

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА
им. И.М. ГУБКИНА

В.М. Бузник

**ФТОРПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ:
ПРИМЕНЕНИЕ В НЕФТЕГАЗОВОМ КОМПЛЕКСЕ**

Издательство «НЕФТЬ и ГАЗ»
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина
Москва 2009

УДК 678.5

Бузник В.М. Фторполимерные материалы: применение в нефтегазовом комплексе (Сер. «Академические чтения», вып.61) – М.: Изд-во «НЕФТЬ и ГАЗ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2009. – 31 с.

Доклад прочитан 23 сентября 2009 года.

Автор – действительный член Российской академии наук, доктор химических наук, специалист в области физикохимии материалов, занимается вопросами инновационной реализации научно-технических разработок.

Редакционная коллегия

А.В. Мурадов

Г.М. Сорокин

И.Г. Фукс

Редактор серии – М.Л. Медведева

В.М. Бузник, 2009

РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2009

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ ..	4
1. ФТОРПОЛИМЕРЫ ..	5
1.1. История фторполимеров.	6
1.2. Свойства и области применения фторполимеров.	7
1.3. Классификация фторполимеров.	8
1.4. Состояние производства и рынка фторполимеров.	9
1.5. Факторы, ограничивающие применение фторполимеров.	10
2. НОВЫЕ ПОДХОДЫ ВО ФТОРПОЛИМЕРНОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ..	10
2.1. Фторполимерные наноматериалы.....	11
2.2. Ультрадисперсные порошки политетрафторэтилена ..	12
2.3. Нанофторполимерные покрытия ..	14
2.4. Метод теломерных растворов тетрафторэтилена.....	15
2.5. Композитные материалы на основе фторполимеров ..	17
2.6. Фторирование углеводородных полимеров и изделий.....	19
2.7. Прививочное нанесение мономерных покрытий.....	20
3. ФТОРПОЛИМЕРЫ В НЕФТЕГАЗОВОМ КОМПЛЕКСЕ ..	20
3.1. Добыча углеводородов ..	21
3.2. Транспортировка углеводородного сырья.....	22
3.3. Переработка углеводородного сырья ..	23
3.4. Сооружения и оборудование ..	24
3.5. Экология.....	25
Заключение ..	25
Литература.....	27

В докладе рассмотрены особенности строения и свойств фторполимерных материалов - класса искусственных полимеров, в которых водород частично или полностью замещен на фтор. Уникальные свойства фторполимеров (великолепная химическая и термическая стойкости, широкий температурный интервал эксплуатации, прекрасная климатическая стойкость, гидрофобность и отсутствие старения, рекордно низкий коэффициент трения, высокие электроизоляционные качества, биоинертность и др.) определили их широкое применение в различных отраслях (атомная и химическая промышленности, авиакосмическая техника, все виды транспорта, энергетика, строительство, медицина, спорт, быт). Более активное применение фторполимеров сдерживает ряд технических, технологических, экологических и экономических факторов. Современные технологии фторполимеров исчерпали свой инновационный потенциал, и идет поиск новых форм фторполимеров, технологических приемов, устраняющих отмеченные ограничения. К новшествам относятся: ультрадисперсные и наноразмерные порошки; теломерные растворы тетрафторэтилена; технология растворения фторполимеров в сверхкритическом диоксиде углерода, обеспечивающая покрытия наноразмерной толщины; композитные материалы, включая вещества с нанонаполнителями; фторирование углеводородных полимеров.

Обсуждаются вопросы применения фторполимеров, в нефтегазовом комплексе, а также возможности расширение их использования, за счет новых материалов и технологических приемов.

ВВЕДЕНИЕ

Природа наделила Россию значительным запасом энергоресурсов, в первую очередь углеводородов, если к этому добавить запасы угля, гидроресурсы, развитое состояние отечественной атомной энергетики, то становится ясным, почему энергетика и энергоресурсы важны в экономике государства, и во многом определяют его положение в мире. Однако сколь большими не были запасы, они конечны, и с ними следует обходиться рачительно, с максимальной эффективностью. Более ста лет назад Д.И. Менделеев утверждал, что «сжигать нефть для получения тепла, все равно, что топить ассигнациями». К сожалению, и на настоящий момент

эффективность использования отечественных энергоресурсов крайне низка. В подавляющем большинстве добытые углеводороды экспортируются за рубеж, в стране в малом количестве осуществляется передел сырья в высокотехнологичные, дорогостоящие продукты, идет хищническое извлечение нефти, иными словами все направлено на сиюминутное извлечение прибыли, без учета перспективы. Одна из причин такого состояния – низкая инновационная составляющая в энергосырьевых отраслях экономики. Мировая статистика утверждает, что только 3-5% научных идей реализуется на практике, в России этот показатель ещё ниже. Один из лимитирующих факторов – малоэффективное взаимодействие разработчиков и производителей. Зачастую последние не знают, чем располагает наука, что она может предложить, с другой стороны исследователи слабо ориентируются в том, что нужно практике. Стороны говорят на разных языках, и дело не столько в терминологии, сколько в различиях культуры и ментальности сторон. Очевидно, что необходимы действия, устраняющие это препятствие и одной из них - Академические чтения, проводимые в Российском государственном университете нефти и газа им. И.М. Губкина.

В настоящем докладе рассмотрены возможности применения фторполимерных материалов в нефтегазовом комплексе, при этом основное внимание уделено новым подходам, разрабатываемым отечественными исследователями во фторполимерном материаловедении.

1. ФТОРПОЛИМЕРЫ

Фторполимеры – класс полимеров, в которых часть или все атомы водорода замещены на фтор. Эти материалы являются антропогенными - созданные человеком, и не имеют природных аналогов. В чем причина отсутствия фторполимеров в природе? Водород и углерод, являющиеся основой обычных полимеров, встречаются во многих органических и неорганических соединениях и для них велика вероятность «встречи» и взаимодействия с образованием химических соединений. Природное

распространение фтора ограничено минералами, преимущественно флюоритом, при этом элемент химически сильно связан и не извлекается естественным путем, а потому невозможно образование естественных фторполимеров. Хотя формальная аналогия строения водородных и фторидных полимеров значительная, например полиэтилена (ПЭ) и политетрафторэтилен (ПТФЭ) различаются полной заменой водорода на фтор в цепочечных макромолекулах, материалы существенно различаются физико-химическими свойствами.

Фторполимеры относятся к высокотехнологичным продуктам, их производство осуществляется лишь в ряде стран, как правило, в государствах членах ядерного клуба. Невелико и число фирм производителей, не более двух десятков.

1.1. *История фторполимеров.*

Эпоха фторполимеров началась со случайного открытия ПТФЭ, ставшего базовым соединением этого класса полимеров. История открытия необычна и достойна специального рассмотрения. Доктор Р. Планкетт, работавший в компании Du Pont, занимался синтезом хлорфторуглеродных соединений (фреонов), для чего требовался газообразный тетрафторэтилен (ТФЭ). Утром 6 апреля 1938 года он обнаружил, что в одном из баллонов упало давление при сохранении вес. После вскрытия, в баллоне был обнаружен белый порошок, представляющий собой полимер - ПТФЭ (**Рис. 1**), этот факт стал неожиданностью, поскольку доминировало мнение о невозможности полимеризации ТФЭ. Последующие исследования показали, что газообразный ТФЭ, находящийся под давлением, может полимеризоваться при наличии иницирующих веществ. По-видимому, упомянутый баллон не был чистым, и грязь сыграла роль инициатора.

