

05;07;11;12

Деформация химических связей в молекулах покрытия из полиамида 6 на поверхности стали

© В.И. Веттегрень,¹ С.А. Иванов,² Р.И. Мамалимов¹¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный политехнический институт,
195251 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 1 марта 2011 г.)

Методом инфракрасной (IR) спектроскопии изучены структура и напряжения на химических связях в покрытии толщиной $20\ \mu\text{m}$ из полиамида 6 (РА 6) на поверхности стали. Найдено, что молекулы РА 6 ориентированы параллельно поверхности металла, а содержание метастабильной кристаллической γ и мезоморфной β -фаз в них в два раза меньше, чем в пленках из РА 6. В кристаллической α -фазе скелет молекул сжат, а химические связи в „боковом положении“ к нему — растянуты. Концентрация перенапряженных (растянутых до удлинений, близких к разрывному) участков скелета молекул в мезоморфной β -фазе выше, чем в пленке. Эти эффекты объяснены изменением спектра низкочастотных колебаний РА 6 на границе с металлом.

В последнее время в тяжело нагруженных узлах трения машин и механизмов широко используются антифрикционные полимерные покрытия толщиной менее $0.3\ \text{mm}$ [1,2]. Такое покрытие, удерживаемое на металлической подложке силами адгезионного взаимодействия, способно воспринимать нагрузки, в несколько раз превосходящие допустимые для полимера в монолите. Одновременно малая толщина слоя обеспечивает стабильность зазоров при тепловом расширении в воздушной атмосфере и при набухании в воде. Однако со временем адгезионная связь между полимером и металлом разрывается и покрытие отслаивается. Принято считать, что отслаивание обусловлено напряжениями из-за значительного (на порядок) различия коэффициентов теплового расширения полимера и металла. Поэтому широкое распространение получил метод измерения напряжений в покрытии, основанный на измерении изгиба тонкой металлической пластины при остывании расплава полимера до комнатной температуры. При расчете напряжений предполагается, что коэффициент теплового расширения покрытия и модуль его упругости на границе с металлом такие же, как и в блоке полимера. Рассчитанные таким способом внутренние напряжения имеют положительные значения и растут при увеличении толщины покрытия.

Однако в последние годы было установлено, что это предположение не корректно: вблизи границы раздела с любым твердым телом коэффициент теплового расширения, теплоемкость, теплопроводность, прочность и упругость заметно изменяются [3–9]. В этой связи представляет интерес исследование напряжений в полимерном покрытии методами, которые не зависят от указанного предположения. В работах [10,11] для этой цели было использовано явление смещения полос в IR-спектрах полимеров при деформации химических

связей. Исследования, проведенные к настоящему моменту времени [12–18], показали, что величина смещения $\Delta\nu$ частоты колебаний химических связей пропорциональна их относительной деформации ϵ

$$\Delta\nu = -G\nu_0\epsilon, \quad (1)$$

где G — параметр Грюнайзена, ν_0 — частота колебаний недеформированных связей. Теория этого явления была разработана в работах [19–21].

В упомянутых исследованиях [10,11] измеряли смещение частоты колебаний скелета молекул в IR-спектрах покрытия из смеси (РА 6/66) на стали 45. Обнаружено, что скелет молекул не растянут, как следует из данных по изгибу металлической пластины, а сжат. Величина сжимающих напряжений почти на два порядка превосходила значение, вычисленное из изгиба пластины, и с увеличением толщины покрытия не росла, а уменьшалась. Это означает, что сжатие скелета молекул в покрытии не может быть вызвано различием коэффициентов теплового расширения полимера и металла. Природа эффекта осталась невыясненной.

Это обстоятельство стимулировало постановку настоящей работы. В первую очередь было решено выяснить: существует ли такой же эффект для РА 6. Химическая формула повторяющегося звена этого полимера — $[\text{CONH}(\text{CH}_2)_5]_n$, причем величина n достигает нескольких тысяч. Выбор этого полимера для исследования вызван тем, что он широко используется в качестве покрытия стальных деталей в тяжело нагруженных узлах трения машин [1,2]. Представляло интерес: деформирован ли только скелет молекулы или также и „боковые“ по отношению к нему связи CH , $\text{C}=\text{O}$ и NH в таком полимере? Необходимо было также предложить объяснение наблюдаемого эффекта.

