

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №4, 2013 Химический журнал Армении

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.138:512.952

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ
НА ЧИСТО ЖЕЛЕЗНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

С. А. САРГИСЯН¹ и К. С. МАРГАРЯН²

¹ Государственный инженерный университет Армении
Армения, 0009, Ереван, ул. Теряна, 105

² Ереванский государственный медицинский университет им. М. Гераци
Армения, 0025, Ереван, ул. Корюна, 2
E-mail: artsar@web.am

Поступило 28 II 2013

Показана возможность формирования полимерных покрытий на чисто железном и стальном электродах методом электроосаждения сополимера винилацетата с кротоновой кислотой из водно-щелочных растворов.

Установлено, что процесс пленкообразования происходит стадийно. Для сравнения физико-механических и медико-биологических свойств покрытий методом электрохимической иницированной полимеризации прямо на тех же электродах нами синтезированы полимерные покрытия в водно-этанольных растворах на основе винилацетата и кротоновой кислоты. Полимерные покрытия, полученные методом электрополимеризации, по некоторым показателям превосходят полимерные покрытия того же состава, полученные из готовых сополимеров.

Для продления времени биодegradации железного стента методом электрополимеризации синтезированы полимерные покрытия из систем акриламид – акриловая кислота – формальдегид – хлорид цинка, в гальваностатическом и потенциостатическом режимах. С целью придания особых свойств поверхности железного стента методом контактного выделения металлов синтезированы нанокomпозитные металлосодержащие полимерные покрытия на основе 5-винилтетразола.

Рис. 3, табл. 4, библиографические ссылки 24.

Электрохимическое иницирование полимеризации (ЭХИП) – интенсивно развивающийся метод, главное преимущество которого состоит в исключении из технологической схемы ступеней предварительного синтеза полимерного вещества.

ва, его последующего растворения или диспергирования и фиксации на подложке – все эти стадии объединены в одном цикле.

Другое важное свойство метода – высокая скорость формирования пленок и покрытий. Управление скоростью реакции осуществляется изменением силы тока и потенциала электрода, контроль которого позволяет регулировать механизм электрополимеризации и получить гомополимеры и сополимеры с заранее заданным соотношением мономерных звеньев в полимерной цепи [1-3].

Интересы исследователей процессов ЭХИП традиционно направлены на формирование полимерных покрытий на электропроводящих подложках, которые в результате модифицирования приобретают различные практически полезные свойства. Нами установлено, что метод ЭХИП может быть весьма полезен при создании биоразлагаемых чисто железных стентов.

Биоразлагаемые металлические стенты более предпочтительны по сравнению с обычными. Тем не менее, типы продуктов деградации, их размер и биосовместимость все еще требуют изучения.

Характерной особенностью поверхности стенового материала, который влияет на тромбоз и гиперплазию интимы, являются поверхностная энергия, структура поверхности и поверхностный потенциал [4]. Особенность поверхности материала зависит от способа обработки материала.

Основные механизмы, лежащие в основе взаимодействия металла с тканью и кровью, не совсем понятны, а вопросы био- и гемосовместимости металлических стентов все еще остаются спорными. Тромбоз и гиперплазия неоинтимы широко описывались в числе голых металлических стентов [4]. Металлическая поверхность покрывается другими материалами для изменения поверхностных характеристик. Это является одним из разумных подходов для решения вопроса.

Несмотря на явное преимущество метода ЭХИП для формирования полимерных пленок и покрытий, в некоторых случаях используется метод электроосаждения полимерных покрытий из дисперсий и растворов соответствующих полимеров.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Электроосаждение полимерных покрытий из растворов и дисперсий полимеров относится к числу наиболее прогрессивных методов получения покрытий. Метод позволяет формировать однородные и комбинированные покрытия с заданными свойствами, однородной толщиной, т.к. нанесение их автоматически прекращается по достижении толщины слоя, обеспечивающего изоляцию электрода [5, 6].

В настоящей работе нами показана возможность формирования полимерных покрытий на основе сополимера винилацетата (ВА) с кротоновой кислотой (КК) методом электроосаждения из 7% водно-щелочных растворов на чисто железном электроде различной формы.

Установлено, что оптимальной плотностью тока является $j=12-14 \text{ мА/см}^2$. При увеличении плотности тока ($j>12-14 \text{ мА/см}^2$) роста удельной массы и толщины покрытий не наблюдается, ухудшается качество и равномерность покрытия вследствие газовой выделении под пленкой, особенно в водных средах. Увеличение плотности тока выше оптимальной приводит к перемещению зоны перехода полиэлектролита в нерастворимое состояние на большее расстояние от поверхности электрода, и при этом образуются пористые покрытия с низкой адгезией.

