

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ениколопян Н. С. — Проблемы химической кинетики, М., Наука, 1979, 328 с.
2. Петров А. А., Гоникберг М. Г., Анели Дж. Н. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, № 3, с. 486.
3. Верещагин Л. Ф., Зубова Е. В. — ДАН СССР, 1960, т. 134, № 4, с. 784.
4. Chien F. C. W., Rarust F. E. — Macromolecules, 1982, v. 15, № 4, p. 1012.
5. Robin P., Pouget J. P., Cocues R., Gibson H. W., Epstein A. J. — J. de Physique, 1983, v. 4, № 6, p. 63.
6. Terlemesian L., M'hallov M. — Macromolec. Chem. Rapid Commun, 1982, v. 3, № 9, p. 617.
7. X-ray diffraction data cards, ASTM, 6—675, 12—212, 13—148.
8. Сиренко Г. А., Саидерский В. П., Герасимов В. Д., Никонов В. З. — Антифрикционные термостойкие полимеры. Киев, Техника, 1978, с. 91.
9. Neveln V., Riter J. R. — J. Carbon, 1977, v. 15, № 40, p. 121.
10. Bovenkerk H. P., Bundy E. P., Ha J. H. J., Strong H. M., Wentorf R. H. — Nature, 1959, v. 184, p. 1094.
11. Жорин В. А., Кушириев М. Я., Шашкин Д. П., Нагорный В. Г., Ениколопян Н. С. — ДАН СССР, 1981, т. 261, № 3, с. 665.
12. Матнишян А. А., Кобрянский В. М. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 7, с. 465.

Армянский химический журнал, т. 43, № 1, стр. 52—57 (1990 г.)

УДК 541.138:542.952

АНОДНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ТРИАКРИЛОИЛГЕКСАГИДРО-*сисмм*-ТРИАЗИНА НА СТАЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

К. С. МАРГАРЯН, С. А. САРГИСЯН, В. К. ПЫЖОВ,
А. А. ДАНИЕЛЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 X 1988

Методом электрохимической инициированной полимеризации на стальном аноде получен трехмерное полимерное покрытие на основе акриловой кислоты и триакрилоилгексагидро-*сисмм*-триазиона. Исследовано влияние основных факторов электролиза на толщину и удельную массу и приведены физико-механические характеристики синтезированных полимерных покрытий.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 6.

Электрохимическое нанесение полимерных покрытий применяют при создании антикоррозионных, антифрикционных покрытий, а также в радиотехнике и электронике [1, 2]. Метод электрохимической сополимеризации позволяет получать сверхтонкие полимерные покрытия (ПП), широко варьировать их поверхностными свойствами, составом и строением, включать в их состав различные катализаторы и биологически активные соединения. Среди этих систем особый теоретический и практический интерес представляют композиции, в которых растворителем является вода. В связи со сказанным целью настоящей работы являлось исследование возможности синтеза ПП на основе системы акриловая кислота (АК)—триакрилоилгексагидро-

сим. триазин (ТГТ)—вода, интенсификация процесса и изучение физико-механических характеристик полученных ПП.

Показано, что при электролизе в гальваностатическом и потенциостатическом режимах системы АК—ТГТ—вода—персульфат калия (ПК) на стальном электроде образуются равномерные ПП трехмерного строения. В данном случае потенциостатический режим не имел преимуществ перед гальваностатическим, поэтому оказалось целесообразным дальнейшие исследования проводить в гальваностатическом режиме электролиза. В ИК спектрах полученных пленок обнаружена серия полос поглощения в областях $1500\text{--}1600$ и 1380 см^{-1} , характерных для валентных колебаний триазинового цикла, $3500\text{--}3600$ и $2500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ —для ОН-группы, $1710, 1720\text{ см}^{-1}$ —для $\text{C}=\text{O}$ -группы, а также 1460 и 1470 см^{-1} —для —CH_2 -группы.

