

На правах рукописи

Карпенко Максим Александрович

ФОРМИРОВАНИЕ И СТРУКТУРА ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ
ПЛЕНОК, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Владивосток – 2009

Работа выполнена в Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук
Колзунова Л.Г.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Кондриков Н.Б.

кандидат химических наук
Овсянникова Е.В.

Ведущая организация: ФГУП Государственный
научно-исследовательский
институт особо чистых
биопрепаратов ФМБА,
г. Санкт-Петербург

Защита диссертации состоится «7» мая 2009 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 005.020.01 при Институте химии ДВО РАН по адресу: 690022, Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, Институт химии ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН.

Автореферат разослан « 4 » апреля 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

О.В. Бровкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Мембранные технологии быстро развиваются и уже сейчас находят широкое применение в различных областях науки и техники. Причем число и разнообразие этих применений постоянно увеличивается. Наверное, легче указать сферы, в которых мембраны не используются, чем перечислять все области их приложения. Поэтому, по мнению Н.А. Платэ и М. Мулдера, мембранные технологии смело можно считать технологиями 21 века.

С экономической точки зрения настоящее время – это переходный период между развитием мембранных процессов первого поколения, таких, как микрофильтрация, ультрафильтрация (УФ), обратный осмос (ОО), электродиализ и диализ, и мембранными процессами второго поколения, такими, как газоразделение, первапорация (ПВ). Однако развитие и усовершенствование мембранных методов разделения смесей непосредственно зависит от ассортимента мембран, который в настоящее время ограничен, что приводит к определенным трудностям при выборе материала для конкретных технологических процессов, например, использующих агрессивные среды. Кроме того, существующие технологии изготовления мембран обычно трудоемки и многостадийны. В этой связи разработанный недавно принципиально новый метод электрохимического синтеза высокоселективных УФ и ОО мембран чрезвычайно перспективен в силу ряда достоинств, в первую очередь таких, как экономичность и экологичность. Развитие этого метода, а возможно, и скорейшее его широкое практическое применение вместо существующих методов, зависит от степени изученности самого процесса электрополимеризации (ЭП). Ряд работ в этом направлении выполнен ранее, и благодаря полученным результатам сделаны важные выводы о перспективности использования метода для баромембранных технологий. Однако получены эти результаты были различными *ex situ* методами или в условиях, не характерных для эксплуатации мембран. Ограничен и мономерный состав композиций для электрополимеризации. Практически не исследованы составы, содержащие в качестве сшивающего агента N,N-метиленбисакриламид.

Известно, что свойства как электрохимически синтезированных, так и полученных другими способами полимерных мембран, в значительной степени определяются структурой мембранного материала на надмолекулярном уровне.

Поэтому, независимо от типа мембраны, первоочередной задачей после ее изготовления является исследование строения и определение фильтрационных характеристик мембран. Следует отметить, что такие исследования методически являются очень сложными, поскольку, во-первых, полимерные пленки на основе производных акриламида бесцветные и прозрачные, во-вторых, их рабочее состояние – набухшее в воде (растворителе). Поэтому не любой микроскопический метод позволит выявить реальную структуру таких мембран. В связи с этим существует острая необходимость разработки альтернативных методов изучения их строения.

Актуальной задачей является также расширение областей приложения мембран, получаемых методом электрополимеризации акриламида, его производных и формальдегида, который на данный момент ограничен в основном ультрафильтрационными и обратноосмотическими мембранами.

Цель работы заключалась в разработке метода *in situ* исследования процесса электрополимеризации, изучении кинетики формирования, особенностей структуры, морфологии и свойств полупроницаемых сополимерных пленок (мембран), получаемых методом электрополимеризации (ЭП) акриламида (АА), формальдегида (Ф), N,N'-метиленабисакриламида (МБАА) в водном растворе хлорида цинка, расширении областей использования мембран.

Для достижения поставленной цели были решены следующие научные **задачи:**

- разработана установка и методика для *in situ* исследования процесса электрополимеризации;
- изучена кинетика (динамика) формирования осадка в процессе электрополимеризации АА, Ф, МБАА в водном растворе хлорида цинка;
- методами сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии исследована структура и морфология электросинтезированных полимерных пленок-мембран в высушенном на воздухе состоянии;
- методом оптической микроскопии (ОМ) с дифференциально-интерференционным контрастом (ДИК) изучена структура и морфология полимерных пленок-мембран в набухшем в воде состоянии;
- определено влияние условий электрополимеризации на формирование барьерного (селективного) слоя пленок-мембран;

- изучена возможность инициирования полимеризации электроосажденным цинком в безтоковом режиме и установлены особенности формирования асимметричных полимерных пленок;
- исследована возможность применения электросинтезированных пленок в качестве ультрафильтрационных мембран в технологии очистки и концентрирования водных экстрактов арабиногалактана;
- на основе полученных данных о свойствах и строении получаемых полимерных пленок показана возможность применения метода электрополимеризации акриламида и формальдегида в водной среде для синтеза мембран, пригодных для разделения смесей методом первапорации.

Для решения поставленных задач кроме микроскопических были применены и другие методы исследования: вольтамперометрия, электроосаждение, рентгенофазовый анализ, ИК- и ЯМР- спектроскопия, баромембранные технологии, методы классической и приборной аналитической химии.

Научная новизна

1. Исследованы закономерности формирования объемной структуры и морфология полимерных пленок, получаемых электрополимеризацией акриламида, формальдегида, N,N'-метиленабисакриламида в водном растворе хлорида цинка. Установлено, что пленки имеют полислоистую структуру и состоят из тонкого (селективного) барьерного слоя (2-20 мкм) и крупнопористой матрицы (100-400 мкм). Обоснован механизм формирования селективного слоя. Выявлена зависимость толщины слоев от соотношения реагентов в растворе, времени и режимов электролиза.

2. Предложен новый подход к изучению кинетики формирования полимерных пленок методом электрополимеризации, позволяющий исследовать процесс *in situ* на различных стадиях формирования мембраны. Изучена динамика формирования полимерного слоя на катоде в процессе электрополимеризации производных акриламида с формальдегидом.

Впервые установлено, что рост полимерной пленки является многоступенчатым процессом и включает индукционный период, стадию интенсивного роста слоя и период постполимеризации. Выполнена количественная оценка кинетики указанных стадий электрополимеризации.

3. Обнаружен эффект инициирования сополимеризации производных

акриламида с формальдегидом электроосажденным цинком с формированием на металле в безтоковом режиме асимметричных по структуре полимерных пленок. Исследованы особенности процесса.

