

УДК 541(64+13):547(39+281.1)

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК
НА МЕТАЛЛАХ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АКРИЛАМИДА
И ФОРМАЛЬДЕГИДА**

Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я.

Исследован процесс образования полимерных пленок на металлических катодах при электрохимическом инициировании полимеризации в системе акриламид – формальдегид – хлорид цинка – вода. Установлена динамика формирования покрытий в гальвани- и потенциостатическом режимах электролиза. Показано, что полученные пленки представляют собой полиметилоламиды сетчатой структуры. Степень спшивания полимерных осадков и скорость их осаждения на металле зависят от концентрации акриламида и формальдегида, их соотношения, pH раствора, потенциала электролиза, материала катода.

В настоящее время продолжается поиск и исследование новых систем, позволяющих получать полимерные пленки и покрытия на металлах методом электрохимического инициирования полимеризации мономеров [1–4]. Среди таких систем особый практический интерес представляют композиции, в которых растворителем является вода, однако получаемые из них полимерные покрытия (обычно на основе акриламида и его производных) обладают низким качеством и растворимы в воде [5].

Одним из возможных вариантов придания нерастворимости полиакриламиду является химическая обработка его формальдегидом [6]. Метод электрохимического инициирования позволяет значительно упростить получение подобных спицых формальдегидом полиакриламидных пленок, объединив в одном процессе полимеризацию, метилирование и нанесение покрытия на металл. Осаждение полимера на металле легко проходит при комнатной температуре в нейтральной и кислой средах. Последнее особенно ценно, так как в таких растворах полученные при электрохимическом инициировании полимеризации метилоламиды способны конденсироваться с образованием метиленовых или эфирных соединений пространственной структуры [7–8]. Все это делает целесообразным исследование возможностей получения полимерных пленок на металлах в системе акриламид – формальдегид – вода методом электрохимического инициирования полимеризации, а также установление закономерностей влияния различных факторов на их качество и скорость образования.

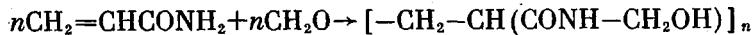
Электрохимическое инициирование полимеризации проводили в стеклянном электролизере без диафрагмы с помощью потенциостата П-5848, используя в качестве катодов различные металлы, а в качестве анода – платину. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М1. Акриламид дополнительно перекристаллизовывали по методике [9]. В качестве инициатора полимеризации применяли хлорид цинка марки х.ч. ИК-спектры полимеров снимали на спектрометрах «Perkin – Elmer» и UR-20.

Предварительные эксперименты показали, что, в отличие от акриламидных растворов, при электрохимической полимеризации акриламида в присутствии формальдегида образование полимера на катоде¹ существенно ускоряется (в 4–20 раз), причем получаемая пленка отличается от чисто полиакриламидной как по качеству, так и по составу. Она прозрачна и равномерна по толщине, обладает твердостью и хорошим

¹ Исследуемая система позволяет получать полимерные пленки и на аноде, однако в настоящей работе будут рассмотрены только катодные процессы.

сцеплением с металлом, нерастворима в воде и в наиболее широко используемых растворителях. Наибольшая набухаемость пленок (500–700 вес. %) наблюдается в петролейном эфире и в концентрированном растворе едкого натра.

Согласно ИК-спектроскопическим данным, в полученных пленках обнаруживается серия полос 1035, 1330 и 1400 см⁻¹, соответствующая колебаниям OH-группы в первичных спиртах, что свидетельствует об образовании в полимере метилоламидных групп –NH–CH₂OH по реакции



Кроме того, в спектрах наблюдается полоса 1130 см⁻¹, которую можно отнести к колебаниям алкильных простых эфиров –CH₂–O–CH₂– [10]. Наличие этой полосы свидетельствует о спшивании полиакриламидной пленки в результате конденсации метилоламидных групп. Степень такого

