

УДК 541.64:543.422.4

**ВЛИЯНИЕ ИК-ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ  
НА СТРУКТУРИРОВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ  
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ  
КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА**

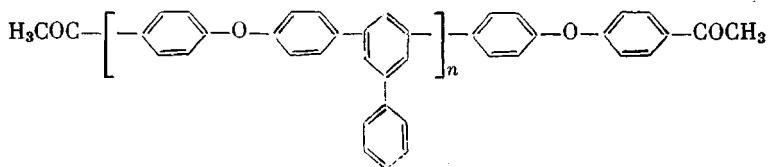
Коршак В. В., Грибова И. А., Краснов А. П.,  
Сайд-Галиев Э. Е., Тепляков М. М., Никитин Л. Н.,  
Дворикова Р. А.

Приведен расчет сетчатых структур, образующихся в поверхностных слоях полимеров, полученных из олигомера фениленового типа с концевыми ацетильными группами под действием ИК-лазерного излучения. В результате обработки поверхности композитного материала в поле лазерного излучения в последней снижается содержание зольной фракции; рассчитаны параметры сетчатой структуры связующего. Исследовано влияние изменения плотности сетки на некоторые физико-механические свойства поверхности.

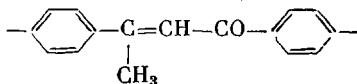
В последние годы ИК-лазерное излучение находит все более широкое применение в полимерной химии [1–3], поэтому важное значение приобретает знание химических и физико-химических процессов, протекающих при воздействии этого излучения на полимеры и полимерные материалы.

В данной статье изложены результаты изучения сетчатой структуры, возникающей при лазерном облучении композитного изделия на основе олигомера фениленового типа марки Ацефен-1 (АЦ) и графита, а также рассмотрено влияние этой структуры на микротвердость, износостойкость и коэффициент трения поверхностного слоя.

Строение АЦ без учета возможности образования дефектных структур можно представить в виде



АЦ получали по реакции тримеризационной полициклоцендесации из 4,4'-ди-ацетилдифенилоксида и ацетофенона [4]. По данным ИК-спектроскопии, АЦ является разнозвенным за счет образования поливиниловых фрагментов и, в частности, звеньев  $\beta$ -метилхалконового типа



( $M_w=31,9 \cdot 10^3$ ;  $M_n=4,2 \cdot 10^3$ ;  $M_w/M_n=7,6$ ).

Облучению подвергали поверхность композитного изделия, представляющего собой втулку  $\varnothing 22 \times 12$  мм. высотой 15 мм, полученную методом компрессионного прессования при 523 К<sup>1</sup> [5]. Пресс-композицию готовили сухим вибросмешением компонентов (30 вес. % АЦ+70 вес. % природного графита, ГОСТ 10274-62) на эксцентриковой вибромельнице системы ВНИИТСМ. Схема установки для модификации поверхности ИК-лазерным излучением изображена на рис. 1. Излучателем 1 служил стандартный CO<sub>2</sub>-лазер марки ЛГ-22 с длиной волны излучения 10,6 мкм, работающий

<sup>1</sup> После прессования АЦ обладал лишь незначительной разнозвенностью, которую в расчетах параметров сетки не учитывали.

