

УДК 541.64:537.52

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ЗОНЕ КОРОННОГО РАЗРЯДА  
ПОСТОЯННОГО ТОКА

**Е. Б. Тростянская, В. Н. Мымирин, В. П. Зубов,  
В. В. Березовский**

Изучена полимеризация мономеров в зоне коронного разряда постоянного тока. Высказано предположение, что полимеризация вблизи анодного коронирующего электрода протекает по катионному механизму. Показано, что понижением температуры подложки и плотности тока предотвращается деструкция молекул мономера и полимера в разряде.

Создание тонких полимерных покрытий быстрой полимеризацией мономера, равномерно распределенного по поверхности изделия, дало возможность исключить длительные предварительные процессы полимеризации, подготовки полимера в виде порошка или раствора, нанесения полимера на защищаемую поверхность, сплавление порошка в пленку или удаление растворителя.

Создан способ получения тонких электроизоляционных покрытий в поле тлеющего разряда [1–3]. Вследствие большого числа разнообразных химических превращений в зоне тлеющего разряда можно из любого органического соединения создать пленки, имеющие сложный состав случайной структуры [3, 4].

Стремясь предотвратить деструктивные процессы, привносимые тлеющим разрядом, и инициировать в электрическом поле полимеризацию мономера в пленку непосредственно на поверхности детали, мы сочли целесообразным использовать коронный разряд постоянного тока. Коронный разряд возникает при значительно меньших плотностях тока, благодаря чему резко должна снизиться вероятность случайногораспада молекул мономера [5, 6]. Исследования проводили на примере полимеризации стирола, фурфурола и ТГФ.

**Экспериментальная часть**

Полимеризацию мономера на поверхности металла, инициируемую коронным разрядом, проводили на лабораторной установке, реакторная ячейка которой представлена на рис. 1.

Подложка 3 крепилась прижимным кольцом 4 к цилиндру 1, изготовленному из нержавеющей стали. Для улучшения теплопроводности дно цилиндра 2 изготавливали из меди. Цилиндр вставляли в стеклянную ячейку 5, в дно которой с помощью шлифа был вмонтирован коронирующий электрод 6, изготовленный из нержавеющей стали, заостренный на конце и отполированный. В теле электрода был предусмотрен канал, по которому пары мономера из колбы через дозирующий кран поступали в зону разряда. В стеклянной ячейке с помощью форвакуумного насоса ВИ-2М создавалось разряжение до остаточного давления, равного  $5 \cdot 10^{-4}$  тор. Питание разряда осуществлялось от высоковольтного трансформатора с выпрямительным устройством.

Подложка, которая служила катодом, была выполнена из алюминиевой фольги толщиной 100 мкм. Напряжение составляло 700–1000 в, плотность тока 0,05–0,4 ма/см<sup>2</sup>, расход мономера – 0,15–0,14 г/мин при давлении паров 0,4–0,42 тор. Истинная плотность тока на образце была несколько ниже указанной, так как не учитывали площадь прижимного кольца и боковых стенок цилиндра.

Установка работала в динамическом режиме при непрерывной откачке, так как в статических условиях увеличивалось время пребывания мономера в зоне разряда, а следовательно, и степень его разложения.

Толщину полимерной пленки на пластине 3 определяли по весу, согласно рекомендации [7], и с помощью двойного микроскопа Линника МИС-11 по разности хода лучей [8].

Стирол промывали раствором  $\text{NaOH}$ , дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили прокаленным  $\text{CaCl}_2$  и дважды перегоняли под вакуумом. Фурфурол дважды перегоняли в атмосфере  $\text{CO}_2$ . ТГФ дважды перегоняли под вакуумом над металлическим натрием. Растворенные газы удаляли из мономеров многократным замораживанием под вакуумом.

ИК-спектры полимеров снимали на дифракционном спектрофотометре UR-20 в области  $3400\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ , для чего полимерное покрытие смывали с фольги растворителем.

Для определения диэлектрических характеристик полимерных покрытий, нанесенных полимеризацией мономера на алюминиевой фольге, на их поверхность в вакууме напыляли второй электрод из алюминия. Удельное объемное сопротивление определяли на терраомметре ЕК6-11.

