

© 1991 г. А. З. Скороход, Е. В. Писанова, С. Ф. Жандаров,  
Л. В. Зaborская, О. Р. Юркевич

## ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЛАЗМЫ ДУГОВОГО РАЗРЯДА

Исследовано действие плазмы дугового разряда на блочный и дисперсионный ПЭ различной надмолекулярной структуры. Изучены превращения ПЭ в процессах распыления и транспортировки плазменной струей, а также особенности пленкообразования на металлической подложке и свойства получаемых покрытий.

Один из наиболее эффективных способов восстановления деталей машин — плазменная наплавка порошковых твердых сплавов [1]. Однако получаемые покрытия являются пористыми, что существенно снижает ресурс работы деталей в агрессивных средах [2]. Этот недостаток может быть устранен путем пропитки пор расплавами полимерных материалов. Актуальная задача совмещения обоих процессов в едином технологическом цикле, которая может быть успешно решена с помощью плазменного нанесения полимеров.

Сведения о воздействии плазмы дугового разряда на полимеры в литературе крайне ограничены [3, 4]. Настоящая работа посвящена изучению структурных превращений ПЭ под действием конвективной и радиационной составляющих плазменного потока в процессах диспергирования, транспортировки и последующего пленкообразования на твердой подложке.

Исходными материалами служили ПЭВП марки 20906-040 (ГОСТ 16338-77) и ПЭНП марки 16803-070 (СУ 605-1866-78). Плазму дугового разряда создавали с помощью плазмотрона УМП-6 при следующих постоянных параметрах: ток дуги 320 А, рабочее напряжение 30 В, расход плазмообразующего газа (аргона) 0,9 г/с. Полимерные материалы в виде порошков (размер частиц 60–100 мкм) и блоков (брюски 5×10×200 мм) вводили в высокотемпературную (~20 000 К) зону плазменного факела. Температуру плазмы оценивали, измеряя зондовым методом концентрацию ионов [5] с последующим решением уравнения Саха при условии равновесности плазмы, наличия в ней процессов ионизации и трехчастичной рекомбинации ионов аргона [6]. Подложки из алюминиевой фольги располагали на расстоянии 200±5 мм от среза сопла под углом 90° к оси плазменного факела. Температуру подложки в процессе нанесения покрытия измеряли при помощи хромель-копелевой термопары; она не превышала 120°.

Структуру порошков и покрытий исследовали с помощью оптического микроскопа НУ-2 а также методом широкогоугловой рентгеновской дифракции на установке ДРОН-2 с использованием Cu K<sub>α</sub>-излучения ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ) и графитового монохроматора. Степень кристалличности и размеры кристаллитов оценивали по методике, описанной в работе [7]. Термограммы полимеров получали на микрокалориметре ДСМ-2М при скорости сканирования 8–16 град/мин. Термогравиметрический анализ осуществляли с помощью дериватографа ОД-102 при скорости нагревания 2,5 град/мин и массе образцов 500 мг. ИК-спектры записывали на приборе UR-20, образцы прессовали в виде таблеток с КBr.

Ранее показано [8, 9], что при введении в плазменный факел порошкообразного ПЭ за время прохождения частицами высокотемпературной зоны ( $10^{-3}$ – $10^{-2}$  с) они проплавляются на глубину, не превышающую 8–10% их радиуса. Проплавление частиц затруднено вследствие низкой теплопроводности полимеров и процессов абляции, в результате которых большая часть энергетического потока рассеивается в приповерхностном