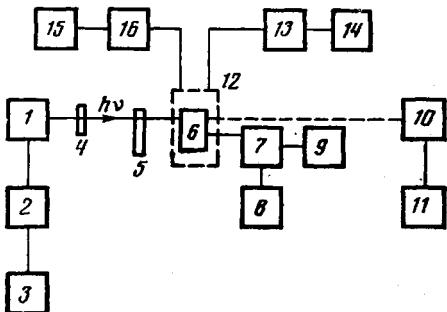


Рис. 1

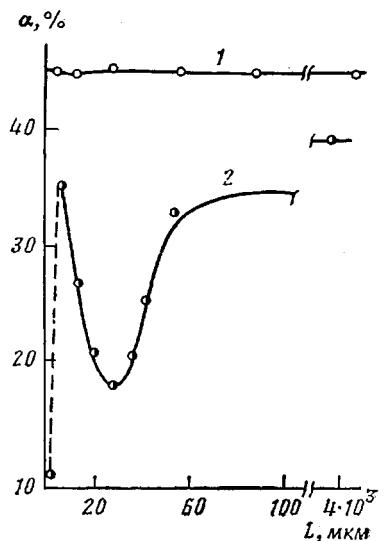


Рис. 2

Рис. 1. Блок-схема лазерной установки для модификации поверхностного слоя полимерных изделий: 1 – газовый лазер, 2–3 – блоки питания лазера, 4 – затвор, 5 – секторный прерыватель, 6 – облучаемый образец, 7 – электродвигатель, 8 – автотрансформатор, 9 – тахометр, 10 – измерительная головка блока питания, 11 – блок питания, 12 – кювета для облучения, 13 – насос Топплера, 14 – хроматограф, 15 – спектрофотометр, 16 – газовая спектроскопическая кювета

Рис. 2. Зависимость золь-фракции  $\alpha$  от глубины слоя для изделия из композитного материала на основе АИ до (1) и после облучения в течение 600 с (2)

в непрерывном многомодовом режиме. Выходная мощность фиксировалась измерителем средней мощности ИМО-2 10, 11 и составляла 20 Вт ( $70 \text{ Вт}/\text{см}^2$ ). Образец 6 помещали в кювету 12 из нержавеющей стали, снабженную окном из NaCl, которая приводилась во вращение двигателем 7 с автотрансформатором 8; скорость вращения контролировалась тахометром 9. Такой режим обработки изделия (в дальнейшем называемый квазимпульсным) был выбран с целью увеличения площади экспонирования и снижения интенсивности лазерного облучения до уровня, необходимого для выполнения поставленной задачи. При угловой скорости вращения  $16.7 \text{ с}^{-1}$  время экспозиции каждого элемента поверхности изделия за один оборот составляло  $5.5 \cdot 10^{-3}$  с, а период между экспозициями  $6.25 \cdot 10^{-2}$  с. При необходимости интенсивность излучения можно было дополнительно снизить секторным прерывателем 5. Кювета 12 позволяла проводить облучение на воздухе, в инертной среде или вакууме, при этом после облучения она через насос Топплера 13 могла быть соединена с хроматографом 14 марки «Цвет-104», а выделяющиеся газообразные продукты лазерной деструкции подвергнуты анализу также и методом ИК-спектроскопии. В этом случае образовавшиеся продукты переводили в стандартную газовую кювету 16 и записывали спектр на приборе «Спекорд-71 ИР».

Методика проведения золь-гель анализа тонких поверхностных слоев приведена в работе [6].

Микротвердость  $H$  измеряли на приборе ПМТ-3 с индентером в виде алмазной пирамидки Виккерса с углом при вершине  $136^\circ$ , при нагрузках 0,5–200 г.

Фрикционные испытания образцов проводили на машине торцевого трения И-47 при  $673 \text{ К}$ , линейной скорости скольжения  $1 \text{ м}/\text{с}$  и удельной нагрузке  $0.2 \text{ МПа}$ . Контролем служила втулка из стали 2Х13.

Ранее было показано [7], что ИК-лазерное излучение вызывает в полимерной композиции сложный комплекс деструктивно-структурирующих процессов, важным результатом которых является образование трехмерной структуры и ее неравномерное распределение по толщине изделия. Это распределение представлено на рис. 2. Как показали экспериментальные данные, АИ после прессования содержит 45% золь-фракции, которая равномерно распределена по толщине образца. Облучение приводит к уменьшению содержания растворимой фракции в поверхностном слое, которое имеет градиентный характер от глубины слоя  $h$ . Минимум содержания отмечен на расстоянии 23–32 мкм от поверхности, причем на больших глубинах оно вновь нарастает.