Методика эксперимента

Исследуемые образцы представляли собой покрытия толщиной $\approx 20 \mu\text{m}$ на круглых шайбах толщиной 4 mm и диаметром 27 mm из стали 45, изготовленные из порошка РА 6 дисперсностью $\sim 250 \mu\text{m}$. Перед нанесением покрытия для увеличения коэффициента отражения света шайбы полировали алмазными порошками. Параметр шероховатости полированных пластин составлял $0.16 \mu\text{m}$. Толщина покрытия задавалась с помощью калибровочной рамки из алюминия. На шайбу устанавливали рамку, внутрь нее насыпали порошок полимера и покрывали его прокладкой из фторопласта. Затем шайбу с порошком помещали в пресс, в котором расплавляли порошок при температуре 570 K и давлении 20 МПа. Шайбу с расплавом вынимали из пресса и охлаждали до комнатной температуры со скоростью $\approx 1 \text{ K/s}$ обдуванием струей воздуха.

Кроме того, были приготовлены пленки толщиной от 20 до $40 \mu\text{m}$. В этом случае на поверхность шайбы накладывали пленку из фторопласта, на нее устанавливали рамку из алюминия, внутрь нее насыпали порошок полимера и покрывали его такой же прокладкой из фторопласта. Затем шайбу помещали в пресс и расплавляли порошок. Далее расплав вынимали из пресса и охлаждали до комнатной температуры со скоростью $\approx 1 \text{ K/s}$ или 1 K/min .

Чтобы исследовать структуру покрытия и пленок и определить деформацию химических связей в молекулах РА 6, анализировали интенсивность и положение максимума полос поглощения в IR спектрах, которые записывали на инфракрасном фурье-спектрометре (FTIRS) IR-21 „Prestige“ с разрешением 2 cm^{-1} . С этой целью пластина с покрытием устанавливалась на предметный столик приставки для отражения и на нее под углом 10° направляли луч света, выходящий из интерферометра FTIRS. В покрытии свет преломлялся и, пройдя через него под углом 6° (показатель преломления РА 6 $n \approx 1.6$), 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 пропускания пленок.

Полосы в IR-спектре РА 6, как правило, сильно накладываются друг на друга, что существенно затрудняет определение частоты их максимума и формы. В работах [22–24] было показано, что полосы, соответствующие колебаниям атомов в последовательностях из повторяющихся звеньев, имеют дисперсионную форму

$$D(\nu) = \frac{D(\nu_0) \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2},$$

где $D(\nu)$ и $D(\nu_0)$ — оптические плотности на частотах ν и ν_0 (ν_0 — частота максимума полосы), Γ — ширина полосы на половине высоты (оптической плотности в максимуме полосы). Поэтому для исследования структу-

ры и напряжений разлагали спектр на составляющие его симметричные дисперсионные полосы. Затем определяли положение их максимума и вычисляли интегральные значения оптической плотности.

Ширина пучка IR-излучения, проходящего через пленку или покрытие РА 6 в IR-21 „Prestige“ составляет $\approx 2 \text{ cm}$. В пределах площади пучка толщина пленки и покрытия варьировала в пределах $\approx 2 \mu\text{m}$. Это обусловило неконтролируемые вариации оптической плотности на $\approx 10\%$. Чтобы нивелировать влияние вариаций толщины на результаты измерений, значения оптической плотности D каждой полосы делили на оптическую плотность в максимуме „стандартной“ полосы 2862 cm^{-1} — $D(2862)$.

IR-спектр пленок и покрытия

Для анализа строения покрытия и пленки РА 6 были выбраны четыре участка IR-спектра: 420–860, 870–950, 940–1040 и $3150\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$, показанные на рис. 1, 4. Частоты полос, интегральная интенсивность и положение максимума которых использованы для изучения структуры и напряжений, приведены в таблице. Все полосы (кроме 929 cm^{-1}) приписаны [25–31] колебаниям N–H, C=O- и C–H-связей, находящихся в „боковом“ положении к основному скелету молекулы. Полоса 929 cm^{-1} в [25,26] приписана валентным колебаниям фрагмента CONH основного скелета молекул РА 6, а в [27] — валентным колебаниям всего повторяющегося звена молекул РА 6. Чтобы выяснить, каким колебаниям следует ее приписать, был проведен расчет спектра колебаний соединения $\text{CH}_3\text{CONH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$. Если отбросить в этой формуле две концевые CH_3 группы, то оставшаяся часть представляет собой вышеприведенную формулу повторяющегося звена молекулы РА 6. Сначала был произведен квантово-химический расчет

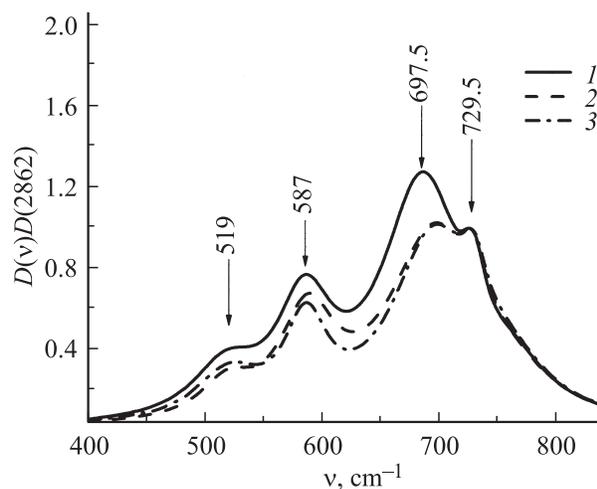


Рис. 1. Полосы деформационных колебаний C=O- и N–H-связей в IR-спектрах покрытия (1) и пленок, полученных при охлаждении расплава со скоростями 1 K/min (2) и 1 K/s (3).

