УДК 541.138.620.667.66

Д. М. Торсуев, А. А. Коноплева, В. П. Барабанов,
Г. Я. Вяселева

ОСНОВНЫЕ СТАДИИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЭЛЕКТРОДЕ

Ключевые слова: катодное электроосаждение полимеров, полиэлектролит, поликатион, вольтамперограмма, дисперсия политрифторхлорэтилена (ФП-3).

Рассмотрен механизм формирования композиционных полимерных покрытий на металле, включающий ионизацию полиэлектролита в растворе, адсорбцию поликатионов на дисперсных частицах, электрохимические реакции в приэлектродном слое, межмолекулярные взаимодействия в приэлектродном слое, удаление растворителя и отверждение покрытия.

Key words: cathodic electrodeposition of polymers, polyelectrolyte, polycation, dispersion of polytrichlorfluorethylene (FP-3), voltamperogramm.

The mechanism of the composite polymer coatings formation on surface of metals is considered. This mechanism includs ionization of the polyelectrolyte in solution, adsorption of polycations on the dispersed polytrichlorfluorethylene (FP-3) particles, the electrochemical reactions in the area near the electrode, intermolecular interactions in the layer alongside of electrode, removing the solvent, and curing the coating.

Наряду с традиционными механическими методами нанесения полимеров на металлические поверхности широкое распространение получили методы с использованием электрических полей, такие как электроосаждение и электростатическое напыление в поле высокого напряжения [1–5].

Особый интерес представляет формирование покрытий методом электроосаждения, с помощью которого можно в зависимости от заряда частиц осадить на катоде или аноде практически любое вещество, диспергированное или растворенное в подходящей водной или неводной среде. Электроосаждение обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами. Оно позволяет управлять толщиной, структурой и составом покрытий при равномерном распределении материала на изделия сложного профиля [2].

В настоящее время существует большое количество полимеров для получения покрытий на электроде. К ним относятся полиолефины (полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен), фторпласты, эпоксидные соединения, полиуретаны, поливинилхлорид, полистирол, алкидные, полиэфирные, амидные и акриловые смолы, полиамиды и полиимиды.

Процесс электроосаждения полимеров заключается или в проведении на электроде электрохимического инициирования полимеризации, или в осаждении пленкообразующего на защищаемое изделие, которое может быть катодом или анодом.

Метод анодного электроосаждения полимеров описан в ряде фундаментальных работ и он получил широкое развитие в связи с разработкой водорастворимых пленкообразующих [4].

Основными преимуществами катодного электроосаждения являются отсутствие в образующихся покрытиях ионов анодно-растворяющихся металлов и высокая рассеивающая способность катофорезных ванн.

Существует несколько способов катодного электроосаждения:

- электроосаждение из коллоидных систем, стабилизированных катионными поверхностноактивными веществами, на основе протонированных третичных аминов, четвертичных аммониевых и сульфониевых оснований и солей;

- электроосаждение из водоразбавляемых систем;

- электроосаждение из неводных растворов полиэлектролитов.

В настоящей статье представлены результаты работ по электроосаждению из неводных растворов полиэлектролитов и дисперсий политрифторхлорэтилена (ФП-3), проводимые на кафедре физической и коллоидной химии КХТИ-КНИТУ.

Для получения катодных электролитических покрытий используются протофильные полиэлектролиты, которые диссоциируют в протогенных растворителях с образованием поликатионов. Таким соединениями являются полимеры, содержащие в цепи атом азота, при этом протофильная способность их определяется положением азота в главной цепи, боковой группировке или в кольце.

Закономерности формирования катодных электроосажденных покрытий рассматриваются на примере полиэлектролитных растворов сополимера 2-метил-5-винилпиридин-метилметакрилат в смешанном растворителе ацетон–уксусная кислота, раствора полимерной соли поли-N-этил-2-метил-5-винилпиридиний бромид в диметилформамиде (ДМФА), а также катофорезной композиции на основе политрифторхлорэтилена и указанной полимерной соли в ДМФА. Исследуемые полимеры являются полиэлектролитами, способными диссоциировать в данных растворителях с образованием поликатионов. Макромолекула таких соединений дифильна, она содержит гидрофобную часть для придания защитных свойств покрытиям и ионогенную функциональную группу. Содержание таких групп в макромолекуле не должно превышать 15%, так как с их ростом снижается «выход полимера по току», ухудшается влагостойкость пленки [5].