На экспонированной поверхности (до 5 мкм) содержание золь-фракции  $s$  колеблется в широких пределах, что подтверждает сложность хи-

мических превращений, истинный характер которых остается пока не выясненным. Ход кривой на графике зависимости  $s=f(h)$  можно трактовать следующим образом: в тонком поверхностном слое, где вследствие процессов релаксации поглощенная энергия лазерного излучения переходит в тепло, развиваются высокие температуры, приводящие к термоокислительной деструкции и структурированию материала. С увеличением расстояния от поверхности из-за трудностей диффузии кислорода воздуха, создаются условия, в которых у данного полимера основным направлением термических превращений является сшивание [3]. В более глубоких слоях ( $>30$  мкм) из-за умеренной теплопроводности материала и конвективных теплопотерь средняя температура постепенно снижается, а  $s$  соответственно возрастает.

В задачу данной работы входило определение параметров образующейся трехмерной структуры и выяснение их связи с изменением триботехнических свойств поверхностного слоя композита.

Из существующих экспериментальных методов изучения топологии сеток нас наиболее устраивал метод золь-гель-анализа, впервые предложенный для процессов, протекающих под действием излучений высоких энергий [8], но применяющийся также и для процессов термического воздействия на полимеры [9, 10]. Экспериментальный метод определения плотности сетки, основанный на теории набухания сетчатых структур Флори [11], не годился из-за его слабой проработки для наполненных систем, а метод, связанный с измерением температуры стеклования [12], не дал сдвига  $T_c$  после облучения (свидетельство образования редкой сетки).

Топология сетки характеризуется обычно параметром  $M_c$  (ММ участка цепи между двумя сшитыми звенями), который находится из соотношения  $M_c=\omega/q$ , где  $\omega$  – ММ повторяющегося звена полимера,  $q$  – плотность сшивки. В свою очередь  $q=\delta/X_w$ , где  $\delta$  – коэффициент сшивания,  $X_w$  – средневесовая степень полимеризации. Отсюда  $M_c=\omega X_w/\delta$ . Для нахождения  $M_c$  остается найти связь между  $s$  и  $\delta$ .

Общее выражение, связывающее содержание доли гель-фракции  $g=1-s$  с коэффициентом сшивания  $\delta$  зависит от исходного ММР и имеет вид

$$g=\delta g-\frac{1}{2!} \frac{X_z}{X_w} \delta^2 g^2+\frac{1}{3!} \frac{X_{z+1} X_z}{X_w^2} \delta^3 g^3-\dots, \quad (1)$$

где  $X_w$ ,  $X_z$ ,  $X_{z+1}$  и т. д. – значения степеней полимеризации.

В некоторых случаях из уравнения (1) получены выражения, связывающие  $s$  и  $\delta$  в явной форме. Например, для широкого ММР ( $X_w/X_n \rightarrow \infty$ )  $s=1/\delta$ . В общем случае нельзя получить простого аналитического выражения для связи величин  $s$  и  $\delta$ , но значение  $\delta$  можно вычислить для ряда  $\delta g$ , если начальное ММР выражено через степени полимеризации.

Для АЦ  $M_w/M_n=7,6$ . Для определения зависимости  $\delta=f(s)$  необходимо найти численные значения степеней полимеризации. Примем, что распределение макромолекул по длинам цепей в нашем процессе аппроксимируется функцией распределения Шульца, которая часто используется для процессов поликонденсации, сшивания под действием температуры и в других случаях [13]. Эта функция имеет вид

$$Q_n(x)=\frac{\alpha^{k+1}}{\Gamma(k+1)} x^k \exp(-\alpha x), \quad (2)$$

где  $\alpha$  и  $k$  – параметры распределения. Моменты распределения

$$m_0=1, \quad m_1=(k+1)/\alpha, \quad m_2=\frac{(k+2)(k+1)}{\alpha^2} \text{ и т. д.}$$

$$X_n=m_1/m_0=(k+1)/\alpha, \quad X_w=m_2/m_1=(k+2)/\alpha \dots \text{ и т. д.}$$

