

4. Rubner M. F., Tripathy S. K., Georger J., Cholewa P. — *Macromolecules*, 1983, v. 16, № 6, p. 870.
5. Lee K. I., Harriet J. — *Polym. Bull.*, 1983, v. 10, № 1—2, p. 105.
6. Гордон А., Форд Р. — *Спутник химика*. М., Мир, 1976, с. 444.
7. Гейлорд Н. — *Восстановление комплексными гидридами металлов*. М., ИЛ, 1959. с. 22.
8. Wegner G. — *Macromol. Chem.*, 1981, v. 182, № 4, p. 155.

Армянский химический журнал, т. 41, № 8, стр. 511—516 (1988 г.)

УДК 541.133:512.952

ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРНОЕ ЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА И ТРИАКРИЛОИЛГЕКСАГИДРО- СИММ-ТРИАЗИНА

К. С. МАРГАРЯН, С. А. САРГИСЯН, Г. М. ПОГОСЯН и Ю. Б. ВАСИЛЬЕВ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 II 1987

Исследовано влияние различных факторов (плотности тока, концентрации мономеров, времени электролиза, природы металла и т. д.) на качество, массу и толщину полимерных пленок, полученных на основе акриламида и триакрилоилгексагидро-симм-триазина. Показано, что на поверхности стального катода происходит прочная адсорбция мономеров, которая указывает на то, что инициирование полимеризации и рост макромолекулярной цепи имеют гетерогенный характер.

Рис. 5, библиограф. ссылки 7.

В последнее время большое внимание исследователей привлекают электрохимические методы получения полимерных пленок и покрытий на токопроводящих подложках, обладающих различными свойствами (защитными, электроизоляционными, биосовместимыми и т. д.) [1, 2]. Однако до настоящего времени число найденных систем, на основе которых можно было бы получать электрополимерные покрытия, представляющие практический интерес, невелико, и слабо изучено влияние различных факторов электролиза на качество, массу, толщину покрытия и прочность его сцепления с поверхностью подложки.

Нами было показано, что при электролизе водных растворов акриламида (АА) и триакрилоилгексагидро-симм-триазина (ТГГТ), содержащих в качестве электролита и инициатора $ZnCl_2$, на ряде металлов (Ti, Al, Cu, Ni, Ст.—3, Pt) получают полимерные пленки, имеющие высокие физико-механические показатели. Для практического применения этого процесса необходимо иметь подробные данные о влиянии различных факторов электролиза на качество, массу и толщину пленок, чему и посвящена настоящая работа.

Электрохимическое инициирование полимеризации (ЭХИП) проводили в стеклянном электролизере без диафрагмы. В качестве источника питания использовали гальваностат ТЕС-23 или потенциостат П-5827М. Потенциодинамические кривые сняты на импульсном полярографе ПО-5122 модель 0,4. В качестве катодов служили пластины, из-

готовленные из различных металлов (Ti, Al, Cu, Ni, Ст.—3, Pt), а в качестве анода—пластины из платины. Рабочие электроды перед опытом подвергали механической шлифовке, обезжириванию ацетоном или эфиром, травлению в концентрированной соляной кислоте и многократной промывке. Основные исследования были проведены на стальном катоде. Толщину покрытий определяли микрометрическим и магнитным методами. ИК спектры полимеров снимали на спектрометре «Specord UV-VIS», используя мелкодисперсные порошки, запрессованные в таблетки с КВг. ТГА пленок проводили на воздухе на дериватографе «МОМ» (Венгрия) системы «Паулик-Паулик-Эрдей». Навеска образцов составляла 20—50 мг, скорость повышения температуры 5°/мин.