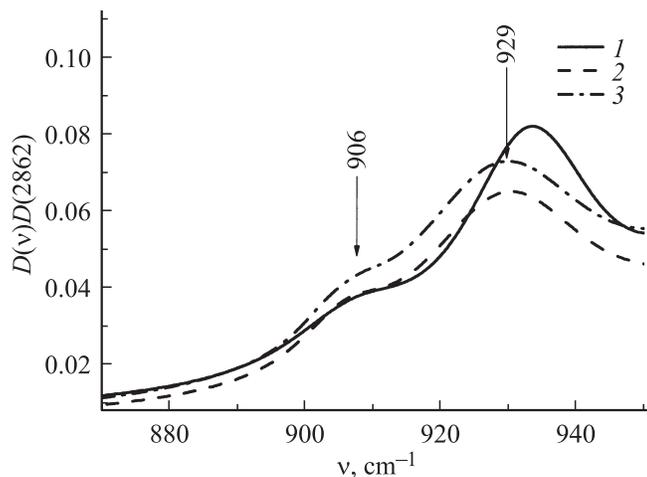


Рис. 2. Полоса валентных колебаний скелета молекул ПА 6 в IR-спектрах покрытия (1) и пленок, полученных при охлаждении расплава со скоростями 1 K/s (2) и 1 K/min (3).

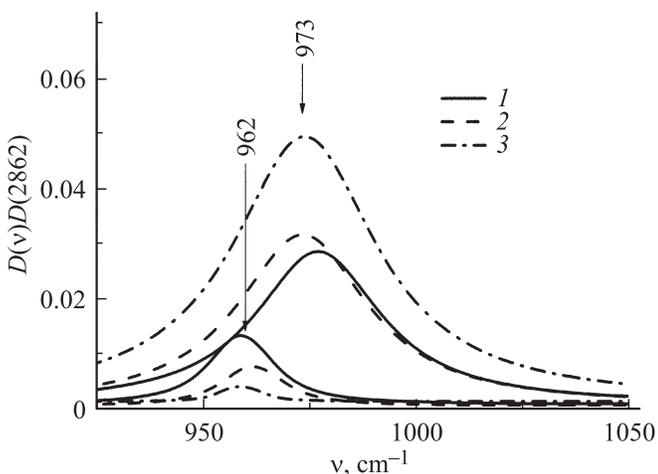


Рис. 3. Полосы 962 и 973 cm^{-1} в IR-спектрах покрытия (1) и пленок, полученных при охлаждении расплава со скоростями 1 K/s (2) и 1 K/min (3).

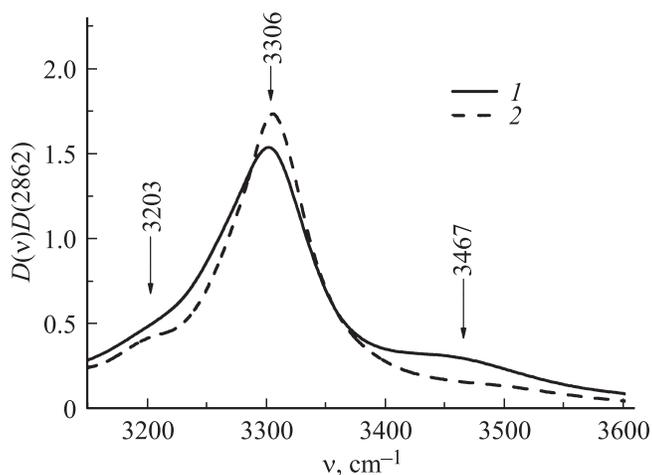


Рис. 4. Полосы валентных колебаний N–H связей в IR-спектрах покрытия (1) и пленки, полученной при охлаждении расплава со скоростью 1 K/s (2).

Смещение полос поглощения в полимерном покрытии

ν, cm^{-1}	Приписание	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$
587	$\sigma(\text{CO})$	-2.6
697.5	$\delta(\text{NH})$	-10
929	$\nu(\text{CC})$	+3
1371	$\delta(\text{CH}_2)$	+1
1463	$\delta(\text{CH}_2)$	+1
3306	$\nu(\text{NH})$	-2

σ и γ — внеплоскостное и ножничное деформационные колебания, ν — валентное колебание.

