

тетических углях примесные парамагнитные центры практически отсутствуют, то, по-видимому, наибольший вклад в эффект уменьшения T_2 вблизи графитной поверхности вносят электроны проводимости.

На основании полученных данных можно заключить, что структурные дефекты поверхности ТРГ оказывают слабое влияние на релаксационные характеристики молекул бензола. Вероятно, это связано с тем, что наиболее энергетически выгодным типом взаимодействия бензола с поверхностью ТРГ является физическая адсорбция на базовых графитных плоскостях. Поскольку примесные центры и окисленные участки поверхности расположены в основном на границах базовых плоскостей, они лишь в незначительной степени могут влиять на параметры спектров ПМР молекул, адсорбированных на грани (0001).

В среде бензола поверхность ТРГ оказывает координирующее действие на молекулы растворенного в бензоле кислорода, что влечет за собой уменьшение эффективности парамагнитной релаксации протонов в молекулах бензола на молекулах кислорода. Возможно, это происходит потому, что молекулы кислорода адсорбируются преимущественно на грани (111), т. е. на таких участках поверхности ТРГ, которые слабо взаимодействуют с молекулами бензола.

Терморасширенные формы графита оказались значительно более доступными для ЯМР-исследований по сравнению с кристаллическими модификациями. Это обусловлено сравнительно небольшой концентрацией парамагнитных центров в исследуемом объеме и возможностью проводить измерения в широком диапазоне плотности материала.

РЕЗЮМЕ. Методом релаксационної ^1H ЯМР-спектроскопії шляхом виміру часу поздовжньої і поперечної релаксації досліджено взаємодію бензолу з поверхнею терморозширеного графіту. Одержано залежність часу поздовжньої і поперечної релаксації бензолу від щільності терморозширеного графіту і від температури вимірювань. Показано, що терморозширений графіт по-різному впливає на поперечну і поздовжню складові швидкості магнітної релаксації протонів в молекулах бензолу.

1. *Boddenberg B., Grosse R. // Z. Naturforsch.— 1986.— A41, N 3.— P. 1361—1368.*
2. *Boddenberg B., Grosse R. // Ibid.— 1987.— A42, N 3.— P. 272—274.*
3. *Tabony I., White I. W., Delachanme I. C., Coulon M. // Surface Sci.— 1980.— 95, 2/3.— P. 1282—1288.*
4. *Grosse R., Boddenberg B. // Z. Phys. Chem.— 1987.— 152, N 1/2.— P. 259—270.*
5. *Вашман А. А., Пронин И. С. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия.— М.: Энергоатомиздат, 1986.— 231 с.*
6. *Туров В. В., Погорельий К. В., Миронова Л. А., Чуйко А. А. // Докл. АН УССР. Сер. Б.— 1991.— № 3.*
7. *Манк В. В., Лебовка Н. И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах.— Киев: Наук. думка, 1988.— 202 с.*
8. *Туров В. В., Кольчев В. И., Бакай Э. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия.— 1990.— № 1.— С. 111—115.*

Ин-т химии поверхности АН Украины, Киев

Поступила 22.04.91

УДК 667.647.22:678.041.6

**З. Р. Ульберг, Н. Н. Ивженко,
Г. Л. Дворниченко, Р. О. Буадзе, С. А. Кониашвили**

ДИФФУЗИОФОРЕЗ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Исследован процесс образования полимерных покрытий под влиянием химических реакций. Установлено, что формирование осадка включает диффузиофоретический транспорт частиц к подложке, приводящий к их концентрированию. Показана возможность регулирования осаждения изменением концентрации дисперсной фазы, состава композиции, значений рН и продолжительности процесса.

© З. Р. Ульберг, Н. Н. Ивженко, Г. Л. Дворниченко, Р. О. Буадзе,
С. А. Кониашвили, 1992

Значительные успехи, достигнутые в развитии исследований электроповерхностных явлений, создали предпосылки для разработки новых технологических процессов формирования композиционных полимерных покрытий, одним из которых является диффузиофорез — движение частиц в поле градиента концентрации электролита [1, 2]. Как показано нами ранее [3], процесс получения диффузиофоретических покрытий включает две стадии: движение частиц к поверхности и концентрирование и коагуляцию их у электрода, приводящие к образова-

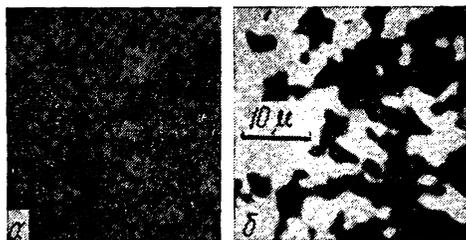


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок частиц зольей кремнемолибденовой кислоты, восстановленной ионами Cu^{2+} ($\times 10000$) (а), и оптический снимок, характеризующий процесс формирования диффузиофоретического осадка (б).