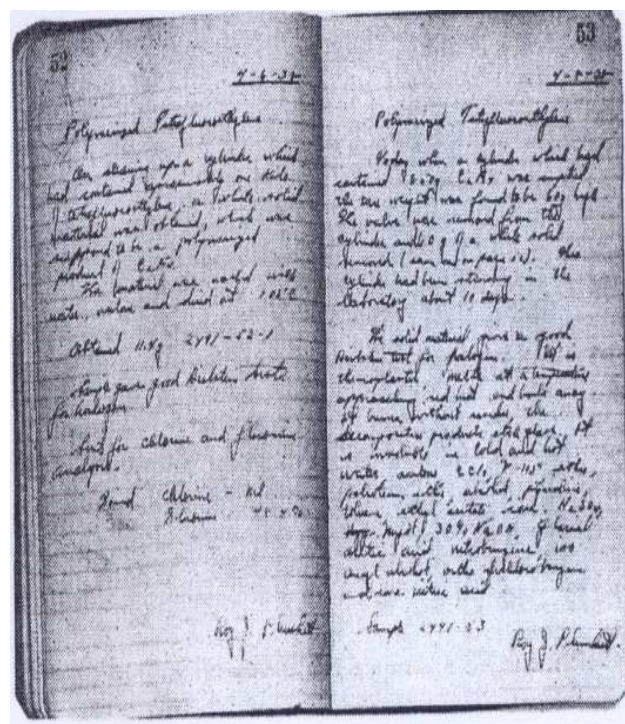
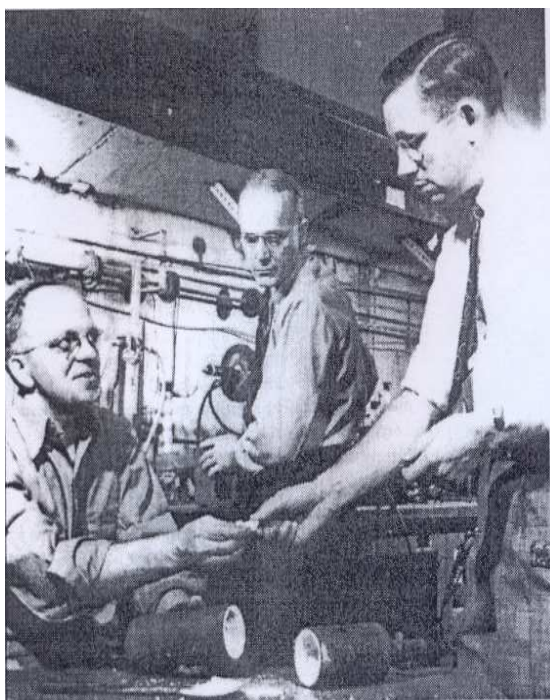


Рис.1.

В Советском Союзе о ПТФЭ узнали, обнаружив полимерные вкладыши в подшипниках военной техники, поставленной из США по ленд-лизу. Попытки получить информацию о материале и лицензию на его производство не увенчались успехом, к тому времени полимер применялся в атомной промышленности и попал в число стратегических материалов. По этой причине в стране были организованы исследования по химии фторполимеров и смежным научным направлениям, создано масштабное промышленное производство. К восьмидесятым годам прошлого столетия в Советском Союзе выпускалось до 30% мирового производства фторполимеров, были разработаны технологии всех известных типов фторполимеры и созданы материалы, не имевшие аналогов. К сожалению, ситуация в отечественной химии фторполимеров и в их производстве сильно изменилась, при том не в лучшую сторону.

1.2. Свойства и области применения фторполимеров.

Неожиданные и необычные свойства фторполимеров, определили их широкое применение в различных областях, что можно проиллюстрировать на примере ПТФЭ. Прежде всего, он имеет великолепную химическую стойкость, и не растворяется во всех известных растворителях, по этой причине его иногда называют «органической платиной». Материал не токсичен и биоинертен к живым тканям. Для него характерна высокая гидрофобность – водоотталкивание. Имеет прекрасные электроизоляционные свойства и рекордно низкий коэффициент трения. Следует отметить высокую климатическую стойкостью и отсутствие старения полимера, а также неизменность функциональных качеств в широком интервале температур(- 269 - + 260°C).

Химическая стойкость позволила применить полимер в атомной промышленности, где требовались материалы стойкие к агрессивным средам, естественно, материал полезен и в химическом производстве, где используются агрессивные вещества. Электрофизические свойства полимера способствовали его использованию в электротехнике, в качестве изолирующих материалов (конденсаторная лента, покрытие электрокабелей) и в электронике. Рекордно низкий коэффициент трения обеспечил его применение в машиностроении, авиакосмической технике, в автомобилестроении. В современном автомобиле насчитывается более сорока деталей, использующих фторполимеры, в частности электрические провода имеют фторполимерное покрытие. Трибологические свойства определили использование полимеров в спорте, к примеру, лыжные смазки. В энергетике используются антифрикционные и противоизносные смазки, содержащие фторполимерные материалы, а фторполимерные мембранные пленки применяются в химических источниках тока – основе водородной энергетики. Климатическая стойкость и отсутствие старения определили перспективу использования фторполимеров в строительстве, в качестве гидрофобных, антиадгезионных, самоочищающихся покрытий, протекторных пленочных материалов. Биосовместимость и нетоксичность

позволили применять фторполимеры в медицине. Хорошо известно использование фторполимеров в быту: посуда, антипригарные покрытия, если верить рекламе, то Tefal думая о нас, прежде всего думает на какой новый бытовой прибор нанести фторполимерное покрытие.

1.3. Классификация фторполимеров.

К настоящему времени известен большой набор фторполимеров, который для удобства восприятия можно представить деревом, изображенным на **рис.2**. Ствол дерева образует ПТФЭ – полимер с высокой долей (порядка 90%) кристаллического упорядочения макромолекул, образованных из спиралевидных цепочек из (CF_2-CF_2) -фрагментов. При частичном замещении фтора на водород или хлор образуются замещенные фторполимеры, например поливинилиденфторид (единичный фрагмент CF_2-CH_2), политрифторхлорэтилен (CF_2-CFCl).



Рис. 2.

Они образуют группу гомополимеров. Синтезировано значительное число сополимеров, сочетающих макромолекулы разных гомополимеров. Отдельную группу образуют аморфные фторполимеры, включая эластомеры. Отдельные «ветви дерева» образуют фторполимеры, различной морфологической структуры: порошки, пленки, волокна, покрытия, а также композитные материалы с различными наполнителями на основе фторполимеров.

1.4. Состояние производства и рынка фторполимеров

В настоящее время мировое производство фторполимеров достигает 200 тысяч тонн, цифра не большая, порядка 0.2% от общего объема производства полимеров, однако в стоимостном отношении показатель составляет более 3 миллиардов долларов США. Последние годы просматривается устойчивый рост производства и потребления фторполимеров. Если на первых этапах основу производства составлял ПТФЭ (до 80%), то в последние годы проявилась тенденция к увеличению выпуска других фторполимерных продуктов. В **таблице 1** показана структура и стоимость производимых фторполимерных продуктов. Отметим сильный разброс цен на разные виды фторполимеры, если для порошка фторопласта-4 она составляет 5 долларов США, то для пленок типа Нафийон до 50 000.

Табл. 1.