равновесной конфигурации молекулы. Он выполнен по методу HF 3.21 в программе Gaussian 03W. Затем была рассчитана форма колебаний и частоты полос, активных в IR-спектре. Расчет показал, что полоса 929 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям всего скелета молекулы ПА 6.

Заслуживает отдельного обсуждения вопрос об отнесении слабо выраженного дополнительного максимума $\approx 906 \text{ cm}^{-1}$ в низкочастотном крыле полосы 929 cm^{-1} (рис. 2). В [12–15] описаны результаты детальных исследований изменений оптической плотности низкочастотного крыла и его смещения при вариации растягивающих напряжений и температуры. На основании этих исследований поглощение в низкочастотном крыле полосы 929 cm^{-1} приписано „перенапряженным химическим связям“. Предполагается, что под влиянием термических флуктуаций и механических напряжений отдельные участки скелета молекул ПА 6 растягиваются до величин, близких к предельному разрывному удлинению. По этой причине частота их колебаний уменьшается и соответствующие им полосы в спектре, налагаясь друг на друга, формируют низкочастотное крыло полосы 929 cm^{-1} .

В области 3150–3600 cm^{-1} наблюдаются три полосы (рис. 4): 3203, 3306 и 3467 cm^{-1} . Полоса 3467 cm^{-1} приписана валентным колебаниям „свободных“ (не образующих водородные связи) NH-связей [25–28], которые, по-видимому, расположены в мезоморфной β -фазе. Полоса 3203 cm^{-1} приписана резонансу Ферми валентных колебаний C=O с N–H [25–28].

Структура покрытия

Рентгеновскими исследованиями [32–35] установлено, что ПА 6 может существовать в двух кристаллических фазах — α и γ , а также в одной мезоморфной — β .

В α -фазе молекулы полностью „выпрямлены“ [32], а в γ -фазе — „свернуты“ путем поворота на 66° плоскости, проходящей через амидную CONH-группировку относительно плоскости углеродного скелета [33]. В обеих фазах молекулы уложены параллельно друг другу и связаны водородными связями между „боковыми“ группами C=O и N–H соседних молекул. Метастабильная, мезоморфная β -фаза сформирована из небольших агре-

готов молекул [34,35]. Часть молекул в ней „свернута“ путем поворота вокруг С–N- и С–С-связей на различные углы.

Известно, что в композитах между полимерной матрицей и частицами наполнителей — порошков металлов и кристаллов, также волокон — существуют граничные слои, толщина которых достигает $10^2 \mu\text{m}$. Молекулы полимера в таких слоях обычно ориентированы параллельно поверхности наполнителей [3–9]. Чтобы выяснить, существует ли такая же ориентация молекул в покрытии из РА 6 на стали, рассчитывали величину отношения $D(587.4)/D(519)$, где $D(587.4)$ и $D(519)$ — значения интегральных оптических плотностей полос 587.4 и 519 cm^{-1} (рис. 1). Обе полосы приписаны деформационным колебаниям С=О-связей: первая — параллельно, а вторая — перпендикулярно скелету молекул РА 6 в α - и γ -фазах [25–28]. В спектрах пленок отношение оптических плотностей этих полос ≈ 3.2 , а в спектрах покрытия ≈ 1.7 . Это означает, что РА 6 не является исключением среди других полимеров: в покрытии его молекулы также ориентированы преимущественно параллельно поверхности металла.

Полосы, приписанные колебаниям молекул РА 6 в β - и γ -фазах, имеют близкие частоты максимумов и, как правило, сильно накладываются друг на друга. Это создает большие трудности при определении содержания этих фаз в отдельности. Поэтому было решено ограничиться оценкой суммарного содержания этих фаз. С этой целью определяли величину отношения $D(973)/D(962)$, где $D(973)$ и $D(962)$ — интегральные оптические плотности полос 973 и 962 cm^{-1} в спектрах покрытия и пленок, полученных при „быстром“ и „медленном“ охлаждении расплава (рис. 3). Обе полосы приписаны [25–28] валентным колебаниям скелета молекул РА 6, первая в γ - и β -фазах, а вторая — в α -фазе. В спектрах покрытия величина этого отношения ≈ 4.5 , а пленок \approx „медленно“ — 9.4 и „быстро“ охлажденных — 68. Это показывает, что надмолекулярная структура покрытия устроена более совершенно, чем пленок: она не только ориентирована, но и содержит меньше метастабильной кристаллической γ -фазы и мезоморфной β -фазы.

