

## Адгезионная связь между полиамидом и сталью

© В.И. Веттегрень,<sup>1</sup> А.Я. Башкарев,<sup>2</sup> А.В. Савицкий,<sup>1</sup> И.П. Щербаков,<sup>1</sup> В.В. Сытов,<sup>3</sup> Р.И. Мамалимов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> ООО НПК „СТЭП“,  
198099 Санкт Петербург, Россия  
e-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 24 декабря 2014 г.)

Получены спектры флуоресценции и инфракрасного поглощения покрытий, образующихся после нанесения порошка из полиамида 6 на стальную пластину, нагретую выше температуры плавления полимера и последующего охлаждения до комнатной температуры. Обнаружено, что в спектрах покрытия энергия  $\pi^* \rightarrow n$  перехода в С–О-связях полиамида уменьшается. Одновременно в спектрах инфракрасного поглощения максимум полосы, приписанной деформационным колебаниям N–H связей, смещается в длинноволновую сторону. Эти явления объяснены образованием координационных связей между ионами  $Fe^{2+}$ , диффундировавшими из стали в полимер, и атомами азота, входящими в состав молекул полиамида 6. В результате около поверхности стали образуется диффузный слой толщиной до  $100 \mu m$ , насыщенный координационными соединениями. Образование координационного соединения вызывает сжатие скелета молекул полиамида 6 на  $\sim 0,06\%$ . В результате около поверхности раздела полиамид 6–сталь образуется слой полиамида, прочность которого выше прочности вышележащих слоев.

### Введение

Одним из путей повышения износостойкости узлов трения тяжело нагруженных машин и механизмов стало применение полиамидов (РА) в качестве антифрикционных покрытий поверхностей трущихся стальных деталей. Это связано с рядом достоинств таких покрытий: технологичностью, высокой износостойкостью, малым коэффициентом трения, низкой стоимостью по сравнению с высококачественными цветными металлами, сокращением расходов на эксплуатацию и ремонт механизмов и т.д. [1–4].

Самый распространенный способ получения покрытий заключается в нанесении порошка полиамида на поверхность детали, разогретой выше температуры плавления полимера. После остывания РА образует покрытие, связанное со сталью прочной адгезионной связью. Однако природа адгезионной связи между РА и сталью до сих пор неизвестна.

Мы обратили внимание, что молекулы РА имеют в своем составе атомы азота, которые обладают двумя неподеленными электронами и могут служить донорами электронов. Положительно заряженные ионы  $Fe^{2+}$  имеют свободные гибридные  $d$ -орбитали, и могут выступать в роли акцепторов. Они могут диффундировать с поверхности стали в расплав полиамида, вступать в обменное взаимодействие с атомами азота и образовывать координационные соединения [5–9]. В результате около поверхности металла должен формироваться „диффузный“ слой, насыщенный такими соединениями.

В работах [10,11] методами фотолюминесценции (PL) и инфракрасной (IR) спектроскопии было исследовано

строение пленок эпоксидного клея на поверхностях стали 3 и титанового сплава. Молекулы клея тоже имеют в своем составе атомы азота. Было обнаружено, что в слое клея толщиной  $\approx 100 \mu m$  на поверхности этих металлов действительно образуются координационные соединения, что приводит к смещению полос в PL- и IR-спектрах.

Настоящая работа продолжает цикл этих исследований. В ней изложены результаты исследования строения покрытия из полиамида 6 (РА 6) со сталью 3 методами PL- и IR-спектроскопии. Химическая формула его повторяющегося звена  $PA\ 6-CONH(CH_2)_5$ . Предполагалось, что образование координационных соединений между атомами азота, содержащимися в молекулах РА 6, и ионами  $Fe^{2+}$  будет вызывать смещение полос в PL- и IR-спектрах.

