

Влияние адсорбированной подложкой воды на деструкцию полиамидов

В контактном слое полимер—металл

В. Н. КОРСАКОВ, О. Ф. ПОЗДНЯКОВ, Н. З. ЕВТЮКОВ, А. Д. ЯКОВЛЕВ, Ю. А. РЕМИЗОВ (ЛТИ им. Ленсовета)

Пк из порошковых полиамидов обладают рядом ценных физико-механических и защитных свойств и широко применяются в различных отраслях промышленности. Однако невысокая адгезионная прочность и отсутствие ее стабильности при экспозиции в воде ограничивает применение таких Пк.

Наблюдаемое снижение адгезионной прочности объясняют конкурентной адсорбцией на подложке молекул воды и макромолекул полимера [1] и снижением когезионной прочности полимера в адгезионном слое в результате протекания термоокислительных процессов [2].

В настоящее время общепризнано, что в обычных условиях формирования Пк на поверхности металла всегда присутствует хемо- и физически адсорбированная вода, удерживаемая за счет силы водородных связей [3]. Известно также, что химическая активность такой адсорбированной воды превосходит активность ее в объеме. Поскольку полиамиды содержат гидролитически неустойчивые $-NH-CO-$ связи, такая вода при нагревании в процессе получения Пк может существенно изменить химическое строение полимера в контактном слое.

Целью описываемой работы являлось исследование влияния адсорбированной на поверхности металла воды на деструкционные процессы, происходящие в контактном слое полимера при формировании Пк.

В экспериментах использовали очищенный переосаждением алифатический полиамид П-АК-60/40. Подложкой служили металлические ленты из никеля, тантала и железа толщиной 0,2 мм. Термодеструкцию исследовали с помощью времяпролетного масс-спектрометра и хроматомасс-спектрометра LKB 2051. На подложку из разбавленных растворов (растворитель - смесь спирта и хлороформа) наносили ультратонкие слои полимера, которые можно рассматривать в качестве модели переходной зоны полимер-металл [4]. Образцы получаемых таким способом Пк помещали в камеру масс-спектрометра и проводили термодеструкцию в вакууме при давлении $7 \cdot 10^{-5}$ Па.

До нанесения на подложки Пк этим же методом (термодесорбции) определяли количество воды, адсорбированной на поверхности металлов. Результаты опытов представлены на рис. табл. 1.

Из рис. 1 видно, что термодеструкция воды с поверхности металлов проходит в две стадии. На первой стадии (ей соответствует первый максимум на кинетической

кривой) удаляется физически адсорбированный слой воды. Максимум на кинетической кривой десорбции находится в интервале $140-180^\circ\text{C}$ для разных металлов. Энергия активации (E) термодесорбции, вычисленная по закону Аррениуса, в этом случае равна $38-42$ кДж/моль. Количество физически адсорбированной воды составляет $(4-5) \cdot 10^{14}$ молекул на 1 см^2 площади поверхности. На второй стадии с поверхности удаляется хемосорбированная вода (максимум на кинетической кривой в интервале $340-380^\circ\text{C}$). Величина E термодесорбции на второй стадии составляет $50-72$ кДж/моль. Количество десорбированной воды неодинаково для разных металлов: оно зависит от их каталитической активности.

Анализ масс-спектров и кинетики выхода летучих продуктов деструкции свободной (от влияния подложки) пленки полиамида показал, что интенсивный распад полиамида начинается при 350°C . Летучие продукты содержат CO , CO_2 , H_2O , циклопентанол, ϵ -капролактam, синильную кислоту. Малые количества дополнительно выделившихся предельных и непредельных углеводородов

Таблица 1

Металл	I стадия			II стадия		
	Температура максимума десорбции, $^\circ\text{C}$	Количество десорбированных молекул $\cdot 10^{-14}/\text{см}^2$	Энергия активации десорбции, кДж/моль	Температура максимума десорбции, $^\circ\text{C}$	Количество десорбированных молекул $\cdot 10^{-14}/\text{см}^2$	Энергия активации десорбции, кДж/моль
Fe	140	5	42 ± 8	360	7	72 ± 9
Ta	150	4	32 ± 9	340	3	73 ± 9
Ni	180	5	38 ± 8	360	8	50 ± 8

идентифицировать не удалось. Образование ϵ -капролактама и циклопентанола может быть связано с гомолитическим разрывом связи $-NH-CO-$; в-капролактam может образоваться и при разрыве связи $-C(=O)-NH-$ [5]. Энергия активации термодеструкции, вычисленная по аррениусовским зависимостям скорости выделения ϵ -капролактама и диклопентанола, составила 170 ± 10 кДж/моль.