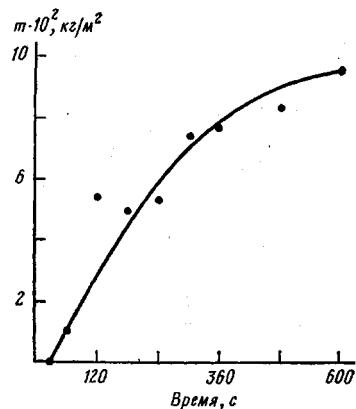


Рис. 1

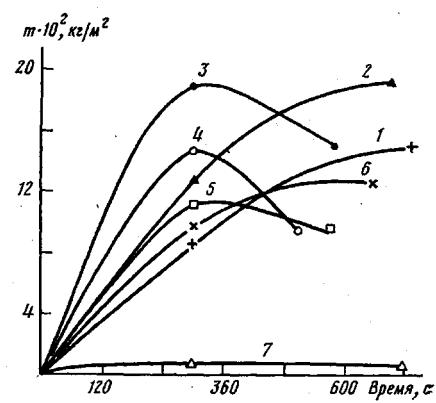


Рис. 2

Рис. 1. Изменение массы катодного полимерного осадка во времени при гальваностатическом электролизе. Плотность тока 10 А/м². Состав раствора, моль/л: акриламид – 7, формальдегид – 7, хлорид цинка – 0,01; pH 5

Рис. 2. Изменение массы катодного полимерного осадка во времени при потенциостатическом электролизе. Потенциал катода, В: –1,14 (1), –1,16 (2, 7), –1,2 (3), –1,4 (4), –1,5 (5), –1,6 (6). Состав раствора, моль/л: акриламид – 7, формальдегид – 7, хлорид цинка – 0,05 (1–6), 7 – без хлорида цинка; pH 5

спшивания оказалась сильно зависящей от условий электролиза и состава электролита. Понижение степени спшивания, непосредственно обнаруживаемое по увеличению набухаемости и растворимости пленки в воде, всегда однозначно коррелировалось с уменьшением интенсивности полосы 1130 см⁻¹ на ИК-спектрах.

Динамика формирования высокомолекулярной пленки на катоде в исследуемой системе при гальвано- и потенциостатическом режимах электролиза представлена на рис. 1 и 2. Образование пленки в обоих случаях начинается практически сразу после включения тока и идет с постоянной скоростью, которая затем понижается во времени вследствие блокировки металла полимером. При гальваностатическом режиме сразу после полной блокировки начинается выделение под пленкой газообразного водорода. Это обстоятельство делает указанный режим неприемлемым для получения качественных покрытий, так как вследствие газовыделения последние становятся пористыми и неравномерными по толщине. При потенциостатическом же электролизе газовыделение, а следовательно, и подобные дефекты, практически отсутствуют, так как с возраста-

нием блокировки электрода полимером уменьшается и протекающий через него ток. Получение пленок при постоянном потенциале имеет то преимущество, что после полного перекрытия катода высокомолекулярным продуктом происходит удаление из пленки низкомолекулярных фракций и ее электроосмотическая отсушка, приводящие к уменьшению массы пленки со временем (рис. 2) и к образованию плотных водонерастворимых осадков. Поэтому в дальнейших экспериментах использовался только потенциостатический электролиз.

Как видно из рис. 2, в первые минуты электролиза масса полимерного осадка на катоде m нарастает во всех случаях линейно со временем. Это позволило в дальнейшем оценивать скорость образования полимера на катоде как dm/dt , ограничивая общую длительность электролиза пятью минутами.