Исходя из этих выражений можно найти отношения степеней полимеризации

$$X_w/X_n=(k+2)/(k+1), \quad X_z/X_w=(k+3)/(k+2) \text{ и т. д.}$$

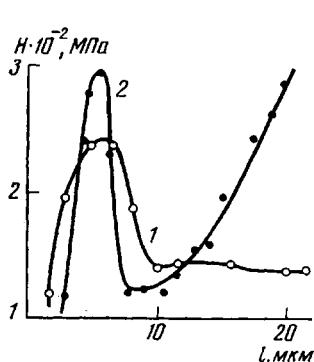


Рис. 3

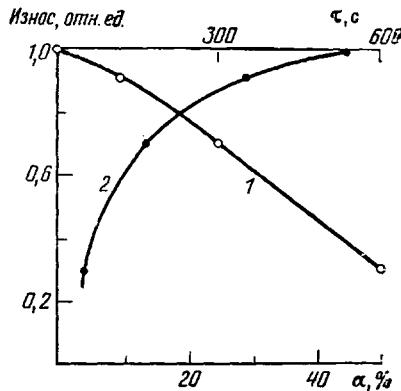


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость микротвердости от глубины для изделия из композитного материала на основе АЦ до (1) и после облучения в течение 600 с (2)

Рис. 4. Зависимость величины износа композитного изделия на основе АЦ от продолжительности облучения (1) и содержания золь-фракции в поверхностном слое (2)

Учитывая, что для АЦ  $X_w/X_n=7,6$ , можно найти  $k$  и из выражения (1) получить ряд  $g=\delta g-(0,967\delta g)^2+(0,949\delta g)^3-\dots\cong\delta g/(1,05+\delta g)$  и в окончательном виде

$$s=1,05/\delta \quad (3)$$

При сравнении полученного выражения с известным для широкого ММР видно, что вычисленные по этим формулам значения будут различаться на 5 %.

Используя найденную зависимость, по экспериментальным значениям  $s$  рассчитали параметры сетки, образующейся в поверхностном слое изделия в результате лазерного облучения. Результаты сведены в таблицу, из которой следует, что при лазерной обработке в поверхностном слое изделия происходит уплотнение сетки от 43 до 17 линейных звеньев на одно сплошное звено. Такая сетка не может привести к сдвигу температуры стеклования, который становится заметным при плотности сетки, соответствующей 10–5 линейным звеньям на одно сплошное звено.

Воздействие излучения на поверхность прессованного изделия вызывает значительное изменение ее физико-механических свойств. На рис. 3 показано изменение твердости поверхностного слоя композитного изделия до и после экспозиции в лазерном луче. Видно, что твердость материала заметно возрастает, причем этот рост наблюдается в узком слое 3–5 мкм и на глубинах более 12 мкм (к сожалению, прибор не позволяет измерить твердость на глубину более 20–25 мкм). Известно, что увеличение твердости материала в общем случае связано с ростом его плотности за счет уменьшения свободного объема [14]. Одной из основных причин этого может быть образование сетки. Если сравнить

**Параметры сетчатой структуры поверхностного слоя изделия из АЦ, наполненного графитом (70 вес. %), после его экспозиции в луче CO<sub>2</sub>-лазера в течение 600 с в квазимпульсном режиме**

Средняя глубина слоя, мкм	$s, \%$	$\delta$	$M_c \cdot 10^{-4}$	$\beta^*$	Средняя глубина слоя, мкм	$s, \%$	$\delta$	$M_c \cdot 10^{-4}$	$\beta^*$
0	45	2,33	1,37	43	35	21	5,07	0,63	20
5	35	2,97	1,08	34	42	25	4,12	0,78	24
12	27	3,92	0,82	25	53	33	3,18	1,00	31
20	21	5,07	0,63	20	$4 \cdot 10^3$		39	2,66	1,20
27	18	5,77	0,55	17					37

\* Среднестатистическое число линейных звеньев цепи на одно сплошное звено.

ход кривых после облучения на рис. 2 и 3, можно заметить, что твердость на глубине более 12 мкм и содержание гель-фракции изменяются симбатно. На глубинах до 5 мкм  $g$  и  $H$ , видимо, также симбатны, однако из-за экспериментальных трудностей установить это достоверно пока не удается.