Суммарный процесс формирования полимерных покрытий при электроосаждении состоит из следующих стадий:

1) ионизации полиэлектролита в растворе;

2) адсорбции полиионов на частицах полимера–пленкообразующего;

3) переноса полиионов и заряженных частиц полимера–пленкообразующего к электроду;

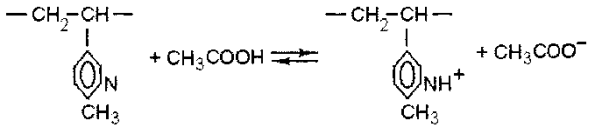
4) адсорбции макроионов и частиц на электроде;

5) электрохимических, химических и коллоидно химических реакций в приэлектродном слое;

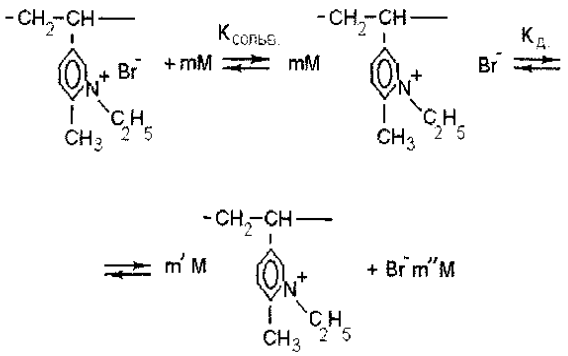
6) агрегации и межмолекулярного взаимодействия в электроосажденном полимере;

7) удаления растворителя (электроосмос) и отверждения пленки.

Гетероатом азота в сополимере 2М5ВП-ММА способен приобретать положительный заряд в протонодонорной среде. Поэтому при растворении такого сополимера в смеси ацетон–уксусная кислота устанавливается кислотно-основное равновесие, из которого следует, что изучаемое высокомолекулярное соединение является полиоснованием [7].



Полимерная соль поли-N-этил-2-метил-5- винилпиридиний бромид диссоциирует в ДМФА по схеме:



Как видно из приведенных схем диссоциации в электродных реакциях будут принимать участие различные деполяризаторы, которыми являются поликатионы пиридиния.

Особенности электрохимических стадий формирования полимерных покрытий исследовались методами вольтамперометрии, хронопотенциометрии, кулонометрии. Электрохимическое восстановление полимерных катионов пиридиния сопоставлялось с аналогичными процессами восстановления низкомолекулярного аналога, в качестве которого был выбран пиридин, а также при сравнении электрохимического поведения ацетоновых растворов уксусной кислоты в присутствии пиридиниевых деполяризаторов и без них. Проведенные методом физико-химического анализа исследования показали наличие химического соединения между уксусной кислотой и пиридином в мольном соотношении 4:1 [7].

Электрохимическое поведение полиэлектролитов имеет ряд как сходств, так и существенных различий по сравнению с низкомолекулярным аналогом (рис. 1).

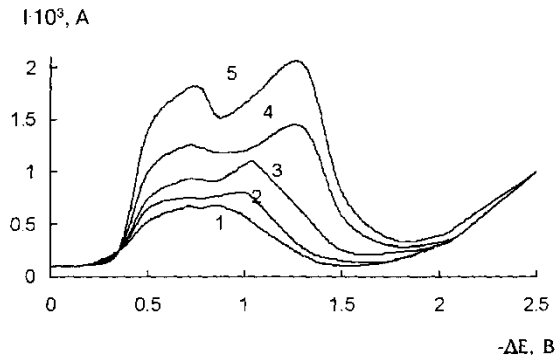
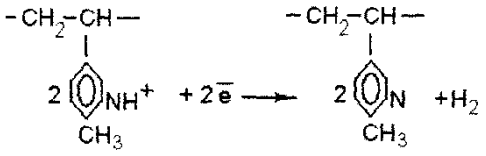


Рис. 1 – Поляризационные кривые восстановления поликатионов пиридиния в смешанном растворителе ацетон-уксусная кислота при различных скоростях развертки потенциала, мВ/с: 1 - 5; 2 - 10; 3 - 20; 4 - 40; 5 - 80

На вольтамперной зависимости для полиэлектролита также имеется два максимума, однако они четко проявляются лишь при небольших концентрациях полиэлектролита и при больших скоростях развертки, при этом потенциалы пиков более отрицательны, чем потенциалы разряда катионов пиридиния и незначительно отличаются от потенциалов восстановления протонов при электролизе уксусной кислоты. Такое изменение поляризационных параметров свидетельствует о каталитическом восстановлении водорода по схеме.



