

УДК 541(64+14):539.2

ОСОБЕННОСТИ СШИВКИ ФТОРКАУЧУКА СКФ-32 ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ ЛАЗЕРА

© 2003 г. В. В. Чапуркин, С. Е. Тескер, Е. И. Тескер, С. В. Кокорина

Волгоградский государственный технический университет
400131 Волгоград, пр. Ленина, 28

Поступила в редакцию 29.05.2002 г.
Принята в печать 05.08.2002 г.

Методом ИК-спектроскопии изучены процессы сшивки сополимера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом (СКФ-32) в пленках, под действием излучения лазера. Установлено, что лазерное излучение формирует во фторполимерных пленках непредельные структуры, участвующие в процессах сшивки. Излучение лазера с частотой 943 cm^{-1} способствует разрыву связей C–Cl и C–F, активизируя процессы сшивки макромолекул полимера.

Особенности лазерного воздействия на полимерные материалы определяются возможностью реализации термического (равновесного) и атермического (неравновесного) путей реакции. Взаимодействие излучения лазера с материалом условно можно разделить на несколько стадий: поглощение света веществом; перенос энергии и вещества (процессы тепло- и массообмена) и собственно химическая реакция. При термическом пути диссипации энергия излучения превращается в тепловую вследствие быстрого распределения между колебательными, вращательными и поступательными степенями свободы, достижения стационарного состояния, в котором колебательное движение находится в тепловом равновесии с поступательным и вращательным движением и вызывает резкий подъем температуры.

Если реакция происходит до этого подъема температуры, значит, реализуется атермический (неравновесный) путь. При этом равновесного распределения энергии между реагирующими компонентами системы может не наступить. Есть мнение, что тепловая энергия определяет свойства полимеров, подвергнутых лазерному облучению [1]. Вместе с тем можно предположить, что оба пути диссипации энергии не исключают друг друга, а преимущество того или иного распределения определяется химическим строением полимера. Возможно также и проявление синергизма в этих процессах.

E-mail: kokorina@vistcom.ru (Чапуркин Виктор Васильевич).

Сополимер трифторхлорэтилена с винилиденфторидом (СКФ-32) относится к фторкаучукам, широко используемым в промышленности для получения резино-технических изделий с повышенными физическими, химическими и триботехническими свойствами. Покрытия и резины на основе СКФ-32 обладают высокими защитными свойствами, устойчивы в химически активных средах. Основным недостатком таких покрытий является пониженная адгезионная прочность связи покрытий с подложкой. Использование излучения лазера для обработки поверхности фторполимерных покрытий позволяет решить эту проблему. Кроме того, снижаются требования к предварительной обработке поверхности, создаются коррозионно- и износостойкие слои на поверхности покрытия, образуются новые химические соединения на поверхности, повышающие свойства покрытий после совместной обработки покрытий и подложки [2–4]. В связи с развитием промышленных методов лазерной обработки возникает вопрос об особенностях такого воздействия на процессы структурных превращений в цепях макромолекул фторкаучуков, которые ранее не изучали.

Цель настоящей работы – выяснение влияния лазерного излучения на формирование структуры полимерной пленки на основе фторкаучука СКФ-32.

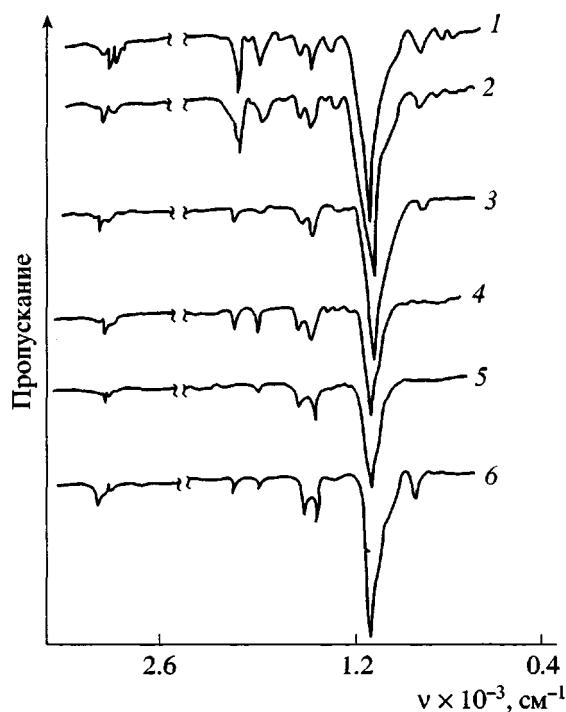


Рис. 1. ИК-спектры пленок на основе СКФ-32 ($d = 100$ мкм): 1 – исходная; 2–5 – пленки, обработанные лазером в течение 3 (2), 4 (3), 5 (4) и 6 мин (5); 6 – пленка, термостатированная при 150°C в течение 2 ч.