Наиболее важным фактором, определяющим качество пленок, скорость их образования и толщину, является мольное соотношение акриламида и формальдегида в растворе, поскольку именно от него зависит степень их спшивания. Как следует из рис. 3, при мольном соотношении

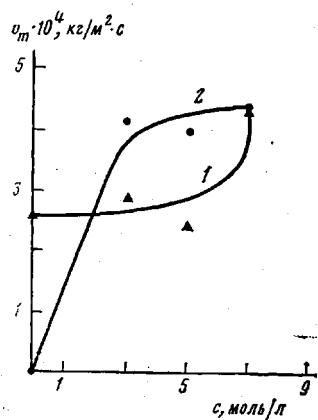


Рис. 3

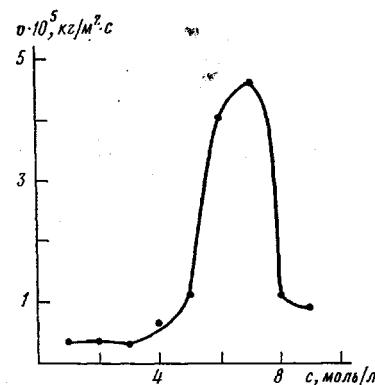


Рис. 4

Рис. 3. Влияние концентрации формальдегида (1) и акриламида (2) на скорость образования полимерной пленки на катоде. Концентрация акриламида 7 (1), формальдегида 7 (2), хлорида цинка 0,05 моль/л (1, 2). $\varphi = -1,16$ В

Рис. 4. Зависимость скорости осаждения на катоде полимерной пленки от концентрации акриламида и формальдегида (акриламид : формальдегид = 1 : 1, плотность тока 30 А/м²)

формальдегид : акриламид < 1 скорость образования осадка на катоде практически такая же, как и в отсутствие формальдегида (рис. 3, кривая 1). Это указывает на то, что при малых содержаниях формальдегида его участие в образовании пленки и в процессах спшивания незначительно. Последнее подтверждается и ИК-спектроскопическими данными. Спшивание начинает протекать только при мольном соотношении, большем единицы, а скорость роста пленки становится пропорциональной концентрации акриламида в растворе (рис. 3, кривая 2). Одновременно с увеличением скорости образования общее повышение концентрации мономеров (акриламид : формальдегид = 1 : 1) в растворе увеличивает равномерность пленки по электроду и ее среднюю толщину. Лишь при концентрациях акриламида и формальдегида свыше 7 моль/л указанная закономерность нарушается из-за достижения предела растворимости акриламида и начинаяющихся вследствие этого процессов кристаллизации на катоде (рис. 4). Таким образом, наибольшая скорость образования пленки с хорошо спитой структурой достигается в растворах, содержащих эквивалентное акриламиду или избыточное количество формальдегида при концентрациях акриламида 5–7 моль/л.

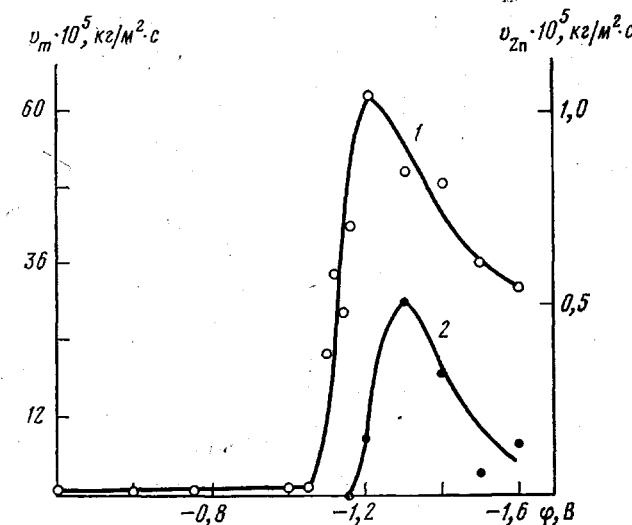


Рис. 5. Влияние потенциала катода на скорость осаждения на нем полимера (1) и цинка (2). Состав раствора, моль/л: акриламид – 7, формальдегид – 7, хлорид цинка – 0,05

