

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 64, 1 3, 2011 Химический журнал Армении

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.138:512.952

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА
И ТРИАКРИЛОИЛГЕКСАГИДРО-*симм*-ТРИАЗИНА
НА СТАЛЬНОМ АНОДЕ

С. А. САРГИСЯН, К. С. МАРГАРЯН и Р. А. БАКЛАЧЯН

Государственный инженерный университет Армении
Армения, 0009, Ереван, ул.Теряна, 105
E-mail: artsar@web.am

Поступило 20 XII 2010

Электрохимическим методом синтезированы полимерные покрытия на основе акриламида и триакрилоилгексагидро-*симм*-триазина на стальном аноде. Найдены оптимальные параметры электросинтеза. Исследованы физико-механические и антикоррозионные свойства покрытий.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 9.

Потребность в различных полимерных пленках и покрытиях постоянно растет. Полимерные покрытия защищают металлы от воздействия агрессивных сред, придают изделиям электроизоляционные, антифрикционные, антисептические и другие свойства.

Для решения большого круга практических задач требуется не только создание полимерных материалов с заданными строением и свойствами, пригодных для защиты различных металлических конструкций, но и разработка новых высокоэффективных методов их получения. Среди прогрессивных технологий особое место занимает метод электрохимического инициирования полимеризации виниловых мономеров (ЭХИП). Преимущество метода ЭХИП, прежде всего, заключается в том, что полученная полимерная пленка локализована на поверхности электрода.

Другое достоинство метода – достаточно строгая стехиометрия процесса, позволяющая получать полимер заданной структуры и свойства. И, наконец, кинетику

формирования и свойства полимерной пленки можно контролировать в процессе его синтеза [1-3].

Следует отметить, что количество мономеров, из которых можно было бы получить трехмерные полимерные покрытия, представляющие как теоретическую, так и практическую ценность, ограничено. Целью настоящей работы являлось выявление новых мономеров для получения на их основе полимерного покрытия трехмерной структуры, инициируемой окислительно-восстановительной реакцией.

Нами показано, что при электролизе водного раствора акриламида (АА) и триакрилоилгексагидро-*симм*-триазина (ТГГТ) на стальном аноде в присутствии персульфата калия в количестве 0,03-0,06 масс.%, при плотности тока 0,5-4 мА/см^2 на аноде образуются плотные, равномерные по толщине, имеющие глянцевую поверхность трехмерные полимерные покрытия (ПП). В ИК-спектрах сополимерной пленки проявляются полосы поглощения в области 1665 см^{-1} , характерные для $-\text{CO}-\text{NH}_2$ группы, 1450-1560 и 2930 см^{-1} – для $-\text{CH}_2-$ группы. Кроме этого, присутствуют полосы поглощения в областях 1100-1300 и 1500-1700 см^{-1} , характерные для ТГГТ [4]. Полученные результаты указывают на то, что при ЭХИП получается сополимер.

Для успешного осуществления и практического применения ЭХИП необходимо иметь подробные данные о влиянии плотности тока, потенциала, времени электролиза, концентрации мономеров и т.д. на свойства, качества и скорости образования ПП.

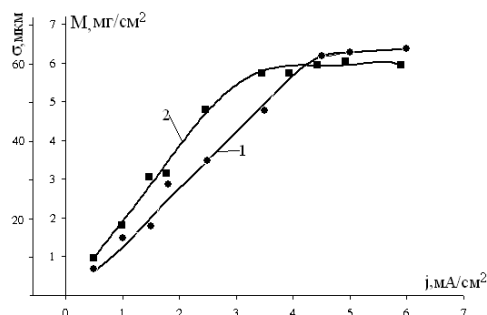


Рис. 1. Зависимость массы (M) и толщины (ma) см ПП от плотности тока. $\tau_{\text{эл}} = 240$ с, $C_{\text{AA}} = 3$ М, $C_{\text{ТГГТ}} = 0.3$ М, $C_{\text{ПК}} = 0.05$ масс. %.