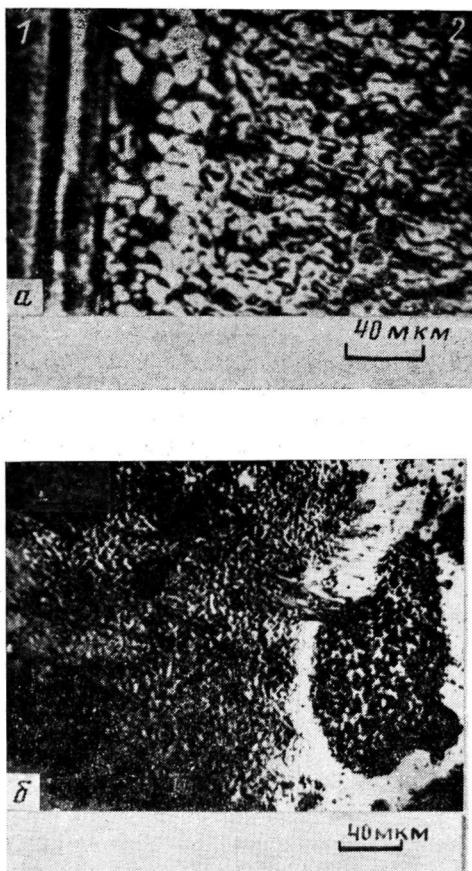


Рис. 1. Микрофотографии среза частицы ПЭВП при плавлении в плазме дугового разряда (а) и в момент образования плазмоосажденной пленки (б). 1 и 2 – проплавленная и непроплавленная зоны

слое. На поперечном срезе модельной частицы ПЭВП, прошедшей через светящуюся область плазменного факела, хорошо видна граница между проплавленной и непроплавленной зонами (рис. 1, а). Попадая на подложку, температура которой ниже температуры плавления ПЭ, такие частицы не образуют пленки. Дополнительная термообработка осажденного слоя позволяет получить покрытие, практически не отличающееся по структуре и свойствам от исходного ПЭ.

При введении в высокотемпературную зону плазменного факела блочных образцов на их поверхности образуется пленка расплава, которая под действием газодинамического потока уносится к подложке в виде капель. Пленкообразование на подложке происходит путем адгезии капель расплава, но не исключена и возможность вторичной полимеризации из газовой фазы (рис. 1, б).

В таблице представлены результаты анализа структуры исходных материалов, порошков, пропущенных через светящуюся зону плазмы, и пленок, осажденных на подложках при распылении блочных образцов. ИК-спектры и рентгенограммы, а также термограммы исходных и плазмообработанных порошков ПЭ практически идентичны. Небольшие различия вызваны окислением поверхности частиц и выражаются главным образом в появлении в ИК-спектрах полос при  $1720 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$ ). Более заметные изменения как химического строения, так и надмолекулярной

**Влияние плазмы дугового разряда на структуру ПЭ по данным ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа**

Тип ПЭ	Образец	ИК-спектроскопия				Рентгеноструктурный анализ		
		$D_{731}/D_{720}$	$D_{910}/D_{720}$	$D_{1720}/D_{720}$	$D_{3450}/D_{720}$	$d \cdot 10^{10}$ , м		степень кристалличности, %
						линия (110)	линия (200)	
ПЭНП	Исходный	0,82	0,02	0,00	0,00	97	114	44
	Плазмообразованный	0,79	0,03	0,08	0,00	100	115	43
	Плазмоосажденный	1,03	0,15	0,42	0,40	257	127	51
ПЭВП	Исходный	1,09	0,15	0,43	0,25	258	129	52
	Плазмообработанный	0,77	0,01	0,00	0,00	103	110	50
	Плазмоосажденный	0,75	0,02	0,05	0,00	109	118	48
	Исходный	0,88	0,18	0,38	0,45	350	232	53
	Плазмоосажденный	1,04	0,16	0,40	0,28	353	235	54

*Примечание.* В числите приведены значения для неотожженных образцов, в знаменателе — для отожженных при 373 К в течение 7200 с.

структуры претерпевают оба вида ПЭ в процессах распыления из блока и пленкообразования. В ИК-спектрах плазмоосажденных пленок появляется интенсивная полоса поглощения при  $1720 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствующая об окислении ПЭ с образованием карбонильных групп. Заметно возрастает интенсивность полосы при  $910 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о повышении содержания двойных связей в результате деструкции ПЭ [10]. В то же время экстрагирование кипящим ксиолом покрытий как из ПЭВП, так и из ПЭНП показало отсутствие гель-фракции. Следовательно, плазменное диспергирование и последующее пленкообразование не ведут к образованию трехмерных сшитых структур.

