

деполяризаторов в сочетании с заметной чувствительностью $E_{1/2}^I$ к влиянию на него R ($\rho_{\pi}=0,28$ и $0,29$ соответственно для VII и VIII серий веществ) позволяют идентифицировать в качестве реакционного центра азометиную группировку, связанную с бензольным кольцом. Вторая стадия восстановления соединений серий VII и VIII, очевидно, протекает по-разному. Если $E_{1/2}^{II}$ в первом случае практически не зависит от R и равен $-2,17 \pm 0,01$ В, то во втором он чувствителен к R с $\rho_{\pi} = 0,27$. Это, возможно, связано с участием во второй стадии катодного процесса разных реакционных центров. В первом случае — сульфамидной группы, пространственно отделенной от R, а во втором — азометиновой, восстановление которой завершается.

При оценке взаимосвязи между $E_{1/2}^I$ и сахароснижающей активностью установлено, что такая связь имеет сложный характер: для части соединений с уменьшением $E_{1/2}^I$ биологическая активность падает (соединения 1—6, 42—48), а для других прямой взаимосвязи между указанными параметрами не наблюдается. Такой же сложный характер имеет зависимость между числом сульфогрупп в молекуле и сахароснижающей активностью. Одной из причин такого факта, по-видимому, является наличие большого числа реакционных центров в молекулах полифункциональных сульфамидов, а также изменение в некоторых случаях самого механизма восстановления этих деполяризаторов вследствие их сложного строения.

Таким образом, полярографическая активность изученных веществ зависит от количества сульфогрупп в молекуле, их взаимного положения, а также наличия других фрагментов, способных к восстановлению, что необходимо учитывать при поиске взаимосвязи между $E_{1/2}^I$ и сахароснижающим действием сульфамидов 1, 3, 4-тиадиазольного ряда.

1. *Исследование полярографического восстановления алкил- и ариламинов 2-амино-1,3,4-тиадиазол-5-сульфонилуксиминовой кислоты, проявляющих сахароснижающую активность* / В. А. Шаповалов, В. Д. Безуглый, Ж. П. Булада и др.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 6, с. 623—626.
2. *Майрановский С. Г., Страдынь Я. П., Безуглый В. Д.* Полярография в органической химии.— Л.: Химия, 1975.— 352 с.

Харьковский государственный
фармацевтический институт

Поступила
11 мая 1981 г.

УДК 667.644:621.359.3:66.063.6

ФОРМИРОВАНИЕ ДВУХСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

З. Р. Ульберг, Ю. Ф. Дейнега, В. И. Подольская, Ю. В. Нижник, Г. Л. Дворниченко

Одним из новых направлений в области электрохимического осаждения является формирование композиционных многослойных покрытий. К ним относятся покрытия, состоящие из металлополимерного (грунта) и полимерного слоев, обладающие повышенными антикоррозионными и электроизоляционными свойствами [1, 2]. Образование осадка при электрофоретическом осаждении дисперсий происходит в результате гомо- и гетерокоагуляции частиц в приэлектродной зоне. В случае водно-органических сред коагуляция определяется действием избыточных (по сравнению с объемом) концентраций электролита, выделяющегося в ходе электрохимических реакций разложения дисперсионной среды и ПАВ [3]. Варьирование состава и проводимости металлополимерного слоя открывает возможность для регулирования кинетики электрохимических реакций на электродах и, тем самым, потока коагулирующих ионов и процессов агрегатирования частиц полимеров. Ис-

пользование металлополимерного электрода позволяет решить ряд важных технологических проблем, возникающих при электроосаждении полимеров из водных и водно-органических сред — уменьшение газообразования, переосаждения на краях и термоусадки. Указанные обстоятельства долгое время считались серьезным доводом против использования электрофореза для этих систем. Особый интерес металлополимер-полимерные покрытия для изделий из алюминия и