№ п/п	Фторполимерный продукт	Время выхода на рынок	Объем мирового производства, тон	Стоимость, кг/\$
1	ПТФЭ	1943	> 100 000	5-10
2	Сополимеры	1956	>25 000	5-100
3	Частично замещенные полимеры	1961	18 000	5-100
4	Аморфные фторполимеры	1969	15 000	5 - 100
5	Пленки типа Nafion	1988	1 000	10 000 – 50 000

В настоящее время доля отечественного производства фторполимеров в мировом балансе составляет около 9% и на 92% сосредоточено в холдинге ООО ГалоПолимер. Выпуск продукции осуществляется на предприятиях ООО «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината им. Б.П. Константинова» и ОАО «Галоген». В последние годы в отечественном производстве появилось несколько малых инновационных предприятий, на которых производится фторполимерная продукция, имеющая свои торговые марки.

1.4. Факторы, ограничивающие применение фторполимеров.

Как всякие материалы фторполимеры имеют ограничения в практическом применении. Лимитирующие факторы ПТФЭ можно разделить на четыре группы: техническую, технологическую, экологическую, экономическую (Табл. 2), эти проблемы в определенной степени характерны и для других фторполимеров. Технические факторы связаны: с плохой адгезией; хладотекучестью; высокой износостойкостью; низкой радиационной стойкостью. Технологические факторы определяются нерастворимостью полимера и высокой вязкостью расплава, что исключает возможность использования жидкофазных технологий. Экологические проблемы состоят в большом количестве отходов при получении изделий из фторопласта и сложности их переработки. Но главным сдерживающим фактором является экономический - фторполимеры имеют высокую стоимость по сравнению с большинством углеводородных полимеров, поэтому их часто стремятся заменить на более дешевые материалы.

В таблице 2 приведены возможные варианты устранения отмеченных лимитов, связанные: с физико-химическим модифицированием фторполимеров, с получением новых форм фторполимерных материалов, с разработкой новых технологий, обеспечивающих применение минимального количества дорогостоящих материалов.

Табл. 2.

Тип недостатка	Характер недостатка	Способ устранения
<i>Технический</i>	<i>Плохая адгезия</i>	<i>Химическое и радиационное модифицирование и прививка</i>
<i>Технический</i>	<i>Хладотекущность</i>	<i>Введение композиционных наполнителей</i>
<i>Технический</i>	<i>Низкая износостойкость</i>	<i>Введение композиционных наполнителей. Радиационная обработка расплавов</i>
<i>Технический</i>	<i>Низкая радиационная стойкость</i>	<i>Радиационная обработка расплавов</i>
<i>Технологический</i>	<i>Нерастворимость</i>	<i>Разработка жидкофазных технологий</i>
<i>Технологический</i>	<i>Высокая вязкость расплава</i>	<i>Разработка жидкофазных технологий</i>
<i>Экологический</i>	<i>Большое число отходов и сложности их передела, утилизации</i>	<i>Технологии переработки отходов в продукты.</i>
<i>Экономический</i>	<i>Высокая стоимость продуктов</i>	<i>Использование малого количества фторполимеров Переработка отходов Фторидное модифицирование полимеров</i>

2. НОВЫЕ ПОДХОДЫ ВО ФТОРПОЛИМЕРНОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

В развитие фторполимерного материаловедения можно выделить несколько этапов. Первый состоял в синтезе ряда гомополимеров (политетрафторэтилен, политрифторхлорэтилен, поливинилфторид, поливинилиденфторид), затем интерес исследователей переключился на сополимеры, далее на аморфные фторполимеры, включая фторсодержащие эластомеры, и пористые пленочные материалы. В подавляющем большинстве использовались химические подходы получения продуктов, к настоящему времени эти подходы, по-видимому, исчерпали свои инновационные возможности. На смену химическим технологиям приходят приемы,

связанные с модифицированием уже известных фторполимеров, а так же получение наноразмерных форм фторполимерных материалов.

2.1. Фторполимерные наноматериалы.

У полимерных нанообъектов имеется специфика, не характерная для наносистем неорганического состава, последние образуются однотипными атомами и/или небольшими молекулами. Полимерные же наносистемы строятся из макромолекул, которые сами попадают под определение нанообъектов. Макромолекулы могут существенно отличаться по размерам, поэтому их характеризуют функцией распределения молекулярной массы, для них характерен изомерный эффект, связанный с разной топологией молекул при одинаковом химическом составе. Все перечисленное обуславливает значительное разнообразие вариантов надмолекулярной структуры. Блочные полимеры имеют в своем составе кристаллические и аморфные фазы, при этом характер разупорядочения может проявляться в разных формах. Что касается химической связи, то она внутри и между макромолекулами носит различный характер, что осложняет теоретическую интерпретацию экспериментальных данных. Как следствие, полимерные нанообъекты сильно варьируются по морфологическому, топологическому строению, соответственно по свойствам и возможностям применения.

Среди фторполимерных нанообъектов, получаемых разными технологическими приемами, можно выделить несколько типов: нано- и микропорошки; нанокомпозиты; нано- и микроразмерные покрытия; растворы, содержащие фторуглеродные олигомеры; тонкие слои фторполимеров, привитые на поверхности и др.

2.2. Ультрадисперсные порошки политетрафторэтилена

В производстве неорганических нанодисперсных порошков, в частности металлических, широкое распространение получил синтез из газовой фазы [1]. Для ПТФЭ и других фторполимеров технология не применялась, во-

первых, бытовало мнение, что при нагреве идет разложение с выделением газообразного мономера C_2F_4 (более 90%), который не склонен к полимеризации [2]. Во-вторых, полимеры относятся к «мягким» объектам, для них характерно сильное изменение свойств и строения при незначительных внешних воздействиях, а потому сложно найти оптимальные технологические режимы обработки. В-третьих, для полимеров свойственны сложные механизмы термического разложения исходных продуктов и образования аэрозолей, частиц в газообразной фазе. И все-таки было установлено [1], что получение порошка из газообразных продуктов пиролиза ПТФЭ возможно. Схема процесса представлена на **Рис. 3**. Можно предположить следующий механизм образования частиц порошка. Газообразная фторуглеродная среда продуктов пиролиза ПТФЭ содержит набор молекулярных радикалов и молекул, которые создают наноаэрозоли, вследствие нуклеативных процессов, сопровождаемых полимеризацией.

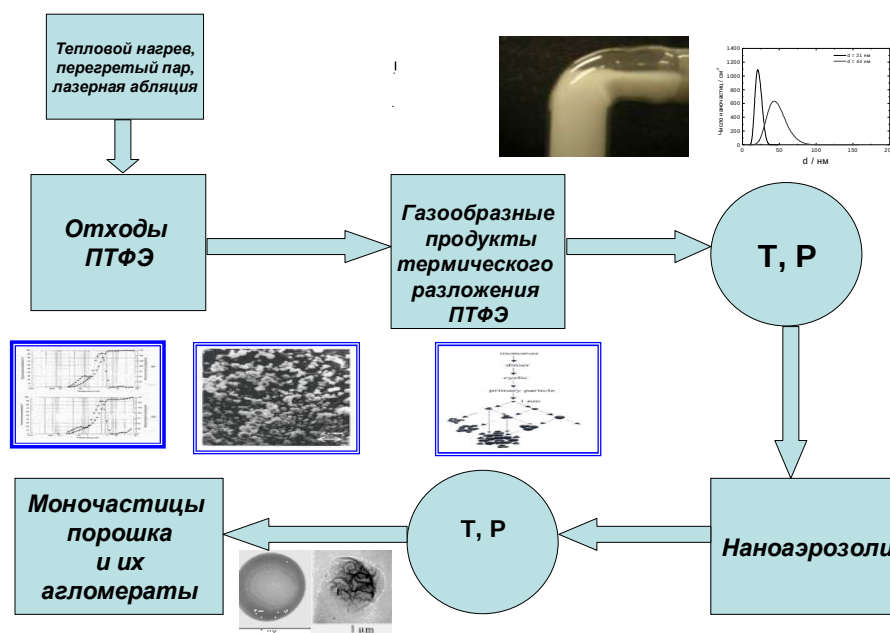


Рис. 3.