4. Установлено, что электросинтезированные пленки на основе поли-АА-Ф-МБАА подвержены микробной деградации. Предложен метод биоутилизации получаемого полимерного материала, позволяющий избежать экологических проблем, связанных с накоплением его отходов.

5. Обоснована теоретическая возможность формирования первапорационных мембран методом электрополимеризации акриламида, формальдегида, N,N'-метиленабисакриламида и хлорида цинка в водной среде. Предложен способ модификации мембран.

Практическая значимость работы

1. Полученные данные о кинетике формирования, структуре и свойствах полимерных пленок, получаемых электрополимеризацией акриламида, формальдегида и N,N'-метиленабисакриламида, могут быть использованы для промышленного внедрения нового метода изготовления мембран.

2. Разработанная установка и методика позволяет проводить *in situ* исследование кинетики и надмолекулярной структуры слабоконтрастных полимерных пленок в реальных условиях их формирования и эксплуатации.

3. Выявленные закономерности зависимости толщины плотного барьерного слоя от состава мономерной композиции и режимов электролиза позволяют управлять процессом ЭП и регулировать структуру мембран.

4. Предложенный современный метод биоутилизации поли-АА-Ф-МБАА пленок является альтернативой традиционным методам утилизации, основанным на сжигании отходов.

5. Расширен диапазон использования электросинтезированных пленок на основе АА-Ф-МБАА за счет получения первапорационных мембран.

6. Показана эффективность использования исследуемых полимерных пленок в качестве УФ мембран в промышленной технологии разделения и концентрирования ценных веществ, содержащихся в водных экстрактах лиственницы сибирской.

7. Расширен диапазон иницирующих агентов, позволяющих формировать полимерные покрытия (пленки) на металлах.

Основные положения, выносимые на защиту

- Модельные представления о структуре и морфологии полупроницаемых полимерных пленок, полученных методом электрохимически инициированной сополимеризации АА-Ф-МБАА, основанные на результатах экспериментальных исследований, во взаимосвязи с параметрами ЭП и концентрацией компонентов.
- Кинетические зависимости и выявленные особенности электрохимического формирования полимерных пленок.
- Новый метод исследования электрополимеризации мономеров in-situ.
- Способ получения первапорационных мембран методом электрополимеризации производных акриламида и формальдегида в водном растворе хлорида цинка.
- Метод биоутилизации электросинтезированного полимерного материала на основе акриламида и формальдегида.
- Способ формирования асимметричных полимерных пленок в безтоковом режиме.

Апробация работы. Основные результаты работы были изложены в докладах на научных симпозиумах, конференциях, съездах и школах, в том числе на: European Polymer Congress-2005 (Moscow. 2005.), 5th Int. Symp. "Molecular Mobility and Order in Polymer Systems (St.-Petersburg. 2005.), 8th Int. Frumkin Symp. "Kinetics of electrode processes (Moscow. 2005), Russian-France Symposium "Supramolecular systems in Chemistry and Biology", 17-м и 18-м Менделеевском съездах по общей и прикладной химии (Казань. 2003; Москва. 2007), 4th Int. Symp. "Chemistry and chemical education" (Vladivostok. 2007), 1-й Международной школе-конференции "Микробная индикация и ремедиация" (Владивосток. 2004), XVI Всеросс. совещ. с Междунар. участ. ЭХОС-2006 (Новочеркасск. 2006), 7-th Int. Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technologies (Ein-Gedi, Israel. 2008).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 20 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах и 1 статья в материалах международной школы.

Личный вклад автора. Диссертация выполнена под научным руководством д.х.н. Л.Г Колзуновой, которой принадлежит постановка цели и задач исследования и помощь в обсуждении результатов. Соискателю

принадлежит анализ литературных данных, участие в разработке и создании установки для *in situ* исследований, постановка и выполнение экспериментов, обсуждение полученных данных.

Часть экспериментального материала получена при участии сотрудников Института химии ДВО РАН, в том числе: ЯМР-спектры сняты н.с. А.Б. Слободюком, РФА анализ проведен инженером Л.В. Теплухиной, АСМ исследования выполнены к.х.н. В.Г. Курявым, исследование методом СЭМ проведено Д.А. Фоминым (ИБМ ДВО РАН).

Достоверность полученных результатов обеспечена применением аттестованных измерительных приборов и апробированных методик измерения, использованием взаимодополняемых методов исследования, повторяемостью результатов, применением статистических методов оценки погрешностей экспериментальных данных. Выводы, сделанные в диссертационной работе, не противоречат основным фундаментальным представлениям современной физической химии.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы (192 наименования) и приложения. Общий объем диссертации составляет 174 страницы, в том числе 4 таблицы и 65 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены положения, выносимые автором на защиту.

Глава 1 представляет собой обзор литературы, включающий четыре раздела. В первом разделе приведены необходимые для анализа и обобщений сведения о мембранных процессах разделения. Значительное внимание уделено такому перспективному методу разделения как первапорация. Представлены современные способы получения мембран. Второй раздел посвящен электрохимической полимеризации: кратко рассмотрены теория (основные типы реакций, механизмы инициирования ЭП) и практическое применение метода. Показано, что получение мембран электрополимеризацией - развивающийся и перспективный метод, который в будущем может стать альтернативой существующим технологиям производства мембран. Третий раздел касается микроскопических методов исследования мембран и

полимерных пленок. Рассмотрены возможности и достоинства атомно-силовой, электронной сканирующей и оптической микроскопии. В четвертом разделе описана возможность применения оптической микроскопии для *in situ* исследования электрохимических процессов.

Глава 2 включает описание методического обеспечения экспериментов: установки, режимы и основной состав (состав №1) мономерной композиции для формирования пленок методом электрополимеризации; методики приготовления и испытания ультрафильтрационных и пермеационных мембран; методы исследования функциональных характеристик, структуры, морфологии и микрорельефа пленок (СЭМ, АСМ, ОМ ДИК, рентгенофазовый анализ, ИК и ЯМР спектроскопия), методы оценки кинетики пленкообразования при *ex situ* и *in situ* исследованиях.

**Состав №1: 3 моль/л АА, 3 моль/л Ф, 0,05 моль/л МБАА,
0,2 моль/л ZnCl₂**

В главе 3 приведены результаты исследования химического строения и надмолекулярной структуры электросинтезированных полимерных пленок. Пленки, полученные на основе сополимера (АА-Ф-МБАА), бесцветные, прозрачные, нерастворимые в воде и органических растворителях. Методом ИК-спектроскопии и гидролизом в горячем растворе КОН (выделение аммиака) установлено, что в полимере присутствуют NH₂-группы акриламида, не прореагировавшие с формальдегидом. Обнаружено, что при использовании стабилизированного ингибитором формальдегида сшивка полимера формальдегидом минимальна; ведущая роль в качестве сшивающего агента принадлежит МБАА, что обеспечивает нерастворимость полимера.