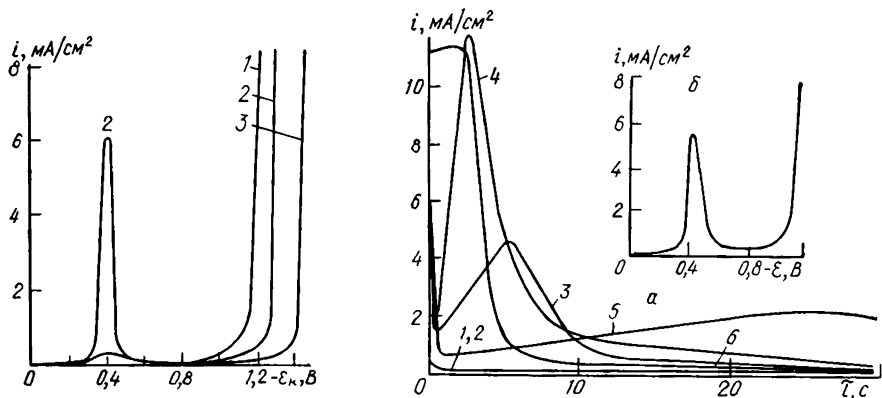


Рис. 1. Поляризационные кривые медного (1) и металлополимерных электродов с содержанием меди 60 (2) и 31 % (3) в 0,01 н. растворе КСl.

Рис. 2. Зависимость плотности тока от времени при различных потенциалах (а) и от потенциала (б) металлополимерного (60 % меди) электрода (н. в. э.) в 2 %-ной дисперсии Э-41: 1 — 0,1 В; 2 — 0,4; 3 — 0,5; 4 — 0,6; 5 — 0,7; 6 — 1,0 В (ζ -потенциал частиц полимера равен 50 мВ).

меди, на которых непосредственное электроосаждение полимерных покрытий в значительной степени затруднено.

Цель настоящего исследования — изучить механизм образования металлополимер-полимерных покрытий, в частности особенности протекания электрохимических реакций на металлополимерных электродах и их роль в формировании композиционных покрытий. Исследовали электрофоретическое осаждение дисперсий эпоксидных Э-41, Э-30 и полиэфирных ПЭ-943Б олигомеров на металлополимерных электродах, содержащих эти полимеры и коллоидные частицы меди. Металлополимерный электрод формировали путем соосаждения частиц полимера и металла по электрофорезо-электрохимическому способу [4]. Содержание меди в металлополимерном слое определяли фотометрически дитиокарбаматным способом [5] и изменяли от 15 до 60 %. Для электроосаждения использовали системы с концентрацией дисперсной фазы 0,006—2,000 %, приготовленные на фоне 0,01 н. КСl. Исследования проводили методом снятия поляризационных кривых со скоростью развертки потенциала 5 мВ/с на потенциостате П-5848 и i — τ -кривых в потенциостатических условиях. Для исследования рассеивающей способности использовали ячейку Моллера [6].

Исследования электрохимических процессов на металлополимерных электродах позволили выделить два основных момента: во-первых, восстановление оксидных включений в составе электрода и, во-вторых, способность металлополимерных электродов различного состава повышать и понижать перенапряжение выделения водорода в дисперсиях полимеров.

Восстановление оксидных включений в составе металлополимерного электрода определяет возникновение на поляризационных кривых (рис. 1, кривая 2) максимумов в области потенциалов $-0,40$ В*, положение которых определяется составом металлополимерного электрода. Реакции восстановления проявляются при содержании меди в грун-

* Стандартный электродный потенциал реакции $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ в водном растворе при 25° равен $-0,36$ В (н. в. э.).

те более 44 %. Изменения в состоянии поверхности иллюстрируются i - τ -кривыми, измеренными при различных потенциалах (рис. 2). Сопоставление i - τ -кривых и поляризационной кривой металлополимерного электрода (рис. 2, а, кривые 3, 4 и рис. 2, б) показывает, что четко выраженному максимуму соответствуют активно протекающие реакции, характеризующиеся небольшой задержкой. Спад тока в зависимости от времени при потенциалах от $-0,5$ до $-0,6$ В, вероятно, связан с

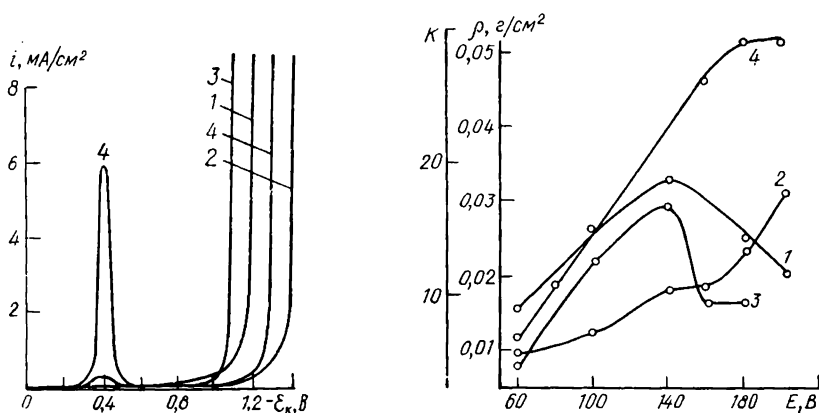


Рис. 3. Поляризационные кривые медного (1, 2) и металлополимерных электродов с содержанием меди 31 (3) и 60 % (4) в 0,006 %-ной дисперсии эпоксидного олигомера на фоне 0,01 н. раствора KCl (1 — фон).