Спектры-PL образцов регистрировали под углом  $10^\circ$  к направлению луча импульсного лазера LGI-21, энергия излучения — 3.68 eV. Регистрация PL осуществлялась оптоволоконным спектрометром AvaSpec-ULSi2048L-USB2 OEM, имеющим спектральное разрешение — 0.01 eV. Излучение лазера с энергией 3.68 eV попадает в область полосы поглощения С=О-связей и возбуждает  $n \rightarrow \pi^*$ -переход в нем [12]. Излучение при обратном переходе, наблюдается в области 2–3 eV [13,14].

Амплитуда колебаний электрического вектора излучения лазера затухает экспоненциально от поверхности в глубь образца. Глубина  $h$ , на которой она уменьшается в  $e \sim 2.7$  раз ( $e$  — основание натуральных логарифмов), а интенсивность излучений — в  $e^2 \sim 8$  раз, соответствует эффективной толщине поверхностного слоя, о которой несет информацию спектр PL. Для определения

$h$  измеряли интенсивности света лазера до  $I_0$  и после прохождения через  $I$  пленку клея толщиной  $d$ . Затем величину эффективной толщины рассчитывали по формуле  $h = d / \ln(I_0/I)$ . Оказалось, что  $h \sim 20 \mu\text{m}$ .

IR-спектры записывали на инфракрасном фурье-спектрометре (FTIR) IR-21 „Prestige“ с разрешением  $2 \text{ cm}^{-1}$ . С этой целью пластина из стали 3 с покрытием из ПА 6 толщиной  $\sim 20 \mu\text{m}$  устанавливалась на предметный столик приставки для отражения, и на нее под углом  $10^\circ$  направлялся луч света, выходящий из интерферометра FTIR. В покрытии свет преломлялся и, пройдя через него под углом  $6^\circ$ , достигал поверхности металла, отражался, проходил еще раз через покрытие, преломлялся на его поверхности и при помощи зеркала направлялся к приемнику спектрометра. Одновременно были записаны спектры поглощения пленок толщиной  $\sim 40 \mu\text{m}$ .

Интенсивность поглощения полосы  $2862 \text{ cm}^{-1}$  D(2862), приписанной валентным колебаниям  $\text{CH}_2$  группировок в ПА 6, зависит только от пути, который проходит ИК-излучение в образце. Поэтому она использовалась в качестве меры толщины. Для удобства анализа экспериментальных данных значения оптической плотности поглощения  $D(\nu)$  на частоте  $\nu$  в исследованных областях IR-спектра делились на D(2862).

## Спектр PL ПА 6

В спектрах PL-пленок ПА 6 (рис. 1) наблюдаются 2 максимума —  $2.49 \text{ eV}$  и  $\sim 2.9 \text{ eV}$ . Первый приписан  $\pi^* \rightarrow n$ -переходу [14]. Второй максимум состоит по крайней мере из трех сильно наложенных друг на друга максимумов. Их природа неясна. В дальнейшем мы будем исследовать — как изменяется положение максимума  $2.49 \text{ eV}$  в спектрах PL при образовании адгезионной связи ПА 6 со сталью.

На рис. 2 показаны спектры PL-пленок, нанесенных на поверхность стальной пластинки при температуре

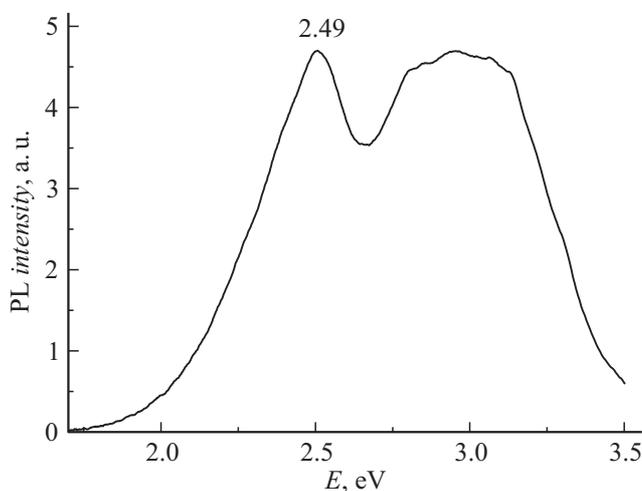


Рис. 1. Спектр PL пленки ПА 6.