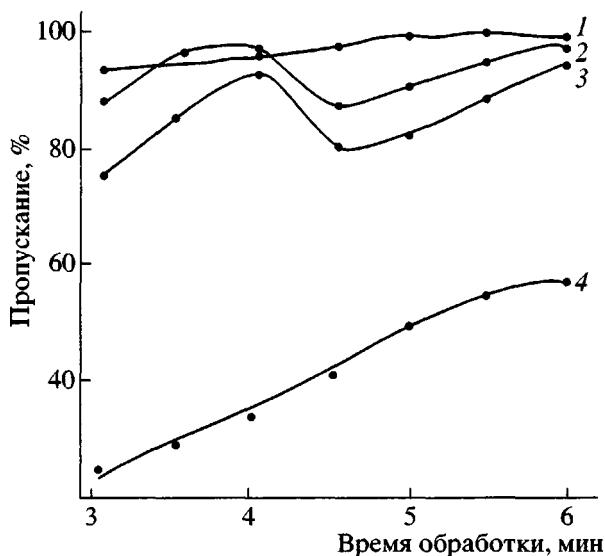


Рис. 2. Зависимость интенсивности пропускания от времени воздействия лазерного излучения для полос 700–740 (1), 1100–1170 (2), 1580–1620 (3) и 1700–1740 cm^{-1} (4).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки на основе СКФ-32 получали нанесением раствора СКФ-32 в ацетоне на металлические

грибки, поверхность которых шлифовали до зеркального блеска. В раствор фторкаучука вводили 4 мас. ч. пероксидного инициатора [(ди-*трет*-бутил-перокси)фенилметан]. Образцы облучали непрерывным CO_2 -лазером ($\lambda = 10.6$ мкм, $v = 943 \text{ см}^{-1}$). Мощность излучения составляла 300 Вт. Для сравнительных исследований проводили термообработку образцов при 150°C в течение 2 ч. Структурные изменения материалов всех образцов изучали методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре "Specord". Полученные ИК-спектры представлены на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектр исходного образца – немодифицированной пленки СКФ-32 (рис. 1, кривая 1) соответствует литературным данным [5]. Малоинтенсивная полоса поглощения в области 1740 и 1600 cm^{-1} связана с наличием в исходном фторкаучуке двойных связей у концевых групп (например, $-\text{CH}=\text{CF}_2$), либо ненасыщенных группировок коротких полисопряженных структур, либо двойных связей в середине цепи. Интенсивная полоса поглощения в области 1100–1160 cm^{-1} отвечает валентным колебаниям связей C–F. Значительно более низкая интенсивность полосы поглощения 900 cm^{-1} характерна для валентных колебаний связей C–Cl.

Рассмотрение спектров пленок СКФ-32, подвергнутых воздействию лазерного излучения (рис. 1, кривые 2–5), показывает, что в результате лазерного воздействия в спектре уменьшается интенсивность полос поглощения связей C–F (1100–1160 cm^{-1}) и C–Cl (880–900 cm^{-1}).

Уменьшение интенсивности во времени происходит практически линейно для связей C–Cl и C–F (рис. 2, кривые 1, 4), что определяется особенностями лазерного воздействия. В то же время при термическом воздействии на фторполимерные пленки (рис. 1, кривая 6) эффективность процессов структурирования зависит в основном от концентрации радикалов пероксидного инициатора, и интенсивность полосы поглощения связей C–F практически не изменяется во времени.

Таким образом, как следует из ИК-спектров, воздействие лазерного излучения на фторполимерную пленку приводит к расщеплению связей C–F и C–Cl, что обусловливает процессы как сшив-

ки макромолекул полимера, так и его частичной деструкции.

Характер изменения интенсивности полос поглощения, относящихся к кратным связям 1700–1740 и 1580–1620 cm^{-1} весьма сложен (рис. 2).

Как показано на рис. 1 и 2, при облучении фторпленки излучением лазера в начальный период времени (до 4 мин) происходит уменьшение интенсивности полос поглощения концевых (1700–1740 cm^{-1}) групп $\text{CH} = \text{CF}_2$ и коротких полисопряженных структур и связей $-\text{CH}=\text{CF}-$ (1580–1620 cm^{-1}), что, вероятно, связано с их участием в сшивке макромолекул фторполимера. После облучения в течение 4 мин резко возрастает интенсивность поглощения в указанных областях спектра, что может объясняться разрывом связей $\text{C}-\text{F}$ и $\text{C}-\text{Cl}$ и образованием в начальный период кратных связей ввиду недостаточного количества энергии в системе для быстрого протекания процессов сшивки. После воздействия излучения лазера в течение 5 мин вновь наблюдается резкое уменьшение интенсивности рассматриваемых полос поглощения, что указывает на участие образованных структур с кратными связями в процессах сшивки фторкаучука.