Градиент величины  $H$  по глубине поверхностного слоя создает благоприятные условия для получения высокой износостойкости материала. На рис. 4 показана зависимость величины износа при трении для различной продолжительности облучения изделия  $\tau$ . Видно, что с ростом  $\tau$  износ изделия снижается. В то же время наблюдается корреляция между уменьшением абсолютного значения износа и ростом содержания гель-фракции. В процессе облучения значительные изменения претерпевает динамический коэффициент трения  $f$ .

$\tau, \text{с}$	0	120	300	600
$f$	0,44–0,63	0,21–0,22	0,20	0,18

Видно, что последний со временем облучения уменьшается по абсолютной величине и стабилизируется. Это явление может быть связано как с изменением физической структуры поверхности («обогащение» поверхности графитом из-за усадки полимерного связующего), так и химической структуры полимера (уменьшение количества полярных групп вследствие деструкции). Ясно, что процессы сшивания являются одной из важнейших причин наблюдаемого изменения триботехнических свойств поверхности, в которой ИК-лазер позволяет создавать сетку с градиентом плотности по глубине. Естественно, изменение физико-механических свойств поверхности связано не только с процессами сшивания. Выяснение механизма этих изменений при воздействии ИК-лазерного излучения будет способствовать созданию материалов с заданным комплексом физико-механических свойств поверхности, что имеет большое прикладное значение.

В заключение авторы приносят благодарность С.-С. А. Павловой за обсуждение результатов и ценные замечания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Сайд-Галиев Э. Е., Никитин Л. Н., Грибова И. А., Краснов А. П., Бекаури В. Н. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 5. С. 1119.
2. Быковский Ю. А., Сокольников А. С., Украинцев В. А., Чистяков А. А. // Тез. докл. IV Всесоюз. симпоз. по лазерной химии. Звенигород, 1985. С. 95.
3. Коршак В. В., Грибова И. А., Сайд-Галиев Э. Е., Краснов А. П., Никитин Л. Н. // Тез. докл. Респ. научно-техн. конф. Устинов, 1985. С. 3.
4. Коршак В. В., Тепляков М. М., Дворикова Р. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 277.
5. Коршак В. В., Грибова И. А., Краснов А. П., Бекаури В. Н., Комарова Л. И., Трохова С. Ш., Дворикова Р. А., Тепляков М. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2625.
6. Коршак В. В., Сайд-Галиев Э. Е., Никитин Л. Н., Адериха В. Н., Краснов А. П., Грибова И. А. // Трение и износ. 1985. Т. 6. № 2. С. 197.
7. Коршак В. В., Сайд-Галиев Э. Е., Тепляков М. М., Никитин Л. Н., Дворикова Р. А., Грибова И. А., Краснов А. П., Бекаури В. Н. О сетчатых структурах, образованных в поверхности композита ИК-лазерным излучением. М., 1985.—Деп. в ВИНИТИ 18.03.85. № 1923.
8. Чарльз А. Ядерные излучения и полимеры. М., 1962. С. 522.
9. Cameron G. G., Davie F. // Makromolek. Chem. 1971. В. 149. S. 169.
10. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства. М., 1979. С. 248.
11. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. N.-Y., 1953. P. 652.
12. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983, с. 248.
13. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М., 1965, с. 268.
14. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск, 1982, с. 255.

**INFLUENCE OF IR-LASER IRRADIATION ON STRUCTURIZATION  
AND SOME PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES  
OF THE COMPOSITIONAL MATERIAL SURFACE**

**Korshak V. V., Gribova I. A., Krasnov A. P., Said-Galiev E. Ye.,  
Teplyakov M. M., Nikitin L. N., Dvorikova R. A.**

**S u m m a r y**

The network structures formed in the surface layers of polymers synthesized from phenylene oligomer having the end acetylene groups under the action of IR-laser irradiation have been calculated. As a result of treatment of the compositional material surface in the laser irradiation field the content of the network structure was increased. The parameters of the network structure of a binder were calculated and the effect of the change of network density on some physico-mechanical properties of the surface was studied.