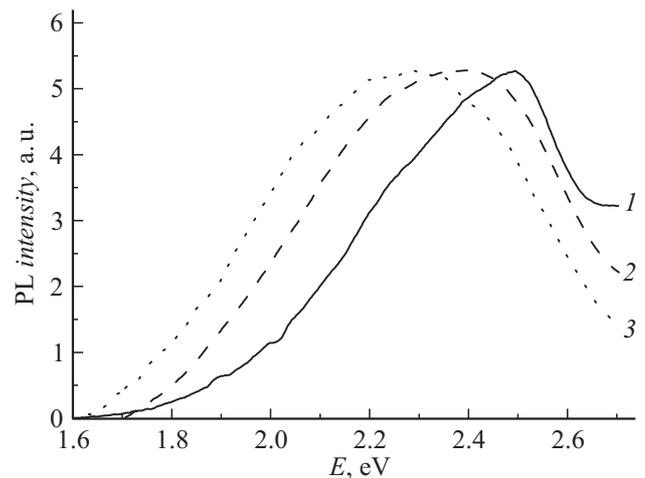


Рис. 2. Смещение полосы  $2.49 \text{ eV}$  при изменении толщины  $d$  покрытия ПА 6 на поверхности стали 3.  $d, \mu\text{m}$ : 1 — 1, 2 — 20, 3 — 120.

$520 \text{ K}$  (температура плавления ПА 6 —  $488 \text{ K}$ ), а затем охлажденных на воздухе до комнатной температуры. Видно, что при уменьшении толщины пленок максимум полосы  $2.49 \text{ eV}$  смещается в сторону низких энергий.

Известно, что при образовании координационных соединений между ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и атомами азота, [15–18] энергия  $\pi^* \rightarrow n$ -перехода в  $\text{C}=\text{O}$ -группировках уменьшается. Поэтому наблюдаемое изменение энергии этого перехода указывает на образование координационных соединений между ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и атомами азота, входящими в состав молекул ПА 6.

## ИК-спектры покрытия

Другое доказательство образования координационных соединений было получено в результате анализа IR-спектров покрытия. На рис. 3 показаны IR-спектры поглощения пленки и покрытия на поверхности стали ПА 6 в области  $620\text{--}780 \text{ cm}^{-1}$ . Полоса  $697.5 \text{ cm}^{-1}$  приписана деформационным колебаниям N–H-связей, а  $729.5 \text{ cm}^{-1}$  — деформационным колебаниям  $\text{CH}_2$ -группировок [19–21]. Видно, что в спектре покрытия максимум полосы, приписанной деформационным колебаниям N–H-связей, смещен в сторону низких частот на  $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$ . Так как при растяжении связей частота колебаний уменьшается, то смещение полос в сторону низких частот показывает, что длина связей N–H покрытия увеличена. Одновременно, согласно теории [24–26], должен расти и коэффициент поглощения.

## Зависимость энергии перехода $\pi^* \rightarrow n$ от толщины покрытия

Зависимость смещения энергии перехода  $\pi^* \rightarrow n$  —  $\Delta E = E_c - E_f$  ( $E_f$  и  $E_c$  — энергии перехода в покрытии

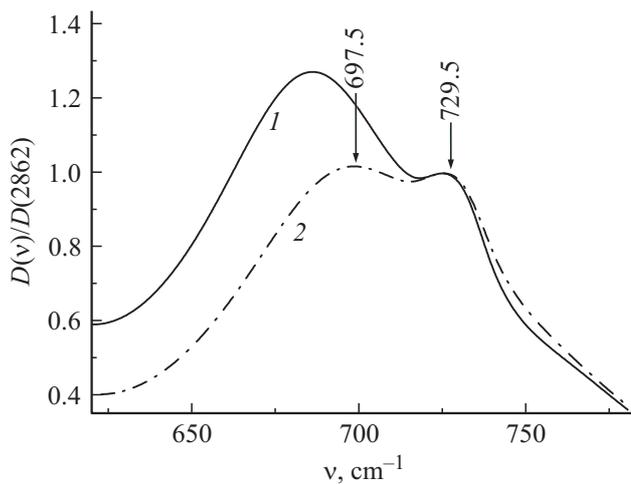


Рис. 3. Фрагмент IR спектра поглощения покрытия на поверхности стали (1) и пленки PA 6 (2).