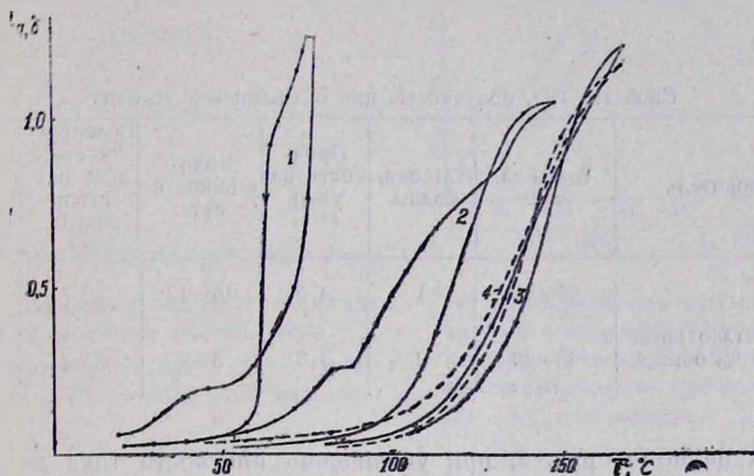


Рис. 1. Повторно-циклическая температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь (↑ — нагрев, ↓ — охлаждение). Циклы сняты с промежутком времени 24 ч.

В ходе исследования повторно-циклической зависимости угла диэлектрических потерь от температуры обнаружено сильное влияние остаточной влаги на положение ветви дипольно-сегментальных потерь (рис. 1, циклы 1—4). При этом фактически в ходе термообработки из полимера удаляется влага, приводящая к пластифицирующему эффекту, и усиливается взаимодействие карбоксильных групп. Потеря влаги подтверждается также данными ИК спектров (уменьшение интенсивности полос поглощения ассоциированной воды в области $3500\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) и данными ДТГ. Исходное эластичное ПП при термообработке до 170° (согласно ДТГ, выделение влаги продолжается до 275° , при этом потеря массы составляет 10%) 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, $\text{tg } \delta_{2,0}$ снижается от 0,07 в исходном образце полимера до 0,028 в термообработанном, а область относительно низких диэлектрических потерь расширяется от 50 до 100° .

Соответственно температура стеклования полимера повышается с 50—60° (цикл 1) до 111—126° (цикл 3). Смещение цикла при повторных наблюдениях зависимости $\lg \delta - T$ следует отнести на счет поверхностного удаления влаги (разница в прямом и обратном ходе ветвей цикла) и последующего изменения характеристик образца (смещение цикла) в результате перераспределения влаги из глубинных слоев. При анодной поляризации происходит растворение стального анода с образованием Fe^{2+} -ионов, которые с персульфат-ионом составляют окислительно-восстановительную иницирующую систему. Роль инициатора, приводящего к образованию полимерного покрытия на аноде, выполняют сульфатные анион-радикалы. Поскольку эти реакции протекают в приэлектродном слое при адсорбции мономеров [3], происходит полимеризация с образованием прочно сцепленного покрытия (табл.).

Таблица

Свойства ПП, полученных при оптимальных условиях

Растворитель	Толщина, мкм	Адгезия, баллы	Прочность на удар, Н·м	Водостойкость, сут.	Солеустойкость (3% раствор NaCl), сут.	Стойкость в орг. растворе, сут.
вода	60—70	1	4,5	10—12	5—7	15—19
водно-метанольный (50:50) % об.	40—45	2	3,8	8—9	3—4	12—14

Как видно из рис. 2, при увеличении плотности тока до $10 \text{ A}/\text{м}^2$ как масса, так и толщина покрытий возрастают, при дальнейшем увеличении ($j > 10 \text{ A}/\text{м}^2$) оба параметра снижаются, при этом ухудшается качество покрытий из-за наплывов. Это объясняется тем, что при увеличении плотности тока скорость образования ион-радикалов резко увеличивается, часть радикалов уходит с поверхности в раствор и там начинается процесс полимеризации, а для получения качественного ПП процесс должен ограничиваться только полимеризацией на поверхности. Влияние концентрации инициатора на массу ПП представлено на рис. 3 (кр. 2). Оптимальная концентрация ПК равна 0,07 масс.%. При увеличении концентрации выше указанной возрастает скорость полимеризации и начинает действовать солевой эффект [4]. Оба фактора благоприятствуют росту макромолекул в объеме. При увеличении времени до 60 с масса ПП линейно возрастает, после чего наступает насыщение (рис. 3, кр. 1). Такое явление объясняется тем, что поверхность металла полностью блокируется полимером, затрудняя дальнейший рост. Известно, что на электрохимическую реакцию инициирования и топологию полимеризации может влиять также природа растворителя [5]. В этой связи нами исследовано влияние метанола на массу полученного на аноде ПП. Как видно из рис. 4, при увеличении содержания метанола в смешанном растворителе масса закономерно падает, что, по-видимому, объясняет-

ся образованием продукта окисления метанола—муравьиного альдегида, ингибирующего полимеризацию [4], а также конкуренцией метанола с мономером в адсорбционных процессах. Следует отметить, что при добавлении метанола с уменьшением массы ухудшается и адгезия ПП. Показано, что скорость образования ПП на поверхности стального анода возрастает с увеличением концентрации мономеров. Оптимальной концентрацией основного мономера АК является 3—3,5 моль/л. При дальнейшем повышении концентрации мономеров увеличения роста скорости не наблюдается.

