

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.138:512.952

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТАТА НА СТАЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

С. А. САРГИСЯН, Н. Б. ТАВАКАЛЯН, К. С. МАРГАРЯН и А. С. САРКИСЯН

Государственный инженерный университет Армении

Армения, 0009, Ереван, ул. Теряна, 105

Ереванский НИИ «Пластполимер»

Армения, 0007, Ереван, пр. Аршакуняц, 127

Ереванский государственный медицинский университет им. М. Гераци

Армения, 0025, Ереван, ул. Корюна, 2

E-mail: artsar@web.am

Поступило 28 II 2012

Методом электроосаждения в гальваностатическом режиме электрода формированы полимерные покрытия на основе сополимеров винилацетата с акриловой и кротоновой кислотами. Найдены оптимальные параметры электроосаждения. Изучены физико-механические, диэлектрические, термические, антикоррозионные, медико-биологические свойства полимерных покрытий.

Рис. 3, библи. ссылок 14.

Электрохимическое осаждение полимерных растворов и дисперсий относится к числу наиболее прогрессивных методов получения покрытий [1-3]. Этот метод позволяет получить однородные и комбинированные покрытия с заданными свойствами, т. к. с помощью потенциала электрода или плотностью тока можно управлять составом, толщиной, микроструктурой и свойствами покрытий [4, 5]. Богатые возможности открывает использование поливинилацетатных (ПВА) дисперсий, что обусловлено их высокой стабильностью, гидрофильностью, устойчивостью к окислению, биосовместимостью и действием ряда агрессивных свойств.

Нами показана возможность формирования полимерных покрытий (ПП) на основе сополимера винилацетата (ВА) с акриловой (АК) и кро-

тоновой (КК) кислотами методом электрохимического осаждения в водной среде на стальном и чисто железном электродах в гальваностатическом режиме, при плотности тока $5-30 \text{ мА/см}^2$. В его основе лежит образование в электрическом поле водонерастворимого осадка на аноде и последующее термоотверждение с формированием трехмерной полимерной сетки. Механизм формирования пленок, адгезионно связанных с подложкой, включает также образование локальных связей между группами полимерных молекул и поверхностью подложки.

Кинетику формирования ПП, отражающих изолирующие свойства растущей пленки, исследовали по изменению напряжения на электродах, что указывает на существование связи между ростом ПП на поверхности электрода и электрическими характеристиками процесса [6]. На рис. 1 представлена зависимость напряжения на ванне от продолжительности электроосаждения. Как видно из рисунка, при электроосаждении сополимера ПВА процесс экранирования электрода протекает довольно сложно. Процесс сопровождается резкими скачками напряжения на ванне (участок АВ и СД) и падением напряжения (ВС). После накопления ионов водорода в прианодном пространстве идет интенсивное осаждение олигомера или полимера. Электрическое сопротивление ПП растет. Это приводит к увеличению напряжения на ванне (участок АВ). Падение напряжения на участке ВС вызвано кратерообразованием вследствие выделения кислорода, который увеличивает пористость ПП. В течение некоторого времени электроосаждение сополимера приводит к заполнению кратером и напряжение снова растет (участок СД).

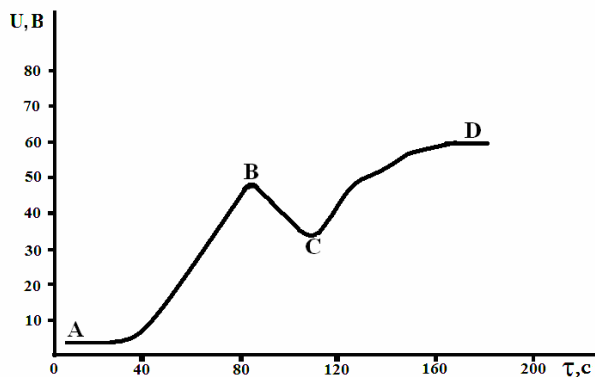


Рис. 1. Зависимость напряжения $U(B)$ от продолжительности электроосаждения τ (с) полимера ВА с АК в гальваностатическом режиме.

Образующиеся в покрытии поры, по-видимому, представляют собой места образования и локализации кислородных пузырьков за счет разряда на аноде молекулы воды. Добавление в ванну электроосаждения восстановительных деполяризаторов (например, гидрохинона), пре-

пятствующих выделению на аноде кислорода, приводило к улучшению качества ПП.

Изучено влияние плотности тока на массу и толщину ПП. Как видно из рис. 2 (кр.1). при увеличении плотности тока до 21 mA/cm^2 масса покрытий линейно возрастает. При дальнейшем увеличении ($j > 21 \text{ mA/cm}^2$) заметного роста массы не наблюдается, при этом ухудшаются качество и равномерность пленок вследствие газовыделения под пленкой.

