

УДК 541.64:539.2

## СТРУКТУРА И ТОЛЩИНА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

© 1999 г. В. Г. Назаров\*, С. Н. Васильева\*, Е. Б. Баблюк\*\*, Л. А. Евлампиева\*

\*Военный университет радиационной, химической и биологической защиты  
107005 Москва, Бригадирский пер., 13

\*\*Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей”  
103787 Москва, ул. Садовая, 1, корп. 4

Поступила в редакцию 30.11.98 г.

Принята в печать 22.04.99 г.

Предложены методы определения условной толщины фторированного поверхностного слоя эластомерных композиций, основанные на данных о фрикционных свойствах эластомера и на информации о концентрации фтора в модифицированном образце. Этими методами рассчитана толщина фторированных поверхностных слоев в зависимости от продолжительности фторирования и типа структурных фрагментов, образующихся при модификации. Показано удовлетворительное соответствие результатов, полученных разными методами. Рассмотрена структура поверхности эластомеров при различной продолжительности фторирования и влияние на нее интенсивного истирания образцов. Фторированный слой морфологически отличается от исходного, что наряду с различиями в химическом строении обуславливает пониженную адгезионную активность поверхностно модифицированного эластомера и препятствует его интенсивному износу.

### ВВЕДЕНИЕ

Среди разнообразных способов модификации эластомеров особенно интересной в научном и в практическом аспектах является химическая модификация их поверхности с применением различных реагентов. В ряде работ [1–5] показана эффективность использования элементарного фтора для модификации поверхности полимеров, в том числе эластомеров [6–8]. Подобная обработка позволяет придать эластомерным композициям многие полезные свойства, такие как химическая стойкость, низкая проницаемость, несмачиваемость жидкостями и малая адгезия.

Для оценки полноты протекания реакции фторирования в полимерах используют массовые характеристики введенных функциональных групп, их содержание, отнесенное к объему материала или к площади поверхности, условную толщину модифицированного поверхностного слоя, а также просто условия проведения обработки. Толщина фторированного слоя является в большинстве случаев достаточно эффективной характе-

ристикой, определяющей комплекс свойств модифицированного полимера в целом.

В работе [9] был определен состав и рассчитана условная толщина фторированных слоев в полиолефинах для различных режимов модификации. Состав модифицированных слоев полимерных пленок определяли методом электронной микроскопии для химического анализа, а состава всей пленки – методом элементного анализа. Многокомпонентность эластомерных композиций, содержащих различные ингредиенты, не позволяет получать для них надежные данные перечисленными выше методами. Поэтому в данной работе предпринята попытка определения толщины фторированного слоя расчетно-экспериментальными методами, позволяющими в значительной мере преодолеть указанные затруднения.

Цель настоящей работы – исследование структуры поверхностных фторированных слоев эластомерных композиций и расчет условной толщины модифицированного слоя в зависимости от режима фторирования.

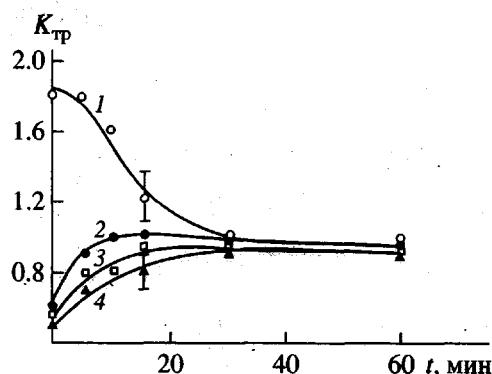


Рис. 1. Зависимости  $K_{tr}$  от времени истирания  $t$  исходного (1) и фторированных (2–4) эластомерных образцов. Время фторирования 3 (2), 6 (3) и 24 ч (4).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали эластомерную композицию на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-26, наполненного белой сажей БС-50. Вулканизующая группа – тиурам Д, сульфенамид Ц, дитиодиморфолин. Образцы в виде пластин толщиной 2 мм вулканизовали при 165°C в течение 15 мин.

