ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2018, том 54, № 3, с. 280–286

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 620.197:544.653.1:544.777

СОСТАВ КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕР-ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИИ ПО ДАННЫМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2018 г.
А. А. Ваганов-Вилькинс[1, *], В. С. Руднев [1, 2, **], А. Д. Павлов[1], С. В. Суховерхов[1]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук*

690022 Россия, Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159

[2]*Дальневосточный федеральный университет*

690950 Россия, Владивосток, ул. Суханова, 8

**e-mail: provolento@mail.ru*

***e-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru*

Поступила в редакцию 02.06.2017

Приведены данные по составу внешней полимерной части композитных политетрафторэтилен (ПТФЭ) оксидных покрытий, полученных на алюминии в одну стадию плазменно-электролитическим оксидированием (ПЭО). Покрытия сформированы в водном силикатном электролите с добавленной дисперсией порошка ПТФЭ в силоксан-акрилатной эмульсии. Установлено, что внешний полимер-подобный слой ПТФЭ/ПЭО покрытий не является механической смесью силоксан-акрилатного сополимера и частиц ПТФЭ, а состоит из их фрагментов. Обнаружено частичное замещение во фторуглеродах, входящих в состав покрытий, фтора на водород. Полученные результаты важны для расширения представлений об образовании, строении, составе и свойствах композитных полимер-содержащих оксидных покрытий, формируемых в одну стадию методом плазменно-электролитического оксидирования на поверхности вентильных металлов.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование, силоксан-акрилатная эмульсия, порошок ПТФЭ, композиции ПТФЭ/ПЭО покрытие

DOI: 10.7868/S0044185618030099

ВВЕДЕНИЕ

Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) – формирование на поверхности металлов и сплавов оксидных слоев в электролитах в условиях действия в прианодной области искровых или микродуговых электрических разрядов [1–4]. Оксидные ПЭО покрытия применяют для защиты изделий из алюминия, титана и магния от коррозии и механического износа. Модифицирование ПЭО покрытий политетрафторэтиленом позволяет заметно поднять уровень их практически значимых свойств: гидрофобных, антифрикционных, износостойких, коррозионностойких [5–17].

Ранее нами предложен одностадийный способ получения ПТФЭ/ПЭО покрытий на алюминии и титане в щелочном силикатном электролите с добавками диспергированного в силоксан-акрилатной эмульсии порошка ПТФЭ [11, 12]. В этом случае заданное количество дисперсного порошка ПТФЭ диспергировали в 100 мл силоксан-акрилатной эмульсии. За счет адсорбции мицелл эмульсии на поверхности дисперсных частиц ПТФЭ улучшается смачивание частиц водой и, одновременно, их поверхность приобретает отрицательный заряд. При введении дисперсии в водный щелочной базовый электролит, содержащий Na_2SiO_3 + NaOH, образовываются достаточно стойкие к расслаиванию суспензии, в которых и проводили ПЭО.

Сформированные на сплаве алюминия в предложенном электролите суспензии-эмульсии ПТФЭ/ПЭО покрытия имеют слоистое строение [16, 17]. Они состоят из прилегающего к металлу переходного оксидного слоя толщиной ~10 мкм и внешнего полимер-подобного толщиной до ~70 мкм. Состав, толщина внешнего слоя, гидрофобные и износостойкие свойства покрытий зависят от концентрации частиц ПТФЭ в электролите. Внешний полимер-подобный слой построен на основе компонентов электролита. Например, при содержании в 1 л электролита 100 мл эмульсии и 40 г порошка ПТФЭ внешняя часть сформированных на сплаве алюминия покрытий общей толщиной

~40 мкм, по данным рентгеноспектрального микрозондового анализа (глубина анализа до 5 мкм), содержала, ат.%: 69.9 C; 24.7 O; 1.0 F; 1.5 Al; 2.9 Si. Когда концентрация порошка составляла 60 г/л, были получены покрытия толщиной ~80 мкм с внешним слоем, содержащим ат.%: 58.1 C; 12.1 O; 29.2 F; 0.6 Si.