Прибывая в среде фторуглеродных молекул, наноаэрозоли увеличивают свои размеры за счет конденсации молекул на их поверхности, образуя

сплошные частицы микронного размера. Но помимо этого, наноаэрозоли могут срастаться, создавая блочные частицы фторполимерного порошка. Частицы имеют форму близкую к сферической. Помимо частиц в порошке наблюдаются более сложные образования: агрегаты, построенные из частиц, более крупные агломераты, образованные из агрегатов и частиц. Агрегаты и агломераты не являются прочными образованиями, их можно разрушить воздушным потоком или акустическим воздействием, тогда как частицы - прочные системы.

Рентгеновские дифракционные исследования показали различие в строении кристаллических фракций промышленных полимеров, из которых получен порошок, и самого порошка [3]. В последнем обнаружено ориентационное разупорядочение звеньев (CF_2) вокруг оси макромолекулы и их сдвиг относительно друг друга.

Важная особенность порошка в наличии нем низко- и высокомолекулярных фракций полимера. Первая представляет собой перфторпарафины, имеющие в своем составе олигомерные молекулы размером нескольких десятков звеньев. Спектроскопические исследования, проведенные методами ИК- и ^{19}F ЯМР [1, 4], показали специфические особенности строения макромолекул: в спектрах ультрадисперсных порошков обнаружены трифторметильные группы (CF_3) и конечные олефиновые группировки ($\text{CF}=\text{CF}_2$), не наблюдаемые в макромолекулах ПТФЭ. Различие строения фракций определяет отличие свойств, в частности термической стойкости и растворимости.

Разработаны различные способы получения порошков из газофазной среды: пиролитический передел, терморазложение перегретым паром. Методы обеспечивают промышленное производство продуктов нескольких торговых марок, которое осуществляется малыми инновационными предприятиями. Помимо пиролитических способов для производства порошков применяются радиационно-механический метод, состоящий в облучении блочного ПТФЭ потоком ускоренных электронов и последующей

обработке на пневматических мельницах. Как правило, порошки получают из отходов фторполимерного производства, что частично решает отмеченную выше экологическую проблему. Порошки нашли применения в качестве: ресурсосберегающих добавок к машинным маслам, включая моторные; протекторных добавок в лакокрасочные покрытия; компонент для композитных полимерных материалов.

2.3. Нанофторполимерные покрытия

Одно из основных направлений применения фторполимеров – создание покрытий, обеспечивающих протекторные, антиадгезионные, трибологические, гидрофобные качества изделий и материалов. При этом желательно получение покрытий наименьшей толщины, в силу дороговизны фторполимеров. Достоинством низкомолекулярной фракции ультрадисперсных порошков является её растворимость в сверхкритическом CO_2 , что позволяет применять технологию сверхкритических жидкостей для фторполимеров [5]. Преимущества СК- CO_2 проявляются в негорючести, нетоксичности и относительной инертности, он имеет низкую вязкость и высокий коэффициент диффузии молекул, на два порядка отличающиеся от обычных жидкостей.

Суть метода нанесения покрытий методом СК- CO_2 состоит в том, что растворимый порошок фторполимера и подложку подвергают совместной экспозиции в автоклаве при температуре и давлении (Рис. 4), соответствующих условиям растворимости [5]. После уравнивания раствора полимера в СК- CO_2 , изохорно снижается температура в автоклаве, что вызывает падение давления и приводит к ухудшению качества растворения, обеспечивая конденсацию полимерных молекул на подложке. Исследования полученных покрытий методом атомно-силовой спектроскопии демонстрируют наличие фторполимерных покрытий толщиной 2 - 8 нм (Рис. 4).

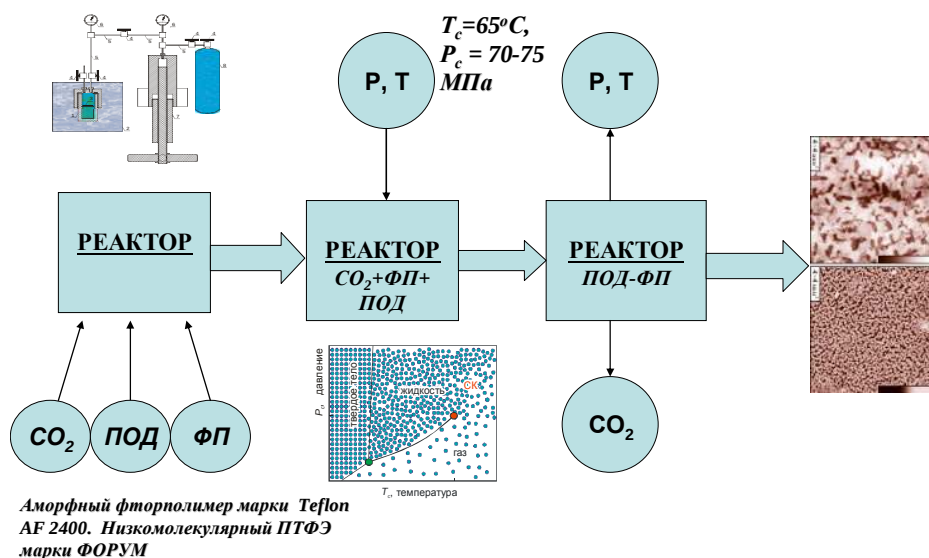


Рис. 4.

Такие тонкие покрытия фторполимеров на шероховатые поверхности могут придать им сверхгидрофобные свойства, которые характеризуются несмачиваемостью, самоочищением. В качестве подложек были апробированы различные материалы: полимерные трековые мембраны, микропористые и композитные полимерные структуры, пористые тканые и нетканые материалы, наноструктурированные и кристаллические поверхности [6]. Во всех случаях имеет место улучшение показателей гидрофобности, что демонстрируется на **Рис. 5**, где показано влияние фторполимерной обработки на угол смачивания, площадь растекания и объем капли жидкости на графитовой поверхности.

Метод СК- CO_2 позволяет проводить гидрофобизацию внутренних поверхностей пористых материалов, что было реализовано на керамических и металлических губках. Обычная губка прекрасно впитывает воду из-за капиллярных эффектов, а после нанесения фторполимерного слоя, образец становится гидрофобным и не впитывает воду. Если оба образца поместить в сосуд, то исходный быстро тонет, а обработанный остается на поверхности воды (**Рис.6**).