Образцы обрабатывали элементарным фтором в смеси с инертным газом по методике [10]. Концентрацию фтора в модифицированном образце  $c_F$  (отношение массы замещенного и присоединенного фтора к массе всего образца) определяли методами элементного анализа и гравиметрии. Коэффициент трения образцов ( $K_{tr}$ ) измеряли на машине торцевого трения МТГ-2 [11]. Образец диаметром 25 мм устанавливали на машину и прижимали к нему с усилием 4 кг металлический индентор диаметром 12 мм и площадью контакта 2 см<sup>2</sup>. После этого образец приводили во вращение со скоростью 120 об/мин. Относительная ошибка измерений  $K_{tr}$  составляет  $\pm 15\%$ . Износ определяли по уменьшению массы образца после истирания в течение 60 мин гравиметрическим способом. Плотность эластомерной композиции определяли пикнометрическим методом [12]. Структуру поверхностных слоев исследовали по микрофотографиям, полученным методом фазового контраста на поляризационном микроскопе Полам Л-211 с увеличением 260× → [13].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенностью фторирования эластомеров по сравнению с полиолефинами является высокая скорость реакций, обусловленная значительным количеством ненасыщенных связей, по которым

легко присоединяются атомы фтора, и большими, как правило, значениями коэффициента диффузии реагента в эластомере. Распространение реакции фторирования в глубь эластомерной композиции происходит вследствие диффузии реагента, который может находиться как в молекулярной ( $F_2$ ), так и в атомарной форме ( $F^*$ ) [14]. Двухкомпонентный характер диффузии реагента, параллельное протекание химической реакции с эластомером и некоторыми ингредиентами, многокомпонентность эластомерной композиции, изменение диффузионных параметров по мере трансформации химического строения поверхностного слоя с одновременным уменьшением его реакционной способности затрудняют анализ подобных систем. Тем не менее возможен оценочный расчет условной толщины фторированного слоя  $d_F$  в зависимости от степени и продолжительности фторирования.

В настоящей работе предложены два метода для расчета величины  $d_F$ . В первом случае толщина фторированного слоя рассчитывается на основе данных по кинетике изменения  $K_{tr}$  и результатов измерения износа модифицированного образца. На рис. 1 представлены кинетические зависимости  $K_{tr}$ , полученные в процессе истирания образцов эластомеров с разной продолжительностью фторирования. Как видно, коэффициент трения существенно изменяется при истирании образцов в течение 60 мин. Для исходного (нефторированного) образца (кривая 1) характерно высокое значение  $K_{tr}$  в начальный момент времени. В процессе истирания  $K_{tr}$  постепенно снижается и выходит на стационарное значение.

Фторирование поверхности эластомерных образцов приводит к значительному уменьшению начального значения  $K_{tr}$ , что обусловлено образованием на поверхности эластомера модифицированного фторсодержащего слоя с низкой адгезионной активностью. С увеличением продолжительности истирания коэффициент трения постепенно возрастает (кривые 2–4) и достигает стационарного значения, что свидетельствует об уменьшении толщины поверхностного фторированного слоя в результате его истирания. При продолжительности фторирования 3 ч (кривая 2) фторированный поверхностный слой полностью истирается уже через 10 мин, при модификации в течение 6 ч (кривая 3) – через 15 мин, а при фторировании в течение 24 ч (кривая 4) – через 30 мин истирания в заданных экспериментальных условиях.

Уменьшение  $K_{tr}$  при фторировании заметно влияет на износ образцов (рис. 2). Видно, что с увеличением продолжительности фторирования износ образцов уменьшается и при времени

фторирования 24 ч становится почти в 2 раза ниже, чем у исходного образца. Эта тенденция обусловлена увеличением толщины модифицированного поверхностного слоя и степени трансформации его химического строения.

Условная толщина фторированного слоя может быть определена по уравнению

$$d_F = V_F/S, \quad (1)$$

где  $V_F$  – объем фторированного слоя эластомера,  $S$  – площадь поверхности контакта эластомерного образца с индентором. Величину  $V_F$  рассчитывали по формуле

$$V_F = m_F/\rho, \quad (2)$$

где  $m_F$  и  $\rho$  – масса и плотность поверхностного фторированного слоя. Массу фторированного слоя в первом приближении считали равной массе поверхностного слоя, который истирается в период времени от начала испытания до тех пор, пока не достигается стационарное значение  $K_{tp}$ , близкое к таковому для исходного образца. Время достижения стационарного значения  $K_{tp}$ , т.е. время функционирования фторированного слоя  $t_F$ , составляет 10, 15 и 30 мин соответственно для образцов, фторированных в течение 3, 6 и 24 ч.