Исходя из состава электролита и особенностей ПЭО процесса можно предположить наличие во внешней части покрытий как силоксан-акрилатного сополимера и частиц ПТФЭ, так и продуктов их деструкции искровыми и микродуговыми электрическими разрядами при ПЭО. Методом сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения на поверхности не обнаружено дисперсных частиц ПТФЭ. Наличие агломератов частиц ПТФЭ установлено только в порах на поверхности и кавернах внутренней части полимер-подобного слоя [16, 17]. По-видимому, под действием электрических разрядов происходит деструкция как частиц ПТФЭ, так и силоксан-акрилатного сополимера. Продукты деструкции в результате спекания, частичной полимеризации или сшивания различных органических цепей, звеньев, осколков и образуют внешний полимер-подобный слой.

Сформированные в [11, 12, 14–17] композиционные ПТФЭ/ПЭО покрытия гидрофобны (краевой угол смачивания водой достигает 105°), они повышают стойкость к механическому износу, после отжига на воздухе при 200 °C, демонстрируют удовлетворительные противокоррозионные свойства. Такие покрытия перспективны для применения в качестве защитных и гидрофобных. Исходя из этого, важно определить состав покрытий, что позволит лучше понять их строение, обосновать области применения и, возможно, усовершенствовать процесс получения покрытий.

Для идентификации полимеров, в том числе ПТФЭ, широко используют пиролитическую хромато-масс-спектрометрию (Py-GC/MS) – метод, позволяющий в рамках одного анализа и в режиме реального времени проводить термическое разложение полимера, разделять продукты пиролиза на отдельные компоненты и определять структуры каждого из них.

Цель настоящей работы – получить данные по составу внешней части композитных полимер-подобных ПТФЭ/ПЭО покрытий, сформированных на алюминии в щелочном силикатном электролите с добавкой диспергированного в силоксан-акрилатной эмульсии порошка ПТФЭ, методом пиролитической хромато-масс-спектрометрии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

ПТФЭ/ПЭО покрытия формировали в водном электролите суспензии-эмульсии (латексе) аналогично, как описано в [11, 12, 14–17]. Электролит содержал 10.6 г/л $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ + + 2 г/л NaOH + 100 мл эмульсии + 60 г/л порошка ПТФЭ. Использовали порошок политетрафторэтилена марки “Форум®” (Россия), размер основной фракции частиц ~1 мкм и промышленную силоксан-акрилатную эмульсию марки КЭ 13–36, производства ООО “Астрохим” (Россия). Первоначально 60 г порошка диспергировали в 100 мл эмульсии. Полученную дисперсию смешивали с 900 мл водного силикатного базового электролита. В полученном электролите суспензии-эмульсии на сплаве алюминия АМг5 гальваностатически при плотности тока 0.05 А/см^2 в течение 20 мин формировали покрытия. Особенности ячейки для формирования покрытий методом ПЭО, источник тока, толщина, морфология, фазовый и элементный состав покрытий, влияние температуры отжига на воздухе на эти параметры подробно описаны в [11, 12, 14–17].

Сухой остаток эмульсии получали, испаряя воду из 10 мл эмульсии на воздухе в течение 10 ч при температуре 80 °C. Аналогично получали сухой остаток дисперсии 60 г порошка ПТФЭ в 100 мл эмульсии.

В работе использовали пиролизер Double Shot Pyrolyzer PY–2020iD (Япония), соединенный с газовым хромато-масс-спектрометром Shimadzu GCMS QP–2010 (Япония). Настройки хроматографа и масс-спектрометра проводили в стандартизированных условиях, рекомендованных в библиотеке для идентификации полимеров F-Search “All-in-One”, Ver. 3.10. Выбор температуры пиролиза – 500 °C был обусловлен предыдущими исследованиями [18, 19]. Разделение продуктов пиролиза проводили на колонке Ultra ALLOY-5 (длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина пленки фазы 0.25 мкм), газ-носитель – гелий, 1 мл/мин, делитель потока 1 : 50. Программирование температуры колонки – от 40 °C (выдержка 3 мин), затем со скоростью 20 °C/мин подъем температуры до 320 °C (выдержка 8 мин). Диапазон масс (m/z) – 29–800, температура интерфейса МСД – 280 °C, ионного источника – 250 °C, напряжение на детекторе – 1 кВ.

