

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабаханян А. В., Арутюнян Р. С. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 12, с. 766.
2. Бабаханян А. В., Арутюнян Р. С., Бабаян В. О., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 4, с. 271.
3. Бабаханян А. В., Арутюнян Р. С., Саргсян А. Б., Григорян Дж. Д., Григорян Л. Г. — Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 1, с. 54.
4. Бабаханян А. В., Бабаян Ж. Р., Акопян Г. С. — Биол. ж. Армении, 1987, т. 40, № 4, с. 328.
5. Бабаханян А. В., Бабаян Ж. Р., Акопян Г. С. — Ж. exper. и клинич. мед., 1988, т. 28, № 1, с. 96.
6. Бабаханян А. В., Григорян Л. Г., Бабаян Ж. Р., Акопян Г. С. — Биол. ж. Армении, 1990, т. 43, № 2, с. 148.
7. Сатушев С. А. — Топохимические и кинетические закономерности эмульсионной полимеризации стирола в присутствии двучетвертичных солей аммония как катионактивных эмульгаторов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М., 1978, 149 с.
8. Поверхностно-активные вещества. Справочник/под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевого. Л., Химия, 1979, с. 294, 342.
9. Гегелян Ж. Г., Нонезян Н. Г., Бошнякова М. И., Мартirosян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 2, с. 107.
10. Практикум по коллоидной химии/под ред. Р. Э. Неймаза. М., Высшая школа, 1972, с. 126, 136.
11. Бабаханян А. В., Бабаян Ж. Р., Акопян Г. С. — Биол. ж. Армении, 1990, т. 43, № 2, с. 150.

Армянский химический журнал, т. 44, № 9—10, стр. 547—559 (1991 г.)

УДК 541.138:542.952

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

С. А. САРГИСЯН и К. С. МАРГАРЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 15 XI 1990

В последние годы электрохимические методы иницирования полимеризации начали бурно развиваться в связи с разработкой более экономичных методов получения полимеров. В основном электрохимический метод применяется для получения полимеров в объеме и на поверхности. Большое практическое значение имеет получение на поверхности (полимерные покрытия) полимеров с заданными свойствами, что представляет особый интерес для развивающихся отраслей народного хозяйства (электроники, радиотехники, медицины и т. д.).

Электрохимические методы получения полимерных покрытий непосредственно из растворов мономеров более экономичны, чем традиционные способы, поскольку исключаются такие технологические процессы, как синтез исходных полимеров или сополимеров, переработка их в вязко-жидкое состояние и нанесение на поверхность подложки. Кроме того, основными преимуществами электрохимического метода

получения полимерных слоев является регулирование массы и толщины покрытий такими параметрами, как плотность тока или потенциал рабочего электрода, что дает возможность иммобилизации различных ферментов и катализаторов в особо тонких пленках без потери активности этих ферментов и катализаторов, возможность исследования отдельных стадий формирования пленок, быстрота роста покрытий (в отдельных случаях покрытие можно получить за несколько секунд) и, наконец, полная автоматизация технологического процесса [1, 2].

Электрохимические методы иницирования делятся в основном на две группы: прямые—при которых мономеры непосредственно участвуют в электродных реакциях, например, восстановление с образованием анион-радикалов или окисление с образованием катион-радикалов, иницирующих реакцию полимеризации, и непрямые—при которых активные центры образуются за счет окисления или восстановления какого-нибудь компонента системы (электролита, растворителя и т. д.) [3, 4].

К настоящему времени для получения полимерных пленок и покрытий электрохимическим методом использованы многочисленные виниловые мономеры, среди которых особое место занимает акриламид и его производные, хорошо растворимые как в водных, так и органических растворителях.

Как видно из литературных данных [5—8], акриламид (АА) на катоде образует полимерные пленки при электрохимической иницированной полимеризации (ЭХИП) в системе АА—хлорид цинка—вода. Эти пленки образуются довольно быстро в течение 1—5 мин при плотности тока 1—8 Ma/cm^2 . Прозрачные, равномерные и гладкие пленки толщиной 5—30 μm получаются при концентрации хлорида цинка 0,2—0,3 и АА 2—5 $\text{моль}/\text{л}$. При увеличении концентрации хлорида цинка и плотности тока пористость пленок увеличивается и ухудшается качество вследствие усиления газовыделения под пленкой. Полиакриламидные покрытия (ПАП) обладают биосовместимостью и тромборезистентностью, и такие пленки могут найти применение в медицине при создании конструкционных материалов, контактирующих с кровью [9]. Основным недостатком ПАП является то, что при выдержке в воде они набухают и теряют механическую прочность, а при нагревании растворяются.