нию осадка. Образование градиента концентрации электролита происходит в результате окислительно-восстановительных реакций, протекающих на поверхности металлической подложки.

Преимущества такой технологии по сравнению с электрофорезом помимо экономии электроэнергии состоят в высокой эффективности процесса, возможности нанесения покрытий на проводящие и непроводящие поверхности, использовании экологически чистых растворов и дисперсий. Диффузиофоретические покрытия обладают высокими физико-механическими свойствами и электрической прочностью [4].

Цель настоящей работы — изучить закономерности формирования композиционных диффузиофоретических покрытий с использованием органических (полимерных) и неорганических дисперсий, а также исследовать их свойства.

Для получения покрытий использованы многокомпонентные дисперсии, содержащие два основных объекта: полибутадиенстирольный латекс СКС-30 и сини кремнемолибденовой кислоты. Ранее было показано, что применение последних для получения металлополимеров позволило получить материалы с высокими электроизоляционными, антикоррозионными и физико-механическими свойствами [5].

По данным электронной микроскопии, средний размер частиц латекса составляет 1—2 мкм, зольей сини 100—150 Å (рис. 1, а). Электрокинетический потенциал латекса равен -60 мВ, частиц сини (соли меди молибденовой кислоты) $+45$ мВ [6]. Диффузиофоретическую подвижность частиц латекса и смеси его с частицами золя определяли в горизонтальных ячейках, аналогичных плоским ячейкам для микроэлектрофореза, двух типов. В одной из них вместо платиновых электродов установили медные пластины, в другой помещали перегородку из целлофана, по одну сторону которой вводили электролит с концентрацией (C_0), значительно превышающей концентрацию ионов меди (C_1). По другую сторону вводили латекс [2]. Подвижность характеризовали временем прохождения частицей расстояния 27,5 мкм от поверхности при разных концентрациях электролита. Структуру полученных покрытий изучали электронно-микроскопическим методом.

Движение коллоидных частиц в растворе. Направленный транспорт частиц к металлической поверхности в дисперсиях полимеров обусловлен возникновением концентрационных и электрических полей при протекании окислительно-восстановительных реакций на поверхности, на которой образуется осадок. Частицы латекса мигрируют под влиянием формирующегося таким образом градиента концентрации в приэлектродном слое. Движение, в свою очередь, обусловлено поляризацией двойного слоя частиц при возникновении перепада концентрации ионов в объеме, прилежащем к внешней границе ДС. Для реализации

этих условий в дисперсии, как правило, вводят вещества, инициирующие протекание химических реакций. В нашем случае это были смеси водных растворов HF и H₂O₂. Градиент концентрации электролита при их использовании возникает при растворении металла, что приводит к возникновению нескольких ионных компонентов, между которыми протекают гомогенные реакции и их концентрационные градиенты направлены как к поверхности, так и от нее. При этом определяющим является движение ионов Cu²⁺ в глубь раствора, а ионов H⁺ к поверхности металла. Направление возникающего в системе электрического

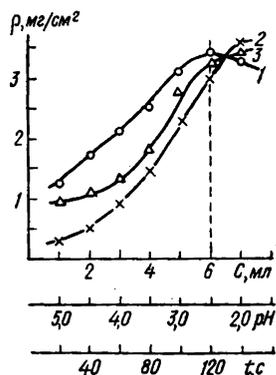
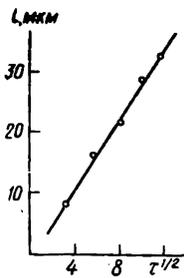
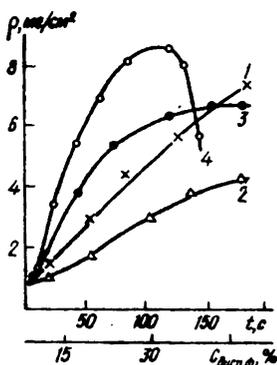


Рис. 2. Зависимость количества растворяемого металла (1, 2) и выхода полимера ρ (3) от времени экспозиции при концентрации H₂O₂ 40 (1, 3); 20 моль/м³ (2), а также зависимость выхода полимера от концентрации дисперсной фазы (4).

Рис. 3. Зависимость толщины диффузиофоретического покрытия от τ^{1/2}.

