

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.138:512.952

АНОДНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА С N-ВИНИЛЛАКТАМАМИ

К. С. МАРГАРЯН

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

Поступило 25 XII 2012

На чисто железном и стальном электродах исследована электрохимическая сополимеризация 5-винилтетразола, N-винилкапролактама и N-винилпиридона. Установлено, что выходы сополимеров зависят от плотности тока. Электрохимическая сополимеризация, кроме поверхности электрода, может происходить и в объеме раствора. Показано, что ионизация тетразольного цикла осуществляется не только реализацией N-H кислых групп, но и путем протонизации в сильноокислой среде. Исследованы структура и некоторые свойства синтезированных сополимеров.

Рис. 2, библиограф. ссылки 11.

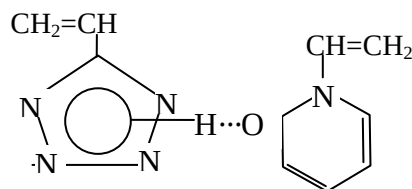
Гомо- и сополимеры на основе N-винилкапролактама (ВК), обладая такими свойствами, как биосовместимость, термочувствительность, комплексообразующая способность, постоянно привлекают внимание исследователей [1]. Среди сополимеров ВК существуют так называемые рН термочувствительные полимеры, у которых температура фазового разделения ($T_{ф.р.}$) их водного раствора зависит от рН среды. Термочувствительность указанных сополимеров определяется гидрофильно-гидрофобным балансом и степенью ионизации звеньев сомономеров в составе макромолекул. Термочувствительность проявляется также у сополимеров на основе 5-винилтетразола (ВТ) ($P^k=4.1$) [2]. Кроме того, тетразолсодержащие полимеры проявляют разнообразную физиологическую активность и комплексообразующую способность.

Поэтому нахождение в одной макромолекуле капролактаменных и тетразольных звеньев можно рассматривать как один из подходов создания дизайна биологически активных полимерных систем [3, 4].

Показано, что при электролизе в гальваностатическом и потенциостатическом режимах системы ВТ – ВК – (этанол – вода) – персульфат калия, а также ВТ – N-винилпиридон (ВП) на чисто железном и стальном электродах образуются равномерные полимерные покрытия, которые после термообработки становятся нерастворимыми. Следует отметить, что при больших плотностях тока ($20\text{--}30 \text{ мА/см}^2$) полимер, кроме как на поверхности электрода, образуется еще и в объеме раствора. Полимерные покрытия хорошего качества образуются при плотности тока $1\text{--}20 \text{ мА/см}^2$.

Полимерные покрытия, полученные на чисто железном электроде, имеют высокие физико-механические показатели. Так, адгезионная прочность составляет 1 балл, прочность на удар – $4,7\text{--}4,8 \text{ Н·м}$, пористость – 1 балл, водостойкость более – 25 сут.

В присутствии в полимерной цепи тетразольного кольца, содержащего N-H протонодонорную группу, и N-виниллактамов, имеющих в качестве протоноакцепторов карбонильные группы, происходит комплексообразование между со-мономерами [5] посредством образования водородной связи.



В ИК-спектрах системы ВТ–ВП уменьшается интенсивность полосы поглощения при 1675 см^{-1} , относящейся к свободной карбонильной группе в молекуле ВП, и возрастает интенсивность полосы поглощения, участвующей в образовании водородных связей карбонильной группы при 1657 см^{-1} (рис. 1). Для второй системы ВТ – ВК аналогичные изменения проявляются для соответствующих полос поглощения карбонильной группы ВК 1162 и 1628 см^{-1} .

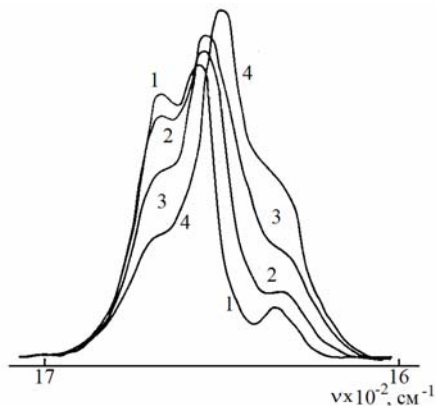


Рис. 1. ИК-спектры сополимеров ВП – ВТ в дихлорэтано. Мольное соотношение [ВП]: [ВТ] равно: 1 – [1:0]; 2 – [1:0.5]; 3 – [1:1]; 4 – [1:2].