Выделяющийся при этом на электроде полимер по своим физико-химическим свойствам и составу не отличается от исходного. Это свидетельствует в пользу каталитического механизма процесса. Кроме того, концентрация полимеров в растворе с учетом образовавшейся пленки также осталась неизменной. Рассчитанные по кулонометрическим данным значения чисел электронов, участвующих в электродной реакции, близки к единице, что также свидетельствует о каталитическом выделении водорода с регенерацией макромолекулы. Вследствие межмолекулярных взаимодействий на катоде образуется гелеобразная пленка. Однако полной экранировки электрода не происходит, а величина катодного тока уменьшается до некоторой величины, которая затем в течение электролиза практически не изменяется (рис. 2).

В результате электродной реакции уменьшается концентрация протонированных групп на поверхности электрода, что приводит к смещению реакции протонизации. Восстановление нарушенного равновесия происходит посредством передачи протона от соседней ионогенной протонированной группы макромолекулы по эстафетного механизму. Таким образом, происходит рост полимерной пленки на электроде до значительной толщины порядка 100–150

микрон. Для удаления растворителя гелеобразное покрытие подвергается термической обработке.

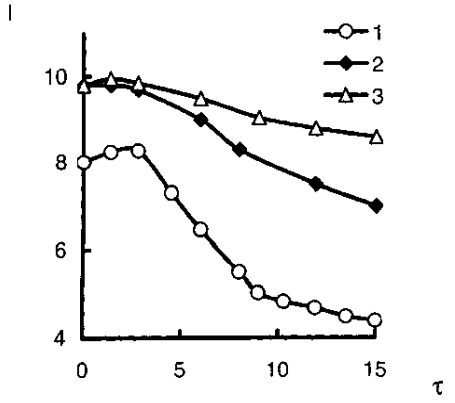


Рис. 2 – Изменение тока в ходе процесса электроосаждения сополимера 2М5ВП-ММА различного состава. I – сила тока (мА), t – время (мин)

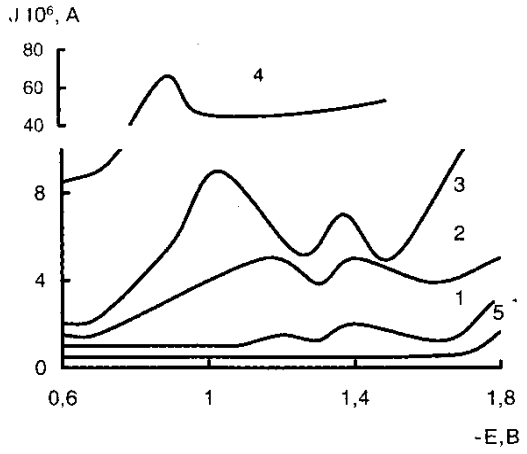
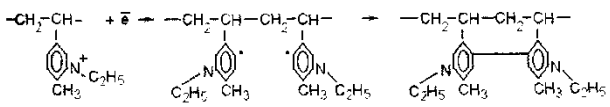


Рис. 3 – Поляризационные кривые восстановления полимерных и мономерных катионов пиридиния при электролизе растворов пиридиниевых солей: 1, 2, 3 – полимер поли-N-этил-2-метил-5-винил-пиридинийбромид; концентрация растворов: 1 10^{-3}М; 5 10^{-3}М;1 10^{-2}М соответственно; 4 – мономер N-этил-2-метил-5-винилпиридинийбромид; концентрация раствора: 5 10^{-2}М; 5 – фоновый электролит; 2MLiClO$_4$

При электролизе из растворов сополимера, содержавшего пиридиниевую соль NЭ2М5ВПBr в ДМФА получаются тонкие покрытия толщиной 10–15 мкм. Это связано с изолирующими свойствами электроосажденного полимера. На вольтамперограмме (рис. 3) фиксируются два пика, имеющие адсорбционную природу и характеризующие восстановление двух энергетически разнородных пиридиниевых группировок макромолекулы.