Рис. 4. Зависимость выхода осадка полимерного покрытия от концентрации кремнемолибденовой соли (1), pH дисперсии (2) и времени осаждения (3).

поля диффузионного происхождения таково, что оно ускоряет транспорт медленно диффундирующих ионов и замедляет движение быстро диффундирующих. Осадок полимера представляет собой слой упакованных сфер (рис. 1, б), пористость которых лежит в интервале 0,5—0,8 % (об.) ≈ (мас.), поскольку удельная плотность частиц латекса близка к единице. Диффузия ионов Cu²⁺+H₂O₂ осуществляется в порах, в том числе в порах со сложной конфигурацией, пронизывающих полимерный слой. При этом скорость процесса определяется кажущимся коэффициентом диффузии, составляющим часть коэффициента диффузии в свободном объеме жидкости [7]:

$$D_i = \frac{E}{l} \bar{D}_i,$$

где D_i и \bar{D} — кажущийся и внутренний коэффициенты диффузии соответственно; E — пористость; l — коэффициент, учитывающий криволинейность пути диффузии.

Определены следующие значения внутренних коэффициентов диффузии [7] для рассматриваемых компонентов: H⁺ — 9,31 · 10⁻⁵; Me²⁺ — (0,72—0,6) · 10⁻⁵; H₂O₂ — 1,71 · 10⁻⁵ см²/с. В данном случае медленно диффундирующими являются ионы Cu²⁺, и электрическое поле направлено таким образом, чтобы ускорять их движение и тем самым способствовать движению отрицательно заряженных частиц латекса к поверхности металла. Таким образом, лимитирующей стадией в формировании покрытий является диффузия ионов металла через слой образующегося полимерного осадка, что подтверждается экспериментально.

На рис. 2 представлены данные, характеризующие процесс формирования осадка, в частности соотношение скорости растворения металла и количества полимера, выделяемого на электроде. С увеличением содержания в составе электролита H₂O₂ растворение металла интенсифицируется, одновременно повышается выход полимера пропор-

ционально времени экспозиций (кривая 1). В случае одновременного растворения металла и осаждения полимера процесс образования осадка прекращается по истечении 100—120 с, что свидетельствует о замедлении диффузии H_2O_2 к поверхности металла и, соответственно, ионов Cu^{2+} в раствор (кривые 2, 3).

Концентрация ионов изменяется в пределах формирующегося в результате протекающей на поверхности металла окислительно-восстановительной реакции диффузионного слоя, толщина которого по аналогии с электрохимическими процессами [8] соответствует 10^{-2} — 10^{-3} см, что примерно соответствует толщине полученных осадков. С учетом диффузионной кинетики может быть определена зависимость количества полимера, выделяемого на поверхности металла, от времени осаждения при использовании следующих допущений: толщина и масса осадка лимитируются диффузией ионов Cu^{2+} от поверхности металла в объем; основная масса ионов Cu^{2+} подводится к внешней поверхности осадка, обращенной в раствор, через одновременно образующийся полимерный слой путем диффузии от подложки в объем; скорость диффузии частиц на несколько порядков меньше скорости диффузии ионов; осадок полимера формируется в присутствии конечной концентрации ионов Me^{2+} , диффундирующих от поверхности металла в объем одновременно с осаждением на ней частиц полимера, движущихся от раствора (дисперсии).

В соответствии с принятыми допущениями растворение потока ионов Cu^{2+} через полимерный слой описывается вторым уравнением Фика, с использованием которого может быть описано распределение концентрации ионов для плоских электродов в случае нестационарной диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (1)$$

Граничные условия при выбранной модели отражают тот факт, что по истечении определенного времени концентрация ионов на поверхности полимерного осадка, обращенной в объем, становится постоянной, равной концентрации ионов в растворе (C), и недостаточной для коагуляции частиц и образования осадка:

$$\text{при } X = 0, \quad t = 0, \quad C_s = 0, \quad C_v = 0;$$

$$\text{при } X = \infty, \quad t > 0, \quad C_s = C_v; \quad (2)$$

$$\text{при } X \geq l, \quad C_s = C_v,$$

где X — расстояние от поверхности металла; l — толщина осадка; C_s , C_v — концентрации ионов у поверхности металла и у внешней поверхности осадка соответственно.

В случае, когда

$$l/2 \sqrt{Dt} \ll 1 \quad (3)$$

(тонкие осадки и большие времена осаждения), исходя из решения уравнения (1) с граничными условиями (2), можно получить [9] связь между толщиной осадка и временем осаждения:

$$l = \sqrt{\frac{2DC_v t}{M}}, \quad (4)$$

где M — коэффициент, определяемый концентрацией ионов металла внутри слоя осадка.