В ИК-спектрах сополимеров присутствуют характерные полосы поглощения звеньев обоих мономеров: в области $1600-1680\text{ см}^{-1}$ (полосы валентных колебаний карбонильных групп лактамных циклов), при 1570 , 1250 и 1220 см^{-1} (полосы деформационных колебаний тетразольных циклов), а также наблюдаются оба типа полос поглощения карбонильной группы – свободной и участвующей в образовании водородных связей. Комплексообразование между вышеприведенными мономерными звеньями отмечают также в работе [6].

Существование в сополимерах как внутри-, так и межмолекулярных водородных связей между тетразольными и лактамными циклами сказывается на растворимости полученных сополимеров – все они не растворимы в воде.

Присутствие гидрофобных капролактамных звеньев в сополимере, как и следовало ожидать, приводит к уменьшению эффекта полиэлектролитного набухания в водной среде по сравнению с поливинилтетразолом. Отличие проявляется и в характере температурной зависимости вязкости для водных растворов образцов сополимеров ВТ–ВК, гомополимеров ВТ и ВК. Если приведенная вязкость полностью ионизированного водного раствора с повышением температуры увеличивается (рис. 2, кр. 1), а для поли-N-винилкапролактама уменьшается [1], то для водных растворов сополимеров ВТ–ВК разного состава температурная зависимость вязкости носит экстремальный характер (рис. 2, кр. 2, 3). Максимум разворачивания макромолекул происходит при температуре $28-33^\circ\text{C}$.

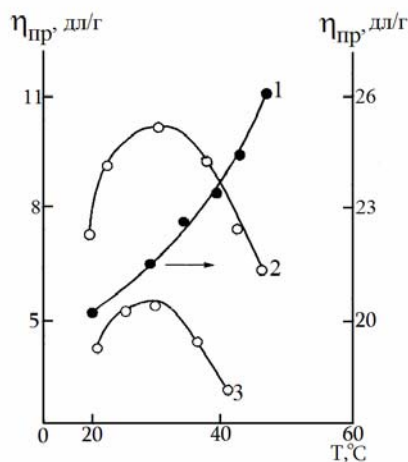
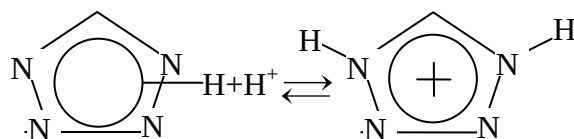


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости водных растворов полимеров от температуры для: 1 – поливинилтетразола, 2, 3 – сополимера ВТ-ВК с мольной долей ВТ 0.87 и 0.36.

Вследствие ухудшения качества растворителя при более высоких температурах, по-видимому, происходит компактизация макромолекулярных клубков сополимера.

Ионизация амфотерного тетразольного цикла осуществляется не только реализацией его N-H кислотных групп, но и путем протонирования цикла в сильнокислой среде:



Протонирование тетразольного гетероцикла приводит к растворению водонерастворимого поливинилтетразола. Минимальная концентрация водного раствора серной кислоты, при которой происходит растворение гомополимера поливинилтетразола, составляет $C=36\%$ [3] (концентрация H_2SO_4 , при полном протонировании тетразола составляет ≈ 37 масс.%). Полученные данные согласуются с данными, приведенными в работах [5, 11]. Растворимостью в кислых средах обладают и сополимеры ВТ–ВК независимо от состава. Однако для этого требуется более высокая концентрация кислоты, возрастающая по мере обогащения сополимера звеньями ВТ.

Экспериментальная часть

Электрохимическое инициирование полимеризации (ЭХИП) проводили в стеклянном электролизере без диафрагмы. В качестве источника питания использовали гальваностат "ТЕС-23", для регистрации потенциалов – потенциостат марки "П-5827М". Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод "ЭВЛ-1М1". Толщину покрытий определяли микрометрическим (марки "ИЧ 10 МН") и магнитным ("ИТП-1") методами. ИК-спектры полимеров снимали на спектрометрах "Specord UV-VIS" и "Specord M-80", используя мелкодисперсные порошки, запрессованные в таблетки с КВг. Используемый в работе 5-винилтетразол (т. пл. $126^\circ C$) синтезировали по методикам, описанным в работах [7, 8]. Коммерческий ВК ($T_{пл}=34^\circ C$ и $T_{кип}=92-93^\circ C / 1 \text{ мм рт ст}$) перед использованием перегоняли в вакууме. ВП ($T_{кип}=91-92^\circ C / 1 \text{ мм рт ст}$) был получен реакцией винильного обмена в системе пиридон – 2-винилацетат согласно методике [9].

