

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ВЫХОД
И ВЯЗКОСТЬ ПОЛИВИНИЛТЕТРАЗОЛА

С. А. САРГИСЯН, А. В. МИРЗОЯН, К. С. МАРГАРЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 28 X 1997

В работе исследовано влияние плотности катодного тока на выход и характеристическую вязкость поливинилтетразола. Установлено, что эта зависимость имеет экстремальный характер и не зависит от материала электрода.

Рис. 2, библиографических ссылок 5.

Ранее нами была исследована электрохимическая полимеризация 5-винилтетразола (ВТ) на стеклоуглеродном электроде и описаны свойства полученного поли-5-винилтетразола (ПВТ) [1]. Исходя из практической значимости синтезированного ПВТ [2] и для выяснения механизма нами в настоящей работе исследовано влияние плотности катодного тока на выход и характеристическую вязкость ПВТ. Исследование зависимости выхода ПВТ от плотности катодного тока показывает, что при увеличении плотности тока до 50 А/м^2 выход по веществу (ВВ) увеличивается (рис.1), после чего начинает падать, по-видимому, вследствие того, что при увеличении плотности тока ускоряется реакция выделения водорода и последний взаимодействует с персульфатом, 5-винилтетразолом или растущим радикалом. Зависимость характеристической вязкости ПВТ от плотности тока также имеет экстремальный характер (рис.2). Уменьшение вязкости при небольшой плотности тока, по-видимому, обуслов-

лено влиянием растворенного кислорода, ингибирующее действие которого проявляется лишь при низкой концентрации радикалов.

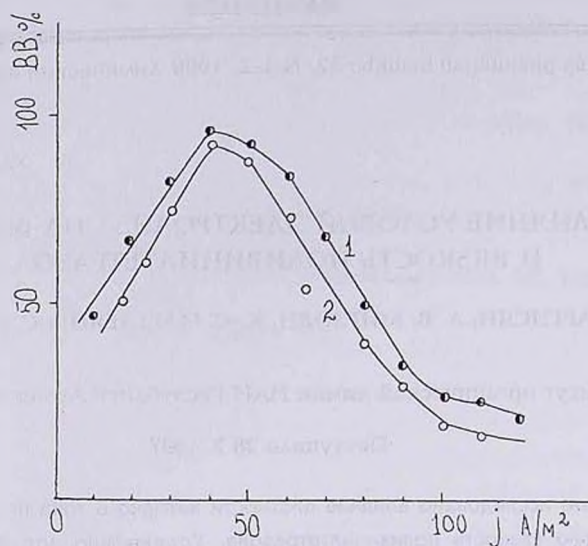


Рис. 1 Зависимость выхода ПВТ от плотности тока на катодах: 1 — стеклоглерод, 2 — амальгамированное серебро.

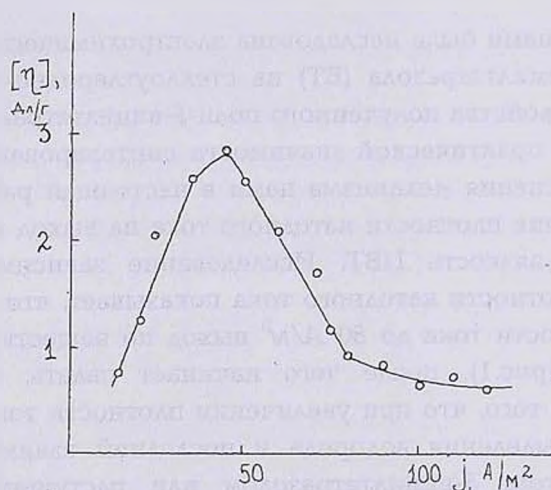
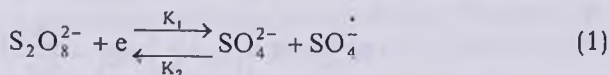


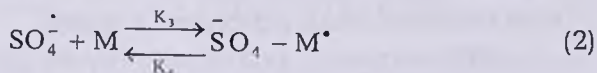
Рис. 2 Зависимость характеристической вязкости ПВТ от плотности катодного тока.

Механизм иницирования в данном случае можно представить следующей схемой.

1. Электрохимическое восстановление персульфат-иона с образованием анион-радикала:



2. Химическое взаимодействие анион-радикала с мономером:



В данном случае условия проведения реакции совпадают с условиями, приведенными в работе [3].

Тогда скорость реакции (1) равна

$$V_1 = \gamma i_1 = K_1^0 [S_2O_8^{2-}] \exp\left(-\frac{\alpha EF}{RT}\right), \quad (3)$$

а скорость реакции (2)

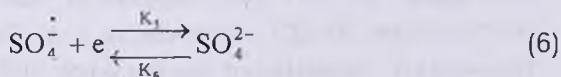
$$V_2 = K_3 [SO_4^{\cdot -}] [M] \quad (4)$$

Из условий стационарности следует, что

$$V_1 = V_2 \quad (5)$$

т.е. скорость иницирования равна скорости электрохимической реакции образования ион-радикалов и, следовательно, зависит от концентрации персульфат-иона и потенциалов электрода.