Интегральная интенсивность полосы 3467 cm^{-1} (свободные NH-группы) в спектрах покрытия в ≈ 3 раза больше, чем в спектрах „медленно охлажденной“ пленки (рис. 4). Водородные связи между полимерными молекулами не могут образоваться в двух случаях: если молекулы уложены не параллельно друг другу или повороты вокруг СС или СN внутри молекулы беспорядочны. Тогда расстояние между С=О и N–Н-связями больше необходимого для создания таких связей. Первый случай, по-видимому, не осуществляется. Молекулы в покрытии ориентированы параллельно поверхности металла, т. е. уложены приблизительно параллельно друг другу. Поэтому следует заключить, что в мезоморфной β -фазе покрытия существует больший беспорядок чередования поворотов вдоль молекул, чем в такой же фазе „медленно охлажденной“ пленки.

Таким образом, анализ IR-спектров показал, что в покрытии на поверхности стали молекулы РА 6 ориентированы преимущественно параллельно поверхности металла, а суммарное содержание метастабильной кристаллической γ - и мезоморфной β -фаз в них по крайней мере в два раза меньше, чем в пленке. В то же время молекулы в мезоморфной β -фазе покрытия свернуты более беспорядочно, чем в такой же фазе „медленно охлажденной“ пленки.

Напряжения на химических связях в молекуле РА 6

Оказалось, что в IR-спектре покрытия максимумы полос 587, 697.5 и 3306 cm^{-1} смещены в сторону низких, а полосы 929, 1371 и 1463 cm^{-1} — в сторону высоких частот относительно своих значений в пленке (см. таблицу).

Что же означает это смещение двух указанных групп полос в разные стороны?

Начнем с рассмотрения смещения первой группы полос, приписанных колебаниям „боковых“ по отношению к скелету молекулы NH- и С=О-связей. Так как при растяжении связей частота их колебаний уменьшается, то смещение этих полос в сторону низких частот показывает, что длина этих связей в покрытии увеличена. Одновременно, согласно теории [36,37], должен расти и коэффициент поглощения. Из рассмотрения рис. 1 следует, что в спектрах покрытия оптическая плотность полос 586, 697.5 cm^{-1} действительно больше, чем в спектрах пленки. Чтобы количественно оценить величину эффекта, рассчитали величины отношения $D(697.5)/D(729.5)$, где $D(729.5)$ — интегральная оптическая плотность полосы 729.5 cm^{-1} . Она приписана [25–27] деформационным колебаниям CH_2 и ее оптическая плотность не зависит от того, деформированы связи С=О и N–Н или нет. Рассмотрение рис. 1 показывает, что в спектрах покрытия и пленок ее оптическая плотность действительно одинакова. Расчет показал, что величина $D(697.5)/D(729.5)$ в спектрах покрытия в 1.3 раза больше, чем в спектрах пленки, т. е. N–Н-связи в покрытии растянуты.

Таким образом, в покрытии длина связей С=О и N–Н больше, а следовательно, и расстояние O...N меньше, чем в пленке. Известно [36,37], что прочность водородных связей растет, когда это расстояние уменьшается. Это позволяет заключить, что прочность водородных связей в покрытии больше, чем в пленке, и покрытие „сжато“ в направлении, перпендикулярном поверхности металла.

Полоса 929 cm^{-1} , как уже упоминалось выше, приписана валентным колебаниям скелета молекул РА 6 в α -фазе. Частота максимума этой полосы при растяжении молекулы уменьшается, а при сжатии — растет [12–18]. Следовательно, смещение максимума этой полосы в сто-

рону высоких частот показывает, что в кристаллической α -фазе скелеты молекулы ПА 6 сжаты.

Интересно, что одновременно в спектре покрытия увеличивается в ≈ 2 раза оптическая плотность низкочастотного крыла полосы 931 cm^{-1} (рис. 2). Поглощение в этой области приписано перенапряженным — растянутым участкам молекул, расположенным в β -фазе ПА 6. Таким образом, сжатие основного скелета молекул в кристаллической α -фазе происходит с одновременным увеличением концентрации растянутых „перенапряженных“ участков в β -фазе полимера. Известно [38], что мезоморфная фаза в ориентированных полимерах включена последовательно с кристаллическими α и γ . Перенапрягаются в первую очередь „выпрямленные“ участки молекул, проходящих через эту фазу из одного кристалла в другой. Выше отмечалось, что молекулы в мезоморфной β -фазе покрытия более свернуты, чем в пленках. Модуль упругости таких молекул на порядок меньше, чем выпрямленных [39], поэтому сжатие кристаллов вызывает увеличение содержания „выпрямленных“ перенапряженных участков молекул.