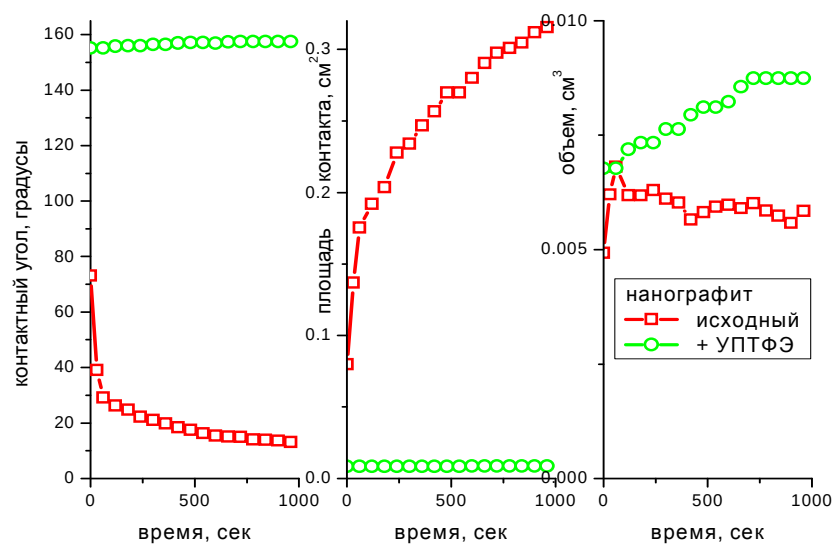


Рис.5.

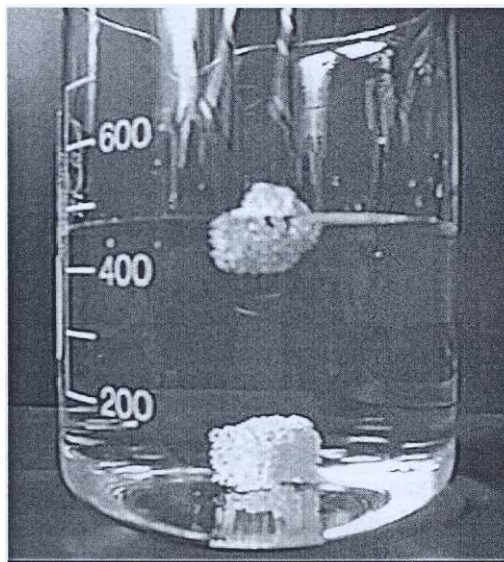


Рис. 6.

2.4. Метод теломерных растворов тетрафторэтилена.

Политетрафторэтилен не растворим в большинстве известных растворителях, что исключает использование жидкофазных технологических

методов, ограничивая применение фторполимера. Для выхода из этой ситуации были синтезированы растворы, содержащие теломерные фторуглеродные образования [7]. Суть метода состоит во введении в жидкий органический растворитель газообразного ТФЭ, с последующим облучением смеси. В результате радиационно-химических процессов образуются различные фторсодержащие молекулярные образования, включая теломеры с формулой: $R_1-(C_2F_4)_n-R_2$, где R_1 и R_2 - H, CH_3 , CH_2COCH_3 , а $n=5-6$. Из соотношения интегральных интенсивностей спектральных линий ЯМР ^{19}F следует, что основным фторсодержащим продуктом (не менее 90%) являются теломеры (рис.7).

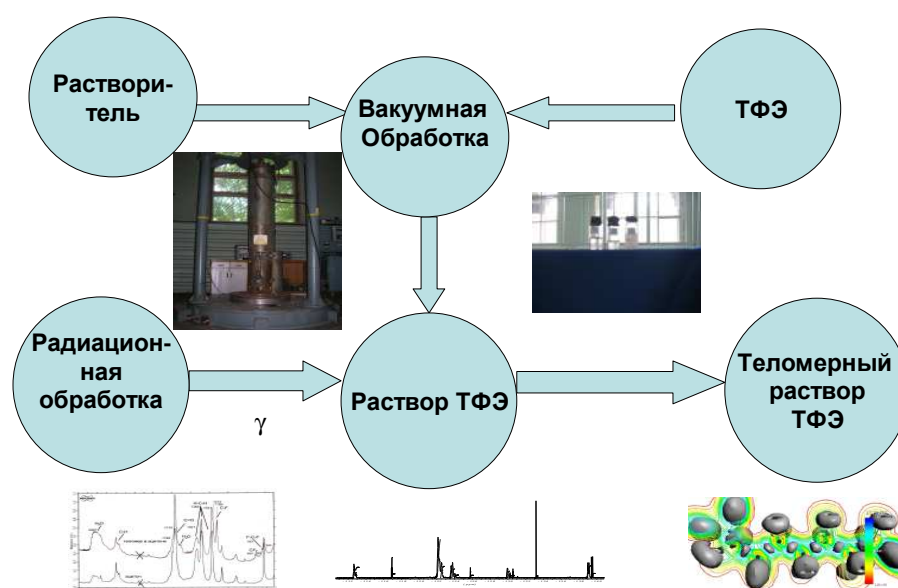


Рис. 7.

Если на поверхность нанести такой раствор, то при испарении растворителя остается белый фторполимерный осадок, строение и состав которого отличается от ПТФЭ [7]. Фторполимер более разупорядочен, имеются две фазы с разным топологическим разупорядочением, но наблюдаются фрагменты, относимые к кристаллическим образованиям. Поверхность покрытия представляется блочными частицами нерегулярной морфологической формы размером от 100 до 1500 нм. Покрытие носит

островной характер с сильным перекрыванием. Следует отметить, что повторная растворимость покрытия сильно зависит от молекулярной массы теломерных цепей: она уменьшается от 70 до 20% при увеличении длины теломера от 1 до 5 нм. Прогревание покрытий до 180-200°C приводит к потере теломерами концевых ацетоновых групп, размягчению фторполимера и растеканию по поверхности подложки. В результате происходит образование сплошной фторполимерной пленки толщиной 1-5 мкм обладающей свойствами, близкими к свойствам ПТФЭ.

Полученные растворы теломеров ТФЭ могут быть использованы для создания тонких защитных, гидрофобных, антифрикционных покрытий на различных материалах и изделиях. Нанесение покрытия не вызывает технологических сложностей и может осуществляться окунанием, с помощью пульверизатора. Раствор теломеров ТФЭ можно применять для пропитки тканей, дерева, при нанесении: на асбест, цемент, строительный кирпич и облицовочные материалы, на металлические и керамические изделия.

2.5. Композитные материалы на основе фторполимеров.

Перспективными являются композиты на основе фторполимеров, так введение в полимер неорганических наполнителей существенно, до трех порядков, улучшает износостойкость материала, устраняя одно из упомянутых технических ограничений применения фторполимеров [8]. Основной способ получения композитов – смешение порошкообразного ПТФЭ с наполнителями и последующим прогревом, но поскольку для полимера характерна высокая вязкость, даже в расплавленном состоянии, то таким способом сложно добиться гомогенности системы и исключить агломерацию наполнителей. Этим методом невозможно ввести в полимер наноразмерные наполнители, а потому разрабатываются другие способы получения композитов на основе фторполимеров.

Один из них состоит в механоактивационной обработке смеси ультрадисперсного порошка ПТФЭ и неорганических порошков в планетарных мельницах [1]. Способ позволяет получить неорганические частицы размером несколько десятков микрон, капсулированные фторполимером толщиной порядка единиц микрон. В процессе механоактивационной обработки полимер закрепляется химической связью на поверхности частиц неорганической компоненты, что приводит к улучшению термостойкости, по сравнению с исходным ультрадисперсным порошком фторполимера [9]. Полученный таким образом композит наносится на металлическую поверхность с помощью метода холодного газодинамического напыления [1], обеспечивающего закрепление капсулированных частиц на поверхности подложки при их сверхзвуковом разгоне. Были получены металлофторопластовое покрытие на поверхности алюминия [1], сочетающие прочностные, электрофизические и теплопроводные показатели металлов и гидрофобные, трибологические характеристики фторполимера.