Рис. 4. Зависимость выхода полимерного осадка ρ (1, 2) и коррозионной стойкости K (3, 4) от напряженности электрического поля на металлополимерном (2, 4) и металлическом (1, 3) электродах.

диффузионными затруднениями превращения $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$. При потенциалах от $-1,0$ до $-1,1$ В начинается интенсивный разряд ионов водорода, повышается рН приэлектродного слоя от 3,8 до 11,8 и происходит резкий спад тока через 2,5—3,0 с после начала процесса осаждения. Это «критическое» время, на протяжении которого в приэлектродном пространстве достигается концентрация электролита (ионов OH^-), при которой происходит коагуляция полимерных частиц.

Важной особенностью металлополимерных электродов является возможность управления перенапряжением водорода в процессе протекания электрохимических реакций разложения дисперсионной среды. Из рис. 1 видно, что с ростом содержания полимера в металлополимерном слое наблюдается повышение перенапряжения выделения водорода в растворе KCl. Аналогичная ситуация наблюдается на медном и металлополимерном электродах с ростом содержания дисперсной фазы в растворе электролита. В электролитах с небольшим содержанием дисперсной фазы (0,006—0,012 %) перенапряжение выделения водорода на металлополимерных электродах меньше, чем на металлическом в аналогичных условиях (рис. 3). Введение в электролит катионного поверхностно-активного вещества, способствующего возникновению положительного электрокинетического потенциала у полимерных частиц, усиливает сдвиг поляризационной кривой в анодную область.

Снижение перенапряжения выделения водорода на металлополимерном электроде не согласуется с общепринятыми представлениями, в соответствии с которыми при экранировании электрода перенапряжение электрохимических реакций возрастает [7, 8]. Можно предположить, что деполяризующее действие дисперсной фазы связано с эффектом усиления поля в зазоре между непроводящими частицами полимера [9]. При условии, что металлополимерный слой не подвергался термообработке, диэлектрические полимерные частицы внутри электрода и в приэлектродном пространстве образуют некую пространственную сетку, что ведет к деформации линий напряженности электрического поля в межэлектродном пространстве, а именно к усилению поля.

Устройство, основанное на эффекте усиления поля в зазоре, применяется в электрофильтрации [10]. Следовательно, если лимитирующей стадией процесса является транспорт разряжающихся ионов, то в таких условиях скорость может быть увеличена.

Вместе с тем наблюдаемое восстановление ионов и оксидов меди в составе металлополимерного электрода свидетельствует о действии собственно химического аспекта. Можно полагать, что он состоит в восстановлении окисленных медных частиц атомарным водородом (одновременно с электрохимическим восстановлением при потенциале $-0,40$ В) и возникновении особенно активной поверхности меди.

Как видно из полученных данных, изменение состава металлополимерного электрода позволяет проводить процесс электрофоретического осаждения дисперсий полимеров при определенной поляризации, регулировать концентрацию коагулирующих ионов OH^- в приэлектродном слое и тем самым кинетику коагуляционных процессов и свойства покрытий.

Зависимость кроющей способности электролита, содержащего дисперсии оксидного и полиэфирного олигомеров, от напряженности электрического поля на металлических и металлополимерных электродах представлена на рис. 4. При низких напряжениях количество выделяющегося полимера на металлополимерном электроде ниже, чем на металлическом. После перехода через критическое значение напряженности выход осадка на металлическом электроде снижается вследствие усиления электрохимических реакций (газовыделения) и электродной поляризации. Напротив, на металлополимерном электроде кроющая способность возрастает. Изменения в свойствах двухслойных покрытий согласуются с ходом кривых, характеризующих количество выделяемого полимера. Так, коррозионная стойкость полимерных покрытий в камере 100 %-ной влажности проходит через максимум и падает (рис. 4, кривая 3) в случае образцов, полученных при высоких напряжениях электрического поля. Нанесение покрытий по металлополимерному грунту позволяет получать беспористые однородные по толщине пленки в широком интервале потенциалов (кривая 4). Содержание меди в металлополимерном слое составляло 58 %. Оптимальные свойства покрытий получены в интервале концентраций металла в металлополимерном слое, не превышающих 75 %.