Плотность поверхностного слоя эластомера, приближающегося по составу к фторкаучукам (при продолжительности фторирования 24 ч), была принята равной плотности сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом с учетом входящих в состав эластомерной композиции ингредиентов, а именно 1.72 г/см<sup>3</sup>. Плотность нефторированной эластомерной композиции составляет 1.26 г/см<sup>3</sup>. Для модифицированных слоев, полученных при продолжительности фторирования 3 и 6 ч, значения плотности определены линейной интерполяцией и составляют 1.33 и 1.40 г/см<sup>3</sup>. Износ образцов измеряли после 60 мин истириания. Значения износа для 10, 15 и 30 мин истириания рассчитывали, допуская, что эта величина прямо пропорциональна продолжительности истириания. Результаты расчета условной толщины фторированного слоя по уравнению (1) представлены на рис. 2 в зависимости от продолжительности фторирования.

Второй подход к оценке толщины фторированного слоя связан с определением концентрации фтора  $c_F$  в модифицированном образце [15]. В этом методе предполагается полное замещение атомов водорода на атомы фтора и присоединение последних по кратной связи в поверхностном слое бутадиен-нитрильного каучука СКН-26, элементарное звено которого

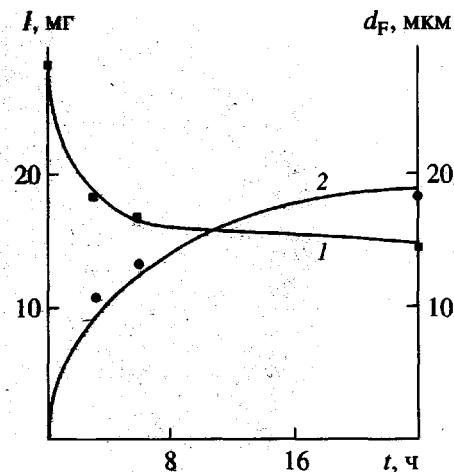


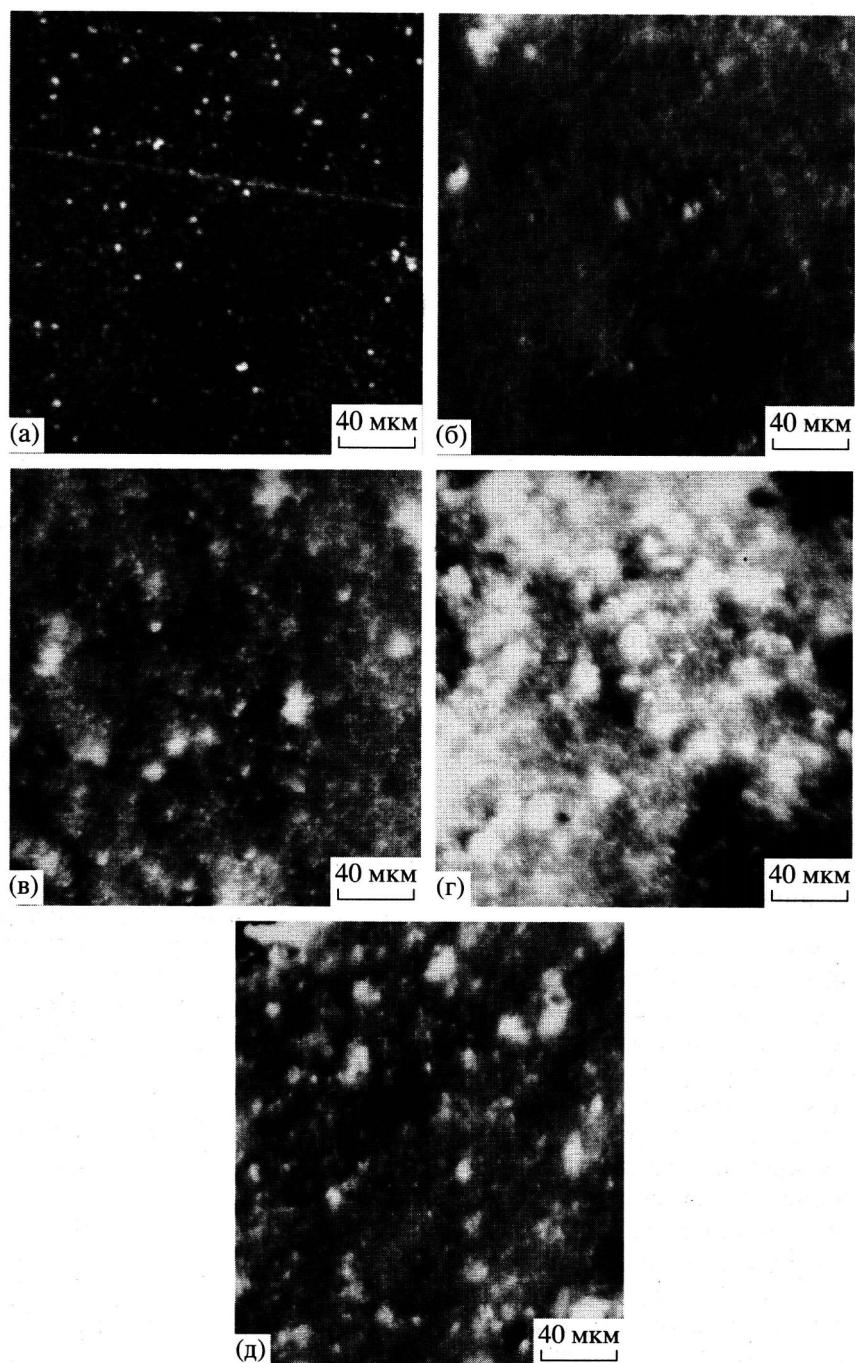
Рис. 2. Зависимости износа  $I$  после 60 мин истириания (1) и условной толщины фторированного поверхностного слоя (2) эластомерных образцов от продолжительности фторирования  $t$ .