В пиролизер помещали фрагменты образцов “ПТФЭ/ПЭО покрытие/Al”, сухих остатков эмульсии или сухого остатка дисперсии ПТФЭ в эмульсии размерами ~ 1 × 1 × 1 мм^3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ЭСМ-снимки использованного порошка ПТФЭ (рис. 1а), структурная формула силоксан-акрилатного сополимера (рис. 1б), общий вид сухого остатка эмульсии (рис. 1в) и снимок поверхности ПТФЭ/ПЭО покрытия (рис. 1г).

На рис. 2 приведены хроматограммы использованного в работе дисперсного порошка ПТФЭ (рис. 2а), сухого остатка силоксан-акрилатной эмульсии (рис. 2б) и ПТФЭ/ПЭО покрытия (рис. 2в). Хроматограммы получены при пиролизе образцов при температуре 500 °С.

Ранее хроматограммы дисперсного порошка ПТФЭ марки “Форум®” были подробно изучены в работах [18, 19]. Согласно [18, 19] порошок ПТФЭ представляет собой смесь перфторуглеродов – гомологов ПТФЭ, с числом атомов углерода в цепи от С5 до С70. В масс-спектрах перфторуглеродов присутствуют две серии ионов – для насыщенных и ненасыщенных компонентов, а сами спектры почти неотличимы для соединений с разным числом атомов углерода в цепи. Для насыщенных компонентов наиболее интенсивным является ион с m/z (отношение массы иона к его заряду) 69 (CF_3^+), а для ненасыщенных фторуглеродов с m/z 131 ($C_3F_5^+$), рис. 3а. Интенсивные ионы для “алкановой” серии – это с m/z 69, 119, 169, 219 и далее, для “алкеновой” – m/z от 131, 181, 231, 281 и далее. Разница в массе основных ионов этих двух серий – 50 единиц, что равно значению массы группы CF_2.

В результате пиролиза сухой остаток силоксан-акрилатной эмульсии разлагается на эфиры акриловой кислоты с разной длиной фрагментов, рис. 2б. Пик 1 соответствует метиловому эфиру акриловой кислоты, пик 2 – изобутиловому эфиру акриловой кислоты, пик 3 – н-бутиловому эфиру акриловой кислоты. Пики, стоящие левее пика 1 и неотмеченные цифрами, относятся к воздуху, в том числе углекислому газу, по всей видимости растворенных в сухом остатке силоксан-акрилатной эмульсии и бутанолу. Пики 4–10 не удалось идентифицировать с помощью имеющихся библиотек масс-спектров, как и более мелкие пики, неотмеченные на хроматограмме.

На рис. 2в приведена хроматограмма ПТФЭ/ /ПЭО покрытия. Общий вид хроматограммы близок к хроматограмме сухого остатка силоксан-акрилатной эмульсии (рис. 2б). Пики 1–3 соответствуют углекислому газу и воздуху, которые, по всей видимости, содержали поры покрытия 3-бутанол. Пики 4–6 – это продукты распада эмульсии: 4 – метилметакрилат; 5 – изобутилметакрилат; 6 – бутилметакрилат. Пики 7–15 не удалось расшифровать

