

УДК 541(64+15)»

**РАЗРАБОТКА ОСНОВ МЕТОДА
РАДИАЦИОННО-ПРИВИТОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ
АМОРТИЗИРОВАННОГО ПОЛИТЕФТОРЭТИЛЕНА**

***Холодова В. М., Баркалов И. М., Гольданский В. И.,
Михайлов А. И., Холодов Н. И.***

Предложен новый радиационно-химический метод регенерации, амортизированного политетрафторэтилена. Он заключается в радиационно-привитой блок-сополимеризации тонкодисперсного порошка амортизированного политетрафторэтилена с тетрафторэтиленом или другими фторированными мономерами и их смесями. Интегральная доза в несколько килорад обеспечивает необходимую 15–30%-ную конверсию прививки без заметного проявления последствий деструкции. Изучена зависимость скорости регенерационной реакции от мощности дозы, давления мономера и температуры. Физико-механические показатели регенерата в 1,5–3,0 раза превосходят параметры контрольных смесей. Регенерат перерабатывается в монолитные блоки спеканием прессзаготовок в свободном состоянии.

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) обладает уникальным комплексом химических, электрических, термомеханических и других свойств. До последнего времени одной из нерешенных проблем являлась проблема регенерации амортизированного, т. е. однажды спеченного полимера [1–3]. Она представлялась тем более актуальной, что этот ценный полимер в процессе эксплуатации не подвергается старению. Скорость же накопления доступного для регенерации амортизированного ПТФЭ из остаточного материала отработанных изделий и отходов переработки составляет 65–85% ежегодного выпуска первичного полимера.

Известные до сих пор способы его повторного использования однодвукратной термообработкой под внешним и аутогенным давлением [4, 5], исчерпывающей термической деструкцией в мономер и последующей повторной полимеризацией [6] или глубоким радиационно-термическим расщеплением до низкомолекулярных продуктов [7] не нашли распространения из-за низкого качества изделий, сложности состава продуктов пиролиза и многостадийности.

Целью настоящего сообщения является описание ряда основных стадий нового метода радиационно-привитой регенерации амортизированного ПТФЭ [1]. Они имеют принципиальное значение в качестве исходных моментов радиационно-химической регенеративной технологии промышленно важных классов высокомолекулярных соединений.

Суть этого метода заключается в радиационно-привитой блок-сополимеризации тонкодисперсного порошка амортизированного ПТФЭ с ТФЭ или другими фторированными мономерами и их смесями. Инициирование привитой полимеризации осуществляется ионизирующим излучением. В случае прививки к порошку своего мономера получается чистый политетрафторэтиленовый регенерат. Монолитные регенеративные образцы по своим свойствам практически не отличаются от изделий из первично-го ПТФЭ. Основной реакцией процесса чистой регенерации является ре-

акция радикальной прививки новой полимерной цепи к частицам порошка амортизированного ПТФЭ.

Привитая блок-сополимеризация порошка с другими фторированными мономерами, например C_2F_3Cl , C_2F_3H , $C_2F_2H_2$ и их смесями с C_2F_4 , позволяет наряду с регенерацией осуществлять модификацию амортизированного полимера. Модифицированные регенераты ПТФЭ представляют собой новый класс фторированных привитых сополимеров. Благодаря наличию перфторированного «керна» они выгодно отличаются по комплексу свойств от аналоговых фторсополимеров и в то же время приобретают способность перерабатываться в изделия обычными для термопластов способами.

Исходные порошки амортизированного ПТФЭ готовили из отходов переработки и остаточного материала отработанных фторопластовых изделий методом низкотемпературного тонкодисперсного измельчения с последующим фракционированием [1, 2].

50–100 г порошка помещали в стальной двухлитровый реактор-автоклав с рубашкой охлаждения и мешалкой с экранированным электроприводом. Реактор на $\frac{3}{4}$ объема заполняли бидистиллированной водой. Двукратной промывкой высокочистым азотом и вакуумированием снижали относительное содержание кислорода в системе до $\leq 1 \cdot 10^{-3}$ об. %. Затем в реакторе создавали необходимое давление технического газообразного ТФЭ, предварительно очищенного от ингибитора пропусканием через колонку с активированным углем.