При исследовании полимерной пленки методом поляризационной ОМ не обнаружено просветления затемненного поля в скрещенных поляризаторах, что свидетельствует об отсутствии в полимере кристаллической фазы. Методами рентгенофазового анализа, СЭМ, АСМ и ОМ микроскопии установлено, что электросинтезированный полимер имеет аморфную надмолекулярную структуру, представленную глобулами (рис. 1). Размер глобул составляет 50-300 нм. В местах соприкосновения глобул формируются поры, которые превращают пленку в мембрану. Размер входного отверстия пор зависит от диаметра глобул и определяется межглобулярным расстоянием внутри упаковки, которое может составлять менее 1 нм.

Методами СЭМ и ОМ изучена объемная структура таких полимерных пленок. Установлено, что при СЭМ исследованиях происходит дегидратация и значительное сокращение объема полимера, возникают сильные механические напряжения, что приводит к некорректным результатам. Показан приоритет оптической микроскопии в изучении структуры электросинтезированных пленок.

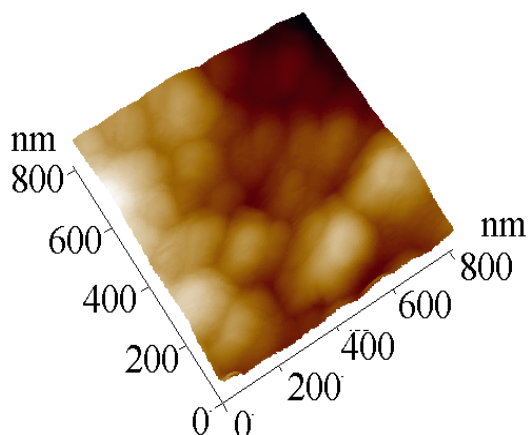


Рис. 1. АСМ изображение поверхности пленки, полученной электрополимеризацией мономеров. Условия ЭП: состав №1, $E_k = -1,16$ В, $\tau = 3$ мин.



Рис. 2. ОМ микрофотография поперечного среза пленки. Условия ЭП: состав №1, $E_k = -1,16$ В, $\tau = 10$ мин. Стрелками выделен прикатодный (селективный) слой.

ОМ метод с дифференциально-интерференционным контрастом позволил исследовать как сухие, так и набухшие слабоконтрастные образцы, что очень важно, поскольку в реальных условиях УФ и ОО мембраны используются в набухом состоянии. Установлено, что пленки состоят из тонкого прикатодного слоя, формирующегося на стороне пленки, контактирующей с электродом, и более толстого матричного слоя. Поскольку на СЭМ изображениях эти слои плохо визуализируются, для решения проблемы применили метод ОМ ДИК (рис. 2). Оценены истинные размеры слоев в набухших пленках. Изучена зависимость общей толщины пленки (H_{OM}), прикатодного (h) и матричного слоев от состава композиции, режимов и времени ЭП (рис. 3, табл. 1).

Сравнительное исследование толщины пленок контактным методом с помощью механического микрометра ($H_{мик}$) показало, что во всех случаях толщина $H_{мик}$ меньше толщины пленки, измеренной бесконтактно микроскопическим методом (H_{OM}). Это обусловлено давлением микрометра на

измеряемый объект. Поскольку пленка обладает сравнительно небольшим модулем упругости, происходит ее деформация и измеряемая толщина оказывается заниженной. Полученные данные еще раз подчеркивают необходимость и перспективность применения в такого рода исследованиях бесконтактных, оптических методов.

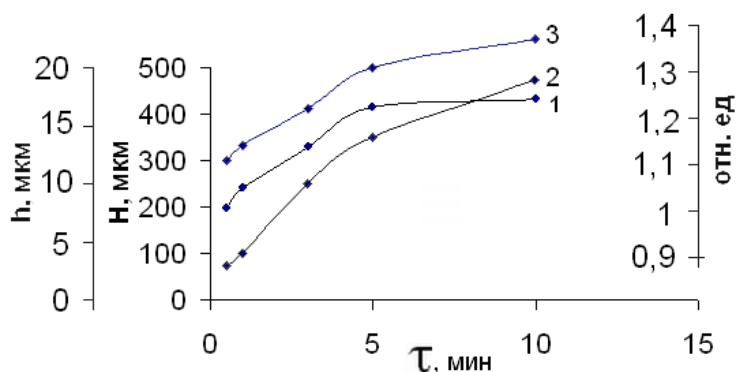


Рис. 3. Зависимость толщины пленки $H_{ом}$ (1), толщины прикатодного слоя h (2) и степени линейного расширения W (3). Условия ЭП: состав №1, $E_k = -1,16$ В.

Таблица 1

Влияние состава мономерной композиции, условий электрополимеризации и метода измерения на толщину полимерной пленки. $\tau = 5$ мин.

Состав для электрополимеризации	E_k , В	$H_{ом}$, мкм	$H_{мик}$, мкм
0,2 $ZnCl_2$, 3 АА, 3 Ф, 0,05 МБАА	-1,16	415±4	297
0,1 $ZnCl_2$, 3 АА, 3 Ф, 0,05 МБАА	-1,16	336±3	224
0,05 $ZnCl_2$, 3 АА, 3 Ф, 0,05 МБАА	-1,16	218±5	120
0,2 $ZnCl_2$, 3 АА, 3 Ф, 0,1 МБАА	-1,16	319±5	220
0,2 $ZnCl_2$, 3 АА, 3 Ф, 0,01 МБАА	-1,16	515±6	387
0,2 $ZnCl_2$, 3 АА, 3 Ф, 0,05 МБАА	-1,20	374±1	270
0,2 $ZnCl_2$, 3 АА, 3 Ф, 0,05 МБАА	-1,09	463±4	355
0,2 $ZnCl_2$, 3 АА, 3 Ф, 0,05 МБАА	-1,00	365±2	251

Полученные данные хорошо согласуются, подтверждают и обосновывают ранние экспериментальные результаты, из которых следует, что пленки, формируемые электрополимеризацией АА, Ф в водном растворе $ZnCl_2$, ведут себя в процессах ультрафильтрации как асимметричные мембраны. Следовательно, такие мембраны должны состоять из тонкого, плотного слоя, определяющего селективные свойства фильтра, и значительно более толстого, крупнопористого слоя, играющего роль суппорта (подложки). Причем, в соответствии с теорией электрополимеризации, селективный слой должен

находиться на прикатодной стороне пленки. Проведенные микроскопические исследования визуально подтвердили правильность таких выводов.