### Результаты и их обсуждение

При температуре подложки  $-70^\circ$  полимерная пленка начинает образовываться при плотности тока  $i=0,01 \text{ ма}/\text{см}^2$ . Пленка твердая, бесцветная, имеет высокую адгезию, но при  $i<0,05 \text{ ма}/\text{см}^2$  на воздухе быстро растрескивается. При  $i=0,05 \text{ ма}/\text{см}^2$  пленка довольно эластична, с повышением плотности тока она желтеет и приобретает сетчатую структуру, теряет растворимость в ацетоне при  $i=0,4$  и в бензole при  $i=0,5 \text{ ма}/\text{см}^2$ .

При расходе фурфурола  $0,14 \text{ г}/\text{мин}$  и температуре подложки  $-70^\circ$  полимерная пленка начинает образовываться при плотности тока до  $0,05 \text{ ма}/\text{см}^2$ . Полученная при плотности тока до  $0,1 \text{ ма}/\text{см}^2$  пленка растворима в ацетоне и бензоле, при более высоких  $i$  пленка теряет растворимость. Для сопоставления механизмов процесса пленкообразования из ненасыщенных мономеров и неполимеризующихся органических соединений был использован толуол.

На основании полученных экспериментальных данных был рассчитан выход по току, т. е. количество молекул мономера, входящих в состав полимера, на один элементарный заряд, приходящийся на подложку (таблица).

Рис. 1. Реакторная ячейка установки для получения полимерных покрытий в коронном разряде. Пояснения см. текст

Пленки из продуктов осмоления толуола окрашены в желтый цвет, нерастворимы в органических растворителях. Пленки из ПС, нанесенные на подложку, имеющую температуру  $20^\circ$  так же, как и пленки из толуола, окрашены в желтый цвет и нерастворимы. При температуре подложки  $20^\circ$  степень конденсации паров стирола низка. В этих условиях велика вероятность преимущественного заполнения поверхности металла ионизированными частицами мономера — ионами, осколочными ионами, притягивающимися к подложке, имеющей заряд противоположного знака, и радикалами.

Как видно из таблицы, с понижением температуры подложки при одной и той же плотности тока, увеличивается объем конденсированного на ней мономера и скорость пленкообразования возрастает в тем большей

степени, чем ниже температура поверхности. Низкий выход по току в случае толуола и стирола, если их наносили на неохлажденные подложки, указывает на отсутствие цепного процесса полимеризации. Выход по току для стирола при  $i=0,4 \text{ ма/см}^2$  составляет  $\sim 20$  молекул. Следовательно, в общий процесс пленкообразования существенный вклад начинает вносить реакция полимеризации.

Высокий вклад по току при  $i=0,05 \text{ ма/см}^2$  однозначно указывает на цепной механизм полимеризации. Очевидно, в тлеющем ( $i=0,4 \text{ ма/см}^2$ ) и в коронном разрядах ( $i < 0,1 \text{ ма/см}^2$ ) одновременно проходит процесс осмоления и цепной реакции полимеризации. В тлеющем разряде процессы осмоления являются основными и доминируют над реакцией полимеризации. При низких плотностях тока, характерных для коронного разряда, случайный распад молекул органического вещества и рекомбинация осколков в различных сочетаниях заметно проявляется только при  $20^\circ$ , уступая место реакции цепной полимеризации по ненасыщенным связям при  $-70^\circ$ .

Для определения характера инициирования полимеризации в зону действия разряда совместно с парами стирола вводили пары бензохинона, бутилового спирта или этилендиамина в количестве 1—0,5 вес. % от количества стирола.

Присутствие бензохинона в парах стирола не оказалось влияния на скорость нарастания толщины полимерной пленки. В присутствии бутилового спирта и этилендиамина скорость нарастания толщины полимерной пленки заметно понижается (рис. 2). В отсутствие ингибиторов ионной полимеризации пленка ПС имеет повышенную твердость. Пленка, полученная в присутствии 0,5% этилендиамина длительное время сохраняет липкость. Основываясь на этих наблюдениях, можно предположить, что полимеризация развивается по ионному механизму.