Характерной особенностью ИК-спектров покрытий является увеличение отношения  $D_{731}/D_{720}$ , что обычно связывают с повышением степени кристалличности ПЭ [10]. Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что это повышение незначительно (таблица). Однако размеры кристаллитов в плазмоосажденных пленках существенно больше, чем в исходных образцах ПЭ, причем отжиг пленок в течение 2 ч картины не меняет. По-видимому, это обусловлено прогреванием подложки в плазменном потоке и, следовательно, замедлением процесса кристаллизации из расплава.

На термограммах материалов покрытий, полученных как из ПЭВП, так и из ПЭНП, наряду с пиком, соответствующим плавлению ПЭ, наблюдается размытый эндотермический пик при 360–380 К (рис. 2, кризис 2). Отжиг пленок приводит к сужению и локализации пика (кризис 3). Положение пика ( $\sim 371$  К) позволяет предположительно отнести его к испарению адсорбированной воды, на присутствие которой указывает также появление в ИК-спектрах полосы поглощения при  $3450 \text{ см}^{-1}$  (вон), интенсивность которой уменьшается после отжига (таблица). Известно [11], что многие плазменно-полимеризованные пленки гидрофильны и способны адсорбировать атмосферную влагу вследствие высокой химической активности и незаконченных процессов структурообразования. Однако дальнейшие исследования не подтвердили этого предположения. По данным ТГА, потери массы материала покрытий в интервале температур 323–393 К не превышают 0,5%. На термограммах осажденных пленок в диапазоне 223–323 К отсутствуют пики плавления воды. Следовательно, эндотермический пик при 371 К соответствует, скорее все-

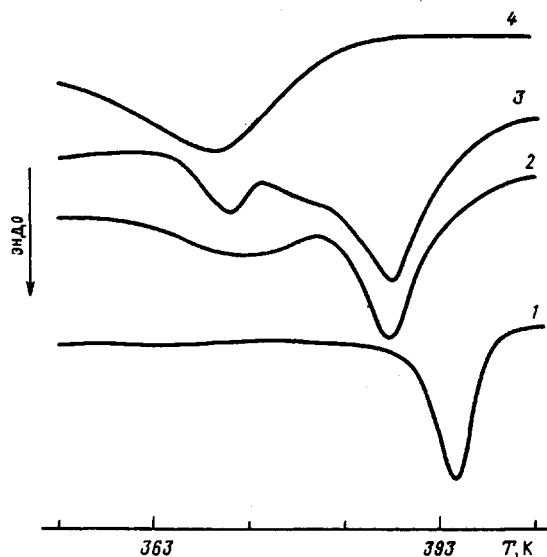


Рис. 2. Термограммы исходного (1) и плазмоосажденного ПЭВП (2), покрытия после отжига (3) и низкомолекулярных продуктов деструкции (4)

то, плавлению низкомолекулярных продуктов деструкции ПЭ. Эти продукты удалось выделить из покрытий путем экстракции кипящим гексаном. После испарения растворителя было получено белое твердое вещество, ИК-спектр которого идентичен спектру исходного ПЭ, а на термограмме наблюдается широкий пик плавления с максимумом при  $\sim 370$  К (рис. 2, кривая 4). Доля этого вещества составляет от 25 до 40% массы покрытия в зависимости от режима работы плазмотрона.

Нерастворимая в гексане часть покрытий представляет собой, по-видимому, частично окисленный высокомолекулярный ПЭ. Для него характерно уширение пика плавления и сдвиг его на 7 К в сторону низких температур по сравнению с исходным ПЭ (рис. 2, кривая 2). Аналогичная картина наблюдалась и для ПЭНП: пик плавления смещается от 380 к 374 К. Это может быть обусловлено как пластифицирующим действием низкомолекулярных примесей, так и снижением ММ полиэтилена в результате окисления и деструкции. Удаление части низкомолекулярных веществ в процессе термообработки покрытия приводит к повышению температуры плавления ПЭ (кривая 3).