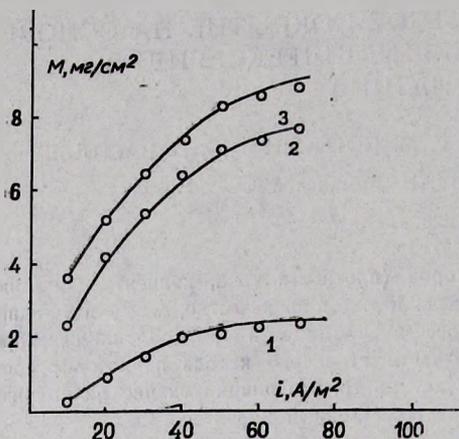


Рис. 1. Зависимость массы M ($\text{мг}/\text{см}^2$) полимерных пленок от плотности тока (i , $\text{А}/\text{м}^2$) при $t=27^\circ$ и $\tau_{\text{эл}}=180$ с. (остав раствора, $\text{мл}/\text{л}$: 1—АА-4, ZnCl_2 —0,2, 2—АА-4, ТГГТ—0,15, ZnCl_2 —0,25, 3—АА-4, ТГГТ—0,15, ZnCl_2 —0,5, поливиниловый спирт—50 $\text{г}/\text{л}$, H_3PO_4 —0,05.

В ИК спектрах полиакриламидных пленок (ПАА) проявляются полосы поглощения амидной группы в области 1665 см^{-1} и $-\text{CH}_2$ -группы в областях 1420 — 1460 и 2930 см^{-1} . В ИК спектрах полимерных пленок, полученных из водного раствора АА и ТГГТ, появляются полосы при 1500 — 1700 см^{-1} , характерные для триазинового кольца [3]. Эти результаты указывают на то, что при ЭХИП получается сополимер этих мономеров.

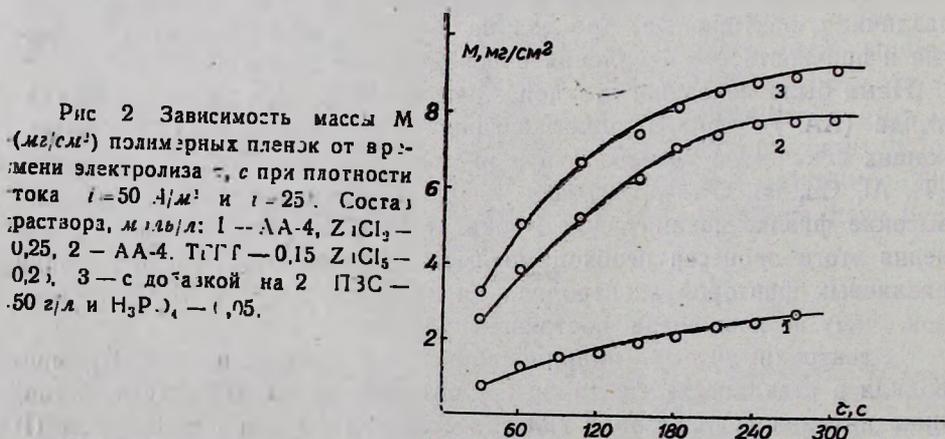


Рис. 2. Зависимость массы M ($\text{мг}/\text{см}^2$) полимерных пленок от времени электролиза t , с при плотности тока $i=50 \text{ А}/\text{м}^2$ и $t=25^\circ$. Состав раствора, $\text{мл}/\text{л}$: 1—АА-4, ZnCl_2 —0,25, 2—АА-4, ТГГТ—0,15, ZnCl_2 —0,2, 3—с дозацией на 2 ПЗС—50 $\text{г}/\text{л}$ и $\text{H}_3\text{P.O}_4$ —0,05.

На рис. 1 показаны зависимости массы пленки от плотности тока, полученные для растворов различного состава при $t=25^\circ$ и $\tau=180$ с.

При увеличении плотности тока масса пленок возрастает, причем при низких плотностях тока ($i < 30 \text{ A/м}^2$) получается пленка плсхого качества, а при увеличении плотности тока ($i < 70 \text{ A/м}^2$) качество и равномерность пленок ухудшается вследствие усиления газовыделения под пленкой.

При добавлении в раствор сшивающего агента ТГГТ масса пленки резко увеличивается (рис. 1, кр. 2), а полученная пленка отличается от чисто полиакриламидной как по качеству, так и по составу. Она прозрачна и равномерна по толщине, обладает твердостью и хорошим сцеплением с металлом подложки, не растворима в воде и в наиболее широко используемых органических растворителях.