Действительно, при диффузиофоретическом осаждении используемых дисперсий установлено, что связь между временем протекания процесса и количеством выделенного полимера соответствует уравнению (4) (рис. 3).

Следующим важным моментом в формировании покрытий является взаимосвязь между электрокинетическим потенциалом частиц и их диффузиофоретической подвижностью. Эти модельные опыты проводили в ячейке с целлофановой мембраной, где с одной стороны находились ионы Cu^{2+} , с другой — частицы латекса, также с небольшой концентрацией Cu^{2+} или его смеси с частицами золя молибдата меди (C и C_0 соответственно). Эта взаимосвязь четко прослеживается при изменении концентрации металла (табл. 1 и 2). Данные таблиц позволяют сделать следующие выводы: скорость диффузиофоретического транспорта частиц пропорциональна величине их ξ -потенциала, диффузиофоретическая подвижность частиц также возрастает с повышением

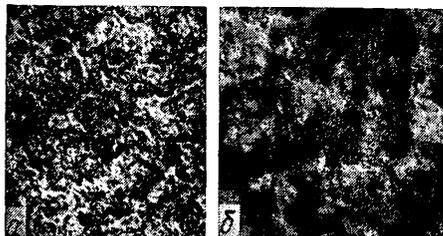


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки структуры полимерных покрытий, при концентрации соли молибденовой кислоты 2 (а) и 7,5 % (б) в составе дисперсной фазы.

концентрации ионов Cu^{2+} , создающих градиент концентрации электролита. Эти выводы согласуются со сделанными ранее теоретическими оценками [2].

Следует отметить, что формирование заряда смешанных дисперсий основывается на явлении гетеростабилизации, в данном случае частиц с зарядами противоположных знаков. Наблюдается образование смешанных агрегатов, при этом при небольшой концентрации частиц золя (не более 35 %) потенциалопределяющими остаются частицы латекса (см. табл. 1). Повышение содержания частиц золя молибдата

Таблица 1
Зависимость ξ -потенциала частиц дисперсии латекса и золя от концентрации ионов Cu^{2+}

C, моль/л	Величина ϕ -потенциала частиц, мВ		
	латекса	золя	латекса и золя
0	60,0	+2...-3	-60,0
$5,00 \cdot 10^{-3}$	-20,1	+28,7	-21,0
$2,50 \cdot 10^{-3}$	-32,8	+24,6	-24,7
$1,75 \cdot 10^{-4}$	-39,4	+15,8	-31,7
$1,25 \cdot 10^{-4}$	-43,6	+12,6	-38,4
$0,50 \cdot 10^{-4}$	-50,8	+8,4	-46,2

Таблица 2
Зависимость диффузиофоретической подвижности частиц дисперсий от концентрации ионов Cu^{2+}

C/C ₀	Время движения, с*		C/C ₀	Время движения, с*	
	частиц латекса	агрегатов частиц		частиц латекса	агрегатов частиц
0,1/0,005	60	72	0,05/0,005	78	86
0,075/0,005	67	78	0,01/0,005	90	108

* Для агрегатов частиц золя нет направленного движения к поверхности металла.

меди свыше 50 % приводит к формированию агрегатов с положительным ζ -потенциалом. Положительный заряд самих частиц золя образуется в результате взаимодействия молибденовой кислоты с катионами в растворе электролита сопровождающейся коллоидной фазы [6].

При введении ионов Cu^{2+} заряд частиц латекса снижается, сохраняя отрицательный заряд, и при концентрациях, превышающих $2,5 \times 10^{-3}$ моль/л, происходит коагуляция всей системы (см. табл. 1). Частицы золя молибденовой кислоты в присутствии катионов Cu^{2+} приобретают положительный заряд, величина которого возрастает с повышением концентрации электролита.

При более высоких положительных значениях электрокинетического потенциала частиц золя (≥ 50 —55 мВ) становится возможным изменение знака заряда всей дисперсной системы.

Получение полимерных покрытий. Результаты исследования позволяют утверждать, что процесс образования осадка из смешанных дисперсий протекает более интенсивно и приводит к образованию покрытий с равномерной, однородной структурой. Для изученных нами систем обнаружено увеличение выхода осадка, пропорциональное повышению концентрации дисперсной фазы до некоторого значения, при котором в объеме нарушается стабильность дисперсий (рис. 2, кривая 4). Важным параметром процесса является концентрация дисперсной фазы. Можно предположить, что при ее концентрации более 20—25 % устанавливается баланс между диффузиофоретическим подводом частиц и формированием пограничного диффузионного слоя, содержащего ионы Cu^{2+} ; это соответствие процессов нарушается при содержании полимера менее 30 %. По-видимому, при высоких концентрациях полимера, с одной стороны, замедляется диффузия ионов металла от поверхности в раствор, с другой — коагуляция частиц суспензии начинается на большом расстоянии от подложки, что способствует образованию осадка, слабо с ней связанного.