В работе [10] изучены зависимости массы ПАП, получающегося при катодной поляризации стального электрода в растворе АА и хлорида цинка, от плотности тока, времени электролиза, концентрации АА и хлорида цинка. Установлено, что увеличение концентрации АА, хлорида цинка и плотности тока приводит к возрастанию массы и скорости образования ПАП. При этом показано, что скорость полимеризации (V) описывается уравнением—

$$V = K \cdot C_{\text{ZnCl}_2} \cdot C_{\text{AA}}^n, \quad \text{где } n > 2.$$

Для ЭХИП важным фактором является эффективность иницирования (i), которая, согласно [11], представляет отношение скорости

реакции инициирования ($V_{\text{и}}$) к скорости электрохимической реакции образования активных центров ($V_{\text{а}}$) $f = V_{\text{и}}/V_{\text{а}}$. Авторами работы [12] рассмотрена связь между эффективностью инициирования, выходом по току, молекулярной массой полимера и его массой. На основании полученных результатов определены зависимости от плотности тока, времени электролиза и концентрации мономера при образовании ПАП. В работе [13] приведено уравнение, позволяющее оценить величину эффективности инициирования для системы АА—хлорид цинка—вода и экспериментально показано, что она уменьшается при увеличении плотности тока и времени электролиза и возрастает при увеличении концентрации АА.

Интересные результаты получены в работе [14] при изучении процесса электрохимической полимеризации АА на иридиевом электроде методом циклических потенциодинамических импульсов. Рассмотрено влияние активации электрода, температуры раствора и концентрации АА на вид потенциодинамических кривых. Окисление АА наблюдается при потенциале выделения кислорода и хлора. Величина анодного пика при 0,7 В убывает в течение первых 3 или 4 циклов поляризации, а затем возрастает и его потенциал смещается в более анодную сторону. На катодном ходе кривых величина катодного пика непрерывно убывает с числом циклов. Предполагается, что на поверхности возможно химическое взаимодействие между АА и слоем поверхностного оксида и образование промежуточных частиц, участвующих в последующих циклах поляризации. Ингибирование реакции окисления объяснено действием хлор-ионов и образованием слоя полимера.

Потенциодинамический метод применялся в работе [15], в которой изучена электрополимеризация АА на стальном катоде в водном растворе при $\text{pH}=5$ в присутствии хлорида цинка. Исследования в интервале потенциалов от $-0,4$ до -2 В отн. (н.к.э.) показали, что максимум значения тока при $-1,5$ В, линейно растет с увеличением концентрации хлорида цинка и падает с увеличением концентрации АА. С ростом полимерной пленки наблюдаются анодный сдвиг и одновременное уменьшение соответствующего анодного пика при $E^{\text{а}} = -0,8$ В.

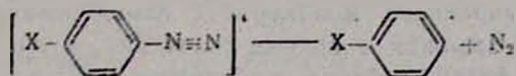
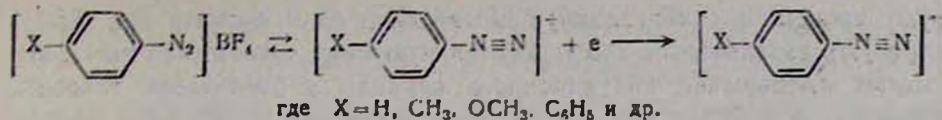
При формировании полимерных пленок большое влияние оказывают окисные слои, которые образуются при окислении материала подложки [16, 17]. В работе [16] показано, что при ЭХИП акриламида в водном растворе, содержащем 0,1 моль/л азотной кислоты, на иридиевом электроде в интервале температур от 10 до 60° истинными инициаторами полимеризации являются катион-радикалы АА. Полимеризация начинается при потенциале $E > 1,25$ В. Кроме того, в образовании активных центров принимают участие и оксиды иридия. Когда иридиевый электрод подвергается механической очистке, то полиакриламид (ПАА) не образуется. Выход ПАА повышается при перемешивании реакционной среды и с ростом температуры. При выключении тока полимеризация не прекращается, поскольку активные центры «живут» более 16 ч и гель постепенно осаждается на

поверхности электрода. Об участии в полимеризации оксида иридия указано и в работе [17], в которой изучена полимеризация АА в водном растворе нитрата натрия на иридиевом электроде при 40° в атмосфере азота или воздуха. Показано, что при потенциале $E \geq 0,85 \text{ В}$ АА окисляется и полимеризуется в растворе. Повышение температуры до 60° ускоряет полимеризацию, а после выключения тока наблюдается длительная постполимеризация.

Показана возможность электрополимеризации АА на поверхности углеродных волокон [18] при 20° в водном растворе в присутствии различных электролитов. В растворах трифторуксусной, соляной, серной, азотной и акриловой кислот имеет место катодная полимеризация, однако из этих кислот в процессе полимеризации участвует только акриловая кислота. Максимум выхода ПАА достигается при силе тока 2—3 Ма. Синтезированный на поверхности волокон ПАА охарактеризован методом ИК спектроскопии, электронной сканирующей микроскопии и испытаниями на кручение. Авторами установлено, что в присутствии акриловой кислоты в изученных условиях образуется истинный сополимер АА и акриловой кислоты. Мол. масса образующегося сополимера равна $2 \cdot 10^5$. О возможности получения сополимера АА с акриловой кислотой на поверхности ряда металлов Fe, Pb, Cd, Zn, Al, Cu указано и в работе [19]. На этих металлах полимеризация имеет некоторый индукционный период и при образовании полимерных пленок этот период возрастает в следующей последовательности: $\text{Fe} < \text{Pb} < \text{Cd} < \text{Zn} < \text{Al} < \text{Cu}$.