Было установлено, что топография поверхности (шероховатость) селективного слоя мембраны находится в прямой зависимости от концентрации $ZnCl_2$ и потенциала электролиза. Результаты экспериментов показали, что с повышением в мономерной композиции содержания $ZnCl_2$ шероховатость увеличивается. Аналогичное влияние оказывает рост катодного потенциала от -1,09 В до -1,20 В (область разряда комплекса [хлорид цинка - акриламид] с выделением металлического цинка). При катодных потенциалах $E \leq -1,0$ В (т.е. когда Zn на электроде не осаждается) указанный эффект практически не визуализируется. Совершенно очевидно, что наблюдаемая шероховатость прикатодной поверхности обусловлена микрогеометрией кристаллов выделяющегося на электроде подслоя металлического Zn. Действительно, как видно из рис. 4, формирующийся полимерный осадок перекрывает выступы и впадины разветвленной поверхности слоя Zn, полностью копируя его профиль.

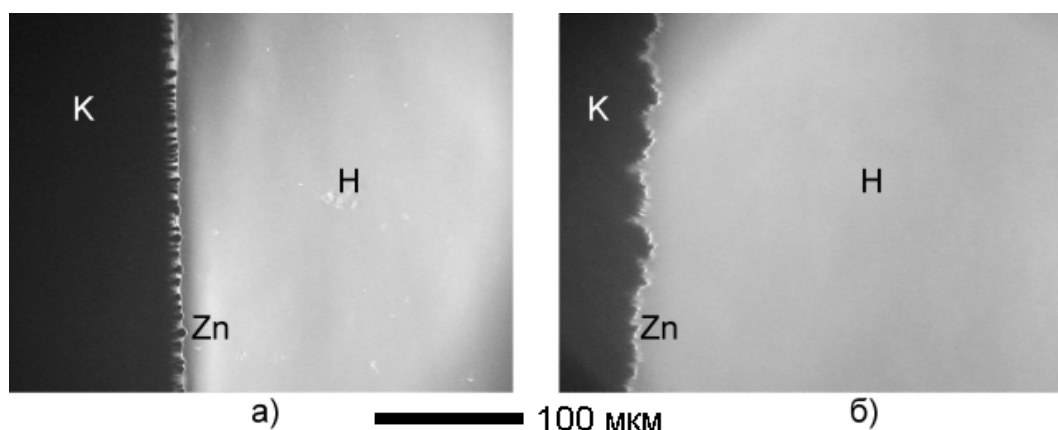


Рис. 4. ОМ микрофотографии прикатодной области, полученные в процессе электрополимеризации. К – катод, Zn – осадок (дендриты) цинка, Н – слой полимера. Условия ЭП: состав №1, $E_k = -1,16$ В, τ (с): 40 (а), 90 (б).

После отслоения от подложки микрогеометрия прикатодной полимерной поверхности немного выравнивается за счет набухания и увеличения линейных размеров пленки. Более гладкий рельеф поверхности матричного слоя обусловлен тем, что он формируется на границе раздела полимер/раствор, т.е. определяется только морфологией полимерного слоя.

Полученные данные очень важны для определения оптимальных условий электрохимического синтеза мембран, поскольку для мембранных материалов

существует необходимость контролировать шероховатость селективного слоя, обеспечивая по возможности гладкую поверхность, так как в противном случае мембраны будут склонны к более быстрому забиванию пор. Тем не менее, сильно снижать концентрацию хлорида цинка или потенциал электролиза нельзя, поскольку это приводит как к снижению скорости электрополимеризации, так и возникновению трудностей с отделением мембраны от электрода без её деформации.

Глава 4. Поскольку исследование процесса *in situ* является более информативным и корректным, чем *ex situ*, изучение кинетики электрополимеризации водной композиции АА, Ф, МБАА, $ZnCl_2$ проводили *in situ* методом, используя разработанную нами установку и методику. В диссертации приведено подробное описание установки, состоящей из потенциостата, осциллографа, микроячейки (рис. 5), оптического микроскопа (ДИК), сочлененного с цифровой видеокамерой либо фотоприемником на базе фотодиода.

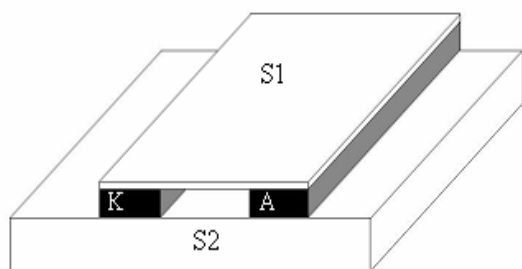


Рис. 5. Схема микроячейки для *in situ* исследования формирования полимерного слоя. К – катод, А – анод, S1, S2 – покрывное и предметное стекла.

Установлено, что кинетика пленкообразования имеет сложный характер (рис. 6, 7). Из анализа результатов, представленных на рис. 6, следует, что в диапазоне потенциала катода $-(0,95 \div 1,03)$ В скорость роста пленки незначительна. В интервале $-(1,03 \div 1,16)$ В наблюдается резкое увеличение скорости электрополимеризации с последующим торможением скорости роста в диапазоне потенциалов $-(1,16 \div 1,25)$ В. Данные рисунка 6 хорошо коррелируют с результатами динамики роста толщины полимерного слоя при различных потенциалах катода (рис. 7). Из представленных на рисунке 7 экспериментальных данных также следует, что динамика роста пленки максимальна в интервале катодных потенциалов $-(1,03 \div 1,16)$ В.

Наблюдаемое при $E_k = -1,25$ В некоторое замедление роста полимерного слоя обусловлено ростом концентрации иницирующих ЭП частиц, ускорением реакции обрыва цепи и увеличением доли растворимой фракции в полимере.

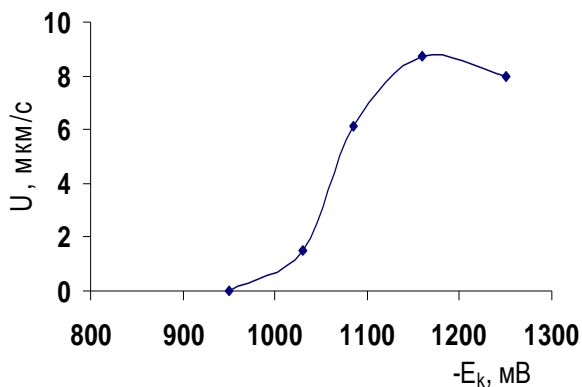


Рис. 6. Зависимость скорости роста толщины пленки от E_k .
Условия ЭП: состав №1, $\tau = 20$ с, $t = 26$ °С.

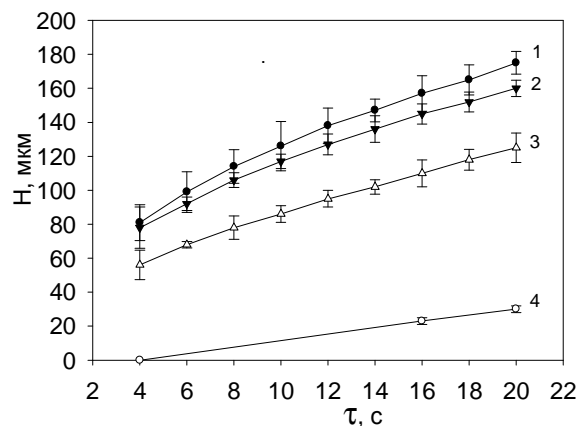


Рис. 7. Динамика роста толщины пленки для различных E_k (В):
-1,16 (1), -1,25 (2), -1,085 (3), -1,03 (4). Условия ЭП: состав №1, $t = 26$ °С.

Исследования показали, что повышение температуры приводит к ускорению формирования полимерного слоя, что говорит о положительном температурном коэффициенте реакции электрополимеризации. Причем ускоряющий эффект, о котором судили по изменению толщины осадка, более ярко выражен при потенциале -1,085 В, чем при потенциале -1,16 В. Так скорость роста слоя при температуре 26 °С и 13 °С составляет соответственно в первом случае 6,25 мкм/с и 1,7 мкм/с, а во втором – 8,75 мкм/с и 6,4 мкм/с.

Установлено, что начало формирования и интенсивный рост полимерной пленки при катодном потенциале $\geq -1,085$ В происходит синхронно с началом осаждением цинка на поверхности катода. При более низком катодном потенциале (-1,03 В) выделение подслоя цинка не визуализируется. Следовательно, можно полагать, что именно в интервале $-(1,03 \div 1,085)$ В начинается разряд комплекса $[ZnCl_2/акриламид]$ с одновременным осаждением Zn на катоде и генерированием в мономерный раствор активных частиц, инициирующих полимеризацию и осаждение полимера на поверхности цинка.

In situ исследования, проведенные с использованием оптической микроскопии, впервые позволили визуализировать и уточнить особенности роста как цинкового, так и полимерного слоев. Из анализа данных рис. 4 следует, что на начальной стадии электрополимеризации осадок цинка очень тонкий и равномерно распределен по поверхности катода (рис. 4а). Толщина и шероховатость цинкового подслоя увеличиваются во времени. Далее, на фоне

быстрого роста полимерного слоя происходит значительное разрастание дендритов цинка (рис. 4 б). Полимерный слой прорастает между дендритами цинка. Отслаиванию полимера препятствует сильное сцепление, обусловленное высокой шероховатостью кристаллов цинка. Это приводит к высокой адгезии полимерного покрытия к поверхности катода.

Индукционный период. Обнаружено, что во всех случаях начало образования полимерного слоя происходит не синхронно с моментом подачи напряжения на микроячейку при включении потенциостата, а через небольшой промежуток времени - около 2 секунд. Этот отрезок времени характеризует индукционный период полимеризации. Точно определить по видеозаписи время этой задержки невозможно. По этой причине мы разработали установку и методику, которые позволили уточнить этот временной период (рис. 8).

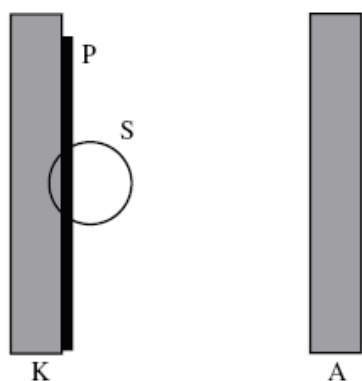


Рис. 8. Схема микроячейки для *in situ* определения индукционного периода образования полимерного слоя. К – катод, А – анод, Р – слой образующегося полимера. S – участок микроячейки, контролируемый фотодатчиком.

На рис. 9 приведен типичный для исследуемого процесса электрополимеризации график, полученный с применением предложенной методики для определения индукционного периода. На осциллограмме оси абсцисс каждого из сигналов отмечены соответствующими цифрами со штрихом. Потенциал катода (кривая 2) достигает заданного значения (-1,16 В) за очень короткий промежуток времени, практически одновременно с моментом подачи напряжения на микроячейку (кривая 3). Одновременно с установлением заданного потенциала катода происходит незначительное, колебательного характера, изменение интенсивности светового потока, детектируемое фотоприемником.

По прошествии времени, которое равно 2,3 секунды и достаточно точно определяется по графику методом касательной, наблюдается тенденция к монотонному изменению (увеличению) сигнала фотоприемника (кривая 1). Следовательно, образование и рост полимерного слоя начинается через 2,3

секунды после установления рабочего потенциала катода.

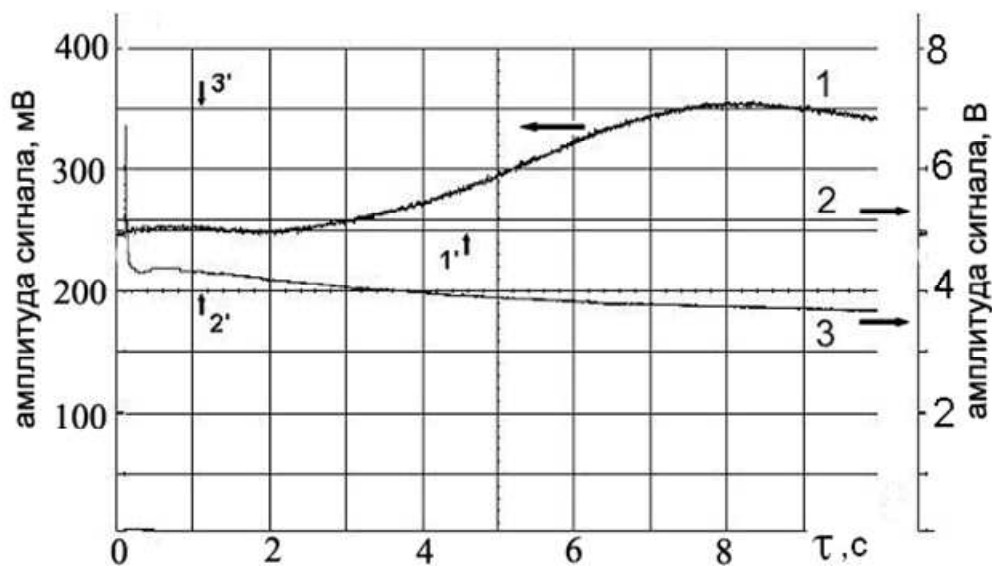


Рис. 9. Осциллограмма сигналов детектора при определении индукционного периода. 1 – сигнал от фотоприемника, 2 – потенциал катода, 3 – напряжение на ячейке. Условия электрополимеризации: состав №1, $E_k = -1,16$ В, $t = 22$ °С.