Динамика формирования полимерной пленки на катоде в исследуемой системе при гальваностатическом режиме электролиза представлена на рис. 2. Образование пленки практически начинается сразу после включения тока, со временем увеличиваются масса и толщина пленки, но при $> 240 \text{ с}$ увеличение массы вследствие блокировки металла полимером замедляется.

Для повышения качества пленок в раствор мономеров вводили поливиниловый спирт (ПВС), переходящий в присутствии фосфорной или борной кислот при катодной поляризации в нерастворимый гидрогель [4, 5]. Масса, толщина и термостабильность пленок при добавлении в раствор ПВС и фосфорной кислоты (рис. 1, кр. 3; рис. 2, кр. 3, рис. 4, кр. 3) выше, чем полученных из растворов мономеров.

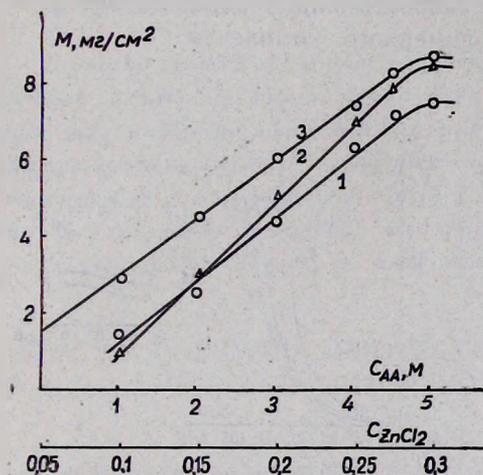


Рис. 3. Зависимость массы M (мг/см^2) полимерных пленок от концентрации AA, M (моль/л): 1 — ТГГТ — 0,15, $ZnCl_2$ — 0,25, 2 — с добавкой ПВС — 50 г/л и H_3PO_4 — 0,0, 3 — от концентрации $ZnCl_2$ в растворе, содержащем, моль/л : AA — 4, ТГГТ — 0,15. Плотность тока 50 A/м^2 .

Наиболее важными факторами, определяющими качество пленок, скорость их образования, массу и толщину, являются концентрации AA , ТГГТ и хлорида цинка. Из рис. 3 видно, что масса пленки линейно возрастает с увеличением концентрации AA и при $C_{AA} = 4-4,5 \text{ M}$ стремится к пределу. Масса полимерных пленок линейно зависит также от концентрации хлорида цинка.

Одной из важнейших характеристик полученных полимерных пленок является термостабильность, поэтому нами исследованы термические свойства этих пленок, термогравиметрические (ТГ) кривые которых приведены на рис. 4, из которого видно, что сополимер на об-

нове АА и ТГГТ наиболее стабилен и при 260° теряет 8% веса, в то время как ПАА в той же области теряет 25% веса. Полимерная пленка на основе АА и ТГГТ, полученная с добавлением в систему ПВС и фосфорной кислоты, имеет более высокую термостабильность и при 260° теряет 5% веса.

Толщина полученных полимерных пленок составляет от 10 до 100 мкм в зависимости от условий проведения эксперимента (плотности тока, времени электролиза, концентрации компонентов и т. д.).

Существенно влияние на формирование пленок оказывает природа катодного материала. Показано, что скорость образования пленки возрастает в ряду $Ti < Al < Cu < Ni < Ст.-3 < Pt$. Состав раствора, моль/л: (АА-4, ТГГТ—0,15, $ZnCl_2$ —0,25, $i=60$ А/м²).