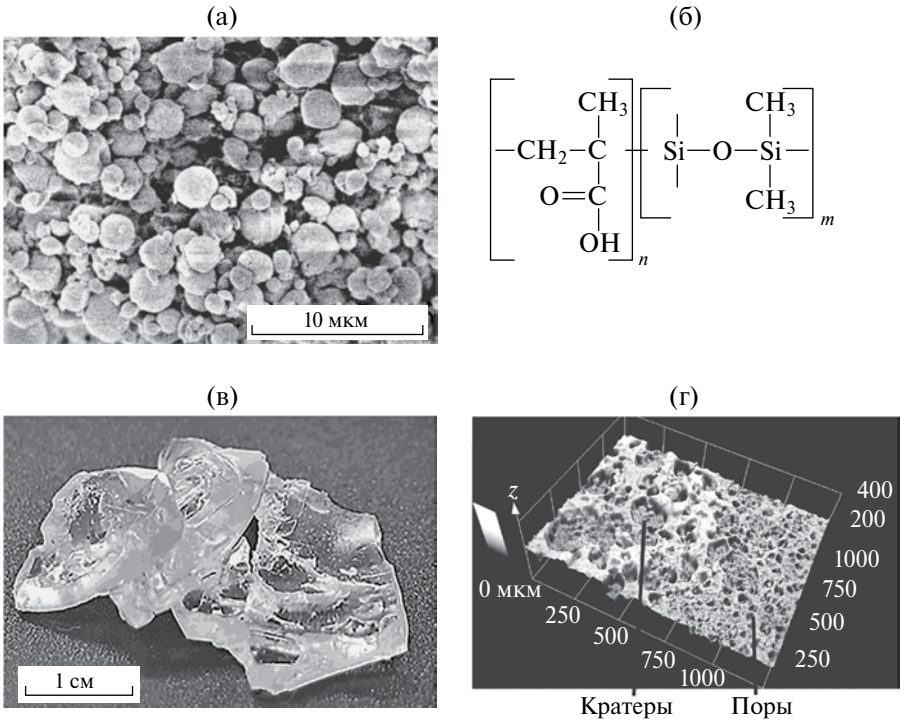

Рис. 1. ЭСМ-снимок порошка ПТФЭ (а), структурная формула силоксан-акрилового сополимера (б), вид сухого остатка эмульсии (в) и снимок поверхности изучаемого ПТФЭ/ПЭО покрытия (г).

с помощью имеющихся библиотек. Характерного множества пиков для насыщенных и ненасыщенных фторуглеродов, как на рис. 2а, на общей хроматограмме ПТФЭ/ПЭО покрытия, рис. 2в, не видно. Это связано с тем, что пики сухого остатка силоксан-акриловой эмульсии накладываются на пики фторуглеродов и маскируют последние.

На хроматограмме ПТФЭ/ПЭО покрытия нами были идентифицированы пики компонентов, относящихся к сухому остатку силоксан-акрилатной эмульсии, а также пики фторуглеродов. Основными ионами на масс-спектрах фторуглеродов являются ионы с m/z 69, 100, 131, 169, 181, 219, 231 и 269. Помимо пиков с типичными для фторуглеродов масс-спектрами присутствовали пики явно фторуглеродного характера, но в их масс-спектрах доминировал ион 113. Этот ион с отношением массы к заряду 113 не присутствует на масс-спектрах для порошка ПТФЭ и масс-спектрах для сухого остатка силоксан-акрилатной эмульсии. Интенсивность пика этого иона, рис. 3б, свидетельствует о том, что он достоверно присутствует в ПТФЭ/ПЭО покрытии.

Фрагмент цепи с ионом m/z 113 соответствует группе $C_3F_4H^+$. По-видимому, при формировании ПЭО покрытия у некоторых непредельных фторуглеродов происходит замещение атома фтора на атом водорода. Необходимая для такого замещения энергия обеспечивается реализацией в прианодной области искровых и микродуговых разрядов при ПЭО. Кроме того, в каналах разрядов за счет электролиза и термолиза воды присутствует водород, в том числе ионизированный. Такое замещение подтверждает факт незначительного понижения кислотности электролита после ПЭО.

Для подтверждения влияния ПЭО на образование в ПТФЭ/ПЭО покрытии соединения, в состав которого входит ион с m/z 113, методом