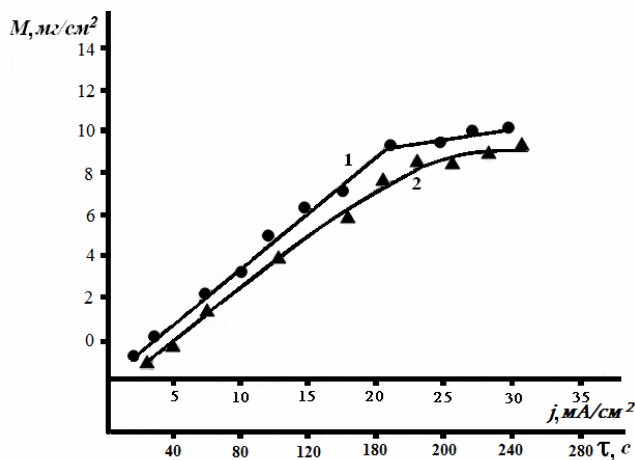


Рис. 2. Зависимость массы полимерного осадка от плотности тока (кр. 1) и продолжительности электроосаждения (кр. 2).

Концентрация сополимера ВА с АК – 10,2%.

Динамика формирования полимерной пленки на аноде в исследуемой системе представлена на рис. 2 (кр. 2). Образование пленки начинается практически сразу после включения тока, со временем увеличиваются масса и толщина пленки, но при ($> 220-240 \text{ s}$) увеличение массы вследствие блокировки металла полимером замедляется, затрудняя дальнейший рост. В качестве токопроводящей подложки были использованы стальные (Ст-3) и чисто железные аноды. Толщина синтезированных ПП составляет от 10 до 70 μm в зависимости от условий проведения эксперимента (плотность тока, продолжительность электроосаждения, концентрация компонентов и т.д.).

Состав и структуру полученных ПП исследовали методами элементного, термогравиметрического (ТГА) анализов и ИК-спектроскопией.

Изучение физико-механических свойств полученных ПП по методикам, описанным в [7], показало, что они имеют высокие показатели. Адгезионная прочность покрытий на Ст-3, определенная методом решетчатых надрезов, составляет 1 балл, прочность на удар – 4,8 $\text{H}\cdot\text{м}$, пористость – 1 балл, водостойкость – более 50 сут.

При изучении диэлектрических свойств полученных ПП установлено, что наличие в полимере карбоксильных групп приводит к некото-

рым особенностям. Так, в ходе исследования повторно-циклической зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от температуры обнаружено сильное влияние остаточной влаги (несмотря на то, что ПП сушили до постоянной массы) на положение ветви дипольно-сегментальных потерь.

При этом фактически в ходе термообработки из полимера удаляется влага, приносящая пластифицирующий эффект, и усиливается взаимодействие карбоксильных групп. Потеря влаги подтверждается также данными ИК-спектроскопии (уменьшение интенсивности полос поглощения ассоциированной воды в области $3500\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) и ДТГ. Исходное эластичное ПП при термообработке до $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ приобретает хрупкость вследствие потери воды – пластификатора, и образования дополнительных сшивок за счет водородных связей карбоксильных групп.

Диэлектрические характеристики образца при этом стабилизируются на третьем цикле, в частности, $\text{tg}_{(20)}$ снижается от 0,06 в исходном образце полимера до 0,026 в термообработанном, а область относительно низких диэлектрических потерь расширяется от 45 до 80° . Соответственно меняется температура стеклования полимера.

Смещение цикла при повторных наблюдениях зависимости $\text{tg}(-T)$ следует отнести за счет поверхностного удаления влаги (разница в прямом и обратном ходе ветви цикла) и последующего изменения характеристик образца (смещение цикла) в результате перераспределения влаги из глубинных слоев.

Сополимер ВА с кротоновой кислотой (КК) использовали [8, 9] в качестве антикоагулянтного материала. Гемосовместимость материалов определяется величиной отрицательного заряда и гидрофильностью материала. Установлено, что тромбообразование уменьшается с повышением содержания воды в сополимерах ВА с АК и КК, поскольку они содержат карбоксильные группы. Содержание воды в соответствующих полимерах доказано методом ИК-спектроскопии, ТГА и изучением диэлектрических свойств синтезированных покрытий.

С целью получения тромборезистентных ПП нами изучено электроосаждение сополимера ВА с КК в водной среде на стальном и чисто железном электродах как в гальваностатическом, так и потенциостатическом режиме электроосаждения. В данном случае потенциостатический режим не имел преимуществ перед гальваностатическим, поэтому сочли целесообразным дальнейшие исследования проводить в гальваностатическом режиме.

