворення шийки аж до розриву зразка (рис. 10, крива 1). Вид кривих деформації опроміненого політетрафлуоретену в ділянці малих деформацій подібний такому для вихідного зразка (рис. 10, крива 2 на вставці). Однак на діаграмі «напруження-деформація» з'являється пік, відповідний межі вимушеної еластичності та переходу в стан в'язкої течії (рис. 10, крива 2). Опромінений зразок полімеру в цій ділянці деформується з утворенням шийки.

Отримані результати вказують на те, що опромінення політетрафлуоретену в розплаві призводить до збільшення ступеня міжмолекулярного зв'язування полімерних ланцюгів. Це можна пояснити зшиванням полімерних

ланцюгів. Однак, як уже зазначалося, наявність зшивок у політетрафлуоретені поки не має однозначних експериментальних доказів і, крім того, не з'ясовані причини, які б могли призвести до зміни напрямку радіаційно-хімічних процесів при переході точки плавлення на прямо протилежні – від деструкції до зшивання. У літературі поки відсутні будь-які пояснення з цього приводу. Тим часом збільшенню ступеня міжмолекулярного зв'язування в політетрафлуоретені можна пояснити інакше: виникнення і збільшення безладу в системі за рахунок утворення та накопичення радіаційних дефектів. З урахуванням особливостей будови цього полімеру радіаційні дефекти в кристалічній і аморфній фазах повинні істотно впливати на надмолекулярну структуру і деформаційні властивості. У працях [10–12] були представлені результати дослідження радіаційних модифікацій політетрафлуоретену, отриманих під впливом γ - та електронного випромінювання при температурі вище точки плавлення кристалітів.

В ході дослідження повзучості радіаційно-модифікованого політетрафлуоретену вимірювали деформацію зразків під час циклічного навантаження (рис. 9). Деформаційні криві для вихідного полімеру (рис. 9а) мають вигляд висхідної спіралі. Після досягнення максимальної деформації в першому циклі навантаження і зниження навантаження до мінімального значення розмір зразку не відновлюється до початкового значення, тобто виникає непружна (або повільно зворотня) пластична деформація. Кожен наступний цикл навантаження-розвантаження призводить до зростання загальної деформації і її необоротної частини. Оборотна частина деформації зі збільшенням числа циклів зменшується від 20 % у першому циклі, до 15 % – у другому. При цьому частка оборотної деформації в її загальній величині становить 25 %. Поведінка опроміненої пластини при циклічному навантаженні істотно інша: значно знижується загальна деформація та її необоротна частина (рис. 9б). Величина оборотної деформації мало залежить від чисельності циклів, а її частка в загальній деформації збільшується до 72 %.

Отже, вплив радіації на ПТФЕ поблизу температури плавлення кристалітів призводить до модифікації надмолекулярної структури полімеру – переходу від стрічкоподібних до сферолітних полікристалічних (і нанофібрилярних) утворень, яким властиві більш високі механічні характеристики.

Представлені дані вказують на перспективність застосування радіаційно-хімічної технології одержання модифікацій політетрафлуоретену. Для радіаційно-модифікованого полімеру властиві підвищені експлуатаційні характеристики, і він має переваги над композиційними матеріалами в застосуванні як деталей антифрикційного і ущільнювального призначення.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бейдер Э. Я. Опыт применения фторполимерных материалов в авиационной технике / Э. Я. Бейдер, А. А. Донской, Г. Ф. Железина, Э. К. Кондрашов, Ю. В. Сыгый, Е. Г. Сурнин // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII, № 3. – С. 30–44.
2. Конова Е. М. Влияние природы наполнителя на физико-механические свойства радиационных модификаций композитов на основе ПТФЭ / Е. М. Конова, С. А. Хатипов // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества : материалы III Междунар. конф. с элементами научной школы для молодежи, 04–08 октяб. 2010 г. – Суздаль : [б. и.], 2010. – С. 12–14.
3. Oshima A. Radiation induced crosslinking of polytetrafluoroethylene / A. Oshima, T. Tabata, H. Kudoh, T. Seguchi // Radiat. Phys. Chem. – 1995. – V. 45, № 2. – P. 269–273.
4. Sun J. Radiation crosslinking of polytetrafluoroethylene / J. Sun, Y. Zhang, X. Zhong // Polymer. – 1994. – V. 35, № 13. – P. 2881–2883.
5. Садовская Н. В. Морфология и триботехнические свойства полимерных нанокомпозитов на основе высокомолекулярного политетрафторэтена и карбоновых нанотрубок / Н. В. Садовская, Ю. Э. Сахно, М. С. Самохин Е. М. Конова, С. Т. Сычкова, Т. В. Сахно, С. А. Хатипов // Полимерный журнал. – 2012. – Т. 34, № 3. – С. 287–292.
6. Tutiya M. Nuclear Magnetic Resonance Absorp-