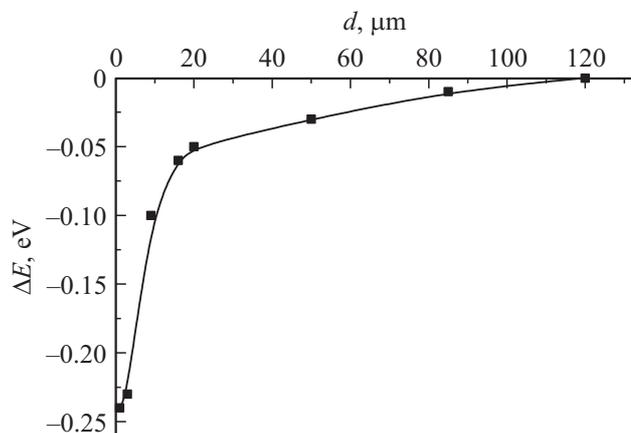


Рис. 4. Зависимость смещения энергии  $\pi^* \rightarrow n$  при увеличении толщины пленки PA 6.

и пленке соответственно) толщины покрытия показана на рис. 4.

Видно, что наклон зависимости  $\Delta E$  уменьшается, когда толщина покрытия превышает  $\sim 20 \mu\text{m}$ . Изменение наклона не случайно. Как уже упоминалось, глубина проникновения излучения лазера в образец составляет  $\sim 20 \mu\text{m}$ . Поэтому для покрытий, толщина которых меньше  $20 \mu\text{m}$ , значение  $E_f$  усреднено по толщине покрытия. Для покрытий, толщина которых больше  $\sim 40 \mu\text{m}$ , величина  $E_f$  соответствует энергии, усредненной по слою, начало которого отстоит от поверхности покрытия на расстояние  $\sim 20 \mu\text{m}$ . Очевидно, что концентрация координационных соединений в таких слоях существенно меньше, чем в слое толщиной  $20 \mu\text{m}$ , что и приводит к изменению наклона.

Отсутствие смещения в пленке толщиной  $120 \mu\text{m}$  показывает, что за время, пока температура покрытия уменьшалась от  $440 \text{ K}$  до комнатной, ионы  $\text{Fe}^{2+}$  успели диффундировать на глубину  $\sim 120 \mu\text{m}$  от грани-

цы раздела сталь—PA 6. Таким образом, данные РЛ-спектроскопии показывают, что ионы  $\text{Fe}^{2+}$  за время остывания расплава ( $\sim 1 \text{ min}$ ) от  $520$  до  $\sim 300 \text{ K}$  успевают в PA 6 на расстояние  $\sim 100 \mu\text{m}$  и образовать координационные соединения с молекулами PA 6.

## Роль координационной связи в адгезионной прочности покрытия

Рассмотрение поверхности разрыва адгезионного соединения PA 6 со сталью в оптический микроскоп показало, что трещина проходит не по границе раздела между сталью и покрытием, а на некотором расстоянии ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) от нее. Исследования температурных зависимостей прочности адгезионных соединений стали с PA 6 [27] показали, что энергия разрыва адгезионных соединений равна энергии разрыва молекул PA 6. Это означает, что прочность адгезионного соединения задана прочностью PA 6 на некотором расстоянии от поверхности раздела PA 6—сталь.