Как видно из рис. 1, при увеличении плотности тока до $j=4 \text{ мА/см}^2$ удельная масса и толщина ПП возрастают; при дальнейшем увеличении плотности тока ($j>5 \text{ мА/см}^2$) оба параметра снижаются, что в дальнейшем отрицательно влияет на качество покрытий из-за наплывов. Это объясняется тем, что при увеличении плотности тока скорость образования активных центров ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) резко увеличивается, часть радикалов образовавшихся на поверхности электрода уходит с поверхности в раствор и там начинается процесс инициирования и рост полимерной цепи. Для получения качественных ПП процесс инициирования и полимеризации должен осуществлять-

ся только на поверхности. Влияние концентрации инициатора на массу ПП представлено на рис. 2 (кр.1). Как видно, оптимальной концентраций ПК для выбранной системы является 0,05 масс.%. При увеличении концентрации ПК выше указанной возрастает скорость полимеризации и начинает действовать солевой эффект [5]. Оба фактора благоприятствуют росту макромолекул в объеме. При увеличении времени электролиза до 180-240 с масса и толщина ПП линейно возрастают, но при $\tau > 240$ с увеличение массы и толщины вследствие блокировки металла полимером замедляется.

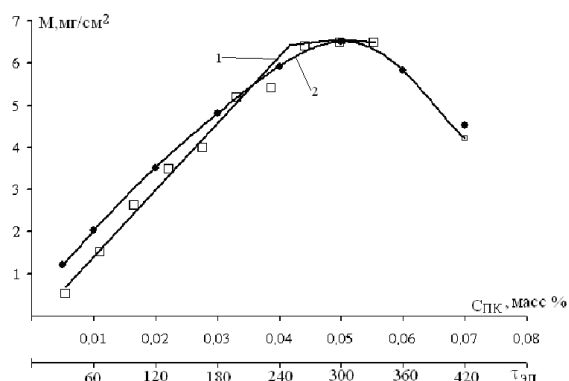


Рис. 2. Зависимость массы (М) ПП от $\tau_{эл}$ (времени электролиза) и концентрации ПК, при $j=4$ ma/cm^2 .

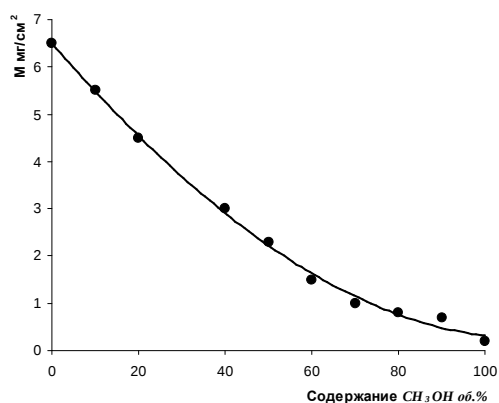


Рис. 3. Зависимость М (массы) ПП от содержания метанола в растворителе.

Известно, что на электрохимическую реакцию иницирования и топологию полимеризации может влиять также природа растворителя [6]. В связи с этим нами исследовано влияние метанола на массу полученного на аноде ПП. Как видно из рис. 3, при увеличении содержания CH_3OH в смешанном растворителе масса ПП уменьшается, что, по-видимому, связано с образованием продукта окисления метанола – муравьиного альдегида, ингибирующего процесс полимеризации [5], а также

конкуренцией метанола с мономером в адсорбционных процессах. Следует отметить, что при добавлении метанола с уменьшением массы ухудшается и адгезия ПП.

Установлено, что скорость образования ПП на поверхности стального анода возрастает с увеличением концентрации мономеров. Оптимальной концентрацией основного мономера АА является 2,5-3 *моль/л*. При дальнейшем повышении концентрации мономеров увеличения скорости образования ПП не наблюдается.