Высокие значения E_a термодеструкции свидетельствуют о том, что образование ϵ -капролактама и циклопентанола в данном случае происходит

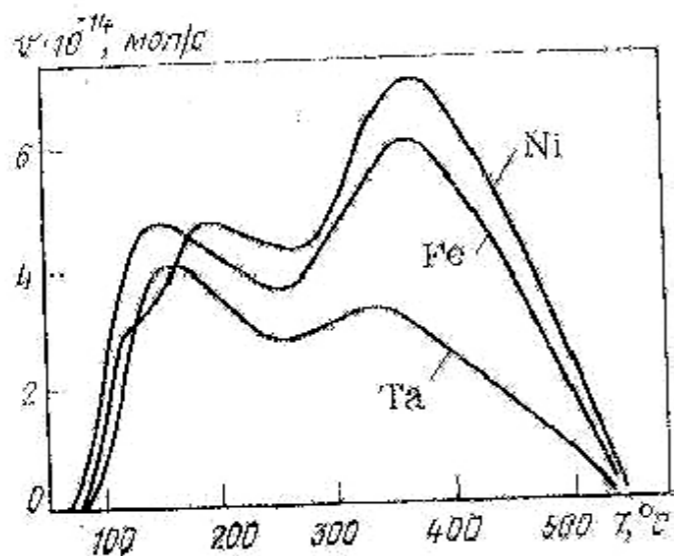


Рис. 1. Зависимость скорости десорбции адсорбированной на поверхности металлов воды от температуры.

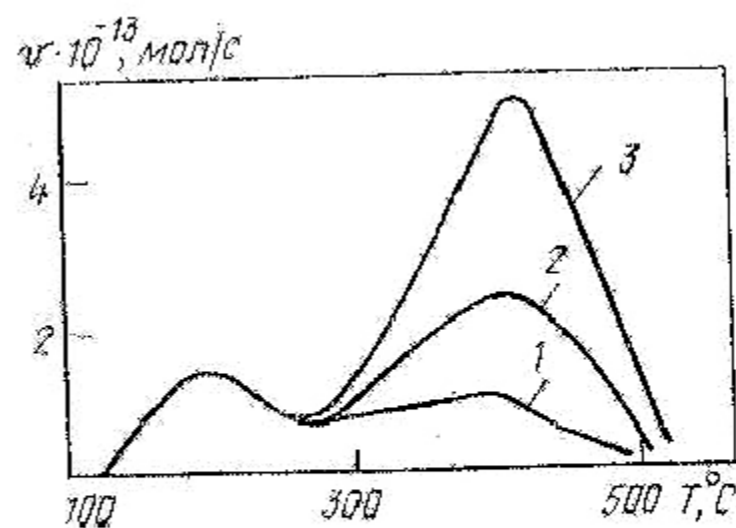


Рис. 2. Зависимость скорости выделения ϵ -капролактама при термодеструкции ультратонких пленок П-АК 60/40 различной толщины (1—10; 2—100; 3—1000 Å) от температуры.

Таблица

Среднемас- совая толщ. на пленок, А/см ²	Температура максимума, °С	Энергия ак- тивации, кДж/моль	Количество зарегистри- рованных де- фектов, № 10 ⁻¹³
1000	190 ± 10	46 ± 8	1,0
	410 ± 10	170 ± 10	5,2
100	185 ± 10	42 ± 8	1,1
	400 ± 10	155 ± 10	3,4
10	180 ± 10	42 ± 8	1,2
	390 ± 10	145 ± 9	1,1

преимущественно по радикальному механизму.

При изучении образцов полиамида, нанесенного на подложку в виде ультратонких пленок, обнаружены отличия в термодеструкции от блочного образца (рис. 2). Выделение е-капролактама начинается при более низких температурах и идет в две стадии. Так, температура максимума на кинетической кривой первой стадии находится в интервале от 180 до 190 °С. Отмечается также более низкая E_a образования е-капролактама на этой стадии — 42-46 кДж/моль (табл. 2). Характерно, что E_a и количество выделяющегося е-капролактама (его оценивали по площади под кинетической кривой) не зависят от толщины пленки полиамида (которую варьировали от 10 до 1000 А).

Температуры максимумов на кинетических кривых термодесорбции воды и выделения е-капролактама на мерной стадии практически совпадают.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что при формировании Пк из порошков полиамидов на границе раздела полимер — металл вследствие воздействия адсорбированной воды протекают гидролитические процессы, приводящие к образованию е-капролактама и других низкомолекулярных продуктов. Эти продукты, адсорбируясь на границе раздела, снижают адгезионную прочность Пк, делая ее одновременно и нестабильной.