Полосы 1371 и 1463 cm^{-1} приписаны деформационным колебаниям CH_2 групп в участках молекул ПА 6, расположенных в α - и γ -фазах. Согласно теоретическим расчетам для молекулы полиэтилена [20,21], частота деформационных колебаний CH_2 групп при растяжении скелета молекулы уменьшается. Поэтому наблюдаемое на опыте увеличение частоты этих колебаний (см. таблицу) в покрытии можно интерпретировать как сжатие скелета молекулы ПА 6 в α - и γ -фазах.

Суммируя полученные данные, можно сделать вывод, что в кристаллических α - и γ -фазах скелет молекул ПА 6 сжат, а расположенные сбоку к нему $\text{C}=\text{O}$ - и $\text{N}-\text{H}$ -связи растянуты.

Чтобы выяснить причины противоположной деформации скелета и „боковых к нему“ связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{N}-\text{H}$, были проведены квантово-химические расчеты деформации химических связей в соединении $\text{CH}_3\text{CONH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ при сжатии его скелета на 0.3%. Расчеты проводили по методу HF 3.21 в программе Gaussian 03W. Они показали, что уменьшение валентных углов в основном скелете вызывает растяжение „боковых“ связей. Этот эффект обусловлен изменением гибридизации атомных орбиталей в молекуле.

Оценим величину деформации скелета и боковых групп. Авторы [12–15,40] исследовали смещение частоты полосы 929 cm^{-1} в IR-спектрах высокоориентированных пленок ПА 6 под влиянием механического напряжения. Величину смещения сопоставляли с деформацией скелета молекул ПА 6 в α -фазе кристаллов ПА 6, определенной по смещению рефлекса 0140 в диаграммах рентгеновского рассеяния под большими углами. Было найдено, что частота максимума этой полосы уменьшается пропорционально деформации скелета и $G\nu(0) = 925\text{ cm}^{-1}$ [40]. В спектре покрытия максимум этой полосы смещен в сторону высоких частот на 3 cm^{-1} . Это дает величину сжатия

выпрямленного участка молекулы ПА 6 в α -фазе — $\varepsilon_C \approx 3/925 \approx 0.32\%$. Величина эффективного напряжения сжатия $\sigma_{\text{eff}} = E_C \varepsilon_C$, где E_C — модуль упругости молекул ПА 6 в кристалле $\approx 270\text{ GPa}$ [41], составляет: $\sigma_{\text{eff}} = 270 \cdot 0.0032 \approx 0.86\text{ GPa}$.

Как уже отмечалось, одновременно с сокращением длины скелета молекул в α -фазе растет концентрация растянутых перенапряженных участков молекулы в неупорядоченной β -фазе. Интегральная оптическая плотность дополнительного максимума составляет в спектрах пленки $\approx 12\%$, а покрытия $\approx 19\%$ от оптической плотности максимума 929 cm^{-1} . Его частота в спектрах пленки и покрытия $\approx 906\text{ cm}^{-1}$, ее смещение $\Delta\nu = 929 - 906 \approx 23\text{ cm}^{-1}$. Средняя деформация растяжения участков молекулы в β -фазе составляет $23/925 = 2.5\%$. Если предположить, что эти участки уложены параллельно друг другу, то среднее напряжение на них в пленке составляет $\sigma_{\text{eff}} = E_C \varepsilon_C \approx 250 \cdot 0.025 \cdot 0.12 \approx 0.8\text{ GPa}$, а в покрытии — $\sigma_{\text{eff}} \approx 250 \cdot 0.025 \cdot 0.19 \approx 1.2\text{ GPa}$, т.е. прирост растягивающих напряжений в покрытии — $\Delta\sigma_{\text{eff}} \approx 0.4\text{ GPa}$. Это означает, что увеличение сжимающих напряжений в α -фазе кристаллов ПА 6 сопровождается близким по величине ростом растягивающих напряжений в мезоморфной β -фазе.

Авторы работы [42] исследовали смещение полосы 3306 cm^{-1} в IR-спектрах ориентированных образцов ПА 6 под влиянием силы, направленной перпендикулярно оси ориентации образцов, т.е. вдоль направления боковых $\text{C}=\text{O}$ - и $\text{N}-\text{H}$ -связей. Они нашли, что приложение растягивающей силы вызывает уменьшение частоты этой полосы. Из графиков, приведенных в этой работе, следует, что для колебания 3306 cm^{-1} $G\nu_0 \approx 2.86 \cdot 10^3$. Подставив это значение в (1) и учитывая, что смещение максимума полосы составляет $\approx 2\text{ cm}^{-1}$ (см. таблицу), получаем, что растяжение связи $\text{N}-\text{H}$ в покрытии составляет $\approx 7 \cdot 10^{-4}$ или в ≈ 5 раз меньше, чем скелета молекулы.

Чем же вызваны эффекты сжатия скелета молекулы ПА 6 и растяжения „боковых“ $\text{C}=\text{O}$ - и $\text{N}-\text{H}$ -связей?