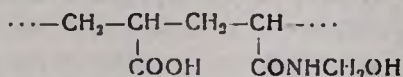
Важное значение для практики имеют полимерные композиционные покрытия, полученные с участием других веществ. Теоретически любое вещество, диспергированное в системе для электрохимически инициированной полимеризации, можно включить в структуру полимерного покрытия. В работе [20] показана возможность получения ПАП с содержанием графита. Добавление дисперсного графита в раствор мономера приводит к торможению процесса ЭХИП и снижению общего выхода покрытия по массе, что также наблюдалось при изучении ЭХИП метилметакрилата [21]. При этом методом математического планирования эксперимента оценено влияние основных технологических факторов на процесс ЭХИП. Установлено, что введение формалина в раствор АА приводит к ускорению ЭХИП и получению модифицированного полимера АА с помощью формальдегида. Полученная водостойкая полимерная пленка на основе АА и формальдегида с содержанием графита имеет более высокий коэффициент трения, чем полимерные пленки, полученные только на основе АА.

При получении полимерных пленок на токопроводящих подложках большое значение имеет выбор инициирующих систем, которые позволили бы при низких потенциалах получить качественные покрытия. Для получения ПАП в работе [22] в качестве инициирующей системы был выбран тетрафторборат фенилдиазония или его производные, электровосстановление которых при значении ниже $-0,5 \text{ В}$ (х.с.э.) приводит к образованию арильного инициирующего радикала.



Изучены основные закономерности формирования ПАП на поверхности медного электрода и показано, что полимерную пленку можно получить как на катоде, так и на аноде. Однако пленки, полученные на аноде, несколько уступают по своим показателям (по толщине и адгезии) пленкам, полученным в процессе катодной полимеризации. Спектроскопические исследования показали идентичность составов пленок, полученных на катоде и аноде. Изучено влияние плотности тока и времени электролиза на массу покрытия и установлено, что оптимальным является ток с плотностью 17,5 А/м². С увеличением времени электролиза масса пленки линейно возрастает и этим можно регулировать ее толщину.

Цикл работ [23—34] посвящен синтезу, изучению механизма и исследованию физико-химических, физико-механических свойств полимерных пленок на различных электродных материалах на основе АА, акриловой кислоты и формальдегида. В работе [23] показано, что при электролизе системы АА—акриловая кислота—формальдегид—персульфат аммония—вода образуются полимерные пленки линейного строения:

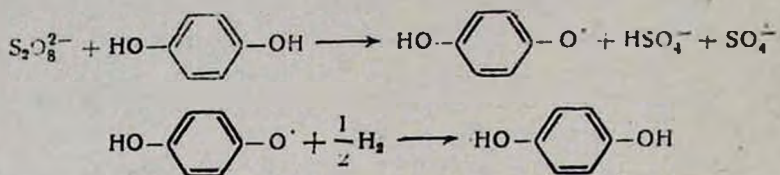


Полученные полимерные покрытия после сушки обладают высокой твердостью, хорошей адгезионной прочностью и не имеют пор, но отличаются высокой набухаемостью в воде. В работах [24, 25] показана возможность получения полиметиলামидных пленок сетчатой структуры при электролизе системы АА—формальдегид—хлорид цинка—вода. Электролиз проведен в гальвано- и потенциостатических условиях. Степень сшивания и скорость образования полимерных пленок зависят от концентрации АА и формальдегида, их соотношения, рН раствора, потенциала электрода и материала катода. Существенное влияние на формирование пленок оказывает природа катодного материала. Скорость образования пленок возрастает в ряду: Ti < Al < Cu < Fe. При исследовании механизма ЭХИП в этой системе авторы работы [27] пришли к выводу, что иницирующая система имеет радикальную природу, т. е. при потенциале ниже —1,1 В иницирование происходит за счет электровосстановления протонов водорода, а при E ≥ —1,1 В—за счет цинк-акриламидного комплекса.

Для увеличения скорости образования полимерного покрытия в систему, из которой предполагается получить полимерную пленку, вводятся некоторые добавки. Эти добавки, которые обычно ингиби-

руют процесс полимеризации, при введении их в систему для ЭХИП образуют окислительно-восстановительную пару с электролитом и вызывают уменьшение индукционного периода и увеличение скорости процесса. В работах [26, 28, 29] при получении полимерных покрытий на основе акриловых мономеров с иницированием персульфатами калия или аммония в водных растворах, в противоположность общезвестному факту, добавка гидрохинона приводит к увеличению скорости осаждения полимерного покрытия.