Постполимеризация. Используемые методы и подходы позволили установить, что после прекращения электрохимического инициирования полимеризации (отключение ячейки от источника тока) рост полимерного слоя на катоде продолжается (рис. 10). Вначале процесс идет достаточно интенсивно, далее происходит плавное угасание скорости и через 30–60 секунд прирост толщины пленки становится незначительным, т.е. процесс практически прекращается. Затухание “постполимеризации” происходит быстрее при низкой температуре (рис. 10, кривая 2), что хорошо согласуется с кинетикой химической полимеризации. Однако, если сравнить скорость ЭП ($-1,085$ В, 26 °С, рис. 6, 7) и постполимеризации ($-1,085$ В, 26 °С, рис. 10) то оказывается, что скорость ЭП превышает скорость пост ЭП в 5,2 раза (6,25 и 1,2 мкм/с соответственно).

Наблюдаемый эффект “постполимеризации” можно объяснить следующими факторами. Так, отмеченный рост толщины пленки после отключения тока может быть связан с высокой концентрацией и относительно большим временем жизни радикалов, инициирующих полимеризацию, и замедленной стадией обрыва цепи. В результате после прекращения электрохимического генерирования радикалов реакция полимеризации сразу не

останавливается, а продолжает идти дальше, пока значения параметров, отвечающих за постполимеризацию, не снизятся до критических значений.

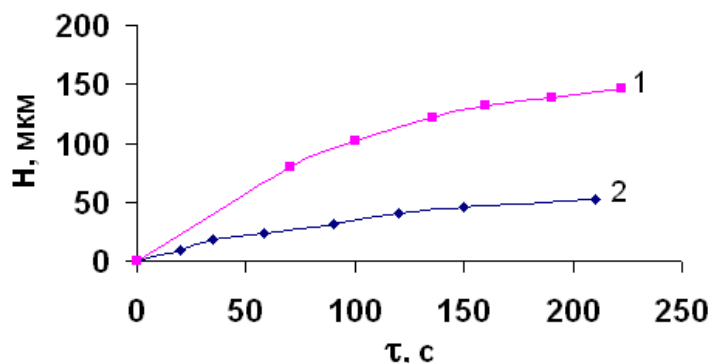


Рис. 10. ОМ in situ. Прирост полимерного слоя после прекращения электролиза. Условия ЭП: состав №1, E_k - 1,085 В, $t = 26$ °С (1), 13 °С (2).

Вторая причина может быть связана с тем, что в ходе электрополимеризации и после ее прекращения полимерный осадок находится в прямом контакте с водным раствором мономерной композиции. Поскольку получаемый полимер имеет высокое сродство к воде, т.е. характеризуется сравнительно большой степенью набухания и фактически является гидрогелем, рост полимерного осадка после отключения ячейки от источника питания может быть связан с постепенным набуханием полимера в водном растворе и, как следствие этого, увеличением линейных размеров пленки.

Следующим фактором “постполимеризационного” роста полимерного слоя является установленная нами неконтролируемая полимеризация с участием осадка цинка и мономерной композиции. Было обнаружено, что при помещении цинковой или стальной пластины, покрытой свежесажженным цинком, в водный раствор АА-Ф-МБАА- $ZnCl_2$ происходит образование полимерной пленки, которая представляет собой эластичный, упругий, не растворяющийся, но набухающий и прозрачный в воде материал. ИК-спектры таких пленок и пленок, полученных в ходе ЭП, совпадают, что указывает на идентичный состав полимера. В данном случае механизм инициирования полимеризации тоже электрохимический и, по всей видимости, обусловлен коррозионными токами. Проведенные исследования показали, что катодная плотность тока, соответствующая рабочим потенциалам электрополимеризации, и стандартный ток обмена i_o цинка ($7 \cdot 10^{-1}$ А см⁻²), являются величинами одного порядка. Следовательно плотность тока обмена цинка достаточна для того, чтобы обеспечить разряд комплекса [акриламид- Zn] с образованием радикалов акриламида A^\bullet , инициирующих полимеризацию. В этом и состоит главная причина выделения полимерного слоя на поверхности

цинка в исследуемой мономерной композиции в безтоковом режиме.

Сравнительная кинетика полимеризации раствора АА-Ф-МБАА-ZnCl₂ при электрохимическом иницировании и иницировании свежесажженным цинком приведена на рис. 11. Из рисунка следует, что на начальном этапе полимеризации (1-3 мин) скорость электрополимеризации превышает скорость иницируемой цинком полимеризации. Далее превалирует цинк-иницируемая полимеризация. Поэтому вклад такого способа иницирования в процесс постполимеризации несомненно может быть ощутимым.

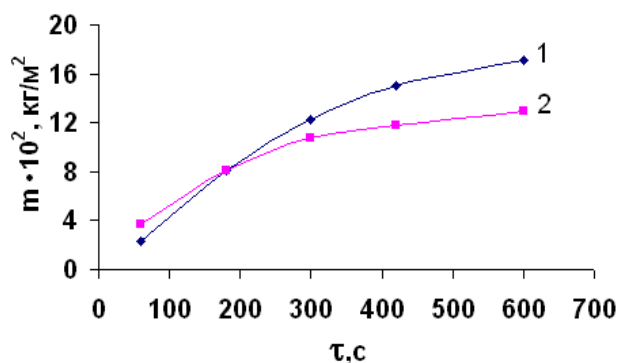


Рис. 11. Кинетика электрохимически иницированной ($E_k = -1,16$ В (2) и цинк-иницированной (1) полимеризации. Условия формирования пленки: состав №1, $t = 26$ °С.

В ходе *in situ* исследования электрополимеризации методом ОМ ДИК было обнаружено ранее неизвестное явление изменения оптической плотности растущего полимерного слоя, что может быть связано с физическим уплотнением полимера. Установлено, что волна уплотняющего фронта одновременно движется в двух направлениях: в сторону катода и в сторону раствора. Причем продвижение фронта к раствору не имеет пространственных ограничений, что позволяет формироваться довольно рыхлой матрице, тогда как на пути к электроду его распространение ограничивается поверхностью металла. Такой эффект приводит к формированию очень плотного барьерного слоя на прикатодной поверхности полимерной пленки. Установлено, что обнаруженное явление слабо выражено в ходе электрополимеризации, когда скорость роста полимерного слоя максимальна и опережает уплотняющие процессы, тогда как в период постполимеризации выявленный эффект проявляется в наибольшей степени.