Термогравиметрические исследования показывают, что сополимерное ПП наиболее стабильно и при 260°C теряет 8% веса, в то время как ПАА в той же области теряет 25% веса.

Для того, чтобы ПП и при ЭХИП обладали определенными физико-механическими, защитными или специфическими свойствами, необходимо после получения покрытия подвергать дополнительной обработке. Во-первых, нужно освободиться от не вошедшего в реакцию мономера и следов электролита, для чего несколько раз промывают дистиллированной водой. После этого ПП подвергают ступенчатой сушке, сначала при 20-25°C в течение 1-2 *ч*, потом при 50-70°C в течение 20-40 *мин* до постоянной массы.

Таблица

**Некоторые сравнительные физико-механические показатели ПП,
синтезированных на аноде АА-3М ТГГТ=0,3М.
Спк = 0,05 масс. %, $j = 4 \text{ мА/см}^2$, $\tau_{эл} = 240 \text{ с}$**

Физико-механические показатели	ПП, полученные на стальном катоде	ПП, полученные на стальном аноде в воде	ПП на аноде, обр. тиосульфатом натрия	ПП на аноде в воде: метанол, % (50:50)
1. Толщина, <i>мкм</i>	60	60	62	55
2. Адгезия по методу решетчатых надрезов, баллы	1-2	1	1	2
3. Прочность ПП на удар, <i>Н·м</i>	4,1-4,3	4,5-4,6	4,6-4,8	3,8-4
4. Водостойкость, <i>сут.</i>	5-6	11-14	20-27	3-4
5. Солестойкость (3% раствор NaCl), <i>сут.</i>	—	8-10	15-20	2-3
6. Стойкость в органич. растворителе, <i>сут.</i>	—	12-14	30-36	5-7

Следует отметить, что при сушке ПП протекают различные физико-химические процессы, которые определяют качество покрытий. Кроме такой обработки, нами

исследовано влияние модифицирующих добавок (тиосульфат натрия, мочевины) на физико-механические свойства полученных ПП (табл.). Как видно из данных таблицы, ПП, полученные на аноде, имеют более высокие физико-механические показатели, чем ПП, полученные на катоде, по-видимому, вследствие того, что амидные группы АА более сильно взаимодействуют с положительно заряженной поверхностью.

Результаты элементного анализа показывают включение серы из модифицирующего вещества в состав ПП. Обработка покрытий, по-видимому, приводит к дополнительной сшивке полимера, что приводит к повышению этих показателей (табл.).

Таким образом, показана принципиальная возможность электроформирования трехмерных ПП на основе акриловых мономеров, изучены процессы, протекающие при ЭХИП, и некоторые физико-механические показатели. В последнее время большое внимание исследователей привлекают поиск и разработка материалов, предназначенных для контакта с тканями и биологическими средами организма. Особое внимание при этом обращают на структуру и состав поверхности материалов, а также на ее биосовместимость, способность к биodeградации и антимикробную активность [7, 8]. В этом отношении выбранная нами как система, так и электрохимический метод формирования ПП, могут быть весьма полезными и перспективными для создания биоактивных полимеров и покрытий.

Экспериментальная часть

Для ЭХИП в качестве источника питания использовали гальваностат "ТЕС-2 М", для регистрации потенциала – потенциостат марки "П-5827". Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод "ЭВЛ-1М1". Рабочие аноды площадью 6 см² перед опытом подвергали механической шлифовке, обезжириванию ацетоном или эфиром, травлению в концентрированной соляной кислоте и многократной промывке дистиллированной водой. В качестве катода использовали стеклоуглеродные пластинки той же поверхности (6 см²). Толщину покрытий определяли микрометрическим (марки "ИЧ 10 МН") и магнитным ("ИТП-1") методами. ИК-спектры полимеров снимали на спектрометре "Specord UV-VIS", используя мелкодисперсные порошки, запрессованные в таблетки с КВг или свободных пленок. ТГА пленок проводили на воздухе на дериватографе "МОМ" (Венгрия) системы "Паулик-Паулик-Эрдей". Навеска образцов составляла 20-50 мг, скорость повышения температуры 5°/мин. Диэлектрические характеристики снимали на термостатируемой ячейке "ЯД-4" (диаметр электродов 10 мм) с мостом переменного тока "Е7-4". Адгезию определяли методом решетчатого надреза, прочность на удар – на приборе "У-1А", согласно методикам, описанным в [9]. Обработку или модификацию полимерных пленок производили 1 н раствором тиосульфата натрия в течение 3-5 мин. После окончания