Низкий выход полимера при малых концентрациях его суспензии обусловлен замедленным подводом частиц по сравнению с накоплением электролита в диффузионном слое. Для уравнивания этих процессов необходимо показанное ранее «критическое» время τ^* . По аналогии с электрофрезом, это время, необходимое для повышения концентрации электролита до величины, обеспечивающей диффузиофорез частиц.

Важным фактором при получении покрытий является величина pH, определяемая концентрацией H_2O_2 . Как видно из рис. 4 (кривая 2), оптимальное значение pH соответствует 2,5—3,0. При pH 2,5 растворение металла лимитируется диффузией H_2O_2 .

При увеличении концентрации фтористоводородной кислоты при данных условиях скорость растворения подложки не изменяется, но уменьшается напряженность электрического поля с ростом проводимости раствора. Как правило, величина возникающего в системе электрического поля связана с диффузией H_2O_2 и, соответственно, растворимость металла Cu^{2+} .

Определены также оптимальные концентрации соли кремнемолибденовой кислоты (рис. 4, кривая 1). Образование осадка интенсифицируется с повышением содержания молибдата меди. Количество выделяемого полимера также возрастает с увеличением времени осаждения.

Пока диффузионное сопротивление возникающей пленки невелико, градиент концентрации и скорость формирования осадка остаются постоянными. Как показано выше, по мере роста толщины пленки увеличивается перепад концентрации ионов в диффузионном слое и объеме. Это влияние толщины пленки на ее дальнейший рост усиливается по мере возрастания доли ее сопротивления в общем диффузионном сопротивлении. Прекращение роста пленки связано с убыванием концентрации ионов Cu^{2+} на границе раздела пленка — электролит. При некоторой толщине пленки концентрация ионов Cu^{2+} снижается до зна-

чения более низкого, чем порог коагуляции, и осадок в этих условиях не образуется.

Полученные покрытия обладают равномерной структурой (рис. 5, а, б). С повышением в них содержания соли молибденовой кислоты и установлением оптимальных режимов формирования осадка отчетливо просматривается переход от крупных образований к структурным, состоящим из глобул латекса, стабилизированных более высокодисперсными частицами золя и характеризующих формирование дисперсного композиционного материала.

РЕЗЮМЕ. Досліджено процес утворення полімерного покриття під впливом хімічних реакцій. Встановлено, що формування осадку включає дифузіофоретичне транспортування часток до підкладки, що призводить до їх концентрування. Показано можливість регулювання осадження шляхом зміни концентрації дисперсної фази, складу композиції, значень рН і тривалості процесу.

1. Дерягин Б. В., Духин С. С., Короткова А. А. // Коллоид. журн.— 1961.— 23, № 1.— С. 53—58.
2. Дерягин Б. В., Духин С. С., Ульберг З. Р., Кузнецова Т. А. // Там же.— 1980.— 42, № 3.— С. 464—468.
3. Дерягин Б. В., Ульберг З. Р., Дворниченко Г. Л., Духин С. С. // Там же.— № 5.— С. 838—841.
4. Ульберг З. Р., Дворниченко Г. Л., Ивженко Н. Н. // Лакокрасоч. материалы.— 1985.— № 3.— С. 29—31.
5. Натансон Э. М., Кузьмович В. В., Ивкина Н. А. и др. // Укр. хим. журн.— 1971.— 37, № 10.— С. 1019—1023.
6. Дейнега Ю. Ф., Ивкина Н. А., Марочко Л. Г., Ульберг З. Р. // Коллоид. журн.— 1978.— 40, № 3.— С. 596—598.
7. Ronald E., Smith and Dennis C. Prieve. // Chem. Eng. Sci.— 1982.— 37.— P. 1213—1223.
8. Дейнега Ю. Ф., Ульберг З. Р. Электрофоретические композиционные покрытия.— М.: Химия, 1989.— 237 с.
9. Rosburgh R., Lash Miller W. J. // J. Phys. Chem.— 1910.— 14.— P. 816—825.

Отд-ние природ. дисп. систем физико-хим.
ин-та АН Украины, Киев
Тбилис. НИИ электронно-ионной технологии

Поступила 04.07.89.
вторично — 27.07.90