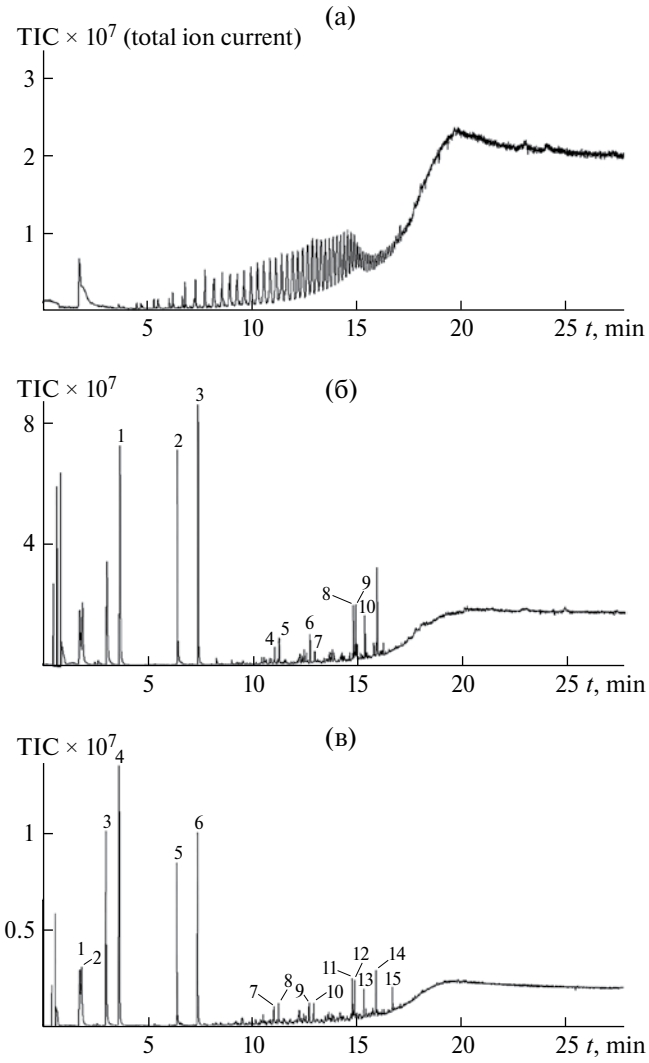

Рис. 2. Хромотограммы дисперсного порошка ПТФЭ (а), сухого остатка эмульсии (б) и ПТФЭ/ /ПЭО покрытия (в).

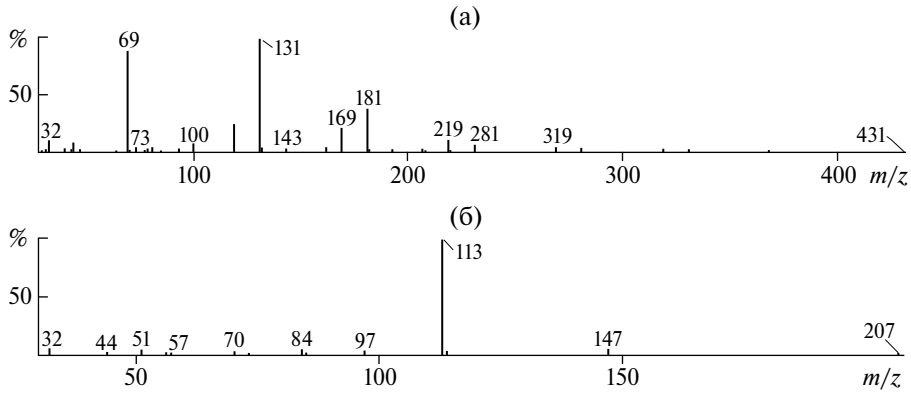

Рис. 3. Типичный масс-спектр перфторуглерода, гомолога ПТФЭ (а) и спектр соединения с ионом $C_3F_4H^+$ в покрытии ПТФЭ/ПЭО (б).

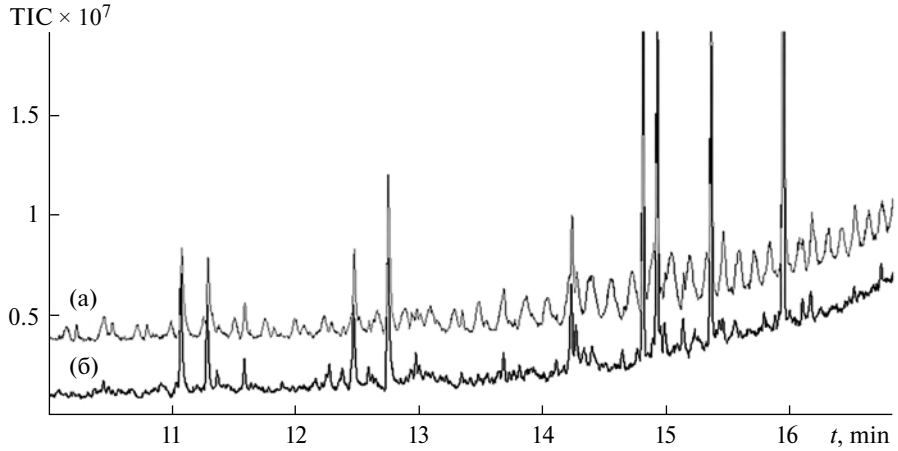

Рис. 4. Хроматограммы сухого остатка дисперсии частиц ПТФЭ в силоксан-акриловой эмульсии (а) и (б) ПТФЭ/ /ПЭО покрытия.