Метод позволяет наносить покрытия на изделия и конструкции любых форм и габаритов. Помимо механоактивационного способа композиты на основе фторполимеров могут быть получены с использованием техники СК-СО₂, теломерных растворов ТФЭ и капсулированием фторполимерами неорганических частиц в пневмоциркуляционных аппаратах [10].

Иной способ получения композитов на основе политетрафторэтилена реализован в работах [11,12], использующем растворы металлосодержащих соединений: карбонилы, формиаты, ацетаты металлов. При нанесении их на микрочастицы порошка ПТФЭ и соответствующем прогреве, на поверхности фторполимера формируются индивидуальные, не агломерированные металлические наночастицы, имеющие размер менее 10 нм. Частицы имеют сложную структуру, помимо металлической сердцевины в их состав входят окисные, карбидные, фторидные фазы металлов, последние образуются в местах контакта наночастиц с фторполимером [12].

Метод СК- CO_2 был применен для создания полимер-полимерных композитов, в которых углеводородные парафины капсулированы фторполимерными микрочастицами [13]. Диаметр частиц композитов зависит от технологических условий и соотношения используемых компонентов и варьируется в интервале от 50 до 300 мкм. На изображениях частиц с большим увеличением (**Рис. 8**) различима структура поверхности микрокапсул и видны индивидуальные частицы ультрадисперсного ПТФЭ. Подобный материал интересен в трибологическом отношении, а метод может быть использован при необходимости капсулировать материалов в нейтральную и нетоксичную фторполимерную оболочку.

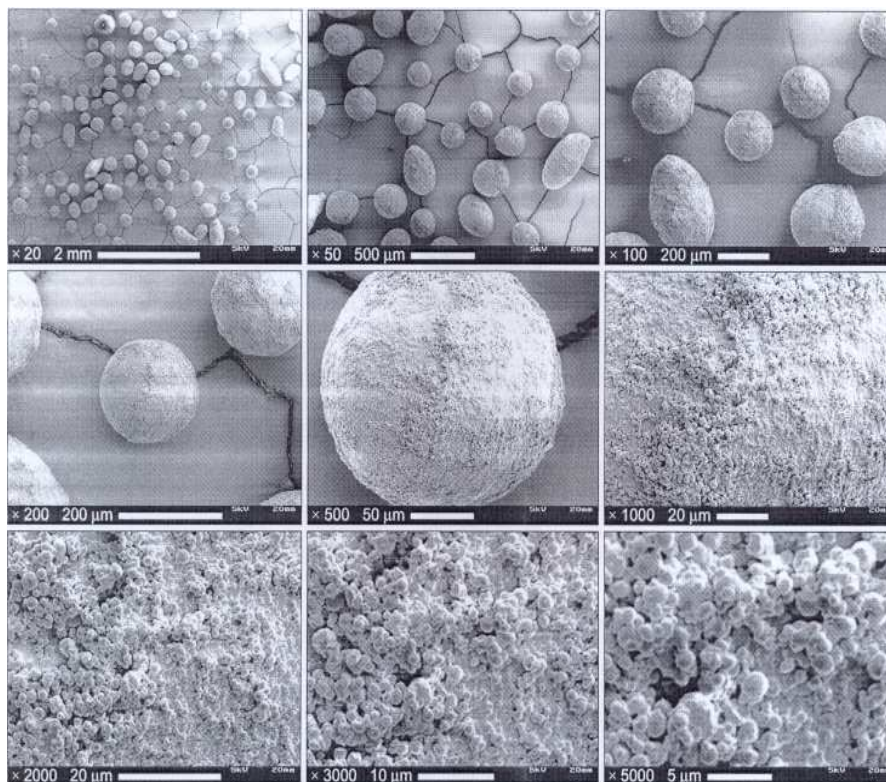


Рис. 8.

Представляется перспективным получение композитов с использованием теломерных растворов тетрафторэтилена. Жидкое состояние используемого продукта дает возможность получать композиты с наноразмерными наполнителями, поскольку удается осаждать фторполимерные теломеры на поверхность наночастиц, находящихся в органических растворах (**Рис. 9**).

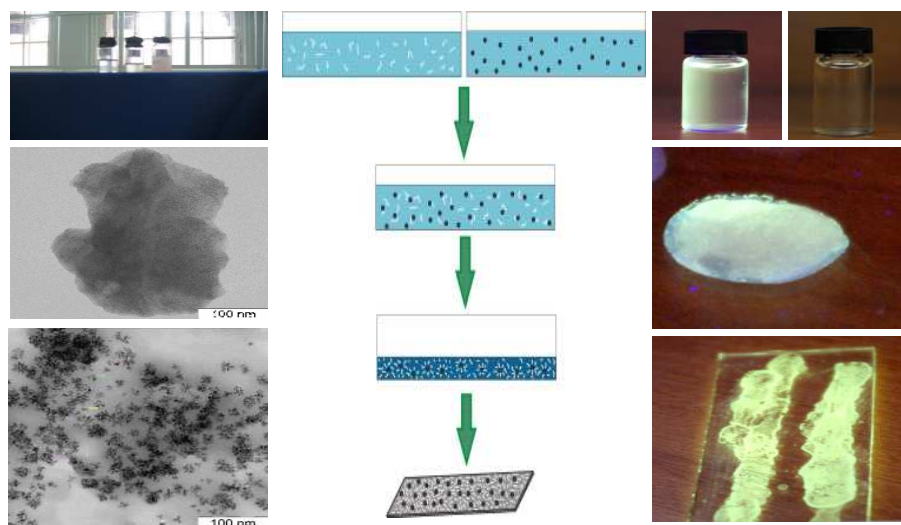


Рис. 9.

2.6. Фторирование углеводородных полимеров и изделий.

Основным ограничением применения фторполимеров является их высокая стоимость, в тоже время, наиболее полезные качества проявляются на поверхности изделий. Поэтому представляются перспективными изделия, массивная часть которых состоит из недорогих углеводородных полимеров, а поверхностный слой обладает свойствами фторполимеров. Один из способов получения таких изделий состоит в превращении поверхности углеводородных полимеров во фторполимеры, методом прямого фторирования [14, 15]. Суть метода состоит в реакции газообразного элементарного фтора в составе газовых смесей (с N_2 , He, Ar, O_2 и т.д.) с поверхностью углеводородного полимера. Процесс протекает спонтанно при комнатной температуре и не требует нагрева или дополнительного инициирования. Фторирование улучшает ряд эксплуатационных характеристик полимерных изделий, например, их барьерные и газоразделительные свойства, адгезионную и адсорбционную способности [14]. Модифицируется поверхностный слой толщиной от 100 до 10 000 нм и

его размеры можно регулировать технологическими условиями. Метод применим для большого количества углеводородных полимеров и сополимеров. Механизм фторирования носит сложный характер, в частности обнаруживаются долгоживущие радикалы, концентрация которых уменьшается в 2 раза в течение несколько часов [14].

2.7. Прививочное нанесение мономерных покрытий.

Перспективным способом получения регулируемых фторполимерных покрытий является прививочная полимеризация, состоящая в конденсации на поверхности материалов или изделий молекул мономеров. Процесс сопровождается образованием химической связи молекул мономера с атомами поверхности подложки и полимеризационными явлениями, обеспечивающими «нарастание» фторполимерного слоя. Сущность процесса состоит в создании радиационными, химическими способами активных центров на поверхности подложки, к которым осуществляется химическая «пришивка» молекул мономеров [16, 17]. Наиболее естественный и технически наиболее простой способ - использование газообразных мономеров, однако подход малопродуктивен, из-за низкой плотности газа, поэтому привлекаются криогенные приемы наморозки мономера на поверхность [16]. Достоинство метода состоит в образовании регулируемого фторполимерного покрытия с хорошей химической адгезией.