$-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_4-(\text{CH}_2-\text{CHCN})-$ , содержит 26 мас. ч. нитрила акриловой кислоты. В результате этих реакций образуется сополимер  $(\text{C}_{19}\text{NF}_{35})_n$  с содержанием фтора  $c_{Fmax} = 73$  мас. %, и при двусторонней обработке образца в виде пластины толщиной  $d$

Условная толщина фторированных слоев эластомера для различных режимов фторирования

Эластомер	$c_{Fmax}$ , мас. %	Время фторирования, ч	$c_F$ , мас. %	$d_F^*$ , мкм
$(\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NF}_8)_n$	36	3	0.12	8.0 (11)
		6	0.47	13 (14)
		24	0.64	18 (19)
$(\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NF}_{16})_n$	41	3	0.12	5.3
		6	0.47	9.2
		24	0.64	12
$(\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{NF}_{24})_n$	59	3	0.12	4.5
		6	0.47	7.3
		24	0.64	10
$(\text{C}_{19}\text{NF}_{35})_n$	73	3	0.12	3.9
		6	0.47	6.4
		24	0.64	8.3

\* В скобках даны значения  $d_F$ , полученные первым методом.



**Рис. 3.** Микрофотографии поверхности исходного (а, г) и фторированных (б, в, д) образцов до (а–в) и после истириания в течение 15 мин (г, д). Время фторирования 3 (б) и 24 ч (в, д).

толщина фторированного слоя  $d_F$  рассчитывается, как в работах [9, 15], из соотношения

$$2d_F/d = c_F/c_{F\max} \quad (3)$$

Однако при фторировании полимеров полного замещения атомов водорода на атомы фтора не происходит даже в течение 2 суток [9]. Известно, что при галоидировании бутадиеновых каучу-

ков в основном происходит присоединение фтора по двойным связям [16, 17]. В этом случае состав элементарного звена сополимера может быть выражен формулой ( $C_{19}H_{27}NF_8$ ). Наряду с этим могут образовываться и другие фторированные фрагменты эластомерной матрицы. В таблице представлены рассчитанные по уравнению (3) значения условной толщины фторированного слоя при разных

режимах фторирования и формировании в поверхностном слое фторированных фрагментов различного состава. Как видно,  $d_F$  изменяется в широких пределах.

Отметим, что около 35 мас. % состава эластомерной композиции приходится на относительно инертные к действию фтора ингредиенты и практически не подвергается фторированию.

При фторировании диеновых эластомеров преобладает присоединение фтора по двойным связям и основным продуктом реакции является сополимер с элементарным звеном  $(C_{19}H_{27}NF_8)_n$ . Размеры фторированного слоя, полученные для сополимера этого состава, близки к размерам, определенным первым методом (таблица). Различие результатов, полученных двумя разными методами, составляет 27, 7 и 5% для продолжительности фторирования 3, 6 и 24 ч соответственно. Чем больше продолжительность фторирования, тем лучше соответствие результатов.

Полученные величины  $d_F$  для исследованной эластомерной композиции на порядок больше размеров фторированных слоев, рассчитанных для ПЭНП в работе [9], что обусловлено рассмотренными выше особенностями фторирования эластомеров.

Для выявления структурно-морфологических особенностей фторированных поверхностных слоев проводили микрофотографирование методом фазового контраста исходных и модифицированных образцов эластомеров до и после их испытаний на истирание.