#### Скорость роста полимерной пленки из паров стирола, фурфурола и толуола при различных плотностях тока и температурах образца

Исходное соединение	$i, \text{ ма/см}^2$	Температура образца, $^\circ\text{C}$	Скорости роста полимерной пленки, $\text{\AA/сек}$	Выход по току
Стирол	0,05	20	34	6,4
		-70	710	130
		-196	1110	—
	0,4	20	195	4,8
		-70	850	20
		-196	1460	—
Фурфурол	0,1	20	60	—
		-70	170	—
	0,4	20	150	—
		-70	220	—
Толуол	0,05	20	6	1,3
		-70	11	2,4
	0,4	20	44	1,2
		-70	130	3,6

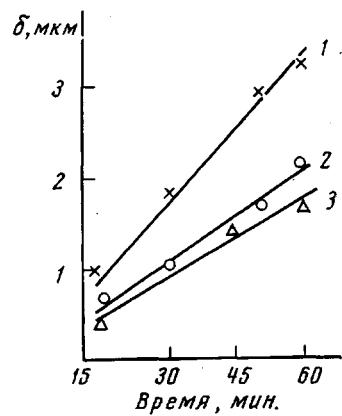


Рис. 2. Влияние ингибирирования на скорость нарастания толщины  $\delta$  пленки ПС при  $i=0,2 \text{ ма/см}^2$  и температуре подложки  $-70^\circ$ : 1 — без ингибитора; 2, 3 — ингибирирование 0,5% этилендиамина и бутилового спирта соответственно

MMA, полимеризующийся легко в присутствии инициаторов радикально-цепной и ионной полимеризации, в данных условиях образует лишь низкомолекулярные вязкие продукты при наименее высокой плотности тока ( $0,4 \text{ мА}/\text{см}^2$ ). В тех же условиях фурфурол и ТГФ полимеризуются в твердые, однородные пленки. Известно, что полимеризация фурфурола и ТГФ легко проходит в присутствии катализаторов катионного типа.

В ряде работ имеются указания на то, что полимерная пленка, образующаяся в тлеющем разряде, на катоде растет в 5–7 раз быстрее [9–12], а по данным [13] для октаметилтрисилоксана в 30 раз быстрее, чем на аноде. Поскольку катод и анод бомбардируются преимущественно положительными ионами и электронами соответственно, можно сделать вывод, что вклад ионов и электронов в процессе образования полимерной пленки различен.

По-видимому, в выбранных условиях определяющая роль в процессе полимеризации принадлежит положительным ионам и с большей вероятностью реакция полимеризации протекает по катионному механизму.

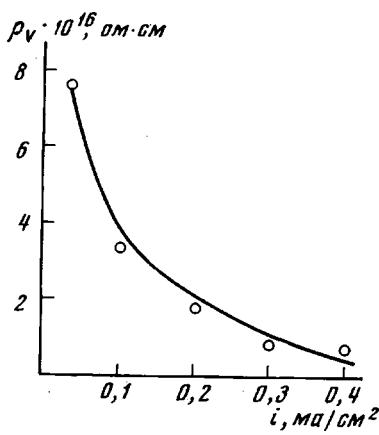
Известно, что в газовом разряде в атмосфере разреженного воздуха в присутствии паров мономера катод бомбардируется ионами  $O_2^+$ ,  $O^+$ ,  $N^+$  [14], а также положительно заряженными продуктами осколочного распада мономера. Эти продукты являются активными центрами, инициирующими дальнейшую полимеризацию сконденсированного мономера.

Рис. 3. Зависимость удельного объемного сопротивления  $\rho_v$  пленок ПС от  $i$

Следовательно, для повышения селективности действия электрического поля, т. е. создания условий преимущественного протекания реакций цепной полимеризации необходимо по возможности понижать плотность тока разряда, предотвращая избыточный распад молекул мономера и распад образующегося полимера. Как было показано выше, наряду с плотностью тока весьма существен выбор температуры подложки. Высокие выходы полимера при температурах подложки значительно ниже температуры плавления мономера, по-видимому, объясняются протеканием фазовых переходов сконденсированного мономера (кристаллизация, плавление) в соответствии с данными [15, 16].

ИК-спектр ПС, полученного в разряде при  $i=0,05 \text{ мА}/\text{см}^2$  на охлажденной до  $-70^\circ$  подложке, отличается от ИК-спектра ПС, полученного радикальной полимеризацией [17, 18], лишь наличием широкого пика поглощения в области  $1730 \text{ см}^{-1}$ , характеризующего наличие карбонильных групп. В ПС, полученном при инициировании полимеризации перекисными соединениями, также имеется некоторое количество карбонильных групп, но их присутствие выражено слабой полосой при  $1700 \text{ см}^{-1}$ . ПС, полученный в коронном разряде, имеет значительно большее количество карбонильных групп. В ПС, подвергнутом ионизационному старению под влиянием электрического разряда в воздушной среде, обнаружено аналогичное возрастание числа карбонильных групп, которое проявлялось в более явно выраженной полосе поглощения, лежащей в области  $1730 \text{ см}^{-1}$  [19, 20].