Были проведены эксперименты, исключаяющие нежелательное действие адсорбированной воды на полимер. С этой целью получали Пк из порошковой краски марки П-12АП-1 на основе полиамида-12.

Подложку (обезжиренную ацетоном алюминиевую фольгу) нагревали до 400 °С 5 мин (при этом с поверхности удалялась физически адсорбированная вода), охлаждали до 220-230 °С и наносили электростатическим распылением порошковую и краску.

Параллельно краску наносили на непрогретый контрольный образец.

В обоих случаях Пк формировали при 220 °С 20 мин. Адгезионную прочность Пк измеряли методом отслаивания под углом 180. Стабильность адгезионной прочности оценивали по изменению ее при экспозиции Пк в воде. Результаты сравнительных испытаний Пк приведены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что исходная адгезионная прочность Пк на контрольном образце равна 500 Н/м; она падает до нуля уже через 2 сут экспозиции в воде. Исходная адгезионная прочность Пк, полученных на предварительно прогретой подложке, почти вдвое больше — 950 Н/м. Одновременно улучшается и ее стабильность при экспозиции в воде.

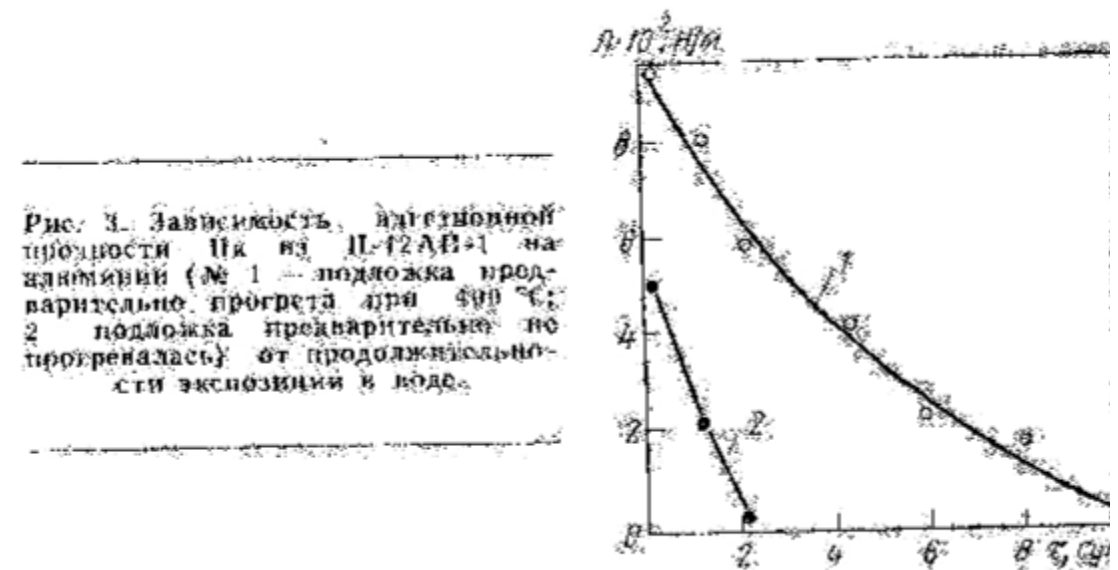


Рис. 3. Зависимость адгезионной прочности Пк из П-12АП-1 на эпоксидной (№ 1 — подложка предварительно прогрета при 400 °С; 2 — подложка предварительно не прогрета) от продолжительности экспозиции в воде.

Аналогичные результаты достигаются при связывании физически адсорбированной воды с помощью химических соединений, например при обработке поверхности металла раствором толуйлендиизоцианата.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что любые технологические приемы, направленные на удаление физически адсорбированной на металле воды, позволят увеличить как исходную адгезионную прочность полиамидных Пк, так и ее стабильность при эксплуатации.

Литература

1. Песецкий С. С., Егоренков Н. И., Щербаков С. В. Коллоид, ж., 1981, г. 43, Да 5, с. 992 III.
2. Млынский В. Л., Егоренков И. И., Белый В. А. Физико-химическая механика материалов 1975. № 2, с. 83 86.
3. Композитные материалы. Поверхности раздела в полимерных композитах, Под ред. Э. Плюдемана. ЧТ. 0. М., «Мир», 1978. 293 с.
4. Поздняков О. Ф. и др. Высокомолекулярное соединение, 1978, т. А20, JMe II. с. 2494—2498,
5. Hesselstrom T. e. a. J. Text. Res., 1952, № 22. p. 7-12 746.