электрополимеризации снимали электрод с образовавшимся покрытием, тщательно промывали дистиллированной водой и сушили до постоянной массы.

**ԱՎԿՐԼԱՍԻՐԻ ԵՎ ՏՐԻԱՎԿՐԼՈՒԼՀԵՔՍԶԻՐԻՆ-*սիմ*-ՏՐԻԱԶԻՆԻ
ԷԼԵԿՏՐԱՔԵՄԻԱԿԱՆ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ՊՈԴՊԱՏԵ ԱՆՈԴԻ ՎՐԱ**

Ս. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Կ. Ս. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ և Ռ. Ա. ԲԱԿԼԱՉՅԱՆ

Ակրիլամիդի և տրիակրիլոլհեքսահիդրո-սիմ-տրիազինի հիման վրա էլեկտրաքիմիական եղանակով պոդպատե անոդի մակերևույթին սինթեզվել են պոլիմերային ծածկույթներ: Գտնվել են էլեկտրասինթեզի օպտիմալ պայմանները:

Ուսումնասիրվել են այդ ծածկույթների ֆիզիկա-մեխանիկական և հակակոռոզիոն հատկությունները:

**ELECTROCHEMICAL COPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE
AND TRIACRYLOYLHEXAHYDRO-*sim*-TRIAZINE
ON THE STEEL ANODE**

S. H. SARGSYAN, K. S. MARGARYAN and R. A. BAKLACHYAN

State Engineering University of Armenia
105, Teryan Str., Yerevan, 0009, Armenia
e-mail: artsar@ web.am

The electrochemical method synthesizes polymeric coverings on the basis of acrylamide and triacryloylhexahydro-*sim*-triazine on the steel anode. Optimum parameters of electrosynthesis are found. Physicomechanical and anticorrosive properties of coverings are investigated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Макаров К.А., Зытнер Я.Д., Мышленикова В.А.* Электрохимические полимерные покрытия. Л., Химия, 1982, 128 с.
- [2] *Алексеева Т.А., Шаповалов В.А., Безуглый В.Д.* Успехи в области электрохимической полимеризации / В кн.: Ион-радикалы в электродных процессах. М., Наука, 1983, с. 265.
- [3] Электрохимия органических соединений в начале XXI века / под ред. В.П. Гультия, А.Г. Кривенко, А.П. Томилова. М., Спутник+, 2008, 578 с.
- [4] *Каршак В.В., Панкратов В.А., Комарова Л.И.* // Известия АН СССР, сер. хим., 1983, №10, с. 2369.
- [5] *Кавальчук Е.П., Миркин Л.А., Лаврищев Л.П.* // ЛКМ и их применение, 1980, №2, с.18.
- [6] *Шаповал Г.С., Городынский А.В.* // Успехи химии, 1973, т. 42, №5, с. 854.
- [7] *Julio San Roman* // Mat 5th Eur. Polym. Federation Symp. of Polymeric Materials. Basel. Switzerland, October 9-12, 1994, p. 171.
- [8] *Островидова Г.У., Макеев А.В.* // ЖПХ, 2002, т. 75, №1, с. 1509.
- [9] *Карякина М.И.* Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. М., Химия, 1977, с. 240.