Реакцию прививки ТФЭ к порошку амортизированного ПТФЭ инициировали непрерывным или периодическим γ -облучением реактора с работающей мешалкой на промышленном источнике Co^{60} . Выход привитого сополимера определяли по регистрируемому снижению давления ТФЭ между подпитками реактора и дополнительно контролировали взвешиванием регенерированного порошка после промывки и высушивания его до постоянного веса. Из регенерата на прессе при удельном давлении ~ 500 кГ/см² формовали пластины и таблетки. Прессзаготовки спекали в свободном состоянии при $375 \pm 10^\circ$. Физико-механические свойства термообработанных образцов исследовали по стандартным методикам испытания изделий из первичного фторпласта-4.

ПТФЭ относится к полимерам, сильно деструктирующим под действием ионизирующего излучения [8]. Это обстоятельство накладывает жесткое ограничение на допустимые пределы интегральных доз облучения в процессах радиационно-привитой регенерации фторопласта-4. Однако в наших экспериментах было установлено, что проведение регенерации облучением водной дисперсии порошка амортизированного ПТФЭ в присутствии ТФЭ позволяет снизить необходимую интегральную дозу до $0,5 \leq D \leq 5,0$ Крад, при которой в условиях процесса деструкция порошка практически не проявляется. Как видно из рис. 1, выход привитого ПТФЭ в этих условиях достигает 100–200 % при пересчете на вес исходного порошка. Регенерат с хорошими физико-механическими показателями получается в случае использования достаточно тонкодисперсного порошка уже при 15–30 %-ной конверсии прививки. Наблюдающийся значительный пост-эффект делает возможной периодическую активацию процесса и дополнительное снижение интегральной дозы.

Приемлемая скорость регенерационной реакции прививки поддерживается при мощностях дозы $0,1 \leq I \leq 1,0$ рад/сек, давлении ТФЭ в интервале $0,5 \leq P \leq 5$ атм и температуре $50-70^\circ$. В таких условиях скорость прививочной полимеризации оказалась пропорциональной корню квадратному из мощности дозы (рис. 2, a). Соблюдение этой закономерности не противоречит представлению о радикальном механизме инициирования реакции термически нестабильными центрами твердой фазы и свидетельствует о квадратичном обрыве реакционной цепи.

Рис. 2, б демонстрирует линейное возрастание скорости прививки с увеличением давления ТФЭ в газовой фазе. Для осуществления процесса регенерации вполне пригоден технический ТФЭ с содержанием кислорода $\leq 2 \cdot 10^{-3}$ об. %.

Температурная зависимость скорости реакции, снятая при пост-радикальной активации (рис. 2, в), аппроксимируется уравнением аррениусов-

ского типа с общей энергией активации процесса прививки $E_a = 12 \pm 3$ ккал/моль.

Тепловой эффект реакции на 1 моль привитого мономера, очевидно, равен эффекту гомополимеризации ТФЭ, т. е. $40,5 \pm 0,6$ ккал/моль [9]. Столь значительное тепловыделение при малой теплопроводности ПТФЭ создает опасность локальных перегревов, термического разложения мономера и неконтролируемого разгона реакции. Для сохранения управляемости процесса его необходимо проводить в газожидкостной взвеси ТФЭ и водной дисперсии порошка амортизированного ПТФЭ, создаваемой интенсивным перемешиванием, с обычным внешним охлаждением реактора.

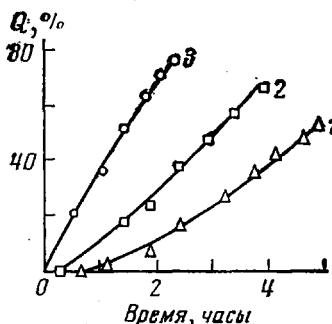


Рис. 1

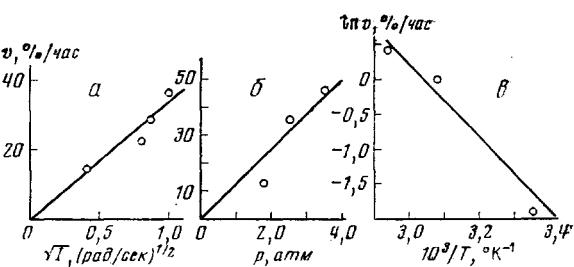


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода прививки ТФЭ к порошку амортизированного ПТФЭ Q (%) к весу регенерата от времени при разных мощностях доз γ -излучения Co^{60} . I (рад/сек): 0,17 (1), 0,64 (2), 1,0 (3), $p=3-2$ атм, средний размер частиц порошка $d_{cp} \approx 18$ мкм, концентрация водной дисперсии порошка $c=3,3\%$