- tion of Polytetrafluoroethylene Irradiated at High Temperatures / M. Tutiya // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1972. – V. 11, № 10. – P. 1542–1546.
7. Хатипов С. А. Радиационно-модифицированный политетрафторэтилен: структура и свойства / С. А. Хатипов, Е. М. Конова, Н. А. Артамонов // *Российский химический журнал.* – 2008. – Т. 52, № 5. – С. 64–72.
 8. Садовская Н. В. Морфология и триботехнические свойства радиационных модификаций полимерных нанокомпозитов на основе высокомолекулярного политетрафторэтилена и углеродных нанотрубок / Н. В. Садовская, Ю. Э. Сахно, Е. М. Конова, С. Т. Сычкова, Т. В. Сахно, С. А. Хатипов // *Полимерный журнал.* – 2012. – Т. 34, № 4. – С. 353–361.
 9. Хатипов С. А. Создание нового антифрикционного и уплотнительного материала на основе радиационно-модифицированного политетрафторэтилена / С. А. Хатипов, Н. А. Артамонов // *Российский химический журнал.* – 2008. – Т. 52, № 3. – С. 89–97.
 10. Morphology of polytetrafluoroethylene before and after irradiation / A. Sergei Khatipov, Sergei A. Serov, Nataliya V. Sadovskaya, Elena M. Konova // *Radiation Physics and Chemistry.* – 2012. – V. 81, Issue 3. – P. 256–263.
 11. Сахно Ю. Э. Природа центров окраски в γ -облученном политетрафторэтилене / Ю. Э. Сахно, В. Г. Клименко, Д. И. Селиверстов, Т. В. Сахно, С. А. Хатипов // *Высокомолек. соед. Б.* – 2008. – Т. 50, № 5. – С. 925–929.
 12. Fluorescent analysis of polytetrafluoroethylene treated by γ -irradiation near the melting point. / Sergei Khatipov, Ravil Nurmukhametov, Yuriy Sakhno, Vasilii Klimenko, Denis Seliverstov, Tamara Sakhno // *Radiation Physics and Chemistry.* – 2011. – Vol. 80, Issue 3. – P. 522–528.
 13. Mechanical and optical properties of polytetrafluoroethylene treated by γ -irradiation near the melting point / E. M. Konova, Yu. E. Sakhno, S. A. Khatipov, V. G. Klimenko, S. T. Sychkova, T. V. Sakhno // *Physics and chemistry of solid state.* – 2011. – V. 12, № 4. – P. 1018–1025.
 14. Color and fluorescence of polytetrafluoroethylene treated by γ -irradiation near the melting point / S. A. Khatipov, R. N. Nurmukhametov, Yu. E. Sakhno, V. G. Klimenko, D. I. Seliverstov, S. T. Sychkova, T. V. Sakhno // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* – 2011. – Vol. 269, Issue 21. – P. 2600–2604.
 15. Радиационная химия макромолекул / под ред. Доула М. М. – М. : Атомиздат, 1978. – 369 с.
 16. Фторполимеры / под ред. Л. Уолла ; пер. с англ. под ред. И. Л. Кнунянца, В. А. Пономаренко. – М. : Мир, 1975. – 448 с.
 17. Янова Л. П. Исследование радиационной стойкости высокополимеров. О роли газообразования при разрушении полимеров / Л. П. Янова, А. Б. Таубман // *Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы* / отв. ред. проф. С. Я. Пшежецкий. – М. : Из-во АН СССР, 1958. – С. 314–324.
 18. Абрамова И. М. Изменение структуры политетрафторэтилена в результате облучения при повышенных температурах / И. М. Абрамова, Л. Г. Казарян, Н. И. Большакова, В. С. Тихомиров // *Высокомолек. соед. Б.* – 1991. – Т. 32, № 1. – С. 28–32.
 19. Применение структурно-модифицированного фторопласта «Рафлон» при изготовлении сверхширокополосных антенных обтекателей / Л. Иванова, А. Беданок, Б. Бештоев, С. Хатипов // *Современная электроника.* – 2011. – № 6. – С. 2–5.
 20. Mechanical Properties of Polymers Based on Nanostructure and Morphology / Ed. by G. H. Michler and F. J. Baltá-Calleja. – [s. l.] : Plastic Engineering (Taylor & Francis. – Vol. 71. – 2005.
 21. Проблемы науки о полимерах : в сб. избранные труды / науч. ред. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Т. И. Соколова. – М. : Наука, 1986. – 222 с.
 22. Bunn C. W. The fine structure of polytetrafluoroethylene / C. W. Bunn, A. J. Cobbold, R. P. Palmer // *J. Polym. Sci.* – 1958. – V. 28, № 117. – P. 365–376.
 23. Speerschneider C. J. Some Observations on the Structure of Polytetrafluoroethylene / C. J. Speerschneider, C. H. Li // *J. Appl. Phys.* – 1962. – V. 33, № 5. – P. 1871–1875.
 24. Melillo L. Extended-chain crystals VIII. Morphology of polytetrafluoroethylene / L. Melillo, B. Wunderlich // *Kolloid Z.* – 1972. – V. 250, № 5. – P. 417–425.
 25. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Том 1. Кристаллическая структура, морфология, дефекты / Вундерлих Б. – М. : Мир, 1976. – 452 с.
 26. Костромина С. В. Структурное исследование процессов спекания сырого политетрафторэтилена / С. В. Костромина, Ю. А. Зубов,