Необходимо отметить, что воздействие излучения лазера на фторпленки не приводит к появлению интенсивной широкой полосы поглощения в области 1800 cm^{-1} , как это имеет место при радиационном воздействии [5]. Это позволяет предположить, что в процессе облучения пленок излучением лазера исчезают отдельные двойные связи, при этом происходит сшивка полимера, но не образуются сопряженные системы с вновь возникающими двойными связями, дающие полосы поглощения в области 1800 cm^{-1} .

При изучении термического воздействия на фторкаучуки указанного эффекта не наблюдали.

Чтобы исключить влияние металлической подложки на процессы при облучении пленок, был проведен дополнительный эксперимент, в котором пленки нанесли на оптически прозрачную подложку из хлористого натрия. На рис. 3 представлены ИК-спектры этих пленок до и после воздействия излучения лазера.

Анализ спектров показывает, что сложный характер изменения интенсивностей полос поглощения 1700–1740 и 1580–1620 cm^{-1} , относящихся к

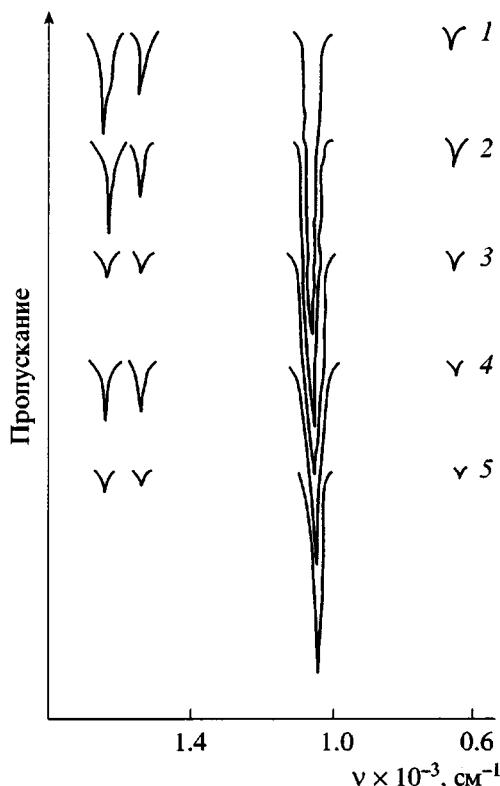


Рис. 3. ИК-спектры пленок на подложке хлористого натрия: 1 – исходная; 2–5 – пленки, обработанные лазером в течение 3 (2), 4 (3), 5 (4) и 6 мин (5).

непредельным группам, повторяется и в этом случае. Исходя из полученных результатов, можно предположить, что в начальный момент реакции (до 4 мин) реализуется атермический (неравновесный) путь реакции. Это и объясняет “скачок” интенсивности полос поглощения при образовании вторичных структур с кратными связями. Затем накопленное системой количество энергии достигает уровня, при котором возможен термический (равновесный) путь реакции сшивки макромолекул фторполимера, чем и вызвано резкое уменьшение интенсивности соответствующих полос поглощения спектров. При этом естественно предположить, что оба процесса (термический и атермический) протекают одновременно и именно синергизм в процессах сшивки фторкаучука под воздействием лазера и обуславливает особенности наблюдавшихся реакций структурирования.

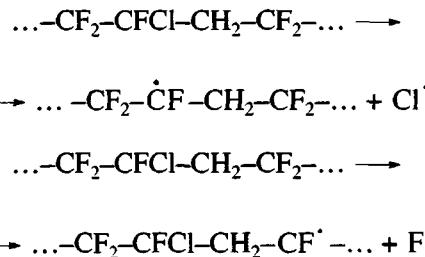
Сравнение процессов воздействия излучения лазера на пленки, нанесенные на подложки из NaCl и стали, показывает, что уменьшение интенсивностей полос 1100–1160 и 880–900 cm^{-1} для

пленок на подложке NaCl в 3 раза меньше, чем при использовании металлической подложки. Таким образом, можно считать, что основной вклад в процессы сшивки пленок СКФ-32 излучением лазера на металлической подложке вносит тепловое воздействие, эффект которого усиливается атермической составляющей.

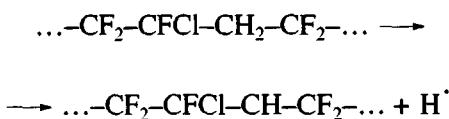
Параллельно с процессами сшивания идут процессы деструкции фторкаучука и происходит образование двойных связей различного типа: $-CF=CF_2$, $-CH=CF-$ и $-CH=CF_2$, которые принимают участие во вторичных реакциях. Об этом свидетельствует уменьшение интенсивности полос в области 1700–1740 cm^{-1} во времени. Связи такого типа могут участвовать в дальнейшем в формировании сшивок.