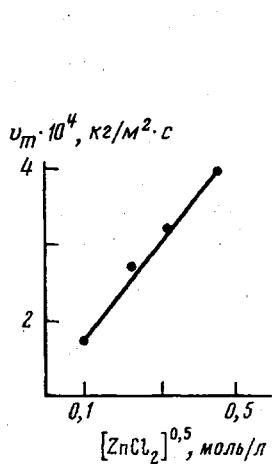


Рис. 6

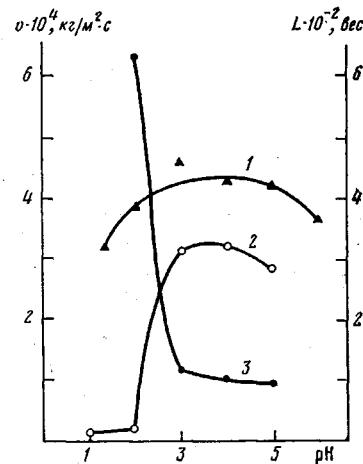


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость скорости осаждения полимера на катоде от концентрации хлорида цинка. Состав раствора, моль/л: акриламид – 7, формальдегид – 7. Плотность тока 10 А/м²

Рис. 7. Влияние pH раствора на скорость осаждения на катоде полимерной пленки (1, 2) и ее набухаемость L (3). Состав раствора, моль/л: акриламид – 7, формальдегид – 7, хлорид цинка – 0,05 (1) и 0,4 (2, 3). 1 – φ = -1,16 В; 2, 3 – плотность тока 10 А/м²

Образование сплошной формальдегидом поликарбамидной пленки на катоде происходит как в растворе без добавок, так и при наличии в нем хлорида цинка. Однако введение последнего в электролит ускоряет процесс в 10–20 раз².

² Приведенные данные, а также возможность протекания электрохимического инициирования полимеризации при потенциалах ниже потенциала восстановления цинка, различие в качестве пленки, полученной при φ = (-0,5)–(-1,05) и φ ≥ |-1,1| В, позволяют предположить различный механизм инициирования в указанных областях потенциалов. Образование активных частиц происходит в результате катодного восстановления ионов водорода при φ < |-1,1| В [11] или акриламидного комплекса цинка при φ ≥ |-1,1| В [12].

Зависимость скорости осаждения полимера на катоде от поляризации в присутствии хлорида цинка носит сложный характер (рис. 5). При $\varphi \leqslant |-1,05|$ В, когда инициирующая роль цинка не проявляется, скорость мала, а при $\varphi \geqslant |-1,1|$ В – резко возрастает (рис. 5, кривая 1). Одновременно пленка становится плотной, хорошо сцепленной с основой, слабонабухшей. Под пленкой происходит осаждение металлического цинка, количества которого растет с повышением потенциала (рис. 5, кривая 2). При дальнейшем увеличении поляризации катода ($\varphi > |-1,2|$ В) полимеризация на нем ускоряется, но одновременно из-за избытка инициирующих частиц около электрода в образующейся пленке растет доля низкомолекулярных водорастворимых фракций. Это приводит к ухудшению качества пленки и к понижению скорости осаждения полимера на катоде. Кроме того, увеличение поляризации усиливает подщелачивание зоны между пленкой и электродом, что способствует растворению ранее выделившегося на катоде металлического цинка.

В области потенциалов $(-1,05)–(-1,2)$ В при фиксированном токе скорость осаждения полимера возрастает пропорционально квадратному корню из концентрации хлорида цинка в растворе (рис. 6), свидетельствуя о радикальном механизме электрохимического инициирования полимеризации в исследуемой системе. Однако при концентрации хлорида цинка выше 0,3 моль/л указанная закономерность нарушается по тем же причинам, что и при повышенных поляризациях. Таким образом, обеспечение высокой скорости образования пленки при одновременном сохранении ее качества и минимального загрязнения раствора водорастворимыми функциями требует строго определенной скорости образования инициирующих цинкодержащих частиц на катоде, а следовательно, использования определенных концентраций хлорида цинка (0,01–0,3 моль/л) и поляризаций $(-1,1)–(-1,2)$ В.