Можно было бы предположить, что он вызван напряжениями, возникающими из-за быстрого охлаждения расплава. В таком случае водородные связи в быстро охлажденной пленке должны быть растянуты, а $\text{C}=\text{O}$ и $\text{N}-\text{H}$ — сжаты. Чтобы выяснить так ли это, были записаны IR-спектры пленок, охлажденных с такой же скоростью, как и покрытий (1 K/s). Затем были измерены смещения максимума полос, приписанных валентным колебаниям скелета (929 cm^{-1}) и деформационным колебаниям „боковых“ связей $\text{C}=\text{O}$ (585 cm^{-1}) и $\text{N}-\text{H}$ (695 cm^{-1}). Оказалось, что в спектрах таких пленок (рис. 1) частота валентных колебаний скелета молекул ПА 6 уменьшилась на $\approx 0.3\text{ cm}^{-1}$. Одновременно частоты деформационных колебаний $\text{C}=\text{O}$ - и $\text{N}-\text{H}$ -групп увеличились на 4 (полоса 697.5 cm^{-1}) и $\approx 1\text{ cm}^{-1}$ (587 cm^{-1}) соответственно. Это означает, что

длина скелета молекул РА 6 в таких образцах увеличилась, а „боковых“ связей — уменьшилась. Напомним, что в покрытии эффект противоположный: длина скелета молекул РА 6 уменьшилась, а „боковых“ связей — увеличилась. Таким образом, эффект деформации химических связей в молекулах РА 6 покрытия не может быть вызван быстрым охлаждением покрытия.

Выше уже говорилось о том, что он не связан и с различием коэффициентов теплового расширения полимера и металла.

В [9] было найдено, что величина деформации сжатия скелета молекул α -кристаллической фазы в РА 6/66 растёт пропорционально прочности адгезионной связи. На этом факте основано другое, более фундаментальное объяснение природы эффекта деформации химических связей. В результате многочисленных исследований [3–9] было найдено, что теплоемкость и коэффициент теплового расширения в граничных слоях полимеров около поверхности металлов и неорганических кристаллов уменьшаются. Величина теплоемкости задана спектром молекулярных колебаний. Нужно учесть, что при 300 К энергия теплового движения недостаточна, чтобы возбудить тепловые колебания с частотой выше 400 см^{-1} [23,24,43,44]. Колебания, частота которых меньше 400 см^{-1} , имеют длину волны больше $10\text{ }\mu\text{м}$ и рассеиваются на границе с металлом, что и приводит к изменению спектра колебаний и, как следствие, к уменьшению теплоемкости и коэффициента теплового расширения.

Основной вклад в тепловое расширение полимерных кристаллов дает ангармонизм межмолекулярных соединений [43,44]. Поэтому уменьшение коэффициента теплового расширения РА 6 в граничном слое с металлом ведет к уменьшению расстояний между молекулами и упрочнению водородных связей. В свою очередь упрочнение водородных связей вызывает увеличение длин С=О- и N–Н-связей и сжатие скелета молекул РА 6.

Таким образом, в настоящей работе установлено, что в покрытии РА 6 толщиной $\approx 10\text{ }\mu\text{м}$ на поверхности стали, полученном при охлаждении расплава, молекулы ориентированы параллельно поверхности; скелет молекул сжат, а химические связи С=О и N–Н, находящиеся в „боковом положении“ к нему, растянуты. Этот эффект объяснен изменением спектра низкочастотных колебаний полимера вблизи от поверхности металла.