3. ФТОРПОЛИМЕРЫ В НЕФТЕГАЗОВОМ КОМПЛЕКСЕ

Разумеется, что в нефтегазовом комплексе с его большим числом и многообразием технических и технологических процессов, огромным количеством оборудования и сооружений, находится множество применений фторполимеров. Они необходимы там, где нужно: увеличить износостойкость, уменьшить трение, обеспечить надежную электроизоляцию, создать гидрофобность материалов и изделий, осуществить защиту от агрессивных сред и герметичность устройств,

обеспечить работу оборудования и аппаратуры в экстремальных климатических условиях. Разумно ввести дифференциацию по направлениям применения фторполимеров, которая бы облегчила анализ. Выделим следующие направления: добыча нефти и газа; переработка нефтегазового сырья; транспортировка продуктов; сооружения и оборудование; экология.

3.1. Добыча углеводородов.

Фторполимеры имеют применение в буровых работах, для уплотнения конструкций и оборудования стойкими материалами, для чего используются фторкаучуки. Фторполимерные изделия и машинные масла с ресурсосберегающими фторполимерными добавками применяются для улучшения эксплуатации узлов трения. Электрические кабели, используемые при бурении, эксплуатации скважин, имеют покрытия из фторполимеров, обеспечивающие изоляцию и защиту. Поскольку большинство отечественных месторождений нефти и газа находятся в регионах с неблагоприятным климатом, то важна надежность работы техники (автотранспорта, различных двигателей) в холодных условиях, и в этом случае используются машинные масла со фторполимерами, а в качестве уплотнителей фторполимеры, обеспечивающие требуемую надежность. Фторполимерные покрытия, включая их применение в качестве наполнителей в лакокрасочные материалы, имеют перспективу использования при строительстве конструкций морских платформ, как в надводной, так и подводной частях.

Для увеличения эффективности добычи нефти в пласты закачивается вода, различные препараты, материалы и изделия, зачастую неорганического происхождения (пропанты, песок). Последние должны обладать гидрофобностью, стабильностью в агрессивной среде и при повышенных температурах, этих свойств можно достигнуть, нанося тонкие фторполимерные покрытия на неорганические материалы и изделия.

3.2. Транспортировка углеводородного сырья.

Значительные проблемы возникают при транспортировке углеводородов, особенно нефтепродуктов. На внутренней поверхности трубопроводов возникают накопления тяжелых углеводородов, приводящие к «тромбам», с соответствующими последствиями. Исключить эти проблемы можно, создав поверхностные покрытия из фторполимеров, обладающие наименьшей антиадгезионными характеристиками. Обладая ко всему наименьшим коэффициентом трения, фторполимеры могут обеспечить эффективные условия для транспортировки углеводородов. Перспективны в этом отношении сверхгидрофобные покрытия, полученные с применением фторполимеров. Защитных покрытий с повышенной антикоррозионной стойкостью и водоотталкиванием требует и внешняя сторона трубопроводов. Принципиально таковыми могли бы стать фторполимеры обеспечивающие существенное увеличение срок службы и уменьшение аварийности. Однако имеются препятствия, состоящие в высокой стоимости покрытия и плохой адгезией фторполимеров к металлу. Имеющиеся исследования и наработки, позволяют надеяться на возможность технического решение проблемы, состоящей в нанесение на изделие тонкого слоя фторполимера и в последующей химической «пришивке» полимера к металлической поверхности внешним воздействием. Отметим, что фторполимеры не меняют свои функциональные свойства при отрицательных температурах, это особо важно для России, поскольку многие отечественные месторождения находятся в районах с холодным климатом.

Прямое фторирование полимеров обеспечивает меньшую газопроницаемость углеводородных продуктов через полимерные материалы, используемых при создании различных емкостей, в частности топливных баков автомобилей, шлангов и трубопроводов. Такой подход на порядки уменьшает потери продуктов за счет газопроницаемости.

При добыче и транспортировке нефти и газа используется множество перекачивающих устройств, для эффективной работы которых требуются

соответствующие смазки, включая сухие. Требуемые условия могут быть получены использованием ультрадисперсных фторполимерных порошков в качестве антифрикционных, противоизносных, протекторных добавок в машинные масла, созданием тонких покрытий на трущиеся детали с помощью теломерных растворов тетрафторэтилена. Эффективны и моторные масла с фторполимерными добавками, особенно в климатических зонах с низкими температурами, поскольку обеспечивают более стабильную работу агрегатов и устройств, использующих двигатели внутреннего сгорания и дизельные двигатели.

3.4. Химическая переработка углеводородного сырья.

Химическая переработка нефтегазового сырья проходит в жестких условиях, включая агрессивность среды, что приводит к быстрому выходу из строя оборудования. Избежать этого, можно используя протекторные фторполимерные покрытия, а экономическую рациональность можно обеспечить нанесением тонких протекторных слоев, отмеченными в докладе способами.

Обработанные фтором полимерные мембраны могут быть использованы для удешевления процессов очистки природного газа от примесей CO_2 , коррекции соотношения H_2/CO в синтезгазе, для выделения водорода и гелия из природного газа и отходящих газов нефтехимических предприятий, при получении этилена, для очистки водорода, используемого в топливных ячейках от CO , для разделения компонентов биогаза.

Способность нанесения нанометровых фторполимерных покрытий на внутренние поверхности пористых неорганических материалов (металлов керамики) методами сверхкритического диоксида углерода, радиационной прививкой позволяет создать фильтрующее оборудование, обладающее гидрофобностью и устойчивостью к агрессивным средам, что важно для нефтехимического производства.

Другое применение фторполимеров – уплотнители для оборудования, используемого в нефтехимических процессах.

3.5. Сооружения и оборудование

Во всех подвижных узлах и деталях проявляется проблема уменьшения трения, увеличения износостойкости, роста ресурса устройств и уменьшения энергозатрат. Особенно остро проблема проявляется в агрессивных средах и при внешнем экстремальном воздействии и в этом случае эффективными являются машинные масла, имеющие фторполимерные добавки. Фторполимерные трубы, уплотнители, втулки и вкладыши используются для обеспечения эффективного функционирования устройств в агрессивной и влажной средах.

Нанесение фторполимерных покрытий с применением теломерных растворов тетрафторэтилена позволяет наносить гидрофобные и протекторные покрытия на конструкции и сооружения из дерева, бетона, металла, что может существенно продлить их эксплуатационный ресурс. Используются лакокрасочные материалы, содержащие фторполимеры для повышения протекторных свойств.

Для массивных составных металлических конструкций характерно схватывание частей в месте контакта, для исключения этого негатива используются фторполимерные прокладки (**Рис. 10**).



Рис.10.

В случаях, когда контакты составных частей является подвижным, необходимо уменьшение трения и потому используются фторполимерные материалы.

3.6. Экология.

При аварийных разливах для сбора нефти используются сорбирующие материалы с высоким поглощением нефтепродуктов, к таковым относятся углеводородные полимеры, в частности пористый полиуретан. Сорбционные характеристики (емкость, скорость поглощения) можно регулировать прямым фторированием этих материалов. Особым сочетанием соотношения фторирующих компонент, технологическими режимами, можно добиться повышенной скорости и емкости сорбции нефтепродуктов из смеси вода - нефтепродукты.