пиролитической хромато-масс-спектроскопии был изучен сухой остаток дисперсии частиц ПТФЭ в силоксан-акрилатной эмульсии (60 г порошка в 100 мл эмульсии). Хроматограмма сухого остатка дисперсии заметно отличается от хроматограммы ПТФЭ/ /ПЭО покрытия (рис. 4). Группа с m/z 113 характерна только для композиционного покрытия. С другой стороны, сравнение хроматограмм показывает, что испаряемый при температуре 500 °С полимер-подобный слой ПТФЭ/ПЭО покрытия не представляет собой механическую смесь дисперсного порошка ПТФЭ и сухого остатка силоксан-акрилатной эмульсии.

При пиролизе ПТФЭ/ПЭО покрытия при температуре 500 °С на хроматограмме пики фторуглеродов практически незаметны из-за большого количества компонентов эмульсии (рис. 3в). Однако при подробном изучении масс-спектров можно выделить характерные для фторуглеродов ионы. Между тем, согласно [16, 17], такие покрытия по данным РСА содержат до 29 ат.% фтора, т.е. достаточно заметные количества фторуглеродов. С другой стороны, как было ранее показано в [16], при температурах около 200 °С полимер-подобная часть ПТФЭ/ПЭО покрытия переходит в вязкотекучее состояние, заполняя поры и каверны, а при температурах 300–400 °С сублимирует. То есть, при разных температурах пиролиза с покрытия могут сублимировать различные компоненты. Для выяснения этого аспекта мы провели пиролиз покрытия при 100, 200, 300 и 400 °С.

На рис. 5 представлены хроматограммы ПТФЭ/ /ПЭО покрытия, полученные при температуре пиролиза 100 и 200 °С. При температуре пиролиза 100 °С обнаруживаются только продукты деструкции сухого остатка силоксан-акрилатной эмульсии: пики 1–6, 8, 10, 12–14 – углеводороды; пик 7 – дифениламин; пик 9 – 2,6-дитретбутил – 1,4-бензендиол; пик 11 соответствует силоксанам (рис. 5а). При температуре пиролиза 200 °С вид хроматограммы резко меняется: видна характерная для фторуглеродов структура спектра (сравнение рис. 2а и рис. 5б, в). На спектре пики 1–6, 10, 11 – фторуглероды, пики 7–9 соответствуют фторуглеродам с замещенным атомом фтора на атом водорода. Пики 12, 13, 16, 17 расшифровать не удалось.

На хроматограммах, полученных при температурах пиролиза 300 и 400 °С, присутствует большое количество пиков, которые соответствуют как различным продуктам деструкции силоксан-акрилатной эмульсии, так и высокотемпературных фракций фторуглеродов. Отсутствие характерного для насыщенных и ненасыщенных фторуглеродов множества пиков на хроматограмме ПТФЭ/ПЭО покрытия, полученной при температуре пиролиза 500 °С, рис. 3а, по-видимому, связано с тем, что пики сухого остатка силоксан-акриловой эмульсии маскируют пики фторуглеродов.

Таким образом, массив внешнего полимер-подобного слоя не является механической смесью частиц ПТФЭ и силоксан-акрилатных сополимеров. По данным пиролитической хромато-масс-спектроскопии он содержит фрагменты как ПТФЭ, так и силоксан-акрилатной эмульсии. Причем обнаружено частичное замещение во фторуглеродах фтора на водород.