Отсутствие на ИК-спектрах полос поглощения гидроксильных и кислородсодержащих групп свидетельствует о том, что при воздействии излучения лазера на СКФ-32 процессы окисления и взаимодействия с парами воды не наблюдаются.

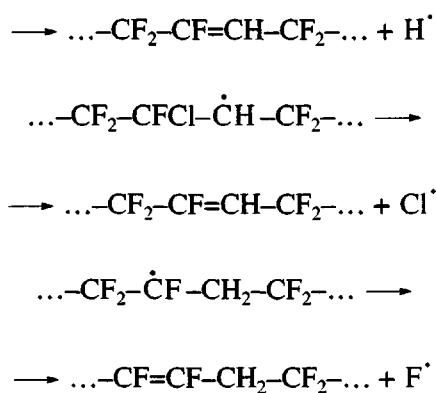
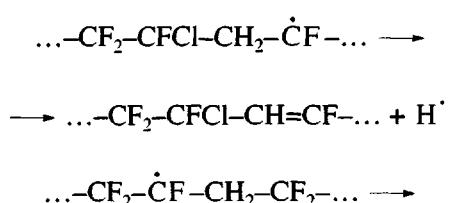
Установлено, что под действием излучения лазера на фторкаучук протекают реакции с разрывом связей C–F и C–Cl, на что указывают данные ИК-спектров.



Также идут реакции с отрывом атома водорода



В дальнейшем кратные связи образуются при отщеплении атома фтора, хлора или водорода от углеродного атома близи радикала



Отсутствие поглощения в области 1800 cm^{-1} свидетельствует о малой вероятности протекания гетеролитических реакций. Более вероятно образование двойных связей по радикальному механизму. Структурирование и деструкция углеродных цепей могут быть результатом перегруппировки радикалов. Сшивание этих цепей происходит при взаимодействии полимерных радикалов друг с другом или с двойным связями. Образующиеся радикалы могут стабилизироваться путем реакции диспропорционирования и при этом вероятен разрыв макромолекул фторкаучука. Содержание во фторкаучуке СКФ-32 трифторхлорэтиленовых фрагментов влияет на скорость структурирования сополимера в процессе лазерного воздействия. Известно, что при радиационном облучении структурирование начинается с отщепления атома водорода или иона водорода от метиленовой группы цепи [6]. Одновременно с процессами структурирования при облучении происходит выделение большого количества фтористого или хлористого водорода. Авторы [6], учитывая большую энергию гомолитической диссоциации связи C–F (485 кДж/моль), считают более вероятным ионный механизм отщепления гологеноводорода, на что также указывает образование кислородсодержащих и гидроксильных групп. При лазерном воздействии на фторкаучук этих групп не обнаружено в ИК-спектрах, что свидетельствуют в пользу радикального механизма структурирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Сайд-Галиев Э.Е., Никитин Л.Н. // Механика композитных материалов. 1992. № 6. С. 329.
- Маркус К., Аллен К. // Трение и износ. 1993. Т.14. № 4. С. 662.

3. Углов А.А., Фомин А.Д., Наумкин А.О., Пекшев П.Ю., Смурров И.Ю., Игнатьев М.Б. // Физика и химия обработки материалов. 1987. № 4. С. 78.
4. Углов А.А., Смурров И.Ю., Игнатьев Б.В., Фомин А.Д., Игнатьев М.Б. // Защитные покрытия в машиностроении. 1987. № 1. С. 64.
5. Галил-Оглы Ф.А., Новиков А.С., Нудельман З.Н. Фторкаучуки и резины на их основе. М.: Химия, 1966.
6. Новиков А.С., Карпов В.Л., Галил-Оглы Ф.А., Словохотова Н.А., Дюмаева Т.Н. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 11. № 4. С. 485.

The Specific Features of Laser-Induced Crosslinking of Fluorinated Rubber SKF-32

V. V. Chapurkin, S. E. Tesker, E. I. Tesker, and S. V. Kokorina

*Volgograd State Technical University,
pr. Lenina 28, Volgograd, 400131 Russia*

Abstract—The process of laser-induced crosslinking of a chlorotrifluoroethylene copolymer with vinylidene fluoride (SKF-32) was studied using IR spectroscopy. It was found that laser radiation produces in fluoropolymer films unsaturated structures participating in crosslinking processes. Laser radiation at a frequency of 943 cm^{-1} facilitates the dissociation of C–Cl and C–F bonds, enhancing the crosslinking of polymer macromolecules.