Список литературы

- [1] Башкарев А.Я., Андреев А.В. // Вестн. машиностроения. 1980. № 10. С. 26–29.
- [2] Белый В.А., Довгяло В.В. Полимерные покрытия. М.: Наука и техника, 1976. 416 с.
- [3] Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наукова Думка, 1984. 344 с.
- [4] Привалко В.П., Новиков В.В., Янковский В.Г. Основы теплофизики и реофизики полимерных материалов. Киев: Наукова Думка, 1991. 232 с.
- [5] Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Суслов М.А. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 6. С. 136–138.
- [6] Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Суслов М.А. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 20. С. 37–43.
- [7] Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Суслов М.А. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 10. С. 135–138.
- [8] Семенович Г.М. Структура и свойства поверхностных слоев полимеров. Киев: Наукова Думка, 1972. 258 с.
- [9] Gabaraeva A.D., Regel V.R., Filipov N.N., Leksovskij A.M. // Faserforschung und Textiltechnik. 1978. Band. 29. N 1. S. 13–21.
- [10] Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Лебедев А.А. // Мех. композ. мат. 1990. № 6. С. 978–983.
- [11] Веттегрень В.И., Новак И.И., Кулик В.Б. // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 5. С. 898–903.
- [12] Zhurkov S.N., Vettegren V.I., Novak I.I., Korsukov V.E. Fracture 1969. Proc. Second Int. Conf. Fracture. Ed. E.E. Pratt. L.: Chapman&Hall. 1969. P. 545–548.
- [13] Журков С.Н., Веттегрень В.И., Корсуков В.Е., Новак И.И. // ФТТ. 1969. Т. 2. Вып. 2. С. 290–296.
- [14] Vettegren V.I., Novak I.I. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1973. Vol. 11. N 11. P. 2135–2142.
- [15] Vettegren V.I., Novak I.I., Friedland K.Ju. // Int. J. Fracture. 1975. Vol. 11. N 5. P. 789–801.
- [16] Siesler H.W., Holland-Mortz N. Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers. N.Y.: Marcell Dekker, 1980. 328 p.
- [17] Веттегрень В.И., Кусов А.А. // ФТТ. 1982. Т. 24. Вып. 6. С. 1598–1605.
- [18] Веттегрень В.И. // ФТТ. 1986. Т. 28. Вып. 11. С. 3417–3422.
- [19] Губанов А.И. // Механика полимеров. 1967. № 5. С. 771–776.
- [20] Кособукин В.А. // Опт. и спектр. 1974. Т. 37. В. 6. С. 1077–1083.
- [21] Губанов А.И., Кособукин В.А. // Механика полимеров. 1975. № 1. С. 33–46.
- [22] Веттегрень В.И., Кособукин В.А. // Опт. и спектр. 1971. Т. 31. В. 4. С. 589–594.
- [23] Vettegren V.I., Titenkov L.S., Bronnikov S.V. // J. Thermal Analysis. 1992. Vol. 38. P. 1031–1045.
- [24] Веттегрень В.И., Кулик В.Б. // Высокомолекул. соед. (А). 2009. Т. 51. № 8. P. 1411–1420.
- [25] Dechant J., Danz R., Kimmmer W., Schmolke R. Ultra-rotrospektroskopische unersuhungen an polymeren. Berlin: Akademie Verlag, 1972. 670 s.
- [26] Jakes J., Krimm S. // Spectrochem. Acta. 1971. Vol. 27. P. 19–34.
- [27] Jakes J., Schmidt H., Schneider B. // Collection Czechoslov. Chem. Commun. 1965. Vol. 30. P. 996–1008.
- [28] Shukla S.K., Kumar N., Mishra A.K., Tandon P., Gupta V.D. // Polymer J. 2007. Vol. 39. P. 359–368.
- [29] Shukla S.K., Kumar N., Mishra A.K., Tandon P., Gupta V.D. // J. Appl. Polymer Sci. 2010. Vol. 116. P. 3202–3211.
- [30] Skrovanek D.J., Howe S.E., Painter P.C., Coleman M.M. // Macromolecules. 1985. Vol. 18. P. 1676–1683.
- [31] Penel-Pierron L., Depecker C., Se'Gue'La R., Lefebvre J.-M. // J. Polymer Sci. Part B: Polymer Phys. 2001. Vol. 39. P. 484–495.

- [32] *Holmes D.R., Bunn C.W., Smith D.J.* // J. Polymer Sci. 1955. Vol. 17. N 84. P. 159–177.
- [33] *Arimoto H., Ishibashi M., Hirai M., Chatani Y.* // J. Polymer Sci. Part A. 1965. Vol. 3. P. 317–326.
- [34] *Auriemma F., Petraccon V., Parravicini L., Corradini P.* // Macromolecules. 1997. Vol. 30. P. 7554–7559.
- [35] *Li Y., Goddard W.A.* // Macromolecules. 2002. Vol. 35. P. 8440–8455.
- [36] *Марихин В.А., Мясникова Л.П.* Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. 240 с.
- [37] *Huggins C.M., Pimentel G.C.* // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. N 12. P. 1615–1619.
- [38] *Pimentel G.C., McClellan A.L.* Hydrogen Bond. N.Y.: W.H. Freeman & Co Ltd., 475 p.
- [39] *Sakurada I., Kaji K.* // J. Polymer Sci. Part C: Polymer Symposia. 1970. Vol. 31. Is. 1. P. 57–76.
- [40] *Веттегрень В.И., Слуцкер А.И., Гиляров В.Л., Кулик В.Б., Тименков Л.С.* // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 8. С. 1528–1534.
- [41] *Tashiro K., Tadokoro H.* // Macromolecules. 1981. Vol. 14. P. 781–785.
- [42] *Loo L.S., Gleason K.K.* // Macromolecules. 2003. Vol. 36. P. 6114–6126.
- [43] *Годовский Ю.К.* Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. 280 с.
- [44] *Веттегрень В.И., Слуцкер А.И., Кулик В.Б.* // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 1. С. 198–205.