Однако с повышением потенциала электрода скорость иницирования может возрастать лишь до значений потенциалов, при которых происходит дальнейшее электрохимическое восстановление ион-радикала персульфата.



Скорость этого процесса (с учетом необратимого характера реакции 6) равна

$$V_3 = K_5 \left[SO_4^{\cdot -} \right] \exp\left(-\frac{\alpha EF}{RT}\right). \quad (7)$$

Таким образом, до определенного потенциала в узком интервале плотности тока скорость полимеризации с допущениями, аналогичными сделанным в работе [4], может быть описана уравнением

$$V_{\text{пол}} = K' \left[S_2O_8^{2-} \right] \exp \left(- \frac{\alpha E F}{RT} \right)^{1/2} [M]. \quad (8)$$

Дальнейшее увеличение потенциала электрода приводит к увеличению скорости реакции (6) и, следовательно, к снижению скорости полимеризации в целом.

Действительно, экспериментально полученная зависимость выхода ПВТ от плотности катодного тока при использовании в качестве электрохимического инициатора персульфата калия (рис.1) представляет собой кривую с максимумом при определенной плотности тока ($j = 40-50 \text{ А/м}^2$). Вид этой зависимости практически не зависит от материала электрода. Как следует из рис.1, в этом случае возможность регулирования скорости электрохимической полимеризации 5-винилтетразола существует лишь в интервале плотности тока от 0,0 до 50 А/м^2 .

Экспериментальная часть

Характеристическая вязкость ПВТ в диметилформамиде определяли в вискозиметре Уббелоде при 25°C. 5-Винилтетразол синтезировали по методике, описанной в [5], и перекристаллизовывали из безводного этилового спирта. $T_{\text{пл}} = 127^\circ\text{C}$.

Поли-5-винилтетразол. В электрохимическую ячейку емкостью 50 мл, снабженную магнитной мешалкой, помещают 1 г (10,4 ммоль) 5-винилтетразола и 15 мг (1,5 масс.% от мономера) персульфата калия в 40 мл воды и при перемешивании подвергают электролизу на стеклоуглеродных электродах рабочей площадью 10 см^2 при плотности постоянного тока 40 А/м^2 , температуре 20-22°C, в течение 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре 100 мл горячей воды, сушат в вакууме при 30-40°C. Получают 0,98 г (98%) поли-5-винилтетразола в виде белого порошка.

Электросинтезы при различных плотностях тока проводили аналогично.

**ԷԼԵԿՏՐՈԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ԱՉԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՏԵՏՐԱԶՈԼԻ ԵԼՔԻ ԵՎ ՄԱԾՈՒՑԻԿՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ**

Ս. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ա. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Կ. Ս. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է կատոդային հոսանքի խտության ազդեցությունը պոլիվինիլտետրազոլի ելքի և բնութագրական մածուցիկության վրա: Պարզվել է, որ այդ կախվածությունը ունի էքստրեմալ բնույթ և բնութագրվում է էլեկտրոպոլիմերման պրոցեսի արագության հավասարումով:

**THE EFFECT OF ELECTROLYSIS ON THE OUTPUT
AND VISCOSITY OF POLYVINILTETRAZOLE**

S. A. SARGISYAN, A. V. MIRZOYAN, K. S. MARGARYAN and S. G. MATSOYAN

The effect of cathode density on output and specific viscousing of polyvinyltetrazole (PVT) was examined.

The studies have shown that of the current density up to 50 A/m^2 reduces the output of PVT as a result of speeding up the hydrogen reducing reaction and its interaction with persulfate, 5-vinyltetrazole or the growing radical.

The dependence of PVT specific viscosity and current density has an extremal character.

It has been shown that the results obtained can be sufficiently described by common equation of electropolymerization velocity.

The character of the dependence does not depend on nature of the electrode material.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Саргисян С.А., Смбатян А.Г., Маргарян К.С., Степанян А.С., Мацоян С.Г. // Хим. ж. Армении, 1997, т. 50, №1-2, с. 163.
- [2] Крутлова В.А., Анненкова В.В. // Хим.-фарм. ж., 1989, №2, с. 195.
- [3] Schulz R.C., Renner G., Henglein A., Kern W. // Makromol. Chem., 1954, v. B12, №1, s. 20.
- [4] Фиошин М.Я., Ковальчук Е.П., Цветков Н.С. // Электрохимия, 1969, т.5 №11, с. 1184.
- [5] Бузилова С.Р., Шульгина В.М., Саковач Г.В., Верещагин Л.И. // ХГС, 1981, №9, с. 1279.