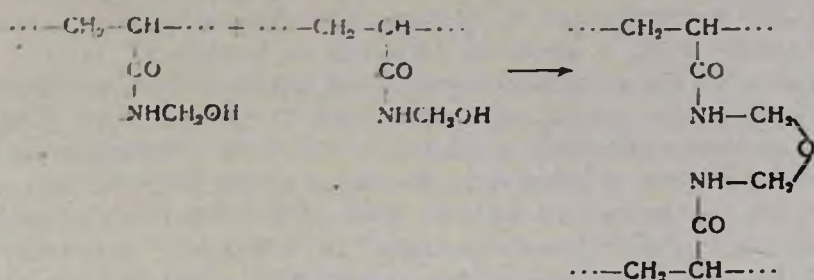
Показано, что при введении гидрохинона образуется дополнительное количество ион-радикалов за счет окислительно-восстановительного взаимодействия персульфата и гидрохинона с одновременной нейтрализацией семихиноидных радикалов электролизным водородом.



При оптимальной концентрации гидрохинона в растворе образуются полимеры с наибольшей молекулярной массой, что обеспечивает минимальный индукционный период и наибольшую скорость осаждения полимера на катоде [26]. Иницирующее действие гидрохинона максимально проявляется при $\text{pH} = 1-2$, а при $\text{pH} > 3,5$ полностью исчезает. Каждой концентрации гидрохинона в растворе соответствует своя минимальная плотность тока, обеспечивающая полную регенерацию семихиноидных радикалов. Рассмотренная система позволяет получать полимерные пленки на стали, Zn, Al, Ni, Pb, Cd, Fe, Cu, Ti. Эти пленки прозрачны, равномерны по толщине, эластичны, обладают хорошей адгезией к металлу, не растворимы в органических растворителях и в воде.

Полимерные пленки получены также из производных АА. Для сопоставления механизма пленкообразования и свойств родственных по составу покрытий, полученных при ЭХИП композиции АА в присутствии формальдегида, в работах [30—33] исследовано формирование полимерных пленок из N-метилолакриламида (N-МАО). Образование активных центров при ЭХИП N-МАО, как и в случае полимеризации системы АА—формальдегид—хлорид цинка—вода, протекает как бы в две стадии: в первой—инициирующие частицы, являющиеся радикалами, образуются при электровосстановлении водорода, во второй—при восстановлении цинк-мономерного комплекса. ЭХИП N-метилолакриламида в водном растворе в присутствии хлорида цинка в гальвано- и потенциостатических условиях электролиза позволяет получить за 2—10 мин на поверхности катода тонкие полимерные пленки, представляющие собой сшитый полимер. Такое сшивание (образование поперечных связей) подтверждается наличием в ИК спектре полимера полосы поглощения в области 1040 см^{-1} , свидетельст-

вующей о наличии $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ связей, которые образуются в процессе поликонденсации за счет метилольных группировок.



Следует отметить, что из N-МАО при ЭХИП в водном растворе, содержащем серную кислоту, на алюминиевом катоде удалось при напряжении 8 В (в течение 5 ч) получить белый осадок в виде порошка [34].

Для того, чтобы полимерное покрытие обладало определенными физико-механическими, защитными и специфическими свойствами, необходимо после проведения ЭХИП полимерное покрытие подвергать дополнительной обработке. В работе [35] исследовано влияние модифицирующих добавок (тиосульфата натрия и мочевины) и методов обработки полимерной пленки (УФ облучения, высокие плотности тока) на водопоглощающую способность и прочность сцепления набухших пленок с металлической подложкой (Al, Ti, Ni, Ст-3). Показано, что обработка полимерной пленки 1 м раствором тиосульфата натрия в течение 1–5 мин приводит к возрастанию прочности сцепления покрытия с подложкой. Увеличение времени воздействия тиосульфата натрия на полимер практически не меняет его сцепляемости с металлом, приводит к росту набухаемости пленки. Водопоглощающая способность этих пленок значительно снижается после их обработки ультрафиолетом (1–10 мин) либо током высокой плотности $3\text{--}5 \cdot 10^3 \text{ А/м}^2$. Эффект обусловлен дополнительным сшиванием полимера.

Для практического применения процесса ЭХИП важное значение имеет изучение механизма иницирования и определение лимитирующей стадии процесса. По изучению механизма иницирования АА в литературе имеются многочисленные работы [5, 7, 27, 36–44], однако нет единого мнения о механизме иницирования. В работе [5] иницирующей частицей считается радикал $[\text{Zn}(\text{OH})\text{AAN}]$; который образуется при электровосстановлении цинк-акриламидного комплекса. По данным работы [36], процесс образования ПАП—результат химической реакции АА с анионной частицей, содержащей ионы хлора, которые образуются в приэлектродном слое после выделения цинка из гидроксокомплекса.