Образование осадков практически начинается после включения тока, со временем увеличиваются масса и толщина покрытий, но при ($>180\text{ с}$) увеличение массы вследствие блокировки металла полимером замедляется (рис. 3, кр.1). Толщина полученных ПП составляет от 10 до 60 мкм в зависимости от условий электроосаждения.

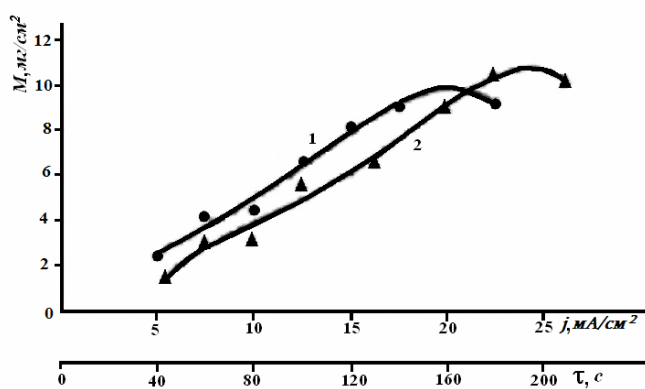


Рис. 3. Зависимость массы полимерного осадка от продолжительности электроосаждения (кр. 1) и плотности тока (кр. 2).

Концентрация сополимера 10%.

При изучении кинетики формирования ПП на основе сополимера ВА с КК наблюдалась аналогичная картина, как и в случае сополимера ВА с АК.

Оптимальной плотностью тока для электроосаждения сополимера ВА и КК является 16-18 mA/cm^2 (рис. 3, кр 2). При увеличении ($j > 16-18 \text{ mA}/\text{cm}^2$) заметного роста массы ПП не наблюдается, ухудшаются качество и равномерность ПП вследствие газовыделения под пленкой.

При использовании в качестве подложки (анод) стального или железного электрода, кроме электролиза воды, электричество расходуется также на растворение металла. Но концентрация катиона металла недостаточно велика, поэтому осаждение пленкообразования осуществляется в кислой и солевой формах с преобладанием кислотной.

Процесс газовыделения способствует образованию поров в покрытии. Во избежание этого процесса в раствор добавляют гидрохинон, который препятствует выделению кислорода на аноде, приводящему к улучшению качества ПП. Уменьшение пористости покрытий возможно также при использовании соединений, облегчающих отрыв от анода, и удалении пузырьков выделившего кислорода, вследствие увеличения смачиваемости подложки рабочим раствором. Это явление наблюдается, например, при добавлении в раствор пленкообразователя полярных органических растворителей (бутанол и т. д.). При добавлении к 8% раствору сополимера ВА с КК (частично нейтрализованного NaOH) 2 об.% бутанола качество ПП улучшается.

Термостабильность ПП на основе сополимера ВА с КК оценивали методом ТГА. Установлено, что ПП стабильны до 150-160°C и зависят от содержания КК. Адгезионную прочность ПП на Ст-3 определяли методом решетчатых надрезов по [7] – 1 балл, прочность на удар – 4,7 Н·м, пористость – 1 балл, водостойкость – более 40 сут.

В настоящее время для обоих типов ПП на стали и чистом железе изучаются другие физико-механические и биологические свойства.

Таким образом, показана принципиальная возможность электроформирования ПП на основе сополимеров винилацетата, изучены процессы, протекающие при электроосаждении, и некоторые физико-механические показатели.

В последнее время большое внимание исследователей привлекают поиск и разработка материалов, предназначенных для контакта с тканями и биологическими средами организма. Особое внимание при этом обращают на структуру и состав поверхности материалов, а также на ее биосовместимость, способность к биodeградации и антимикробную активность [10, 11]. Применяемые для комплексного модифицирования различных материалов биологически активными веществами (БАВ) методы не всегда позволяют обеспечивать всю совокупность требуемых свойств [12, 13]. В этом отношении выбранная нами как система, так и электрохимический метод формирования ПП могут быть весьма полезными и перспективными для создания биоактивных полимеров и покрытий.