Рис. 2. Зависимость скорости прививки ТФЭ на порошок амортизированного ПТФЭ от мощности дозы (а), давления (б) и температуры (в). График температурной зависимости снят в условиях пост-радиационной прививки на порошке с $d_{cp} \approx 30$ мкм при интегральной дозе 0,2 Мрад и давлении ТФЭ p от 10 до 1 атм

По выбранному варианту процесса регенерации наряду с основной реакцией прививки может протекать гомополимеризация ТФЭ, который является самым активным из известных мономеров с радиационно-химическим выходом $G \approx 10^7$ молекул/100 эв [10]. Но эксперименты показали, что в наших условиях выход гомополимера, как видно из рис. 3, не превосходит 1% при общей конверсии 30%. В отличие от гомополимеризации прививка протекает без индукционного периода. Добавочным вкладом в выход гомополимера за счет передачи цепи от поверхностного радикала через молекулу воды можно пренебречь, поскольку константа скорости передачи значительно меньше константы скорости продолжения фторполимерной цепи.

Требования, предъявляемые методом радиационно-привитой регенерации к степени дисперсности и однородности исходного порошка, в значительной степени определяются способом последующей переработки регенерата в изделия. Мы ориентировались на создание разновидности чистого регенерата, аналогичной прогрессивной марке отечественного фторопластика-4 [11], перерабатывающейся спеканием в свободном состоянии при 375°. Получение такой разновидности регенерата обеспечивается выбором исходного порошка амортизированного ПТФЭ со средним размером частиц ~30 мкм, примерно такой же дисперсией кривой распределения и максимальным размером частиц не выше 100 мкм [1, 2]. Далеко не простую, как выяснилось, задачу тонкодисперсного измельчения амортизированного ПТФЭ удалось решить с использованием низкотемпературного способа 2–3-стадийного измельчения при -130 – -196° и дополнительного фракционирования [1, 2]. Выбор низкотемпературной схемы сокращает

время контакта ПТФЭ с материалом рабочих органов до долей секунды и предотвращает его натирание на полимер.

По окончании прививки структура частиц радиационного регенерата включает «керн» амортизированного ПТФЭ с привитой «шубой» свежего полимера. В процессе прививки имеет место также разрыхление и обновление поверхностного слоя «керна». Матрица привитого свежего ПТФЭ, образующаяся при спекании пресс-заготовок из регенератного порошка, облегчает макродиффузию полимерных молекул и способствует формированию монолитного блока.

Сравнительное исследование физико-механических свойств термообработанных таблеток и пластин из регенерата и контрольных полимер-по-

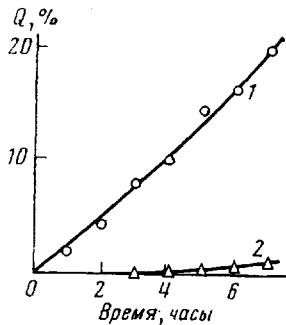


Рис. 3

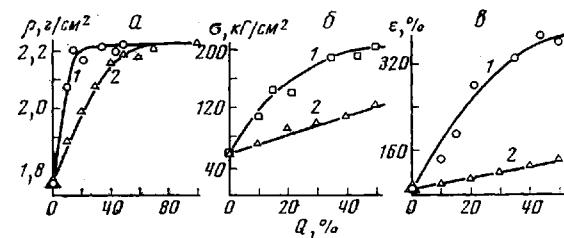


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость Q прививки ТФЭ на порошок амортизированного ПТФЭ (1) и гомополимеризации (2) от времени ($I=1,0$ рад/сек, p = от 3 до 2 атм, $d_{cp}=18$ мкм, 25° , $c=3,3\%$)

Рис. 4. Зависимость плотности (а), предела прочности на разрыв (б) и относительного удлинения (в) для политетрафторэтиленового регенерата (1) и полимер-полимерных смесей порошков амортизированного и первичного ПТФЭ (2) от выхода Q привитого полимера и процентного содержания первичного ПТФЭ в контрольной смеси соответственно. Регенерат получен при $I=1,0$ рад/сек, p = от 4 до 3 атм, $d_{cp} \approx 38$ мкм, 25° , $c=3,3\%$