Исследования влияния галогенид-ионов [37] на полярографическое восстановление АА в присутствии цинк-ионов показали, что галогенид-ионы не входят в состав разряжающегося комплекса, а влияют на последующую химическую реакцию полимеризации, которая приводит к появлению открытых токов на полярограммах АА. По

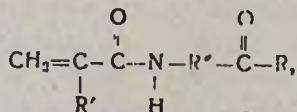
данным работ [38, 39], инициатором является анион $[AAOH]^-$, который опять образуется после восстановления цинк-акриламидного комплекса. Ионный механизм авторы подтверждают тем, что при ЭХИП АА в присутствии ингибитора радикальной полимеризации — гидрохинона — масса и качество покрытий не меняются.

В работе [40] методами классической полярографии, циклической вольтамперометрии и поляризационными измерениями на вращающемся дисковом электроде исследовано катодное восстановление АА в водном растворе, содержащем хлорид алюминия. Сделано предположение, что полимеризация АА, как и в случае применения в качестве инициатора хлорида цинка, протекает по анионному механизму. К такому же выводу пришли авторы работы [41], применяя в качестве инициатора хлорид олова.

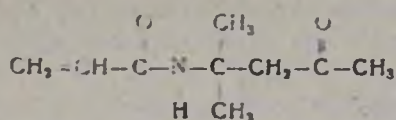
При обобщении этих результатов по полярографическому восстановлению АА в присутствии $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $AlCl_3$, $CrCl_3$, $PbCl_2$ в работе [42] выдвинут полярографический критерий электрохимического иницирования полимеризации АА на поверхности электрода. Этим критерием является снижение и полное подавление предельного тока АА при увеличении концентрации хлорида металла, отнесенное к известному явлению «скрытого предельного тока» по мономеру. Если принять, что полимеризацию на самом деле иницируют анионные частицы типа $[AAOH]^-$, то из данных, приведенных в работе [27], этого не следует, поскольку гидрохинон влияет на массу и скорость образования полимерных пленок. Если же принять, что иницирующая частица имеет радикальную природу, то при увеличении рН скорость ЭХИП должна монотонно возрастать, что не подтверждается экспериментом [27]. Авторы объясняют это тем, что при увеличении рН увеличивается и доля гидролизованной формы формальдегида, которая является электрохимически неактивной [43] и подавляет участие формальдегида в процессах метилолирования и сшивания.

Согласно работам [7, 44], иницирование вызывают активные частицы, образующиеся при электрохимическом восстановлении соединений цинка с молекулярным кислородом, что маловероятно, поскольку по данным работы [27], кислород снижает скорость образования пленки, но полностью процесс полимеризации не подавляется в его отсутствие.

Особый интерес представляют другие производные АА, например, N-3-оксоалкилзамещенные следующей формулы, на основе которых можно получить полимерные покрытия [45]—



где R и R' — водород или алкильный радикал (метил, этил, пропилен и т. д.), R'' — остатки этиленовых углеводородов (метилэтиленовый, 1,1-диметилэтиленовый, 1,1,2-триметилэтиленовый и т. д.). Из таких производных АА наибольшее применение нашел N-3-оксо-1,1-диметилбутилакриламид [46], так называемый диацетонакриламид:



ЭХИП диацетонакриламида проводилась в водных растворах в присутствии минеральных кислот (серной, азотной, соляной) и их солей при концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ до 0,25 моль/л. Концентрацию мономера можно варьировать в широких пределах от 10^{-3} до 10 моль/л. Полимерные покрытия при этом получаются на катоде, изготовленном из различных металлов (стали, железа, алюминия, никея, меди, цинка, кадмия, хрома, титана и т. д.). Иницирование происходит прямым электровосстановлением диацетонакриламида, и электролиз проводят в интервале температур $0-60^\circ$, при напряжении 1—150 В, с продувкой инертным газом. Время образования полимерных покрытий зависит от напряжения и состава системы и резко меняется. Масса полимерного покрытия в основном зависит от напряжения и прямо пропорциональна количеству электричества, пропущенного через ванну [47, 48]. Внешний вид полидиацетонакриламидного покрытия зависит от его толщины и материала катода. Тонкие полимерные покрытия образуются на графите, цирконии, меди и серебре, толстые покрытия—на алюминии. После получения полимерных покрытий их термически обрабатывают при 200° в атмосфере азота. Тонкие полимерные покрытия на основе диацетонакриламида после термической обработки по своим диэлектрическим характеристикам превосходят покрытия, полученные химическим способом. Поскольку эти покрытия имеют высокие диэлектрические характеристики, они считаются перспективными для применения в электротехнической и радиоэлектронной промышленности.