Сравнение поведения мономерных и полимерных солей свидетельствует о том, что восстановление функциональных групп N-этил-2-метил-5-винилпиридиний бромида в макромолекуле сополимера аналогично реакции Томпкинса и протекает по следующей схеме:



Причем одни группы восстанавливаются только до свободного радикала, а другие димеризуются с образованием сшивок между отдельными функциональными группами макромолекул.

По данным ИК-спектроскопии электроосажденные на катоде полимерные соединения отличаются по химическому составу и свойствам от исходного. Этот полимер имеет сшивки, в нем отсутствуют полосы поглощения, характерные для ароматических фрагментов и атомов брома. Разряд макроиона приводит к образованию на электроде определенно ориентированной упаковке полимерных молекул.

Одной из особенностей электрохимического восстановления поликатионов является то, что восстановление происходит из адсорбированного состояния, причем большое влияние на процесс оказывает конформация макромолекул в приэлектродной области. При очень незначительной концентрации полимера в растворе макромолекула может быть полностью расплющена на поверхности электрода и в электродной реакции способны принимать участие практически все функциональные группы. С ростом концентрации макромолекула адсорбирована на электроде только отдельными сегментами, рыхлая структура двойного электрического слоя упорядочивается путем подтягивания заряженных групп. При этом способны восстанавливаться не только группы, непосредственно адсорбированные на электроде, но и те, которые расположены вблизи и обладают подвижностью.

На вольтамперограммах (рис. 4) в более отрицательной области появляется второй пик, то есть с ростом объемной концентрации полимера наблюдается расщепление пиков восстановления и окисления пиридиниевых групп макромолекулы. Аналогичная картина наблюдается и при восстановлении протонированных поликатионов пиридиния [6].

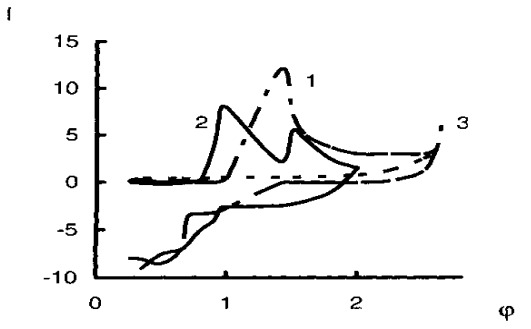


Рис. 4 – Вольтамперограммы при катодно-анодной поляризации N-этил-2-метил-5-винил-пиридиний-бромида (1) и поли-N-этил-2-метил-5-винил-пиридинийбромида (2) в ДМФ, 3 – фоновый электролит

Формирование покрытия происходит на молекулярном уровне с участием большого количества восстанавливающихся групп макромолекулы, соз-

даются условия для протекания релаксационных процессов в пленке.

Фибриллярная структура, равномерность, большая завершенность релаксационных процессов, в результате чего электроосажденные покрытия находятся в менее напряженном состоянии, способствуют повышению их защитных электроизоляционных свойств. За счет поверхностной активности пиридиниевого кольца увеличивается адгезия пленки к металлу и ингибируются процессы подпленочной коррозии.

Литература

1. И.А. Крылова, Н.Д. Коган, В.Н. Ратников, *Окраска электроосаждением*. Химия, Москва, 1982. 247 с.
2. В.П. Барабанов, Г.Я. Вяселева, *Ж. Всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева*, 33, 3, 251-256 (1988).
3. F. Beck, *Electrochim. Acta*., 33, 7, 839-850 (1988).
4. В.А. Шабельский, В.А. Мышленникова, *Окрашивание методом электроосаждения*. Химия, Ленинград, 1983. 144 с.
5. А.В. Меркутова, А.А. Коноплева, А.Н. Садова, В.П. Архиреев, Д.М. Торсуев, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 10, 408-412 (2010).
6. В.П. Барабанов, Г.Я. Вяселева, Д.М. Торсуев, А.А. Коноплева, *ЖПХ*. 60, 4, 890-895 (1987).
7. Г.Я. Вяселева, Д.М. Торсуев, В.П. Барабанов, *Электрохимия*, 26, 10, 1254-1258 (1990).

© **Д. М. Торсуев** – канд. хим. наук, доц. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, tatorsueva@yandex.ru; **А. А. Коноплева** – канд. хим. наук, доц. той же кафедры; **В. П. Барабанов** – д-р хим. наук, проф. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ; **Г. Я. Вяселева** – канд. хим. наук, доц. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ.