

УДК 541(135+64)

ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА КАТОДАХ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ N-МЕТИЛОЛАКРИЛАМИДА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я., Новичкова Л. М.

Исследованы механизм и условия образования полимерных покрытий на катоде при электрохимическом инициировании полимеризации N-метилолакриламида в кислых (рН 1–6) водных растворах. Показано, что при $\varphi = -0,5 \div -1,1$ В как в отсутствие добавок в растворе, так и при наличии в нем хлорида цинка инициирование полимеризации осуществляется активными частицами, образующимися при восстановлении водорода, а при $\varphi \geq -1,1$ В – радикалами, генерируемыми при восстановлении цинк-мономерного комплекса. Проведен сопоставительный анализ механизма пленкообразования и свойств родственных по составу покрытий, получаемых при электрохимическом инициировании полимеризации N-метилолакриламида и композиции акриламид – формальдегид.

Электрохимическое инициирование полимеризации (ЭХИП) N-метилолакриламида (N-МАА) с целью получения на его основе полимерных покрытий на металлах к настоящему времени не исследовано. Однако возможность нанесения таких покрытий представляет не только самостоятельный интерес, но и позволяет провести сопоставительный анализ механизма и кинетики пленкообразования при полимеризации N-МАА и при сополимеризации акриламида и формальдегида, когда родственные по составу полимерные осадки образуются из различных исходных мономеров [1, 2].

N-МАА представляет собой водорастворимый мономер $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$, в щелочной среде (рН 8–10) гидролизующийся до акриловой кислоты с отщеплением формальдегида. В нейтральных и слабокислых растворах N-МАА устойчив. Химическая полимеризация N-МАА в водных растворах возможна под действием инициирующей композиции хлорид цинка – персульфат калия – метабисульфид натрия [3].

С учетом приведенных выше данных мы попытались в настоящей работе изучить механизм и условия образования поли-N-МАА при катодном ЭХИП соответствующего мономера из кислых (рН 1–6) растворов как в присутствии хлорида цинка, персульфата калия, так и без них и сопоставить полученные результаты с процессом ЭХИП акриламида и формальдегида.

N-МАА синтезировали по методике [4].

Электролиз проводили в стеклянной ячейке без диафрагмы. В качестве источника питания и для получения потенциостатических и потенциодинамических данных использовали потенциостат П-5848.

Катодами служили цилиндрические стержни площадью 0,00013 м², изготовленные из нержавеющей стали 1Х18Н9Т, анодами – платиновые пластины. Электрод сравнения – хлорсеребряный ЭВЛ-1М3, снабженный капилляром Луггина, заполненным рабочим раствором. Рабочие электроды перед электролизом подвергали механической шлифовке, обезжириванию окисью магния, декапированию в концентрированной серной кислоте и промывке.

ИК-спектроскопические исследования полимеров проводили на спектрометре «Perkin – Elmer-577», используя мелкодисперсные порошки, запрессованные в таблетки с КВг. Набухаемость полимерных пленок в воде определяли по методикам [5, 6].

Поляграфические исследования осуществляли с помощью осциллографического полярографа ПО-5122 в герметичной стеклянной ячейке, дегазируемой аргоном, на ртутном капающем катоде по трехэлектродной схеме. Фоном служил 0,1 н. LiClO₄.

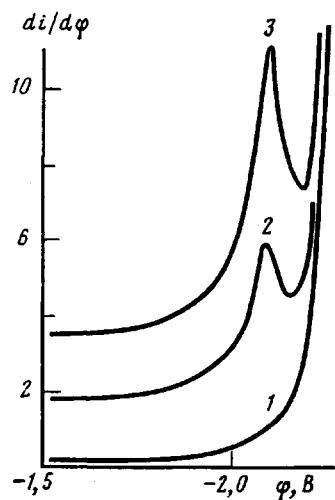


Рис. 1

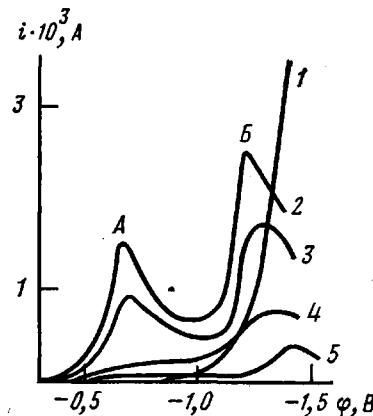


Рис. 2

Рис. 1. Дифференциальные осциллографические полярограммы 0,1 н. LiClO₄ (1) и N-МАА (2, 3) с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ (2) и $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (3)

Рис. 2. Поляризационные кривые стального катода в водном растворе хлорида цинка 0,25 моль/л (1) и его же с добавками N-МАА в количествах 1 (2), 2 (3), 4 (4), 6 моль/л (5). Пояснение в тексте

Полярографирование раствора N-МАА показало, что мономер способен восстанавливаться в катодной области потенциалов, давая четкую воспроизводимую дифференциальную волну с максимумом при $\varphi = -2,1$ В (рис. 1). Процесс восстановления N-МАА необратим, о чем свидетельствует отсутствие пика на анодной ветви полярограммы ($di/d\varphi$)— φ . Отсюда следует, что мономер восстанавливается с раскрытием двойной связи и прямое ЭХИП N-МАА возможно лишь при высоких катодных потенциалах. Однако для практики нанесения полимерных покрытий методом ЭХИП мономеров интерес представляет не ртуть, а железные сплавы, на которых достижение таких высоких потенциалов сопровождается параллельно с полимеризацией N-МАА бурным протеканием реакции выделения водорода ($2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$), который препятствует осаждению полимера на электроде. Вместе с тем эксперименты показали, что электролиз N-МАА в водном растворе, содержащем персульфат щелочного металла либо хлорид цинка и без них, приводит к появлению на стальном катоде полимерной пленки уже при незначительной поляризации ($\varphi \geq -0,5$ В)¹.

На катодных поляризационных кривых (рис. 2), снятых в водных растворах N-МАА — хлорид цинка, видны две волны, спады на которых обусловлены образованием полимерного осадка, экранирующего катод. Обе волны расположены при катодных потенциалах, меньших $-2,1$ В. Первая волна ($\varphi = -0,5$ В), образующаяся независимо от наличия соли в растворе, связана с реакцией восстановления ионов водорода (пик А): высота ее увеличивается при подкислении раствора. В области потенциалов второй волны происходит восстановление цинка (пик Б) и выделение его на катоде под полимерной пленкой в виде металлического подслоя.

Скорость нарастания полимера на электроде при потенциалах $-0,5 \div -1,1$ В (область восстановления водорода) очень мала и составляет $(4-5) \cdot 10^{-4}$ кг/м²·с при $\varphi = (-1,0 \div -1,1)$ В и концентрации N-МАА 3 моль/л (рис. 3). При этом образуется тонкое, слабо сцепленное с под-

¹ Применение в качестве инициаторов персульфатов приводит после отключения тока к постполимеризации и полной конверсии мономера в растворе уже через 24 ч. Использование хлорида цинка не дает такого нежелательного постэффекта, и полимер ни в растворе, ни на аноде не образуется. Поэтому цинк-мономерная композиция исследована более подробно.

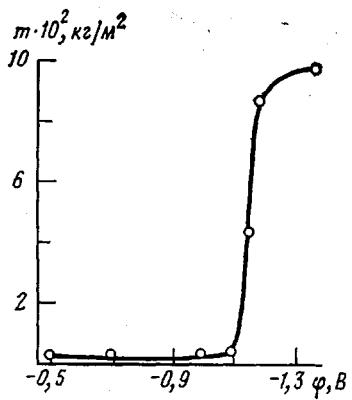


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость массы полимерного осадка от потенциала катода.
Содержание N-МАА 3 моль/л; хлорид цинка – 0,25 моль/л; pH 5

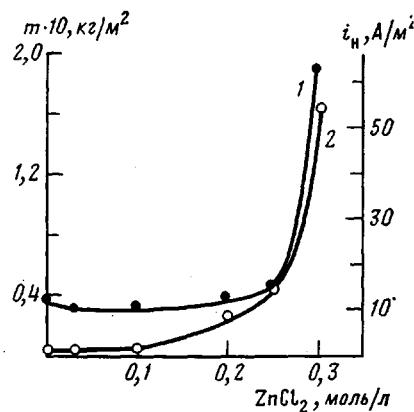
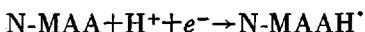


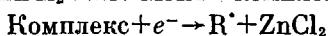
Рис. 4

Рис. 4. Влияние концентрации хлорида цинка на начальную плотность тока (1) и массу полимерного покрытия (2). Концентрация N-МАА 3 моль/л; $\varphi = -1,16$ В

ложкой покрытие. В области потенциалов восстановления цинка ($\varphi > -1,1$ В) скорость полимеризации на стальном катоде резко (в 20–50 раз) возрастает, так что формирование полимерного слоя завершается за 2–5 мин электролиза. Образующиеся при этом пленки полимера отличаются сплошностью, равномерностью, хорошим сцеплением с металлом и существенно меньшей набухаемостью (12–19 вес. %), чем образующиеся при $\varphi = -0,5 \div -1,1$ В. Такая зависимость качества осадков полимера и скорости их формирования от величины катодной поляризации свидетельствует о существовании двух механизмов инициирования полимеризации N-МАА. При $\varphi = -0,5 \div -1,1$ В, когда восстановление цинка и мономера еще невозможно, фиксируемое инициирование может осуществляться только активными частицами, образующимися при восстановлении водорода [7]



Такой же механизм наблюдается и при отсутствии инициаторов в мономерном растворе. Тогда как в растворах, содержащих хлорид цинка, при $\varphi > -1,1$ В инициирование полимеризации обусловлено активными частицами, образующимися при восстановлении цинк-мономерного комплекса:



Существование комплекса цинка и N-МАА подтверждают данные по влиянию концентрации мономера на поляризационные характеристики электрода в растворах N-МАА – хлорид цинка. Увеличение содержания N-МАА при постоянной концентрации $ZnCl_2$ приводит к смещению потенциала полуволны разряда цинка в сторону более отрицательных значений и к понижению высоты волны (рис. 2).

Значительно ускоряется полимеризация N-МАА только после достижения потенциала разряда цинка (рис. 2 и 3). Особенно заметно это при проведении ЭХИП N-МАА при фиксированном потенциале, несколько меньшем $\varphi_{o,n}^{N\text{-MAA}}$. В этом случае заметное восстановление цинка начинается лишь при достижении определенной концентрации его соли в растворе, о чем свидетельствует резкое возрастание величины начального тока i_h при потенциостатическом электролизе (рис. 4, кривая 1). Одновременно

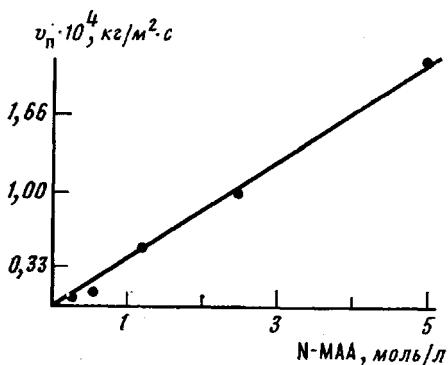


Рис. 5

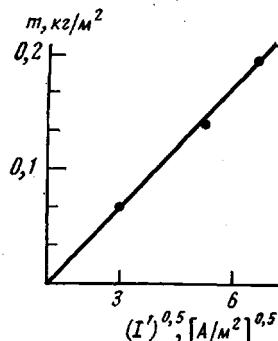


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость скорости образования полимерного покрытия от концентрации N-МАА. Содержание хлорида цинка 0,2 моль/л, плотность тока 50 А/м²

Рис. 6. Зависимость массы полимерного покрытия от величины тока инициирования. Содержание N-МАА – 3, хлорида цинка 0,25 моль/л; pH 5; время электролиза 60 с

с началом активного восстановления цинка начинает нарастать и скорость образования полимерной пленки (рис. 4, кривая 2).

Известно, что скорость полимеризации определяется концентрацией инициирующих частиц R^\cdot и мономера M [7]. Концентрация R^\cdot определяется током инициирования I . Тогда

$$v_n \sim k(I)^n[M] \quad (1)$$

По данным поляризационных кривых (рис. 2) можно судить о том, что общий рабочий ток i_p расходуется на восстановление водорода и цинка. В случае, когда i_p больше предельной плотности тока разряда ионов водорода (i_{p, H^+}), этот последний ток для композиции N-МАА – ZnCl₂ можно рассматривать как побочный, поскольку скорость ЭХИП N-МАА, обусловленная процессом восстановления водорода, чрезвычайно мала. Тогда эффективный ток инициирования $I' = i_p - i_{p, \text{H}^+}$. Величину этого тока I' можно оценить количественно, зная заданную величину i_p и определив i_{p, H^+} из поляризационных кривых. При этом

$$v_n \sim k(I')^n[M] \quad (2)$$

Поскольку $v_n \sim \frac{dm}{dt}$, где m – масса полимерной пленки; t – время электролиза, при котором степень покрытия поверхности электрода полимерной пленкой ≤ 1 , то

$$m \sim kt(I')^n[M] \quad (3)$$

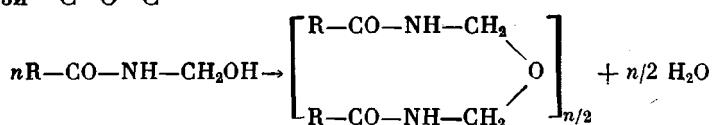
При гальваностатическом режиме ЭХИП N-МАА в присутствии ZnCl₂, когда $i_{p, \text{Zn}^{2+}} < i_p \leq i_{p, \text{Zn}^{2+}}$ ², скорость поступления в раствор инициирующих частиц можно считать постоянной (выход по току цинка принимаем равным 100% [8]). Экспериментально установлено, что при таких условиях скорость полимеризации N-МАА пропорциональна концентрации мономера в соответствии с уравнением (2) (рис. 5), а масса полимерного осадка линейно зависит от $(I')^{0.5}$ (рис. 6). Такие данные свидетельствуют о том, что активные частицы, образующиеся при восстановлении цинк-мономерного комплекса, имеют радикальную природу. Этот вывод подтверждается также отсутствием постполимеризации, высокой скоростью полимеризации в водной среде и отсутствием полимеризации в объеме раствора в широком диапазоне потенциалов катода ($-0,5 \div -3,0$ В).

Сравнение свойств покрытий, получаемых в результате ЭХИП N-МАА и композиции акриламид – формальдегид – хлорид цинка [1, 2], показа-

² $i_{p, \text{Zn}^{2+}}$ – предельная плотность тока разряда Zn²⁺.

ло, что в обоих случаях инициирование идет по идентичным радикальным механизмам, а формируемые полимерные пленки родственны по составу и оптическим свойствам. В обоих случаях полимерные пленки наилучшего качества (сплошные, однородные) формируются при потенциостатическом режиме электролиза, который в отличие от гальванистического режима позволяет исключить газовыделение на катоде, нарушающее целостность покрытия. Однако при одинаковых условиях электролиза и концентрациях мономеров и инициаторов скорость образования поли-N-МАА в 8–10 раз ниже, а покрытия из него обладают большей хрупкостью и меньшей набухаемостью (в 5–10 раз), чем пленки полиакриламид-формальдегид, содержащие гидрофильные метилоламидные группы. Вероятно, это обусловлено тем, что при использовании композиции акриламид – формальдегид существует возможность, произвольно изменяя концентрацию формальдегида, дополнительно воздействовать на кинетику роста покрытий электрохемическиими радикалами $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, а также в более широких пределах варьировать степень оксиметилирования акриламида и его сшивание через образование оксиметиленовых и метильных мостиков. Тем самым можно получать как эластичные, так и жестко спитые покрытия. При ЭХИП N-МАА такая возможность отсутствует, и структура и свойства поли-N-МАА меняются при изменении условий ЭХИП незначительно.

ИК-спектры поли-N-МАА, полученного как в присутствии солей, так и без них, идентичны: пленки представляют собой поли-N-МАА, спитый по метилольным группам в процессе поликонденсации с отщеплением воды. Такая спивка подтверждается наличием в ИК-спектре полимера полосы поглощения в области 1040 cm^{-1} , свидетельствующей о существовании связи $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$



ЛИТЕРАТУРА

1. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 8, с. 1702.
2. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. Электрохимия, 1983, т. 20, № 2, с. 154.
3. Ростовский Е. Н., Новичкова Л. М. Журн. прикл. химии, 1968, т. 41, № 2, с. 346.
4. Минкова Р. М., Новичкова Л. М., Ростовский Е. Н., Арбузова И. А. Пласт. массы, 1975, № 2, с. 67.
5. Осборн Г. Синтетические ионообменники. М.: Мир, 1964, с. 20.
6. Ионный обмен. М.: Мир, 1968, с. 349.
7. Шаповал Г. С., Липатова Т. Э. Электрохимическое инициирование полимеризации. Киев: Наук. думка, 1977, с. 17, 68.
8. Тихонова Л. С., Зытнер Я. Д., Макаров К. А. В кн.: Новости электрохимии органических соединений. Новочеркасск: Новочеркасск. политехн. ин-т, 1980, с. 197.

Институт химии ДВНЦ АН СССР

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию

9.V.1984

FORMATION OF POLYMER COATINGS ON CATHODES DURING ELECTROLYSIS OF N-METHYLOL ACRYLAMIDE IN AQUEOUS MEDIUM

Kolzunova L. G., Kovarskii N. Ya., Novichkova L. M.

Summary

The mechanism and conditions of formation of polymer coatings on the cathode during electrochemical initiation of polymerization of N-methylol acrylamide in acidic (pH 1–6) aqueous solutions have been studied. For $\varphi = -0.5$ – -1.1 V both in the absence of additives in solution and in the presence of zinc chloride the polymerization is shown to be initiated by the active particles formed as a result of hydrogen reduction, while for $\varphi \geq -1.1$ V – by radicals formed during reduction of the zinc-monomer complex. The mechanism of formation of films and properties of coatings of the close compositions obtained during electrochemical initiation of polymerization of N-methylol acrylamide and acrylamide – formaldehyde composition were comparatively analysed.