- Н. Г. Ширина, Ю. Я. Томашпольский // Высокомолек. соед. А. – 1990. – Т. 32, № 2. – С. 445–450.
27. Castaing R. Electron Probe Microanalysis / Castaing R. // *Advances in Electronics and Electron Physics.* – 1960. – V. 13. – P. 317–386.
28. Case L. G. Viscosity of polytetrafluoroethylene above the melting point / L. G. Case // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1960. – V. 3, № 8. – P. 254.
29. Лобанов Ю. Е. Исследование пористости ПТФЭ методом ртутной порометрии / Ю. Е. Лобанов, В. Н. Савельев, А. Л. Штерензон // *Пласт. Массы.* – 1986. – № 4. – С. 49–50.
30. Милинчук В. К. Макрорадикалы / В. К. Милинчук, Э. Р. Клишпонт, С. Я. Пшежецкий. – М. : Химия, 1980. – 296 с.
31. Perspective on Solid State Microstructure in Polytetrafluoroethylene / T. Davidson, R. N. Gounder, D. K. Weber, S. M. Wecker // *Fluoropolymers 2: Properties* / Ed. by Hougham et al. – New York : Plenum Press, 1999. – P. 3–23.

УДК 637.04

СПОСІБ ВИДІЛЕННЯ ПРОБ ДЛЯ ТОВАРОЗНАВЧОЇ ОЦІНКИ М'ЯСНОЇ СИРОВИНИ ТА ОЦІНКА ЇХ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ

Д. М. Одарченко, кандидат технічних наук; Є. Л. Гасай

За умов сучасного та перспективного нарощування темпів виробництва й обсягів випуску продукції м'ясної промисловості відбувається поширення різноманітних заходів щодо фальсифікацій, що відображається не тільки на якості м'ясної продукції, але й на показниках її безпечності. Слід також враховувати той факт, що формування якості та безпечності м'ясної сировини відбувається впродовж усього життєвого циклу на стадіях вирощування, годування, переробки та зберігання.

Виявляти фальсифікації загальноприйнятими методами практично неможливо, ідентифікувати сировину ефективно можна, якщо вона представлена у свіжому вигляді та має більшість анатомічних ознак. Проте частіше сировина надходить на харчові підприємства та на підприємства готельно-ресторанного бізнесу у вигляді напівфабрикатів, здебільшого в замороженому стані, та ідентифікація таких продуктів значно ускладнюється.

Сучасні методи, які дозволяють у тій чи іншій мірі вирішити питання ідентифікації та фальсифікації продукції, складні, потребують дорогого обладнання, реактивів і висококваліфікованих спеціалістів.

Отже, розробка нових і вдосконалення існуючих методів експертизи продукції тваринного походження є одними із найактуальніших питань у практиці сучасного товарознавства.

Засновуючись на положеннях термодинаміки та колоїдної хімії, припустили, що речовини, які свідчать про зворотність властивостей сировини, а також грають роль у її ідентифікації можуть знайти відображення у фізико-хімічних властивостях рідкої фази. Отже, рідка фаза харчового продукту в стані фазової зворотності може бути представницькою і містити якісну інформацію про стан і властивості всього об'єкта дослідження загалом. Отже, вилучивши з харчового продукту рідку фазу і застосувавши до неї відповідні чутливі методи, з'являється можливість вирішити ряд конкретних завдань та ідентифікувати товари в різних групах.

З огляду на те, що рідкі фази можуть містити інформацію про стан і властивості досліджуваного зразка, предметом дослідження були рідкі фази, одержані з різних анатомічних частин м'яса бройлерів, а саме: зразок № 1 – рідка фаза з червоного м'яса бройлерів з домашнього господарства; зразок № 2 – рід-