Следовательно, единственное отличие в составе ПС, полученного полимеризацией в коронном разряде при низких плотностях тока от ПС, синтезируемого радикальной полимеризацией, заключается в несколько более высокой концентрации карбонильных групп, по-видимому, появившихся вследствие наличия кислорода в остаточной атмосфере зоны раз-



ряда. С возрастанием плотности тока состав полимера становится все более отличным от ПС. В спектре ПС появляется полоса поглощения при  $2970 \text{ см}^{-1}$  в области валентных колебаний групп  $\text{CH}_2$ , а полоса поглощения при  $2851 \text{ см}^{-1}$  постепенно сглаживается. В спектре ПС, полученного при  $i=0,4 \text{ ма}/\text{см}^2$ , исчезают полосы в области 945, 970, 980, 1310 и  $1328 \text{ см}^{-1}$ . В зависимости от условий полимеризации в коронном разряде изменяется удельное объемное электросопротивление покрытия (рис. 3). С увеличением плотности тока объемное электросопротивление ПС падает вследствие возрастания концентрации кислородсодержащих звеньев в макромолекулах. Но даже при  $i=0,4 \text{ ма}/\text{см}^2$  электросопротивление пленки, образовавшейся на подложках, охлажденных до  $-70^\circ$ , остается в пределах  $10^{16} \text{ ом} \cdot \text{см}$ .

Московский авиационно-технологический  
институт им. К. Э. Циолковского

Поступила в редакцию  
29 I 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Колотыркин, А. В. Гильман, А. К. Цапук, Успехи химии, 36, 1380, 1967.
2. A. F. Westwood, Surface Coatings, 6, 98, 1970.
3. H. Yasuda, C. E. Lamase, J. Appl. Polymer Sci., 15, 2277, 1971.
4. В. Т. Ренне, Пленочные конденсаторы с органическим диэлектриком, «Энергия», 1971.
5. Н. А. Капцов, Коронный разряд и его применение в электрофильтрах, ГИТЛ, 1947.
6. Д. Н. Андреев, Органический синтез в электрических разрядах, Изд-во АН СССР, 1953.
7. С. М. Метфесель, Тонкие пленки, их изготовление и применение, Госэнергоиздат, 1963.
8. И. Л. Розенфельд, Е. К. Оше, А. Г. Акимов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1966, № 1, 56.
9. А. Б. Гильман, В. М. Колотыркин, Н. Н. Туницкий, Химия высоких энергий, 5, 315, 1971.
10. J. Haller, P. W. White, J. Phys. Chem., 67, 784, 1963.
11. R. W. Cristy, J. Appl. Phys., 31, 1680, 1960.
12. В. М. Колотыркин, А. М. Бугаев, А. К. Цапук, Н. Н. Туницкий, Химия высоких энергий, 3, 71, 1969.
13. В. Г. Кобка, Ю. Г. Кононенко, В. Я. Айвазов, О. Ф. Тараненко, В. Е. Клименко, Электронная техника, 1972, сер. 7, вып. 3(51), 50–58.
14. И. Л. Ройх, П. Н. Колтунова, Защитные вакуумные покрытия по стали, «Машиностроение», 1971.
15. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. М. Паписов, В. П. Зубов, Докл. АН СССР, 141, 389, 1964.
16. И. М. Паписов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 1779, 1965.
17. C. J. Liang, V. K. Krimm, J. Polymer Sci., 27, 241, 1958.
18. Е. Н. Покровский, М. В. Волькенштейн, Изв. АН СССР, серия физич., 23, 1208, 1959.
19. М. А. Багиров, В. П. Малин, Е. Я. Волченков, Ю. Н. Газарян, Высокомолек. соед., А11, 2323, 1969.
20. М. А. Багиров, Е. Н. Волченков, В. П. Малин, Материалы научной конференции молодых ученых и аспирантов АН АзербССР, 1966, 129.