Таким образом, под действием плазмы дугового разряда блочный ПЭ претерпевает более глубокие изменения, чем дисперсный, что объясняется более длительным временем пребывания полимера в высокотемпературной зоне. Кроме того, плазма воздействует на весь объем расплава на поверхности блочного ПЭ и лишь на тонкий внешний слой частиц порошка.

Описанные закономерности позволяют разработать методику создания антикоррозионной защиты деталей, включающую последовательное нанесение в дуговом плазменном разряде покрытий из порошковых металлов и блочного ПЭ. Возникновение в плазмоосажденном полимере химически активных групп способствует повышению его адгезии к металлу, а улучшение реологических свойств вследствие образования низкомолекулярных продуктов облегчает проникновение расплава в поры металлического покрытия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоров А. И. // Восстановление деталей машин напылением и наплавкой. М., 1967. С. 3.
2. Силуянов В. П., Надольский В. А., Лукелов П. И. // Прогрессивные способы восстановления деталей машин. Минск, 1988. С. 73.
3. Родченко Д. А., Баркан А. И. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1985. № 1. С. 111.
4. Харитонов В. В., Юркевич О. Р. // Инж.-физ. журн. 1986. Т. 4. № 3. С. 379.
5. Диагностика плазмы/Под ред. Хаддстоуна Р., Леонарда С. М., 1967. С. 21.
6. Русанов В. Д., Фридман А. А. Физика химически активной плазмы. М., 1984. 415 с.
7. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л., 1972. С. 32.
8. Родченко Д. А., Петроковец Б. М., Баркан А. И. // Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. 1983. № 4. С. 52.
9. Скорогод А. З., Жандаров С. Ф. А с. 1459437 СССР // Б. И. 1989. № 6. С. 250.
10. Калачев А. А., Клюшина Т. А., Шапиро А. М., Кофман В. Л., Артамонова С. Д., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 180.
11. Амано Т., Хасида И. // Кагаку то когё. 1985. Т. 59. № 11. С. 469.

Институт механики металлокомпозитных  
систем АН БССР

Поступила в редакцию  
19.03.90

УДК 541.64:546(212+56)

© 1991 г. Ю. С. Перегудов, А. Н. Амелин, В. М. Перелыгин

### ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНАТА МЕДИ С ВОДОЙ

Исследован процесс взаимодействия полистиролсульфоната меди с водой при 298, 308, 318 К калориметрическим и осмометрическим методами. Процесс взаимодействия является экзотермическим. Проведено сравнение экспериментальных значений с вычисленными по теории Манинга. С повышением температуры нарастает отклонение экспериментальных данных от расчетных. Осмотические коэффициенты в исследованном концентрационном интервале мало зависят от концентрации полиэлектролита и незначительно изменяются с ростом температуры.

В промышленности полистиролсульфокислота (ПССК) и ее соли используются для очистки стоков гальванических производств и изготовления антистатических покрытий. Поэтому представляет несомненный интерес проведение физико-химических исследований свойств полистиролсульфонатов (ПСС) переходных и тяжелых металлов. Скерьянс с сотр. исследовал теплоты разбавления ПСС щелочных, щелочно-земельных металлов, цинка, лантана [1–4]. Однако в литературе отсутствуют сведения о влиянии температуры на физико-химические свойства ПСС переходных металлов. Нами были проведены калориметрические и осмометрические исследования ПСС меди (ПСС-Сu).

ПССК получена сульфированием серной кислотой при 373 К ПС с  $M_n = 2 \cdot 10^5$  [5]. Получены спектрофотометрические кривые поглощения раствора ПССК (спектрофотометр СФ-24) в ультрафиолетовой области 300–190 нм. Максимум светопоглощения соответствует 261 нм. Перевод кислоты в ПСС-Сu осуществляли ионообменным способом при пропускании раствора ПССК через колонку с ионитом КУ-2 в медной форме. Раствор ПСС-Сu подвергали очистке диализом через целлофановую мембрану и концентрированию на вакуумном испарителе. Концентрацию ПСС-Сu определяли титрованием кислоты, выделившейся при пропускании ПСС-Сu через сульфокатионит в водородной форме. Полученный раствор был прозрачным, голубого цвета, его pH=5.