В этой связи представляется важным, что в IR-спектрах покрытия частота полосы  $929 \text{ cm}^{-1}$ , приписанной валентным колебаниям углерод-углеродных связей в основном скелете молекул PA 6 [28], увеличена на  $\sim 6 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 5). Частота максимума этой полосы при растяжении молекулы уменьшается, а сжатии — растет [22,23]. Поэтому, смещение максимума этой полосы в сторону высоких частот показывает, что скелет молекулы PA 6 при образовании координационного соединения сжат. Величина смещения  $\Delta\nu$  связана с деформацией  $\varepsilon$  уравнением [22,23]:

$$\Delta\nu = -G\nu(0)\varepsilon,$$

где  $G$  — модовый параметр Грюнайзена, а  $\nu(0)$  — частота колебаний недеформированной молекулы. Для

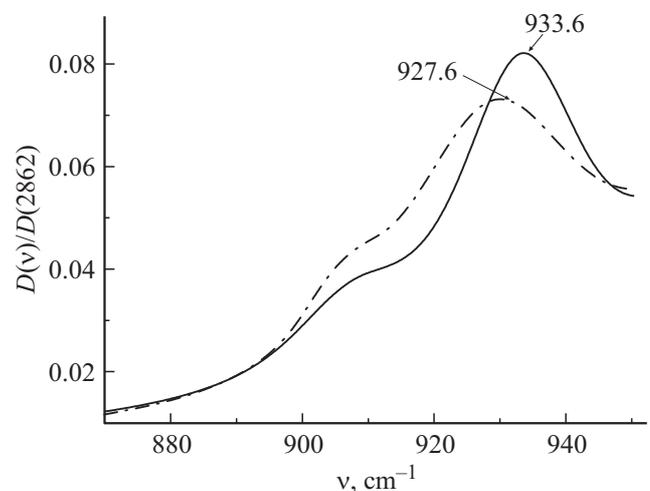


Рис. 5. Полоса валентных колебаний углерод-углеродных связей в скелете молекул PA 6 в IR-спектрах покрытия (1) и пленки (2).

валентных колебаний углерод-углеродных связей в молекуле PA 6  $Gv(0) = 925 \text{ cm}^{-1}$  [29]. Подставив измененное значение частоты в это уравнение, находим величину сжатия скелета молекулы PA 6: на  $\varepsilon \sim 0.64\%$ .

Величина эффективного напряжения сжатия, которое нужно приложить к скелету молекулы, чтобы сжать его на 0.64%, составляет:  $\sigma_{ef} = E_C \varepsilon_C = 270 \cdot 0.0064 \approx 1.72 \text{ GPa}$  (где  $E_C$  — модуль упругости молекул PA 6  $\approx 270 \text{ GPa}$  [30]).

С другой стороны, испытания на разрывной машине показали, прочность пленки PA-6  $\approx 500 \text{ MPa}$ , т.е. в  $\sim 3$  раза меньше. Именно поэтому трещина при разрыве адгезионного соединения проходит выше, чем граница раздела между PA 6 и сталью, приблизительно на  $100 \mu\text{m}$ , т.е. в том месте, куда не проникли ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , образующие координационную связь с молекулой PA 6.

## Заключение

После нанесения расплавленного покрытия из PA 6 на поверхность стали 3 ионы  $\text{Fe}^{2+}$  диффундируют из нее в покрытие и устанавливают координационную связь с атомами азота, входящими в состав молекул полимера. Это приводит к образованию диффузионного слоя толщиной  $\sim 100 \mu\text{m}$ , насыщенного координационными соединениями. Прочность такого слоя больше, чем прочность полимера.