Доказательством модификации и уплотнения полимера в прикатодном слое служат данные, полученные при визуальном микроскопическом исследовании деформации газового пузырька, сформированного на катоде в толще полимерной пленки. Установлено, что в ходе электрополимеризации объем пузырька слабо меняется вследствие быстрого зарастивания слоем

полимера. На момент окончания электролиза форма такого пузырька близка к сферической. Однако после отключения тока объем пузырька сначала увеличивается пропорционально времени постполимеризации (рис. 12, кривая 2). Затем рост объема полости замедляется, что было установлено по выходу на стационар размеров большой и малой осей сфероида.

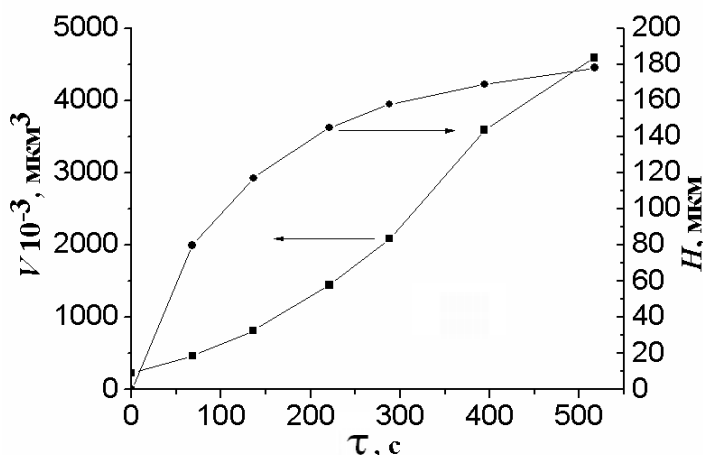


Рис. 12. Изменение толщины слоя H полимера (1) и объема V газовой полости (2) в процессе постполимеризации. Состав № 1. $E_k = -1,085$ В, $t = 26$ °С.

Исследования показали, что полость пузырька расширяется не равномерно во всех направлениях, а преимущественно перпендикулярно направлению роста полимерной пленки. В результате газовый пузырь расплющивается и приобретает форму, близкую к эллипсоидной. Такой характер расширения пузырька указывает на наличие ограничивающей силы, действующей по нормали к поверхности катода, и на наличие анизотропии деформации самого полимерного материала, которая возникает в результате действия сил, приводящих к уплотнению прикатодного слоя электросинтезированного полимера и структурным преобразованиям в его объеме. Основной причиной изменения плотности материала является продолжающаяся в процессе постполимеризации сшивка и осмотическая осушка полимерной матрицы. Кроме того, деформация газовой полости связана с частичным отрывом прикатодного слоя от подложки по границе сформированного ранее пузырька.

Движущей силой увеличения объема газового пузырька должно являться повышение давления внутри самой полости. Это может быть обусловлено следующими процессами. Первоначально на микродефектах металлической подложки образуются пузырьки водорода: $2 \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$ (1). Быстрая изоляция катода слоем непроводящего полимера приводит к тому, что пузырьки равномерно обволакиваются полимером, что вызывает резкое ограничение динамики их роста вследствие прекращения реакции (1). Однако

установлено, что после отключения тока, когда скорость электрополимеризации затухает, имеет место изменение объема и формы газового пузыря. Из анализа данных рисунка 12 следует, что при незначительно изменяющейся толщине полимерного слоя (кривая 1) объем пузырька непрерывно растет (кривая 2). Причиной такого роста газовой полости может служить химическая реакция, протекание которой обусловлено высокой набухаемостью полимера, насыщенного электролитом, содержащим HCl. Взаимодействие кислоты с электроосажденным цинком, находящимся между электродом и полимерной пленкой, приводит к выделению дополнительного количества водорода:



Образующийся по реакции (2) водород приводит к расширению газовой полости. Однако с ростом давления водорода полость расширяется не равномерно во всех направлениях, а, главным образом, вдоль поверхности электрода. Следовательно, расширение полости по вертикали лимитируется давлением слоя уплотненного полимера. В то же время частичное растворение цинка приводит к нарушению адгезии между слоем полимера и катодом и раздвижению потерявших сцепление с подложкой краев полимера вдоль электрода. По мере затухания постполимеризации и максимального уплотнения слоя полимера, диффузия электролита к подложке замедляется, что ведет к прекращению газовой выделению и стабилизации объема пузырька.

Приведенные в настоящей главе результаты показали, что разработанные нами установка и методика позволяют проводить детальное *in situ* изучение кинетики электрохимического формирования полимерной пленки на катоде в реальном времени, причем *in situ* исследования являются более точными, чем *ex situ* измерения. Применение оптической микроскопии в сочетании с ДИК позволило получить максимально полную информацию и выявить ранее неизвестные глубинные процессы формирования и модификации полимерных слоев в процессе электролиза и постполимеризации. Обнаружено, что формирование пленки является многоступенчатым процессом и включает индукционный период, стадию интенсивного роста слоя и период постполимеризации. Выявлены причины постполимеризации. Впервые обнаружено, что инициатором полимеризации может служить электроосажденный цинк, и исследованы особенности этого процесса.

Глава 5. В главе показаны возможности расширения диапазона

практического применения электросинтезированных (АА-Ф-МБАА) полимерных пленок (мембран). Установлено, такие мембраны могут быть использованы в процессах **первапарации** водно-этанольных смесей. Исследования показали, что набухшие в воде пленки, обработанные концентрированным раствором этанола сильно сжимаются, заметно уменьшаясь в размерах, что указывает на значительно большее сродство исследуемого сополимера к воде, нежели к этанолу. При помещении такой модифицированной этанолом пленки в ячейку для баромембранной фильтрации, наполненную 90% этанолом, и наложении внешнего давления (до 5 атмосфер) фильтрация этанола не происходит. Такое поведение указывает на то, что размеры пор пленки становятся настолько малы, что такие мембраны теряют свои ультрафильтрационные характеристики. Полученные результаты подтолкнули нас на изучение возможностей использования электрохимически синтезированных полимерных пленок для перспективного обезвоживания этанола методом первапарация. Однако на пленках, полученных непосредственно электрополимеризацией, поток через мембрану был настолько мал, что его не представлялось возможным оценить количественно. Такой эффект может быть связан с недостаточной гидрофильностью полимера, в результате чего не удается разорвать связь вода-этанол (84,7% водный раствор этанола). В результате вода не проходит через полимерную пленку.