Экспериментальная часть

Для электроосаждения сополимеров ВА в качестве источника питания использовали гальваностат "ТЕС-2", для регистрации потенциала – потенциостат марки "П-5827 М", электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод "ЭВЛ-1М1". Рабочие аноды перед опытом подвергали механической шлифовке, обезжириванию ацетоном или эфиром, травлению в концентрированной соляной кислоте и многократной промывке дистиллированной водой. В качестве катода использовали стеклоуглеродные пластинки той же поверхности (6 см^2). Толщину покрытий определяли микрометрическим (марки ИЧ 10 МН) и магнитным (ИТП-1) методами. ИК-спектры полимеров снимали на спектрометре "Specord UV-VIS", используя мелкодисперсные порошки, запрессованные в таблетки с KBr или свободных пленок. ТГА пленок проводили на воздухе на дериватографе "МОМ" (Венгрия) системы "Паулик-Паулик-Эрдей". Навеска образцов составляла 20-50 мг, скорость повышения температуры – $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Диэлектрические характеристики снимали на термостатируемой ячейке "ЯД-4" (диаметр электродов 10 мм) с мостом переменного тока "Е7-4". Адгезию определяли методом решетчатого надреза, прочность на удар – на приборе "У-1А", согласно методикам, описанным в [5, 12]. После окончания электроосаждения снимали электрод с образовавшимся покрытием, тщательно промывали дистиллированной водой и сушили до постоянной массы.

**ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՆՍԵՑՈՒՄԸ
ՊՈԴՊԱՏԵ ԷԼԵԿՏՐՈԴԻ ՎՐԱ**

Ս. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ն. Բ. ԹԱՎԱԿԱԼՅԱՆ, Կ. Ս. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ և Ա. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Էլեկտրանստեցման մեթոդով գալվանոստատիկ ռեժիմով ձևավորել ենք պոլիմերային ծածկույթներ վինիլացետատ-ակրիլաթթու և վինիլացետատ-կրոտոնաթթու համապոլիմերների հիման վրա: Գտնվել են էլեկտրանստեցման օպտիմալ պարամետրերը: Ուսումնասիրվել են պոլիմերային թաղանթների ֆիզիկա-մեխանիկական, դիէլեկտրիկ, թերմիկ, հակակոռոզիոն և բժշկականաբանական հատկությունները:

**ELECTRODEPOSITION OF COPOLYMERS OF VINYL ACETATE
ON THE STEEL ELECTRODE**

S. H. SARGSYAN, N. B. TAVAKALYAN, K. S. MARGARYAN and A. S. SARGSYAN

State Engineering University of Armenia
105, Teryan Str., Yerevan, 0009, Armenia
"Erplastpolymer" CJSC
127, Arshakunyats Ave., Yerevan, 0007, Armenia
Yerevan State Medical University after M. Heratsy
2, Koryuni Str., Yerevan 0025, Armenia
E-mail: artsar@web.am

By the method of electrochemical deposition on electrode in the galvanostatic mode polymer coatings based on copolymers of vinylacetate-acrylic and crotonic acid were formed. The optimal parameters of electrodeposition were found. Physical and mechanical, dielectric, thermal, corrosion, biomedical properties of polymer coatings were studied.

The kinetics of formation of polymer coatings was studied. It was found that the electrodeposition of the copolymer of polyvinyl acetate proceeds quite difficult. The process is accompanied by sharp jumps in the voltage across the bath. In the study of dielectric properties of the coatings, it was found that the presence of carboxyl groups in the polymer leads to some peculiarities

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Крылова И.А., Котлярский Л.Б., Стуль Т.Г. Электроосаждение как метод получения лакокрасочных покрытий. М., Химия, 1974, 136 с.
- [2] Дейнега Ю.Ф. Электрофоретическое осаждение полимеров. Киев, Наукова думка, 1976, 345 с.
- [3] Kolzunova L.G., Barinov N.M. // Anal. Bioanal. Chem., 2002, v. 374m, p. 746.
- [4] Островидова Г.У., Макеев А.В., Замыслова Э.В. // ЖПХ, 2000, т. 73, №5, с. 830.
- [5] Дейнега Ю.Ф., Ульберг Л.Г. // Успехи химии, 1988, №1, с. 149.
- [6] Mengoli G., Tidswell B.M. // Polymer, 1975, v. 16, №12, p. 881.
- [7] Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. Л., Химия, 1981, с. 352.
- [8] Кабанов В.Я. // Успехи химии, 1998, т. 67, №9, с. 861.
- [9] Byck I. S. // Soc. Plast. Eng. Tech. Pap., 1975, v.21, p. 567.

- [10] *Julio San Roman* – Mat 5th Eur. Polym. Federation Symp. of Polymeric Materials. Basel. Switzerland, October 9-12, 1994, p. 171.
- [11] *Островидова Г.У., Макеев А.В.* // ЖПХ, 2002, т. 75, ¹1, с. 1509.
- [12] *Платэ Н.А., Валуев Л.И., Чупов В. В.* // ВМС, 1980, т. 22, ¹9, с. 1963.
- [13] *Юданова Т.Н., Скокова И.Ф., Алешина Е.У., Толбрайх Л.С.* // Химические волокна, 2001, ¹1, с. 19.
- [14] *Карякина М.И.* Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. М., Химия, 1977, 240 с.