АА легко образует сополимеры с N,N'-метиленабисакриламидом в водных растворах в присутствии хлорида цинка. Полимерные пленки образуются при плотностях тока $3-5 \text{ Ма/см}^2$ на катодах из меди, стали и никеля через 1—2 мин после включения тока. Для интенсификации процесса в работе [49] методом математического планирования эксперимента уточнен состав электролита, при котором получают качественные полимерные покрытия. Оптимальным составом является следующий (моль/л): АА—4,5, N,N'-метиленабисакриламид—0,09, хлорид цинка—0,27. Толщина покрытий зависит от ряда факторов электролиза и находится в пределах 5—100 мкм. В отличие от ПАП они имеют большую механическую прочность и слабо набухают в воде. Твердость покрытий зависит от содержания в системе N,N'-метиленабисакриламида и от продолжительности процесса.

Сшитые полимерные пленки на основе этих мономеров перспективны для получения физиологически активных покрытий [50]. Электрохимическая сополимеризация смеси мономеров с физиологически активным веществом—трипсином—позволяет получить равномерные покрытия требуемой толщины. Процесс проводят при концентрации трипсина 1 г/л, плотности тока $6 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$. Электрохимический процесс сополимеризации в отличие от химической проводится в мягких

условиях—комнатная температура, отсутствие катализатора, что позволяет сохранить структуру иммобилизованных веществ и их максимальную активность.

Показана возможность [51] включить в полимерное покрытие на основе АА и N,N'-метиленисакриламида глюкозооксидазу из водного раствора, содержащего в качестве инициатора и электролита хлорид цинка в потенциостатических условиях электролиза. Покрытия образуются на катоде при потенциалах от $-1,1$ до $-1,4$ В отн. (х.с.э) в течение 2 мин. В этом интервале потенциалов глюкозооксидаза электрохимически устойчива и хорошо адсорбируется, что способствует её включению в полимерное покрытие. При потенциале, меньшем, чем $-1,4$ В, происходят электровосстановление фермента и ингибирование процесса сополимеризации. Полимерные покрытия получены на металлах (никель, сталь и медь), на поверхности которых масса пленок уменьшается от $0,4$ до $0,2$ мг/см², и в этом же ряду ухудшается прочность сцепления с поверхностью металла. Поэтому целесообразно полимерную пленку с содержанием иммобилизованной глюкозооксидазы получать на никелевом электроде. Несмотря на малую толщину полимерных пленок, глюкозооксидаза включается в покрытие, при этом она сохраняет свою каталитическую активность, которая превышает активность фермента в пленках, полученных способом фотохимического иницирования.

Авторами работы [52] получены ПАП на электродах с иммобилизованной глюкозооксидазой, которые могут найти применение для спектроскопического и электрохимического анализа содержания глюкозы в биологических жидкостях. В ходе электрохимической иммобилизации наряду с захватом глюкозооксидазы в структуру полимерного гелевого покрытия происходит адсорбция фермента на частицах электролитического цинка, которые включаются в покрытие. Химическая модификация ПАП глутаровым альдегидом обеспечивает ковалентное связывание фермента, в результате чего ферментативная активность покрытия возрастает вдвое.

Кроме иммобилизации физиологически активных веществ, на основе сополимера АА и N,N'-метиленисакриламида [53] получены тромборезистентные полимерные покрытия.

Полимерные пленки на основе этого сополимера могут быть использованы для фотокопирующих полимерных слоев [54]. Для получения таких слоев используют водорастворимые мономеры, в качестве инициатора—нитрат натрия и первичный ароматический амин, а также добавки желатина и поливинилпирролидона. ЭХИП протекает по свободно-радикальному механизму, причем источником свободных радикалов являются первичный амин и нитрат натрия. В качестве первичных аминов могут быть использованы: *p*-фенилендиамин, *p*-аминобензойная кислота, *p*-нитроанилин, анилин, бензидин, *o*-толуидин и т.д. Подложка изготавливается как из различных металлов, так и из картона и бумаги, на которых нанесено электропроводящее покрытие.

Цикл исследований по получению трехмерных ПП на основе АА и триакрилоилгексагидро-с-сим-триазина (ТГГТ) проведен авторами работы [55]. Показано, что при электролизе водных растворов АА и ТГГТ, содержащих в качестве электролита и инициатора хлорид никеля, на ряде металлов Ti, Al, Cu, Ni, Ст-3, СУ-12, Pt получают трехмерные ПП, имеющие высокие физико-механические показатели. Исследовано влияние различных факторов (плотности тока, концентрации мономеров, времени электролиза, природы металла и т. д.) на качество, массу и толщину ПП. Для выяснения механизма процесса, где предполагается гетерогенный механизм иницирования, важное значение имеет оценка возможности адсорбции полимеризующихся мономеров. В работах [56, 57] подробно исследована адсорбция АА и ТГГТ на гладком платиновом электроде в области потенциалов от 0,0 до 3,0 В (н.в.э.). Для обоих веществ наблюдаются две характерные области адсорбции: область деструктивной адсорбции собственно на Pt-электроде в области потенциалов 0,0—1,5 В с максимумом при 0,4—0,7 В и область адсорбции на оксидном слое PtO_2 с максимумом при 2,2 В. При низких анодных потенциалах скорость адсорбции и адсорбируемость АА выше, чем ТГГТ, но при высоких потенциалах они меняются местами.