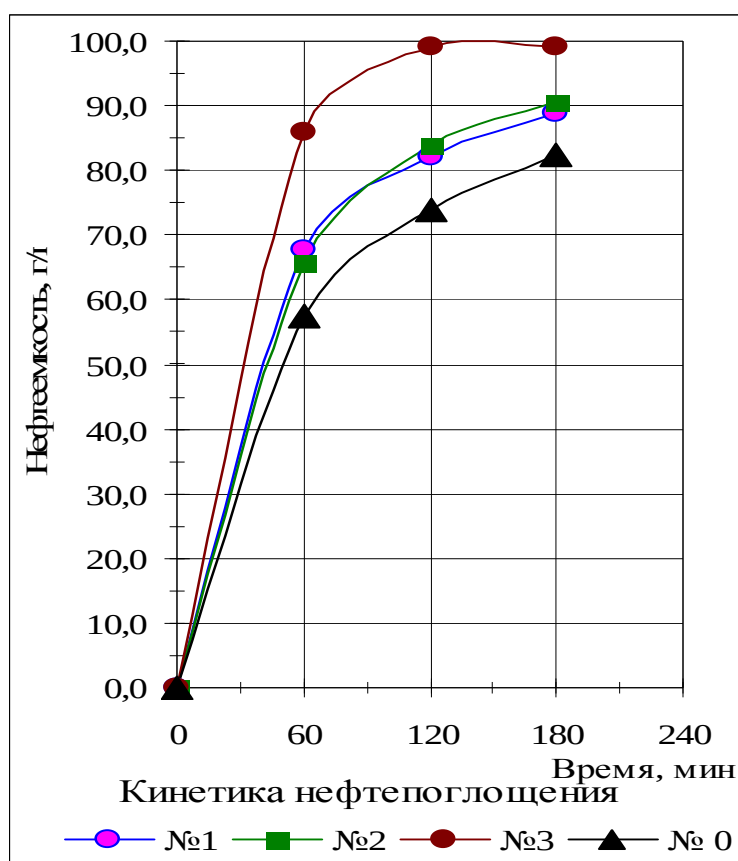


Рис. 11.

На Рис. 11 продемонстрировано влияние фторирующей обработки на сорбционные параметры полиуретановых материалов, как видно,

фторирование увеличивает емкость и скорость сорбции нефтепродуктов. Очевидно, что процедура фторирования полимерных сорбентов имеет определенную перспективу.

Фторирование полимерных емкостей и труб уменьшает их газопроницаемость, способствуя улучшению экологии. Фторполимерные добавки к машинным маслам способствуют улучшению экологических характеристик механизмов и двигателей.

Заключение

Автор надеется, что представленный слушателям и читателям материал позволяет сделать представление о новых тенденциях во фторполимерном материаловедении и возможностях применения фторполимерных материалов в различных отраслях. Хотелось, что бы доклад способствовал привлечению внимания специалистов нефтегазового комплекса к новым методам и подходам практического использования фторполимеров, с другой содействовал установлению исследовательских и деловых контактов между химиками-исследователями и производителями нефтегазовой отрасли. Контактные параметры: телефон - (499)135 1101, электронные адреса - bouznik@imet.ac.ru, bouznik@ngs.ru.

Автор благодарит за сотрудничество своих коллег по Консорциуму «Фторполимерные материалы и нанотехнологии» (www.conftror.ru): М.О. Галлямова, Л.Н. Игнатьеву, И.П. Ким, Д.П. Кирюхина, В.Г. Курявого, М.А. Ксенофонтова, Б.А. Логинова, Л.Н. Никитина, А.П. Харитонова, А.Р. Хохлова, А.К. Цветникова, В.К. Иванова, Г.Ю. Юркова и др.

Литература

1. Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П., Игнатьева Л.Н., и др. Металлополимерные нанокомпозиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 260 с. – (Интеграционные проекты СО РАН; вып. 2).
2. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. С. 328.
3. V.M. Bouznik, S.D. Kirik, L.A. Solovyov, A.K. Tsvetnikov. A crystal structure of ultra – dispersed form of polytetrafluoroethylene based on X – ray powder diffraction data. // Powder Diffraction 19 (2), June 2004, p. 135-141.
4. Игнатьева Л.Н., Бузник В.М. Российский химический журнал. 2008. т. LII, №3, с. 139 - 146.
5. Л.Н.Никитин, М.О. Галлямов, Э.Е. Саид-Галеев, А.Р. Хохлов, В.М. Бузник. Российский химический журнал. 2008. т. LII, №3, с. 56 - 65.
6. Галлямов М.О. , Никитин Л.Н. , Николаев А.Ю. , Образцов А.Н. , Бузник В.М., Хохлов А.Р. Коллоидный журнал. 2007. Т. 69. № 4. С. 448-462.
7. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М., Игнатьева Л.Н., Курявый В.Г., Сахаров С.Г. Российский химический журнал. 2008. т. LII, №3, с. 65 - 71.
8. А.А. Охлопкова Адрианова О.А., Попов С.Н. Модификация полимеров ультрадисперсными полимерами.- Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003. – 224 с.
9. Ломовский О.И., Политов А.А., Дудина Д.В., Корчагин М.А., Бузник В.М. Механохимические методы получения композитных материалов металл-керамика - политетрафторэтилен // Химия в интересах устойчивого развития, 2004, № 12, с.619-626.
10. Полюшко В.А., Бирюков Ю.А., Богданов Л.Н., Ивонин И.В., Объедков А.Ю., Шифрис Г.С. Некоторые результаты переработки порошков политетрафторэтилена в пневмоциркуляционных аппаратах. Фторполимерные материалы. Научно-технические, производственные и коммерческие аспекты. Тезисы докладов. Кирово-Чепецк. 2008. с. 71.
11. Коробов М.С., Юрков Г Ю., Козинкин А.В., Кокшаров Ю.А., Пирог И.В.,

- Зубков С.В., Китаев В.В., Сарычев Д.А., Бузник В.М., Цветников А.К., Губин С.П. Новый наноматериал: металлсодержащий политетрафторэтилен // Неорганические материалы. 2004. - Т. 40. - N 1. - С. 31-40.
12. Коробов М.С., Юрков Г.Ю., Козинкин А.В. и др. Новый материал: металлсодержащий политетрафторэтилен. Неорганические материалы. 2004, т. 40, №1, СС. 31-40.
13. Галлямов М.О., Бузник В.М., Цветников А.К., Винокур Р.А., Никитин Л.Н., Саид-Галеев Э.Е., Лебедева О.В., Хохлов А.Р., Schaumburg K. Применение ультрадисперсного политетрафторэтилена в качестве стабилизирующего агента для эмульсификации парафина и формирования композитных микрочастиц в среде сверхкритического диоксида углерода // Доклады АН - 2003. - Т. 392. - N 1. - С. 77-82.
14. Харитонов А.П., Логинов Б.А. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, т. LII, №3, с. 106-111.
15. Назаров В.Г., Столяров В.П., Баранов В.А., Евлампиева Л.А. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, т. LII, №3, с. 45-55.
16. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М. Радиационно-химические методы создания защитных покрытий и композитных материалов с использованием фтормономеров. Радиационная химия, 2008, т.42, №5, с.393-400.
17. М. Муйдинов. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, т. LII, №3, с. 81-88.