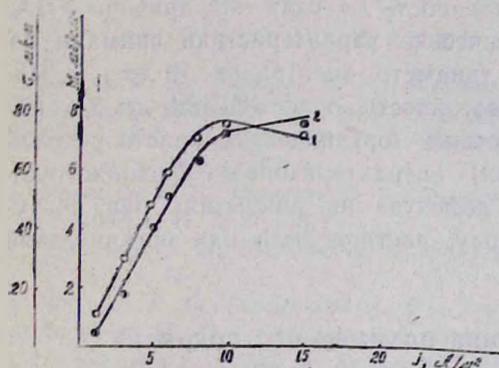


Рис. 2. Зависимость массы (1) и толщины (2) ПП от плотности анодного тока, $\tau_{\text{эл.}} = 60$ с. Состав раствора в воде (моль/л), АК—3, ТГГТ—0,1, ПК—0,07 масс. %.

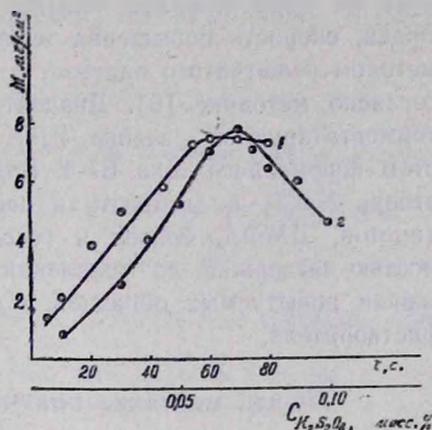


Рис. 3. Зависимость массы ПП от времени электролиза (1) и от концентрации персульфата калия при продолжительности процесса 60 с. (2). $C_{\text{АК}} = 3$ моль/л, $C_{\text{ТГГТ}} = 0,1$ моль/л, $j = 10$ А/м².

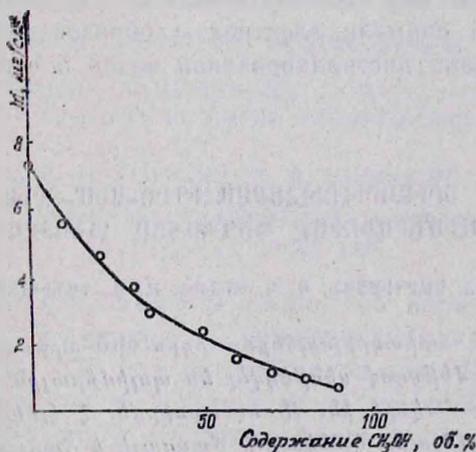


Рис. 4. Зависимость массы ПП от состава водно-метанольного раствора. $j = 10$ А/м², $\tau_{\text{эл.}} = 60$ с. $C_{\text{АК}} = 3$ моль/л, $C_{\text{ТГГТ}} = 0,1$ моль/л, ПК—0,07 масс. %.

Экспериментальная часть

В качестве источника питания использовали гальваностат ТЕС-23, для регистрации потенциалов—потенциостат марки П-5827М. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М1. Толщину покрытий определяли микрометрическим (марки ИЧ 10МН) и магнитным (ИТП-1) методами. ИК спектры полимеров снимали на спектрометре «Спекорд UV-VIS», используя мелкодисперсные порошки, запрессованные в таблетки с КВг. ТГА пленок проводили на воздухе на дериватографе «МОМ» (Венгрия) системы Паулик-Паулик-Эрдей, скорость повышения температуры $5^\circ/\text{мин}$. Адгезию определяли методом решетчатого надреза, а прочность на удар—на приборе У-1А, согласно методике [6]. Диэлектрические характеристики снимали на термостатируемой ячейке ЯД-4 (диаметр электродов 10 мм) с мостом переменного тока Е7-4. Водостойкость, солестойкость (в 3% растворе NaCl) и стойкость к действию органических растворителей (ацетон, ДМФА, бензол и гексан) характеризовали продолжительностью выдержки до появления дефектов на покрытиях при погружении испытуемых образцов в воду, раствор соли или органический растворитель.