Высокая адсорбируемость АА и ТГГТ как в области низких, так и высоких анодных потенциалов, где возможно иницирование полимеризации, позволяет авторам предположить (как для платины, так и для других металлов восьмой группы), что стадия иницирования полимеризации и роста цепи локализована на поверхности, а не является гомогенной. Высокая же степень заполнения поверхности электрода мономером препятствует рекомбинации активных центров и создает благоприятное условие для формирования макрорадикалов, т. е. плотных ПП.

При исследовании электродных процессов в работе [58] показано, что электровосстановление адсорбированной частицы АА на поверхности электрода является первой стадией зарождения полимерной цепи, второй и главной стадией является электровосстановление цинк-акриламидного комплекса.

Из вышеизложенного следует, что в настоящее время уже созданы теоретические основы ЭХИП. Показана возможность синтеза полимерных пленок и покрытий на различных электродных материалах на основе АА, его производных и других виниловых мономеров. На наш взгляд, перспективны получение трехмерных полимерных покрытий на основе этих мономеров, подробное исследование электродных процессов, протекающих при ЭХИП, исследования и учет адсорбции как полимеризующихся мономеров, так и разных компонентов системы, изучение влияния природы электрода-подложки на прочность сцепления и скорость образования полимерных пленок. Эти вопросы в литературе очень слабо освещены.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Мышленникова В. А. — Электрохимические полимерные покрытия. Л., Химия, 1982, 128 с.

2. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — Полимерные покрытия на металлах, М., Наука, 1976, 86 с.
3. Шаповал Г. С., Липатова Т. Э. — Электрохимическое инициирование полимеризации, Киев, Наукова думка, 1977, 236 с.
4. Шаповал Г. С., Городынский А. В. — Усп. хим., 1973, т. 42, № 5, с. 854.
5. Collins G. L., Thomas N. W. — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1977, v. 15, № 8, p. 1819.
6. Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Омельченко И. Ю., Журенков Э. Э. — ЖПХ, 1980, т. 53, № 3, с. 698.
7. Пат. США № 3464960 (1969). США/Sobleski J. F., Zerner M. C. — РЖХим., 1971, 18С285П.
8. Пат. США № 3554872 (1971). США/Hodes H. A., Sobleski J. F., Zerner M. C. — РЖХим., 1971, 18С309П.
9. Смурова Е. В. — Химия и технология высокомолекулярных соединений, М., 1976, т. 10, с. 30.
10. Зытнер Я. Д., Макаров К. А., Лебединская О. К. — Изв. вузов, Химия и хим. технология, 1980, № 12, с. 23.
11. Шаповал Г. С. — Электрохимическое инициирование полимеризации. Автореферат, дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Киев, 1963, 20 с.
12. Зытнер Я. Д., Макаров К. А. — ВМС, 1980, т. 22А, № 11, с. 2612.
13. Зытнер Я. Д., Макаров К. А. — В кн.: Новости электрохимии органических соединений, 1980, Тезисы докладов X Всесоюзного совещания по электрохимии органических соединений, Новочеркасск, 1980, с. 202.
14. Fernandez Otero T. — 33 Reum. Soc. Int. electrochim., Lyon. 6—10 Sept., 1982, Res. develop, v. 2, p. 669.
15. Cvetkovska M., Grcev G., Arson L. J., Mitrov G. J. — Int. Soc. Electrochem. 34th, Meet. Erlanger, Sept. 18—23, 1983. Extend. abst. 1983.
16. Otero T., Fernandez. — Makromol. Chem. Rapid. Commun. 1984, v. 5, № 3, p. 125.
17. Fernandez T., Larrocha M. S., Ugolda J. M. — JUPAC MACRO, 83, 5—9 Sept., 1983, Abstr. Sec. 1, p. 542.
18. Macculum James R., Mckerroz Duncan H. — Brit. Polym. J., 1932, v. 14, № 1, p. 14.
19. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — Пласт. массы, 1974, № 5, с. 28.
20. Миронов В. С., Плескачевский Ю. М., Климанович А. Ф. — ЖПХ, 1981, т. 54, № 1, с. 87.
21. Miostafa J. B. — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1976, v. 14, p. 2327.
22. Ковальчук Е. П., Миркин Л. А., Аксимова Е. И., Плюснина Т. А., Яндкера П., Крупак И. Н. — ЛКМ и их применение, 1986, № 2, с. 33.
23. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — Электрохимия, 1978, т. 14, № 6, с. 861.
24. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — Всесоюзная конф. по электрохимии. Тезисы докладов, М., 1982, т. 2, с. 212.
25. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — ВМС, 1983, т. 25А, с. 1702.
26. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — ВМС, 1983, т. 25Б, с. 468.
27. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — Электрохимия, 1984, т. 20, № 2, с. 154.
28. Авт. свид. № 876198 (1981), СССР/Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — Бюлл. изобр., 1981, № 40.
29. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — В кн.: Новости электрохимии органических соединений, 1980, Тезисы докладов X Всесоюзного совещания по электрохимии органических соединений, Новочеркасск, 1980, с. 195.
30. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — ВМС, 1985, т. 27А, № 11, с. 2370.
31. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я., Новичкова Л. М. — ВМС, 1986, т. 28А, № 2, с. 227.
32. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я., Новичкова Л. М. — В кн.: Новости электрохимии органических соединений, 1986, Тезисы докладов XI Всесоюзного совещания по электрохимии органических соединений, Москва—Львов, с. 1986, с. 278.

33. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я., Новичкова Л. М. — В кн.: Новости электрохимии органических соединений, 1986, Тезисы докладов XI Всесоюзного совещания по электрохимии органических соединений, Москва—Львов, 1986, с. 286.
34. Subramanian R. W., Raff A. V., Gorg B. K. — Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1976, v. 17, № 2, p. 485.
35. Кулагина И. Ю., Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — В кн.: Новости электрохимии органических соединений, 1986, Тезисы докладов XI Всесоюзного совещания по электрохимии органических соединений, Москва—Львов, 1986, с. 285.
36. Тихонова Л. С., Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Хабарова Е. В., Тихонов К. И. — Электрохимия, 1981, т. 17, № 7, с. 880.
37. Тихонова Л. С., Зытнер Я. Д., Макаров К. А., Козлова В. Н., Тихонов К. И. — Электрохимия, 1982, т. 18, № 8, с. 1110.
38. Тихонова Л. С., Зытнер Я. Д., Макаров К. А. — В кн.: Новости электрохимии органических соединений, 1980, Тезисы докладов X Всесоюзного совещания по электрохимии органических соединений, Новочеркасск, 1980, с. 197.
39. Тихонова Л. С., Зытнер Я. Д., Макаров К. А. — Тезисы докладов I Всесоюзной конф. по электрохимии, 1982, т. 2, с. 227.
40. Тихонова Л. С., Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Соколова Л. А. — Электрохимия, 1982, т. 18, № 12, с. 1656.
41. Тихонова Л. С., Макаров К. А., Зытнер Я. Д. — Электрохимия, 1984, т. 20, № 2, с. 232.
42. Тихонова Л. С., Зытнер Я. Д., Макаров К. А. — Электрохимия, 1983, т. 19, № 12, с. 1652.
43. Гейрооский Я., Кута Я. — Основы полярографии. М., Мир, 1965.
44. Poulneil H. J. — Applications of polypolymers. Society of potographic scientists and engineers. Ing Washington, D. C., 1970, p. 102.
45. Пат. № 3567612 (1971), США/Tsuk A. G. — РЖХим., 1971, 24С1387П.
46. Пат. № 3434545 (1969). США/Ehrig R. J., Kundell F. A. — РЖХим., 1970, 12:155611.
47. Bogenschutz A. F., Jostan, J. L., Krusemark W. — Kunststoffe, 1970, Bd 60, № 2, s. 127.
48. Bogenschutz A. F., Jostan J. L., Krusemark W. — Galvanotechnik, 1969, Bd. 60, № 10, s. 750.
49. Тихонова Л. С., Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Костюшкина В. Ю., Тихонов К. И. — ЖПХ, 1981, т. 54, № 8, с. 1867.
50. Авт. свид. № 636393 (1980), СССР/Макаров К. А., Зытнер Я. Д. — Бюлл. изобр., 1980, № 9.
51. Зытнер Я. Д., Макаров К. А., Тихонова Л. С. — В кн.: Новости электрохимии органических соединений, 1980, Тезисы докладов X Всесоюзного совещания по электрохимии органических соединений, Новочеркасск, 1980, с. 203.
52. Тихонова Л. С., Белозерова О. А., Зытнер Я. Д., Макаров К. А. — В кн.: Новости электрохимии органических соединений, 1986, Тезисы докладов XI Всесоюзного совещания по электрохимии органических соединений, Москва—Львов, 1986, с. 177.
53. Авт. свид. № 857198 (1981), СССР/Алесковский В. Б., Макаров К. А., Кольцов С. Н., Зытнер Я. Д., Островидова Т. У., Лебедкина О. К., Михайлов Н. Н. — Бюлл. изобр., 1981, № 31.
54. Пат. США № 3975243, (1976), США/Levinos S. — РЖХим. 1977, 10Т544.
55. Маргарян К. С., Саргисян С. А., Погосян Г. М., Васильев Ю. Б. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 8, с. 511.
56. Маргарян К. С., Саргисян С. А., Погосян Г. М. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 11, с. 720.
57. Маргарян К. С., Саргисян С. А., Васильев Ю. Б., Погосян Г. М. — Электрохимия, 1989, т. 25, № 6, с. 748.
58. Маргарян К. С., Саргисян С. А., Васильев Ю. Б., Погосян Г. М. — Электрохимия, 1990, т. 26, № 1, с. 3.