

УДК 541.183

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. С. МАСЛОВСКАЯ, Т. Н. ПАВЛИНОВА, Ю. Н. МИХАЙЛОВСКИЙ, П. И. ЗУБОВ

ВЛИЯНИЕ ХЕМОСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ МОНОМЕРОВ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 13 VII 1970)

При изучении процессов окисления металлов под полимерными слоями (¹, ²) было обнаружено, что защитные свойства полимерных систем определяются не только их объемными свойствами, но и в не меньшей степени природой адгезионного слоя, возникающего на границе металл — полимерное покрытие. Однако роль этого пограничного слоя в развитии поверхностных реакций на металле совершенно не ясна. В равной степени требует дальнейшего изучения молекулярный механизм адсорбционного взаимодействия различных функциональных групп с атомами металла или окисла (³, ⁴) и кинетики последующего развития поверхностных реакций окисления металла (⁵).

В этом сообщении приведены результаты исследования кинетики формирования адсорбционных слоев некоторых мономерных молекул на вакуумнонапыленных пленках алюминия и влияния этих первично сорбированных веществ на последующие процессы адсорбции кислорода и паров воды, ответственных за окисление металла.

Очевидно, имеются различия в адсорбционной активности функциональных групп в мономерных и полимерных молекулах, и свойства адсорбционных слоев низкомолекулярных соединений на металле нельзя отождествлять со свойствами пограничного слоя металл — полимер. Тем не менее исследование элементарных актов взаимодействия металла с мономерами при их адсорбции из газовой фазы является первым необходимым этапом в развитии представлений о строении и свойствах адгезионного слоя на металле.

В качестве адсорбатов были выбраны мономеры винильного ряда с различными функциональными группами, представляющие интерес с точки зрения возможности формирования из них полимерных покрытий, а именно: акриловая кислота, ее эфиры, стирол, акрилонитрил.

В работе использовался микровесовой метод изучения адсорбции и окисления на тонких слоях металла ($\sim 700 \text{ \AA}$), нанесенных на кристалл кварца осциллирующий с частотой 7 Мгц. В процессе опытов было обнаружено, что все исследованные мономеры в той или иной степени необратимо сорбируются на поверхности алюминия. Поэтому при снятии изотерм обратимой адсорбции предварительно на поверхности алюминия создавали устойчивый хемосорбционный слой при давлении адсорбата $P/P_0 = 0,3$; последующая адсорбция была полностью обратимой. На рис. 1 отрезки, отсекаемые на оси ординат, количественно характеризуют число молекул мономера, необратимо связанного с поверхностью металла.

В исследуемом ряду мономеров наиболее толстые хемоадсорбционные слои образуют акриловая кислота и ее эфиры (кривые 3—5). При допущении, что «посадочная» площадка акриловой кислоты в первом приближении равна «посадочной» площадке жирных кислот (⁶), число слоев акриловой кислоты на алюминии в данном случае оказывается равным ~ 10 (кривая 5). Другими словами, при адсорбции мономеров возможно образование новой фазы на поверхности металла.

Способность мономеров хемосорбироваться зависит не только от их химической природы, но и от исходного состояния поверхности металла. На рис. 2 соответственно представлены кинетические кривые адсорбции акриловой кислоты и стирола на свежееобразованном и окисленном (сухим кислородом) алюминии. Как видно на рис. 2 I, на свеженасыленном алюминии наблюдается заметная хемосорбция стирола (I) и весьма большая

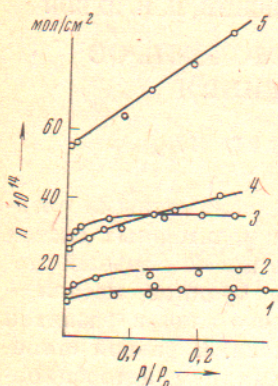


Рис. 1

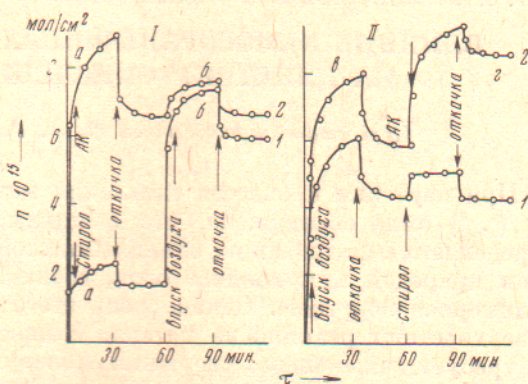


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы адсорбции мономеров винильного ряда на алюминии: 1 — стирол; 2 — акрилонитрил; 3 — метилакрилат; 4 — бутилакрилат; 5 — акриловая кислота

Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции акриловой кислоты при $P \sim 30$ мм масляного столба (2) и стирола $P \sim 35$ мм (I) на свеженасыленном алюминии (I) и на окисленном алюминии (II). а — область адсорбции и десорбции, б — окисление металла и десорбция кислорода, в — область роста окисла и десорбция кислорода, г — адсорбция и десорбция мономера

необратимая адсорбция акриловой кислоты (2). В случае же окисленного алюминия (рис. 2 II) стирол полностью десорбируется (I), в то время как акриловая кислота достаточно прочно связывается с окислом (2).