Материал катода	Ti	Al	Cu	Ni	Ст.-3	Pt
Скорость роста пленки						
$V_m \cdot 10^{-2}, \text{ мг/см}^2 \cdot \text{с}$	0,22	0,59	3,50	3,92	4,05	5,21

Этот ряд совпадает с рядом электрокаталитической активности металлов в реакциях электровосстановления органических соединений. Платина является хорошо известным электродом-катализатором для электровосстановления. На металлах Ti и Al скорость роста самая низкая. Это можно объяснить тем, что на этих металлах росту полимерных пленок мешают окислы металлов. Следует отметить, что, как указывается в работе [6], окисные пленки повышают перенапряжение разряда цинка, приводя к уменьшению скорости инициирования, обеспечиваемого восстановлением цинк-мономерного комплекса.

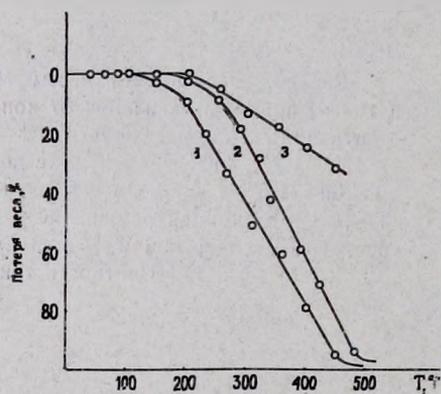


Рис. 4. Термо-ривиметрические кривые: 1 — полиакриламид, 2 — сополимер на основе АА и ТГГТ, 3 — с добавкой в раствор мономеров ПВС-50 г/л и H_3PO_4 — 0,05 М.

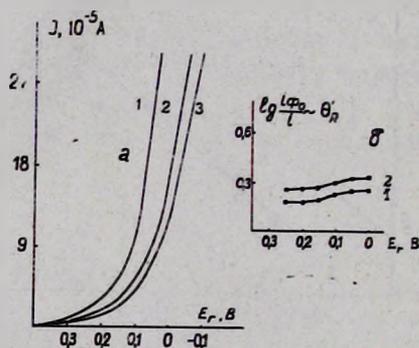


Рис. 5 а) Потенциодинамические поляризационные кривые стального катода. $V = 0,125 \text{ с}^{-1}$. 1 — Фон (0,2 М г аСl), 2 — 10^{-3} (моль/л) АА, 3 — $5 \cdot 10^{-3}$ (моль/л) АА. б). Зависимость адсорбции АА от потенциала стального катода 1 — 10^{-3} (моль/л) АА, 2 — $5 \cdot 10^{-3}$ (моль/л) АА.

Повышение температуры реакционной смеси до 60° незначительно влияет на массу и толщину пленок. Перемешивание отрицательно влияет на качество, равномерность и массу пленок, по-видимому, вслед-

«ствие уноса активных центров полимеризации, как отмечалось в работе [7]. При образовании полимерных пленок важную роль играет адсорбция исходного мономера на поверхности. По сути дела прочная хемосорбция исходного мономера на поверхности подложки обеспечивает прочность сцепления образующегося электрохимически полимерного покрытия с поверхностью подложки. Как видно из рис. 5, введение малых количеств акриламида в фоновый раствор 0,2 М NaCl приводит к резкому торможению катодного процесса (вероятно, ионизации молекулярного кислорода), что можно объяснить прочной хемосорбцией акриламида на поверхности стали. С увеличением концентрации АА адсорбция возрастает (рис. 5б), но в то же время в узкой изученной зоне потенциалов мало меняется с изменением потенциала.

Таким образом, качество, масса, толщина и защитные свойства образующихся электрополимерных пленок на основе АА и ТГГТ при электролизе водных растворов, содержащих в качестве электролита и инициатора $ZnCl_2$, сильно зависят от целого ряда факторов, наиболее важными из которых являются: природа мономера и сомономера, концентрация мономеров и $ZnCl_2$, катодная плотность тока, время электролиза, природа металла-подложки, размещение и температура.

ԷԼԵԿՏՐՈՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ՊԱՇՏՊԱՆԻՉ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐ

ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ԵՎ ՏՐԻԱԿՐԻԼՈԽԷԹՍԱՀԻԴՐՈ-սԻժ-ՏՐԻԱԶԻՆԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Կ. Ս. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Ս. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ և ՅՈՒ Բ. ՎԱՍԻԼԵՎ

Ուսումնասիրված է տարբեր գործոնների (հոսանքի խտություն, մոնոմերների կոնցենտրացիայի, էլեկտրոլիզի ժամանակի, մետաղի բնույթի և այլն) ազդեցությունը ակրիլամիդի և տրիակրիլոլհեքսահիդրո-սիժ-տրիազինի էլեկտրապոլիմերացմամբ ստացված պոլիմերային թաղանթների որակի, մասսայի և հաստության վրա: Ցույց է տրված, որ պողպատի կատոդի վրա տեղի է ունենում մոնոմերների ադսորբցիա, որն ապացույց է պոլիմերիզացիայի հարուցման և շղթայի աճի հետերոգեն բնույթի:

ELECTROPOLYMERIC PROTECTIVE COATING ON THE BASIS OF ACRYLAMIDE AND TRIACRYLOYLHEXAHYDRO-*symm*-TRIAZINE

K. S. MARGARIAN, S. H. SARGSIAN, G. M. POGHOSSIAN
and Yu. B. VASSILIYEV

The influence of some factors, such as current density, monomers concentrations, nature of cathode's material, as well as a time of electrolysis on quality, build up and thickness of polymeric films formed on the basis of the title monomers has been studied. It has been shown that on a surface of steel cathode a strong adsorption of monomers takes place which points out that both an initiation of polymerization and chain propagation have heterogenous origin,

ЛИТЕРАТУРА

1. Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Мышленникова В. А. — Электрохимические полимерные покрытия, Л., Химия, 1982, 127 с.
2. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — Полимерные покрытия на металлах, М., Наука, 1976, 86 с.
3. Коршак В. В., Пачкратое В. А., Комарова Л. И., Френкель Ц. М., Файнлейб А. М., Виноградова С. В. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1983, № 10, с. 2369.
4. Даниелян А. А., Саргисян С. А., Погосян Г. М. — Новости электрохимии органических соединений, XI Всесоюзное совещание по электрохимии органических соединений, Тезисы докл., Львов, 1986, с. 293.
5. Властюк Н. В., Дейнега Ю. Ф., Натансон М. З. — Укр. хим. ж., 1976, т. 42, № 8, с. 852.
6. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — ВМС, 1983, т. 25А, № 8, с. 1702.
7. Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Омельченко И. Ю., Журенков Э. Э. — ЖПХ, 1980, т. 53, № 3, с. 698.

Армянский химический журнал, т. 41, № 8, стр. 516—519 (1988 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 666.295.658.507

ГЛАЗУРНЫЕ СОСТАВЫ НА БАЗЕ ГОРНЫХ ПОРОД ЗАКАВКАЗЬЯ

А. И. ДАЛАКИШВИЛИ

Закавказский региональный научно-исследовательский институт, Тбилиси

Поступило 29 V 1986

Ранее [1—4] было показано, что базальты Чиатурского месторождения могут служить сырьем для темно-цветных глазурных составов, которые дают возможность значительно расширить ассортимент керамических изделий. Матовые глазурные составы, имитирующие текстуру дерева, обеспечивают эстетическую оригинальность декоративным керамическим изделиям, которые могут иметь различные применения, особенно для оформления интерьеров помещений.

В настоящей работе поставленная цель достигается разработкой новых составов глазурных масс, в которых в качестве основного исходного сырья использованы горные породы различных месторождений Закавказья и отходы разработок горных пород: базальты (Чиатурское месторождение), перлиты (Параванское и Лусаванское месторождения), а также доломиты (Абапойское месторождение).

В табл. 1 приведены шихтовые составы глазурных смесей. Как видно из табл. 2, химические составы перлитов Параванского (Груз. ССР) и Лусаванского (Арм. ССР) месторождений отличаются лишь несколько меньшим содержанием Al_2O_3 и TiO_2 в последних.

При расчетах составов глазурных масс это отличие не учитывалось, и из приведенных составов (табл. 2 и 3) составы № 3, 4 и 5 были приготовлены на базе перлитов как Параванского, так и Лусаванского месторождений.