## Список литературы

- [1] Белый В.А., Довгало В.А., Юркевич О.Р. Полимерные покрытия. Минск: Наука и техника, 1976. 416 с.
- [2] Башкарев А.Я., Миронов Н.И., Семенов В.П. Пластмассы в строительных и землеройных машинах. Л.: Машиностроение, 1981. 192 с.
- [3] Белый В.А., Егоренков Н.И., Плещачевский Ю.М. Адгезия полимеров к металлам. Минск: Наука и техника, 1971. 288 с.
- [4] Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттегрень В.И. Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. СПб.: Политехника, 1993. 475 с.
- [5] Crossland J.L., Tyler D.R. // Coordination Chemistry Reviews. 2010. Vol. 254. P. 1883–1894.
- [6] Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н., Васильева В.П., Васильев В.П., Киселева В.Л., Белоногов К.Н., Гостикин В.П. Физическая химия. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. М.: Высш. шк., 2001. 319 с.
- [7] Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. Л.: Госхимиздат, 1959. 608 с.
- [8] Delahay P. Double layer and electrode kinetics. NY: J. Wiley & Sons, 1965. 321 p.
- [9] Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. Л.: Химия, 1987. 288 с.
- [10] Веттегрень В.И., Мамалимов Р.И., Савицкий А.В., Щербаков И.П., Сытов В.В., Сытов В.А. // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 3. С. 133–136.
- [11] Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Мамалимов Р.И., Савицкий А.В., Щербаков И.П., Сытов В.А., Сытов В.В. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 2. С. 88–93.
- [12] Воронков М.Г., Курпиченко С.В., Кейко В.В., Шерстяникова Л.В. // Известия АН СССР. 1975. № 11. С. 2471–2474.
- [13] Yi-Chun Kung, Sheng-Huei Hsiao // J. Mater. Chem. 2010. Vol. 20. P. 5481–5492.
- [14] Веттегрень В.И., Савицкий А.В., Щербаков И.П. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 14. С. 88–93.
- [15] Fuse N., Okada M., Ohki Y., Murata Y., Sekiguchi Y., Tanaka T. // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2008. Vol. 15. N 5. P. 1215–1223.
- [16] Rawashdeh-Omary M.A., Rashdan M.D., Dharanipathi S., Elbjeirami O., Rameshb P., Rasika Dias. H.V. // Chem. Commun. 2011. Vol. 47. N 3. P. 1160–1162.
- [17] Smitha S., Haseena V.S., Narayanan T.N., Mary A.P.R., Ajayan P.M., Puthumana J., Aziz A.A., Aburto R.R., Mani S.A., Joy P.A., Anantharaman M.R. // Mater. Express. 2012. Vol. 2. N 4. P. 265–274.
- [18] Li P., Fang L., Zhou H., Zhang W., Wang X., Li N., Zhong H., Tang B. // Chem. Eur. J. 2011. Vol. 17. P. 10 520–10 523.
- [19] Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. Ultraspektroskopische untersuhungen an polymeren. Berlin: Akademie Verlag, 1972. 670 s.
- [20] Jakes J., Krimm S. // Spectrochim. Acta. 1971. Vol. 27. P. 19–34.
- [21] Jakes J., Schmidt H., Schneider B. // Collection Czechoslov. Chem. Commun. 1965. Vol. 30. P. 996–1008.
- [22] Vettegren V.I., Novak I.I. // J Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed. 1973. Vol. 11. P. 2135–2142.
- [23] Vettegren V.I., Novak I.I., Friedland K.Ju. // Intern. J. Fracture. 1975. Vol. 11. P. 789–801.
- [24] Huggins C.M., Pimentel G.C. // J. Phys. Chem. 1956. Vol. 60. N 12. P. 1615–1619.
- [25] Pimentel G.C., McClellan A.L. Hydrogen Bond. NY: W.H. Freeman & Co Ltd. 475 p.
- [26] Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group frequencies. Tables and Charts. 3 Ed. Chichester: J. Wiley. 349 p.
- [27] Веттегрень В.И., Кулик В.Б., Башкарев А.Я., Лебедев А.А., Сытов В.А. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 20. С. 42–48.
- [28] Веттегрень В.И., Иванов С.А., Мамалимов Р.И. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 10. С. 107–113.
- [29] Веттегрень В.И., Слуцкер А.И., Гиляров В.Л., Кулик В.Б., Тутенков Л.С. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 8. С. 1528–1534.
- [30] Tashiro K., Tadokoro H. // Macromolecules. 1981. Vol. 14. P. 781–785.