Адгезию определяли методом решетчатого надреза, прочность на удар – на приборе "У-1А" [10]. Измерение вязкостей растворов сополимеров проводили в вискозиметре Убеллоде в водных средах при различных температурах. Потенциометрические измерения проводили на ионометре "ЭВ-74" в водных средах при различных температурах.

Общая методика получения полимерного покрытия. Электролиз водно-этанольного раствора ВТ, ВК и ВП проводили в стеклянной электролитической ячейке емкостью 50 мл при $20-23^\circ C$. В качестве анода использовали пластину из

чистого железа или из стали площадью 0,2-1 см², а в качестве катода – стеклоуглеродные или платиновые пластины. Чисто железные и стальные пластинки перед употреблением зашкуривали, обезжиривали ацетоном или эфиром и тщательно промывали дистиллированной водой. После окончания электролиза снимали электрод с образовавшимся покрытием, тщательно промывали дистиллированной водой и сушили до постоянной массы.

Таким образом, показана принципиальная возможность электрохимического синтеза сополимеров и сополимерных покрытий на основе 5-винилтетразола с N-виниллактамами на чисто железном и стальном электродах, которые могут найти применение в медицине и в различных областях техники.

5-ՎԻՆԻԼՏԵՏՐԱԶՈԼԻ ԵՎ N-ՎԻՆԻԼԼԱԿՏԱՄՆԵՐԻ ԱՆՈԴԱՅԻՆ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ

Կ. Ս. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Մաքուր երկաթի և պողպատի էլեկտրոդների վրա ուսումնասիրվել են 5-վինիլտետրազոլի, N-վինիլկապրոլակտամի և N-վինիլպիրիդոնի էլեկտրաքիմիական համապոլիմերման օրինաչափությունները: Նկատվել է, որ, կախված հոսանքի խտությունից, համապոլիմերումը, բացի մակերևույթից, կարող է ընթանալ նաև լուծույթի ծավալում: Ցույց է տրվել, որ տետրազոլի իոնացումը տեղի է ունենում ոչ միայն N-H թթվային խմբի հաշվին, այլ նաև հետերոցիկլի պրոտոնացման հաշվին ուժեղ թթվային միջավայրում: Ուսումնասիրվել են սինթեզված համապոլիմերների կառուցվածքը և որոշ հատկությունները:

ANODIC COPOLYMERIZATION OF 5-VINYLTETRAZOLE WITH N-VINYLLACTAMS

K. S. MARGARYAN

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

On pure iron and steel electrodes main mechanisms of the electrochemical copolymerization of 5-vinyltetrazole, N-vinylcaprolactam and N-vinylpyridone was investigated. It was found that the electrochemical copolymerization may occur in the volume of the solution, besides electrode surface. It was shown that the ionization of the tetrazole cycle is realized not only by N-H acidic groups, but also with protonization of the cycle in a strong acidic medium. The structure and some properties of the synthesized copolymers were investigated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Кириш Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды: Синтез и физико-химические свойства. М., Наука, 1998, 252 с.
- [2] *Кижняев В.Н., Верещагин Л.И.* Винилтетразолы. Монография. Иркутск, ИГУ, 2003, 104 с.
- [3] *Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Верещагин Л.И.* // ВМС, 2008, т. 50, №7, с. 1296.
- [4] *Кижняев В.Н., Верещагин Л.И.* // Успехи химии, 2003, т. 72, ¹2, с. 159.
- [5] *Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д.* Комплексно-радикальная полимеризация. М., Химия, 1987, 256 с.
- [6] *Okhapkin I.M., Nasimova I.R., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R.* // Macromolecules, 2003, v. 36, №21, p. 8130.
- [7] *Arnold C., Thatcher D.N.* // J. Org. Chem., 1969, v. 34, №4, p. 1141.
- [8] *Бузилова С.Р.* // ХГС, 1981, №9, с. 1279.
- [9] *Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Цыпина Н.А., Ратовский Г.В., Верещагин Л.И., Смирнов А.И.* // ЖОХ, 2002, т. 38, №7, с. 1099.
- [10] *Карякина М.И.* Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. М., Химия, 1977, 239 с.
- [11] *Кижняев В.Н., Крахоткина Э.А., Петров Т.А., Ратовский Т.В., Тюкалова О.В., Покатилов Ф.А., Смирнов А.И.* // ВМС, 2010, т. 52, №8, с. 1523.