Формирование многослойных композиционных покрытий в значительной степени связано с рассеивающей способностью электролитов и регулированием ее. Под рассеивающей способностью полимерных дисперсий принимается их способность изменять первичное распределение тока, которая рассчитывается по формуле $K = \frac{I}{I_0}$ [6], где I_0 и I — начальное и конечное значение тока. Эта формула справедлива только для непроводящих покрытий. Выход осадка является величиной усредненной и равен массе покрытия, приходящейся на единицу поверхности данного участка наборного катода $\rho = \frac{dm}{dS}$. Равномерность полимерного покрытия характеризуется изменением массы осадка при переходе от одного участка электрода к другому: $M = \frac{m_1 - m_2}{m_1 l}$.

Основными факторами, влияющими на равномерность распределения материала, считаются поляризуемость катода и электропроводность электролита. Рассеивающая способность улучшается с падением выхода по току при возрастании плотности тока [11]. Указанные факторы, исключая электропроводность, должны благоприятствовать росту рассеивающей способности при осаждении дисперсий полимеров на металлополимерном электроде. Действительно, распределение полимерного осадка на металлополимерном электроде значительно отличается от аналогичных кривых, полученных на металлических электродах (рис. 5). Рассеивающая способность становится выше (от 1,5—1,8 до 21), отно-

сительная неравномерность снижается (от 24—20 до 14) (табл. 1). Максимальные значения рассеивающей способности наблюдаются при содержании меди в металлополимерном электроде 44 % (рис. 5, кривая 3). В этой области составов металлополимерных электродов высокая рассеивающая способность сочетается с достаточно высоким выходом осадка и глубиной проникновения. Существенным в данном случае становится фактор поляризации электрода.

При осаждении дисперсий полимеров появляется специфический фактор, определяющий распределение осадка по площади электрода — электрофоретическая подвижность полимерных частиц. Она определяется из зависимости $U = \frac{\zeta \epsilon}{4\pi \eta} H$, где ζ — электрокинетический потенциал; H — напряженность электрического поля; ϵ — диэлектрическая проницаемость; η — вязкость. Все величины являются постоянными для данной

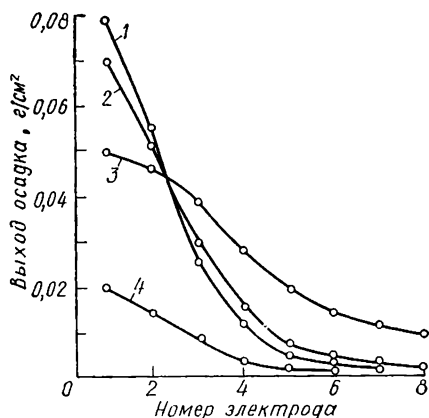


Рис. 5. Зависимость распределения осадка полимера по длине металлополимерного электрода от содержания в нем меди, %: 2 — 60; 3 — 44; 4 — 31 (1 — медный электрод).

системы, поэтому если расстояние между электродами для 1-го и n -го катодов отличается в m раз, то скорость электрофоретического транспорта дисперсных частиц к соответствующим электродам тоже отличается в m раз. Даже в том случае, если рассеивающая способность по току будет достаточно высокой, то вследствие ограниченности скорости транспорта частиц к различным участкам катода рассеивающая способность будет снижаться. Изготовление профилированных электродов может дополнительно уменьшить неравномерность покрытия.

Повышение коррозионной и электрической стойкости металлополимер-полимерных покрытий обусловлено следующими факторами: повышением равномерности и сплошности полимерных покрытий в результате открывающейся возможности регулирования кинетики электрохимических реакций, определяющих формирование осадка и газовыделение; сохранение равномерной толщины полимерного слоя на краях изделия вследствие взаимодействия между полимерными компонентами

Таблица 1

Изменение рассеивающей способности электролитов K , кроющей способности ρ и относительной неравномерности M в зависимости от состава электролита

Олигомер	Электрод	K	M	ρ , г/см ²
ПЭ-943Б	Медь	1,5	24	0,05—0,09
Э-41	Сталь	1,8	20	0,06—0,08
	Металлополимер	21	14	0,06—0,10