При проведении указанных исследований, было обнаружено чрезвычайно интересное свойство хемосорбционных слоев, а именно: наличие адсорбированной акриловой кислоты на свежееобразованной поверхности алюминия тормозит окисление его кислородом воздуха (кривая 2, рис. 2 I), адсорбированные же молекулы стирола существенно не тормозят реакцию окисления (кривая 1, рис. 2, I). По-видимому, это явление можно объяснить различной прочностью связи образующихся хемосорбционных слоев мономеров с поверхностью металла.

Прочность связи и устойчивость возникающих на свежееобразованной поверхности алюминия адсорбционных слоев может быть оценена не только путем воздействия кислорода воздуха, но и паров воды. На рис. 3 приведены в линейных полулогарифмических координатах кривые кинетики окисления алюминия в парах воды (при $P = 6$ мм рт. ст., кривые 1 и 1') и в сухом кислороде (при $P = 200$ мм рт. ст., кривые 2 и 2'). Кислород и пары воды впускались в ячейку после длительной откачки паров мономеров до давления 10^{-5} мм рт. ст. Как видно из результатов опыта, наличие адсорбционных слоев мономера весьма заметно повышает стабильность поверхности металла и препятствует его окислению на межфазной границе (кривые 1' и 2').

Можно совершенно определенно утверждать, что торможение процессов окисления не может быть связано с влиянием транспорта реагирующих частиц в зону реакции. Простейшие расчеты показывают, что время прохождения молекулы кислорода или воды через подобные барьерные слои составляет доли секунды. По-видимому, основным фактором, влияющим на устойчивость поверхности к окислению, является специфическое

взаимодействие ионов кристаллической решетки металла с адсорбированной частицей.

Реакция окисления металла рассматривается как многостадийный процесс⁽⁵⁾, включающий в себя стадию адсорбции и диссоциации молекул воды или кислорода, и стадию роста окисла. При отсутствии адсорбционных слоев ограниченных молекул, обычно лимитирующей стадией процесса является стадия роста окисла, ибо она определяется процессом переноса катионов металла и анионов кислорода через пограничный слой, несущий заряд⁽⁷⁾. В случае же присутствия на поверхности алюминия хемосорбированных молекул мономера, процесс адсорбции кислорода или молекул воды затрудняется, что, по-видимому, можно объяснить блокировкой активных центров. Таким образом, несмотря на большое сродство алюминия к кислороду воздуха или парам воды, только относительно небольшая часть адсорбционных центров может взаимодействовать с кислородом.

Эти опыты показывают, что соответствующим подбором функциональных групп в мономерных и полимерных молекулах можно обеспечить получение таких хемосорбированных слоев, которые полностью препятствовали бы взаимодействию поверхностных атомов металла с кислородом воздуха или парами воды.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
25 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Завражина, Ю. Н. Михайловский, П. И. Зубов, Защита металлов, 4, № 1, 92 (1968). ² С. Ф. Наумова, В. Д. Гербер и др., Лакокрасочные матер. и их применение, № 5, 31 (1966). ³ С. С. Воюцкий, Ю. И. Маркин, Высокмолек. соед., 2, 6, 926 (1962). ⁴ А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, М., 1969. ⁵ Ж. Бенар, Окисление металлов, М., 1968, стр. 48. ⁶ S. G. Daniel, Trans. Farad. Soc., 47, 1345 (1951). ⁷ N. Cabrera, N. F. Mott, Res. Prog. Phys., 12, 163 (1949).

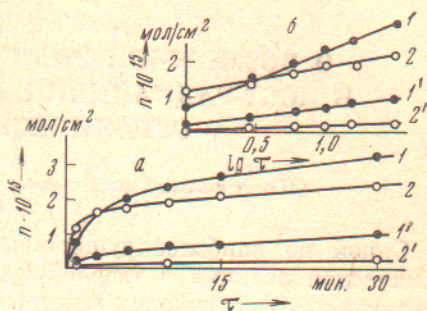


Рис. 3. Кинетика окисления свеженатянутого алюминия в парах воды и в сухом воздухе (1, 2) и под адсорбционными слоями акриловой кислоты (1' и 2'); а и б — в линейных и полулогарифмических координатах