При микроскопическом исследовании поверхности эластомерной композиции обнаружено, что с увеличением продолжительности фторирования (рис. За–Зв) поверхность образца становится более шероховатой. Наблюдаемая тенденция обусловлена частичным протеканием реакций деструкции эластомера и некоторых ингредиентов (с различной скоростью) с одновременным присоединением фтора по двойным связям и образованием фторированного эластомера, что проявляется на микрофотографиях как увеличение количества и относительной доли структурных микронеоднородностей.

Микрофотографии поверхности исходного и фторированного в течение 24 ч образцов эластомера после их испытания на машине трения в течение 15 мин показаны на рис. Зг, Зд. У исходного образца наблюдается значительное повреждение поверхностных слоев (на микрофотографии поврежденные участки имеют белый цвет и более "рыхлую" структуру), тогда как поверхностный

слой фторированного образца практически не истирается и не разрушается, что обусловлено его повышенной микротвердостью и пониженной адгезионной активностью [6, 8].

Авторы выражают благодарность А.В. Хомякову за ценные рекомендации при проведении экспериментальных исследований на машине МТТ-2.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Clark D.T., Feast W.J., Masgrave W.K.R., Ritchie I. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. № 4. P. 857.
- Hayes L.J., Dixon D.D. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. P. 1907.
- Назаров В.Г., Манин В.Н., Беляков В.К. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 9. С. 675.
- Назаров В.Г., Столяров В.П., Евлампиева Л.А., Фокин А.В. // Докл. РАН. 1996. Т. 350. № 5. С. 639.
- Назаров В.Г. // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 2. С. 226.
- Назаров В.Г., Седов В.В., Громов А.Н., Столяров В.П. // Сб. докл. I Рос. конф. резинщиков. М., 1993. С. 201.
- Тупицын М.А., Юрцев Л.Н., Юрловский В.С., Назаров В.Г. // Сб. докл. VII Симп. "Проблемы шин и резинокордных композитов". М., 1996. С. 44.
- Пятов И.С., Крылова С.Н., Чернавцева Т.А., Тихонова С.В., Евлампиева Л.А., Столяров В.П., Назаров В.Г. // Сб. докл. IX Симп. "Проблемы шин и резинокордных композитов". М., 1998. С. 79.
- Назаров В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 4. С. 734.
- Назаров В.Г., Денисов Е.И., Громов А.Н., Клепиков Е.С., Бантыш А.Н. // Пласт. массы. 1993. № 5. С. 31.
- Залавков В.А., Насоскин В.И., Семенов А.В., Скок В.М., Хомяков А.В. // Современные методы и средства исследования внешнего трения. М.: ВНИИФТРИ, 1980. С. 84.
- ГОСТ 267-60. Резина. Методы определения плотности. М.: Изд-во стандартов, 1968.
- Сахарова М.С., Черкасов Ю.А. // Инверсионный метод минералогических исследований. М.: МГУ, 1970.
- Sheppard W.A., Sharts C.M. // Organic Fluorine Chemistry. New York: W.A. Benjamin Inc., 1969.
- Mohr J.M., Paul D.R., Turn Y., Mlsna T., Lagow R.J. // J. Membr. Sci. 1991. V 55. P. 149.
- Догадкин Б.А. // Химия эластомеров. М.: Химия, 1972. С. 165.
- Химические реакции полимеров/Под ред. Феттеса Е. М.: Мир, 1967. Т. 1. № 132.

**Structure and Properties of the Surface Layer in Modified Elastomers****V. G. Nazarov\*, S. N. Vasil'eva\*, E. B. Bablyuk\*\*, and L. A. Evlampieva\****\*Military University of Radiation, Chemical, and Biological Protection,  
Brigadirskii per. 13, Moscow, 107005 Russia**\*\*Research Institute of Organic Semiproducts and Dyes, State Scientific Center of the Russian Federation;  
Bol'shaya Sadovaya ul. 1/4, Moscow, 103787 Russia*

**Abstract**—Methods for determining an effective thickness of the surface layer in fluorinated elastomer compositions using data on their friction behavior and the fluorine concentration in a modified sample are proposed. These methods were used to calculate the thickness of a fluorinated surface layer as a function of the fluorination duration and the type of structural fragments formed upon the modification. The results obtained by various methods are in a satisfactory agreement. Dependence of the surface structure of elastomers on the fluorination duration and the effect of intensive wear of a sample are considered. The morphology of a fluorinated layer differs from the initial one, which, together with differences in chemical structure, results in a lower adhesivity of the elastomer with modified surface and prevents its intensive wear.