Согласно данным [11, 12, 14–17] и настоящей работы, формируемые в электролите суспензии-эмульсии, содержащем более 30 г/л порошка ПТФЭ с размерами частиц ~1 мкм и введенного в электролит в виде дисперсии в 100 мл силоксан-акрилатной эмульсии, ПТФЭ/ПЭО покрытия имеют слоистое строение. Внешний достаточно плотный

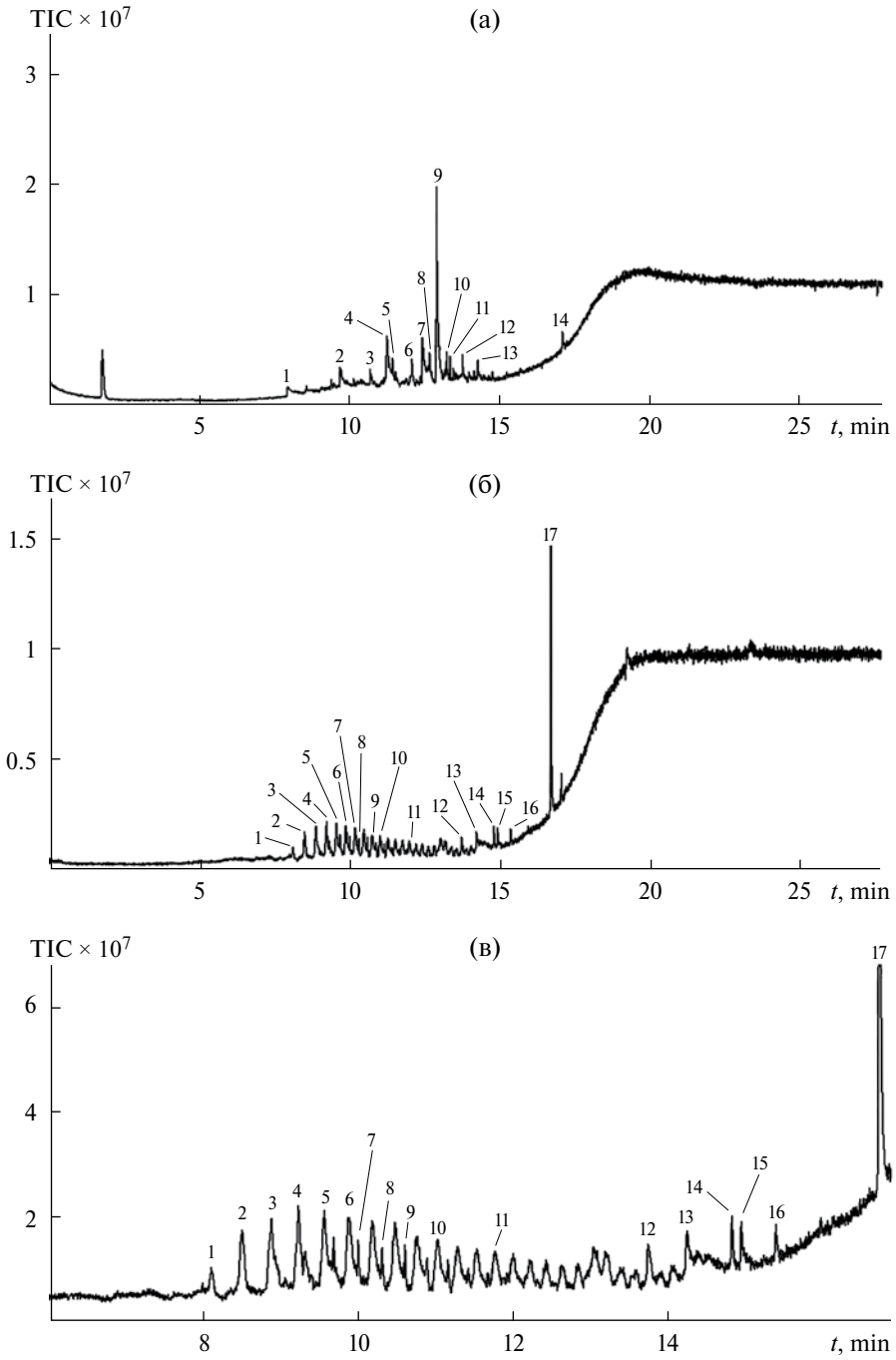

Рис. 5. Хроматограммы ПТФЭ/ПЭО покрытия, полученные при температуре пиролиза 100 °С (а), 200 °С (б) и ее фрагмент (в).