Как указано в главе 3, в синтезируемом полимере присутствуют NH_2 -группы, которые путем омыления в КОН могут быть превращены в более гидрофильные карбоксильные группы. Действительно, сопоставление степени набухания в воде электросинтезированных пленок без обработки и модифицированных щелочью показало, что в первом случае этот показатель равен 560 %, тогда, как у обработанных щелочью – 2200 %. Экспериментально установлено, что модифицированные в КОН мембраны более эффективны для обезвоживания этанола. Нами был зафиксирован поток пермеата через мембрану и факт повышения концентрации этанола в исходном растворе с 84,7% до 92,7 %, тогда, как пермеат содержал не более 7,2 % этанола (концентрацию этанола определяли методом ЯМР).

Проведена апробация электросинтезированных мембран в технологии **ультрафильтрационной** очистки, разделения и концентрирования водных экстрактов арабиногалактана (АГ) из лиственницы сибирской. В настоящее

время в России проблема получения высокочистых препаратов АГ, широко используемых в медицине и других отраслях промышленности, стоит очень остро. С этих позиций большое внимание уделяется разработке технологий на основе безреагентных и экономичных баромембранных процессов. Поэтому нами была исследована возможность альтернативного использования электросинтезированных (ЭС) мембран в процессах очистки арабиногалактана от фенольных примесей и концентрирования его экстрактов.

Сопоставительный анализ экспериментальных результатов показал, что ЭС мембраны эффективно, на уровне промышленных мембран, очищают исходные экстракты от примеси дигидрокверцетина (ДКВ). Установлено, что содержащийся в экстрактах дигидрокверцетин проходит через ЭС мембраны и накапливается в фильтрате, где его концентрация повышается в 8-10 раз по сравнению с исходной. Фактор разделения, показывающий во сколько раз соотношение ДКВ/АГ в фильтрате больше, чем в исходном растворе, достигает 9,6 для флокулированных растворов арабиногалактана и 9,3 – для нефлокулированных экстрактов. В идентичных условиях баромембранной фильтрации (исходный объем экстракта, объем концентрата и фильтрата) электросинтезированные мембраны по степени концентрирования флокулированных растворов сопоставимы с промышленными мембранами УАМ-50ПТ и УАМ-150П (соответственно 76,3, 72,5 и 78,1 мг/мл).

Предложен способ биоутилизации полимерных пленок. Наряду с изучением физико-химических свойств пленок нами были проведены исследования, направленные на выявление возможностей утилизации синтезируемого полимерного материала, что является актуальной проблемой любой современной технологии. Установлено, что электросинтезированный полимер, тщательно отмытый от исходного раствора, содержащего токсичный для микроорганизмов формальдегид, вызывает “пищевое” поведение у бактерий, заключающееся в комплексе поведенческих реакций, направленных на поиск, захват и потребление пищи. Микроскопические визуальные наблюдения позволили установить особенность биодеструкции исследуемого полимера, состоящую в том, что бактерии меньше атакуют ту сторону полимерной пленки, которая при синтезе обращена к электроду. Атаке подвергается преимущественно противоположенная сторона. Вероятно, это связано с различием в плотности и топографии поверхности селективного и

матричного слоев мембраны. Селективный слой мембраны вследствие высокой плотности оказывается более “жестким” для пищевого аппарата бактерий. Этот факт является дополнительным доказательством асимметричной структуры электросинтезированных полупроницаемых полимерных пленок.

ВЫВОДЫ

1. Исследована структура и морфология полимерных пленок, синтезированных электрополимеризацией акриламида, формальдегида, N,N'-метиленабисакриламида, с применением комплекса микроскопических методов. Установлено, что в процессе электрополимеризации формируются пленки с асимметричной структурой, состоящие из тонкого мелкопористого прикатодного слоя и матричного слоя. Выявлено влияние состава мономерной композиции и режимов электролиза на толщину слоев. Обнаружено, что морфология полимерных пленок представлена глобулами. Определен размер глобул и предложена модель формирования пор мембраны, представляющая собой систему плотно упакованных замкнутых сфер.

2. Разработана установка для *in situ* исследования кинетики (динамики) формирования полимерных пленок методом электрополимеризации и показаны ее преимущества по сравнению с *ex situ* методами.

Методом *in situ* изучена динамика электрополимеризации. Установлено, что пленкообразование имеет сложный характер и включает три основные стадии: индукционный период, стадию роста полимерного слоя на электроде и период постполимеризации. Разработана методика, позволившая установить наличие индукционного периода и количественно оценить его продолжительность. Определена кинетика отдельных стадий и выявлены причины многоступенчатого пленкообразования. Впервые обнаружено, что эффективным инициатором полимеризации является металлический цинк.

3. Выявлен ранее неизвестный факт изменения оптической и механической плотности полимерной пленки в ходе электрополимеризации. По характеру деформации газовых включений в объеме полимера сделан вывод о наличии анизотропии механической деформации такого материала и развитии в нем механических напряжений, которые способствуют уплотнению прикатодного слоя пленки.

4. Расширен диапазон областей практического использования пленок.

Показано, что метод электрополимеризации перспективен для изготовления первапорационных мембран, пригодных для разделения смеси этанол-вода. Установлена возможность использования электросинтезированных мембран в технологии ультрафильтрационной очистки и концентрирования экстрактов арабиногалактана.

5. Предложен способ биоутилизации полимерных пленок. Установлено, что пленки подвержены биодegradации, причем бактерии атакуют преимущественно более доступный гладкий и крупнопористый матричный слой, нежели плотный и шероховатый селективный слой.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Колзунова Л.Г., Карпенко А.А., Карпенко М.А., Удовенко А.А. Электрохимический синтез пористых полимерных пленок // Рос. Хим. Ж. – 2005. - № 5. – С. 137–151.

2. Карпенко М.А., Колзунова Л.Г., Карпенко А.А., Курявый В.Г., Бузник В.М. Исследование структуры ультрафильтрационных мембран методами оптической и атомно-силовой микроскопии // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2004. – Т. 4. – С. 405–411.

3. Карпенко М.А., Колзунова Л.Г., Карпенко А.А. Структурные и морфологические исследования полиакриламидных ультрафильтрационных мембран // Электрохимия. – 2006. – Т. 42, № 1. – С. 100–109.

4. Карпенко М.А., Карпенко А.А., Колзунова Л.Г. In situ исследование электрополимеризации акриламида, формальдегида и N,N'-метиленабисакриламида // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, № 10. – С. 1206–1213.

5. Карпенко М.А., Колзунова Л.Г. Визуализация бактериальной деструкции полимеров на основе полиакриламида методом высокоразрешающей видеомикроскопии // Микробная индикация и ремедиация: Сб. науч. тр. Первой международной школы. – Владивосток: ДВГУ. 2004. – С. 175–178.