На скорость образования и качество пленок оказывает влияние pH раствора. В кислой среде вследствие поликонденсации образующиеся покрытия имеют сетчатую структуру. При этом как в гальваностатическом, так и в потенциостатическом режимах электролиза максимальное сшивание (минимальная набухаемость) и скорость роста пленки обеспечиваются в интервале pH 3–5 (рис. 7). При pH < 2 скорость роста пленки заметно уменьшается из-за увеличения доли тока, идущей на побочную реакцию выделения водорода. Газовыделение приводит к перемешиванию приэлектродного слоя, увеличивая отвод продуктов полимеризации в глубь раствора.

Существенное влияние на формирование пленок оказывает природа катодного материала. Из приведенных ниже данных следует, что скорость образования пленки возрастает в ряду Ti < Al < Cu < Fe (состав раствора, моль/л: акриламид – 7, формальдегид – 7, ZnCl₂ – 0,4; pH 3, плотность тока 10 A/m²).

Материал катода	титан	алюминий	медь	сталь
Скорость роста $v_m \cdot 10^4$, кг/м ² ·с	0,18	0,58	2,96	3,13

Вероятно, на металлах с плотной окисной пленкой (Ti, Al) повышается перенапряжение разряда цинка, что ведет к уменьшению скорости инициирования, обеспечиваемого восстановлением цинакриламидного комплекса.

Авторы выражают благодарность В. И. Сергиенко и С. Ф. Богдану за помощь в получении ИК-спектров полимерных пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. Электрохимия, 1978, т. 14, № 6, с. 861.
2. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. Рукопись деп. в ВИНИТИ, М., Деп. № 422-81.
3. Алексеева Т. А., Шаповалов В. А., Безуглый В. Д. В кн.: Новости электрохимии органических соединений. Новочеркасск: Новочеркасск. политехн. ин-т, 1980, с. 187.

4. Зытнер Я. Д., Макаров К. А., Лебедкина О. К. Лакокрасочные материалы и их применение, 1980, № 2, с. 18.
5. Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Омельченко И. Ю., Журенков Э. Э. Ж. прикл. химии, 1980, т. 53, № 3, с. 698.
6. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.-Л.: Химия, 1966, с. 360.
7. Ростовский Е. Н., Новиков Л. М. Ж. прикл. химии, 1968, т. 41, № 2, с. 346.
8. Schildknecht C. Polymer process. N. Y.: Intersci. publ., 1956, p. 303.
9. Савицкая М. Н. Ж. прикл. химии, 1959, т. 32, № 8, с. 1797.
10. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 444 с.
11. Mengoli G. Advances Polymer Sci., 1979, v. 33, p. 1.
12. Collins G. L., Thomas N. W. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 8, p. 1819.

Институт химии Дальневосточного
научного центра Академии наук СССР

Поступила в редакцию
24.III.1982

ELECTROCHEMICAL PREPARATION OF POLYMER FILMS ON METALS FROM AQUEOUS SOLUTIONS OF ACRYLAMIDE AND FORMALDEHYDE

Kolzunova L. G., Kovarskii N. Ya.

Summary

The process of formation of polymer films on metallic cathodes during electrochemical initiation of polymerization in the system: acrylamide – formaldehyde – zinc chloride – water has been studied. The dynamics of formation of coatings in galvanic and potentiostatic regimes of electrolysis was established. The obtained films were shown to be polymethylolamides of the network structure. The degree of crosslinking of polymer precipitates and the rate of their precipitation onto metal depend on the concentration of acrylamide and formaldehyde, their ratio, pH of solution, potential of electrolysis, material of the cathode.