и однородный полимер-подобный слой, толщина которого зависит от концентрации порошка ПТФЭ в электролите, состоит из продуктов деструкции частиц ПТФЭ и сополимера эмульсии. В кавернах и порах этого слоя содержатся ансамбли частиц ПТФЭ в состоянии введения в электролит. Между внешним полимер-подобным слоем и металлом основы располагается переходной оксидный слой толщиной ~10 мкм, обеспечивающий адгезию внешнего слоя. Такие слоистые покрытия гидрофобны, угол смачивания водой достигает ~105°, и устойчивы к механическому износу. В последнем случае внешний полимер-подобный слой, по-видимому, выполняет роль твердой смазки. При температурах ~200 °С полимер-подобный слой переходит в вязкотекучее состояние и заполняет

поры на поверхности, что резко повышает противокоррозионные свойства покрытий. При температурах >200 °C начинается испарение внешнего полимер-подобного слоя.

С нашей точки зрения, установленные в настоящей работе и в [11, 12, 14–17] закономерности в образовании, составе и свойствах гибридных ПТФЭ/ /ПЭО покрытий, сформированных в одну стадию в электролитах суспензиях-эмульсиях, могут составить основу для разработки способов формирования на алюминии и титане слоистых покрытий с гидрофобными и защитными свойствами. С другой стороны, эти закономерности могут быть использованы при получении композиционных слоев различного состава, например, содержащих продукты деструкции нужных полимеров, смесей полимеров, гидрофобные дисперсные частицы различной природы. Так, в [15] показано, что применение электролитов суспензий-эмульсий с диспергированными частицами графита размерами ~50 мкм позволяет формировать графит-оксидные ПЭО-покрытия.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по государственной программе 265-2014-001 и частично поддержана грантом 265-20-15-0022 программы “Дальний Восток”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A. et al.* // Surface and Coatings Technology. 1999. V. 122. № 2–3. P. 73–93.
2. *Gupta P., Tenhundfeld G., Daigle E.O., Ryabkov D.* // Surface and Coatings Technology. 2007. V. 201. P. 8746–8760.
3. *Walsh F.C., Low C.T.J., Wood R.J.K. et al.* // Transactions of the Institute of Metal Finishing. 2009. V. 87. № 3. P. 122–135.
4. *Vladimirov B.V., Krit B.L., Lyudin V.B. et al.* // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2014. V. 50. № 3. P. 195–232.
5. *Aliasghari S., Skeldon P., Thompson G.E.* // Applied Surface Science. 2014. V. 316. P. 463–476.
6. *Wang Z.J., Wu L.N., Qi Y.L. et al.* // Surface and Coatings Technology. 2010. V. 204. P. 3315–3318.
7. *Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L.* // Composite Interfaces. 2009. V. 16. P. 387–405.
8. *Gnedenkov S., Sinebryukhov S., Mashtalyar D., Imshinetskiy I.* // Surface and Coatings Technology. 2015. V. 283. P. 347–352.
9. *Guo J., Wang L., Wang S.C. et al.* // Journal of Materials Science. 2009. V. 44. P. 1998–2006.
10. *Wang W., Lin C., Tang Z.G.* // Journal Technology (National Taiwan University Journal Technology). 2010. V. 10. P. 65–67.
11. *Rudnev V.S., Vaganov-Vil’kins A.A., Nedozorov P.M. et al.* // Russian Journal of Applied Chemistry. 2012. V. 85. P. 1147–1152.
12. *Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Яровая Т.П., Недозоров П.М.* / Патент РФ № 2483144. Опубл. 27.05.2013. Бюл. № 15.
13. *Zhang R.H., Zhao J., Liang J.* // Surface and Coatings Technology. 2016. V. 299. P. 90–95.
14. *Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Недозоров П.М. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 1. С. 95–103.
15. *Руднев В.С., Устинов. А.Ю., Ваганов-Вилькинс А.А. и др.* // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 6. С. 1033–1039.
16. *Руднев В.С., Ваганов Вилькинс А.А., Цветников А.К. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 1. С. 112–126.
17. *Rudnev V.S., Vaganov-Vil'kins A.A., Yarovaya T.P., Pavlov A.D.* // Surface and Coatings Technology. 2016. V. 307. P. 1249–1254.
18. *Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Цветников А.К.* // Вестник ДВО РАН. 2011. № 5. С. 66–71.
19. *Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Цветников А.К.* // Вестник ДВО РАН. 2013. № 5. С. 39–43.