Общая методика получения полимерного покрытия

Электролиз водного раствора АК, ТГГТ проводили в стеклянной электролитической ячейке емкостью 50 мл при 20° . В качестве анода использовали пластину из стали-3 площадью $8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, а в качестве катода—стеклоуглеродные или платиновые пластины. Стальные пластины перед употреблением зашкуривали, обезжиривали ацетоном или эфиром и тщательно промывали дистиллированной водой. Параметры процесса приведены под соответствующими рисунками. После окончания электролиза снимали электрод с образовавшимся покрытием, тщательно промывали дистиллированной водой и сушили до постоянной массы.

**ԱԿՐԻԼԱԹՔՎԻ ԵՎ ՏՐԻԱԿՐԻԼՈՒԼԶԵՔՍԱԼԻԴՐՈՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆԻ ԱՆՈՒԱՑԻՆ
ՀԱՄԱՊՈՒԽԵՐԱՑՈՒՄԸ ՊՈՂՊԱՏՅԱ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻ ՎՐԱ**

Կ. Ս. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ, Ս. Հ. ՍԱՐԳԻՍՅԱՆ, Վ. Կ. ՊԵՃՈՎ, Ա. Ա. ԴԱՆԻՆՅԱՆ և Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Ակրիլաթքվի և տրիակրիլոիլհեքսահիդրո-սիմ-տրիազինի հիման վրա էլեկտրաթիմիական մեթոդով սինթեզվել են պոլիմերային ծածկույթներ պողպատյա էլեկտրոդի մակերեսին: Ուսումնասիրվել է էլեկտրոլիզի հիմնական գործոնների ազդեցությունը ծածկույթի մասսայի և հաստության վրա: Որոշված են ծածկույթի ստացման օպտիմալ պայմանները: Բերված են ստացված ծածկույթների ֆիզիկա-մեխանիկական հատկությունները:

COPOLYMERIZATION OF ACRYLIC ACID AND TRIACRYLOYLHEXAHYDRO-s-TRIAZINE ON STEEL ANODE

K. S. MARGARIAN, S. H. SARGSIAN, V. K. PYZHOV,
A. A. DANIELIAN and G. M. POGHOSSIAN

A cross-linked polymeric coating has been obtained by the method of electro-initiated copolymerization of acrylic acid and triacryloylhexahydro-s-triazine on steel anode. The influence of the main factors of electrolysis on thickness as well as on characteristic weight has been studied. Physical and mechanical characteristics of the polymeric coatings are given.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Зытнер Я. Д., Макаров К. А., Мышленникова В. А. — Электрохимические полимерные покрытия. Л., Химия, 1982, 126 с.
2. Безуглый В. Д., Алексеева Т. А., Шаповал В. А. — Электросинтез мономеров. М., Наука, 1980, с. 183.
3. Маргарян К. С., Саргсян С. А., Погосян Г. М., Васильев Ю. Б. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 8, с. 511.
4. Ковальчук Е. П., Миркин Л. А., Лаврищев Л. П. — ЛКМ и их применение, 1980, № 2, с. 15.
5. Шаповал Г. С., Городыский А. В. — Усп. хим., 1973, т. 42, № 5, с. 854.
6. Кирикян М. И. — Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. М., Химия, 1977, 240 с.

Армянский химический журнал, т. 43, № 1, стр. 57—59 (1990 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.724.3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ КОНДЕНСАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 3-ЦИАН- δ -ЛАКТОНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АЛЬДЕГИДАМИ

А. А. АВЕТИСЯН, Р. И. ГЕЗАЛЯН, Р. А. МОВСИСЯН и Г. С. МЕЛИКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 XII 1988

В литературе опубликованы работы по исследованию конденсации непредельных γ -лактонов с ароматическими альдегидами с образованием арилиден- [1] или стирилбутенолидов [2]. Аналогичные реакции в ряду δ -лактонов практически не изучены. Описано взаимодействие валеролактона с этиловым эфиром муравьиной кислоты [3].

В настоящей работе изучена конденсация 3-циан-4,6,6-триметилдигидропирана-2 [4] с ароматическими альдегидами. Такая реакция представляется интересной потому, что некоторые производные 3-цианпиранов-2 являются ростостимуляторами высших растений.

Следует учесть, что 3-циан-4-метилпираны-2 в реакции конденсации обладают двумя реакционными центрами и могут образовать