лимерных смесей, приготовленных из исходного порошка и первичного радиационно-химического ПТФЭ, полученного в аналогичных условиях, показывает (рис. 4, а), что плотность регенератных образцов выходит на плато нормальных значений: $\rho=2,19$ г/см³ уже при 15%-ной конверсии привитого слоя, в то время как для достижения такого же результата в контрольной смеси приходится затрачивать в 3,3 раза больше (~50%) количество свежего полимера. При степенях конверсии привитого полимера $Q \geq 15\%$ предел прочности на разрыв σ (рис. 4, б) и относительное удлинение при разрыве ε (рис. 4, в) образцов из регенерата в 1,7–3,0 раза превосходят соответствующие показатели для контрольных полимер-полимерных композиций.

Приведенные данные подтверждают правильность исходной гипотезы о решающем влиянии привитого слоя свежего ПТФЭ на восстановление перерабатываемости и улучшение свойств изделий из регенированного порошка амортизированного фторопласта-4 при небольшой степени прививки. Эффективная молекулярная масса привитых политетрафторэтиленовых цепей должна не слишком сильно зависеть от степени конверсии, поскольку регенерационная прививка в отличие от гомополимеризации с самого начала протекает на концевых $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$ и цепных $(-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_2-)_n$ полимерных макрорадикалах. Разрыхление поверхности «керна» в результате прививки и повышенная плотность привитых цепей свежего фторопласта-4 улучшают условия для формирования надмолекулярных структур при спекании пресс-заготовок во всех частях блока.

Рис. 4 отражает результаты испытаний регенеративных образцов, полученных спеканием в свободном состоянии. Тонкодисперсный порошок политетрафторэтиленового регенератора может также перерабатываться по технологии спекания под давлением на экструдерах с автоматической дозировкой. Благодаря своей хорошей сыпучести и большому насыпному весу $\sim 1,0 \text{ г}/\text{см}^3$ (что в 2–3 раза больше, чем у свежего полимера) регенеративный порошок в отличие от порошка свежего ПТФЭ, способен непосредственно перерабатываться по технологии статического прессования.

Метод как чистой, так и модифицированной радиационно-привитой регенерации в сочетании с низкотемпературной схемой получения исходных порошков имеет перспективу широкого применения для становления радиационно-химической регенеративной технологии амортизованных резин, термореактопластов, кож и ряда вязких термоластов.

Пользуемся случаем выразить благодарность М. А. Скребкову, С. А. Назарову, [А. М. Гуськову], В. С. Юминову, [В. Г. Чернакову], Е. Б. Алашеву и В. С. Аксенову за поддержку и обеспечение условий для выполнения работы.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
10 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Холодов, В. М. Холодова, В. Г. Чернаков, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, В. С. Юминов, А. И. Михайлов, А. М. Гуськов, П. А. Красноусов, С. А. Назаров, Т. А. Савкова, А. Н. Пономарев, В. С. Оськин, М. А. Скребков, Авт. свид. 524813; Бюлл. изобретений, 1976, № 30.
2. В. М. Холодова, И. М. Баркалов, Ю. М. Вапна, С. А. Вильниц, В. И. Гольданский, А. И. Михайлов, С. В. Орлов, Пласт. массы, 1976, № 6, 33.
3. А. В. Фокин, Будущее науки. Международный ежегодник, вып. 4, «Знание», 1971, стр. 160.
4. Г. И. Гиневич, З. Г. Шустерман, Э. В. Васильев, Пласт. массы, 1973, № 10, 72.
5. E. Golsh, Appl. Plastics, 12, 24, 1969.
6. М. Лазар, Р. Радо, Н. Климан, Фторопласти, «Энергия», 1965, стр. 196.
7. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
8. И. В. Верещинский, А. К. Пикаев, Введение в радиационную химию, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 197.
9. Н. Е. Волохонович, О. Н. Пирогов, Н. А. Клейменов, А. М. Маркевич, Высокомолек. соед. B16, 253, 1974.
10. Е. В. Волкова, П. В. Зимаков, А. В. Фокин, А. Д. Сорокин, В. М. Беликов, Л. А. Булыгина, А. И. Скобина, Л. А. Красноусов, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 110.
11. Д. Д. Чегодаев, Л. В. Черешкевич, Фторопласти, Госхимиздат, 1960, стр. 5.