первого и второго слоев в процессе термообработки. Среди перечисленных факторов антикоррозионные свойства покрытий определяются главным образом составом и электрохимическим поведением металлополимерного электрода. Анодные поляризационные кривые показывают, что при небольших отклонениях потенциала в анодную область для медного электрода наблюдается резкий подъем тока, что свидетельствует о его активном растворении. Металлополимерные электроды с содержанием 31 и 44 % металла характеризуются незначительным подь-

Таблица 2

Зависимость толщины и электрической прочности двухслойных покрытий от состава металлополимерного грунта*

Содержание металла, %**	Толщина, мкм	Пробивное напряжение, кВ/мм
18,6	5—10	20
30,2	20—25	35
40,8	35—40	50
53,4	50	86
71,3	65	50
82,4	70	40

* Толщина металлополимерного слоя 20 мкм; ** при содержании металла в грунте до 10 % осаждения второго слоя не наблюдается.

Таблица 3

Зависимость электрической прочности $E_{пр}$ полимерных покрытий, полученных на металлополимерных и металлических электродах, от времени осаждения

Время осаждения, мин	$E_{пр}$, кВ/мм	
	на металлическом электроде	на металлополимерном электроде
0,5	20	50
1,0	37	67
1,5	44	82
2,0	50	94
2,5	45	87
3,0	35	87

емом поляризационных кривых в широком интервале потенциалов. Скорость коррозии замедляется примерно в пять-шесть раз.

Коррозионная стойкость двухслойных покрытий в камере 100 %-ной влажности при 40° составляет 38 сут, в то время как однослойных — 18 сут (см. рис. 4). Двухслойные покрытия с грунтами, содержащими 40—60 % меди, обладают повышенной электрической прочностью (табл. 2). При высоких концентрациях металла, когда металлополимерный грунт теряет свои электрохимические пассивирующие свойства, даже при повышении толщины полимерного слоя электроизоляционные свойства снижаются. Электрическая прочность металлополимер-полимерных покрытий по сравнению с полимерными при одинаковой толщине покрытий повышается вдвое (табл. 3).

1. О коррозионной стойкости металлополимерных покрытий на основе коллоидного свинца / Ю. Ф. Дейнега, З. Р. Ульберг, Г. Л. Дворниченко, Л. Г. Марочко.— Защита металлов, 1977, 13, № 2, с. 247—250.
2. Электрофоретически осажденные электроизоляционные покрытия / Ю. Ф. Дейнега, З. Р. Ульберг, Ю. В. Нижник, Г. Л. Дворниченко.—Лакокрасочн. материалы и их применение, 1977, № 5, с. 41—43.
3. К механизму начальной стадии электрофоретического осаждения дисперсий / В. Р. Эстрела-Льопис, З. Р. Ульберг, Т. А. Овсянникова, Ю. Ф. Дейнега.— Коллоид журн., 1980, 42, № 1, с. 174—177.
4. Дейнега Ю. Ф., Ульберг З. Р., Эстрела-Льопис В. Р. Электрофоретическое осаждение металлополимеров.— Киев: Наук. думка, 1976.— 255 с.
5. Марченко З. Р. Фотометрическое определение элементов.— М.: Мир, 1971.— 501 с.
6. Котлярский Л. Б., Кравец Ж. Р. Неравномерность и глубина проникновения в полости покрытия, получаемого электроосаждением и приборы для определения этих характеристик.— Лакокрасочн. материалы и их применение, 1972, № 5, с. 46—48.
7. Лошкарёв М. О. Сучасний стан теорії дії органічних добавок при електролізі.— Вісн. АН УРСР, 1969, № 6, с. 43—54.
8. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В. Адсорбция органических соединений на электродах.— М.: Наука, 1968.— 332 с.
9. Особенности электрохимического поведения металлополимерных электродов / З. Р. Ульберг, Ю. Ф. Дейнега, В. И. Подольская, Ю. В. Нижник.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1981, № 10, с. 54—57.
10. Электрофильное осаждение дисперсий и электрокинетические явления / В. Д. Гребенюк, О. Д. Куриленко, С. С. Духин, Т. Т. Соболевская.— Коллоид журн., 1975, 37, № 4, с. 737—743.
11. Прикладная электрохимия / Под ред. А. Л. Ротиняна.— М.: Химия, 1974.— 536 с.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР

Поступила
26 февраля 1982 г.