Образовавшееся на первой стадии покрытие содержит ионы, ионизированные кислотные группы и большое количество воды. В электрическом поле происходит изменение в этом осадке – его электроосмотическое обезвоживание, связанное с миграцией из него гидратированных положительно заряженных ионов, захватывающих с собой воду, содержащуюся в капиллярах полимера. Результатом этого процесса является уплотнение пленки и увеличение ее электрического сопротивления. Сила тока, проходящего через покрытия, по мере возрастания электрического сопротивления пленки уменьшается. При полной блокировке металла полимером прохождение тока прекращается.

На рис. 1 приведены кривые кинетики формирования изолирующего покрытия при нанесении одного и того же сополимера на чисто железный электрод при различных напряжениях. Они показывают, что изолирующее покрытие формируется с самого начала процесса. Процесс по скорости уменьшения силы тока можно разделить на три стадии: ее постепенное уменьшение в начале, скачкообразное – на второй стадии, и плавное – вплоть до практически полного прекращения.

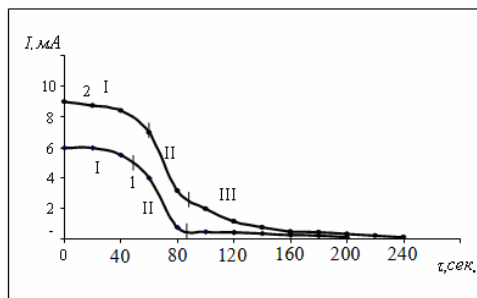


Рис. 1. Кинетика изменения силы тока в процессе электроосаждения на чисто железном аноде сополимера ВА-КК ($C_{\text{сop.}} = 7\%$) при различном напряжении: 1 – 10 В; 2 – 25 В.

Образование покрытия практически начинается после включения тока. Со временем увеличиваются удельная масса и толщина покрытий, но при $\tau_{\text{el}} > 160 \text{ с}$ увеличения массы вследствие блокировки металла полимером почти не наблюдается. Толщина покрытий на основе сополимера ВА-КК составляет 10-50 мкм и

зависит от условий проведения электроосаждения (плотность тока, время электроосаждения, концентрация сополимеров и т.д.).

Таким образом, показана возможность электроформирования полимерных покрытий из водно-щелочных растворов на основе сополимера ВА-КК (табл. 1).

Таблица 1

**Некоторые физико-механические показатели полимерных покрытий
на чисто железном электроде ($C_{\text{соп.}}=7\%$, $j=12 \text{ мА/см}^2$)**

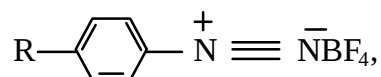
Условия получения и свойства покрытий							
время электроосаждения, мин	0.5	1	2	3	4	5	6
адгезия, баллы	2	1	1	1	1	2	2
прочность на удар, Н·м	4.1	4.5	4.6	4.6	4.8	4.8	4.5
пористость, баллы	2	2	1	1	1	1	2
водостойкость, сут	9	10	12	13	15	16	10
солестойкость (в 0,9 NaCl), сут	7	7	9	12	12	8	7

Примечание: физико-механические показатели определены на электродах размером 0,5×2 см.

Это покрытие получено методом электроосаждения из готового сополимера.

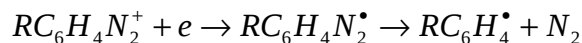
Для сравнения физико-механических и медико-биологических свойств полимерных покрытий, полученных электроосаждением из растворов и дисперсий полимеров на основе винилацетата (ВА) и кротоновой кислоты (КК), методом электрохимической иницированной полимеризации на чисто железном электроде нами синтезированы полимерные покрытия в водно-этанольных растворах на основе ВА и КК.

ЭХИП осуществляли на чисто железных катодах, поскольку анодный материал растворяется и меняет состав полимера. В качестве инициатора полимеризации использовали фенилдиазоний тетрафторбората (ФД) с заместителями в пара-положении общей формулы:



где R=H, CH₃

В результате реакции электрохимического восстановления диазоний-катиона по одноэлектронному механизму образуется свободный радикал, который быстро диспропорционирует с выделением азота [7]:



Образующиеся арильные радикалы инициируют полимеризацию по радикальному механизму в поверхностном слое электрода.

Акту инициирования и роста полимерных цепей предшествует адсорбция на электроде электроактивного вещества и нейтральных молекул мономера ВА и КК, на что указывают электрохимические поляризационные измерения. Следствием этого является не только гетерогенность процесса зарождения цепей, но и их продолжение. Результатом роста макроцепей в поверхностном адсорбционном слое является образование сплошной равномерной пленки на железном электроде.

Водопоглощающая способность (набухаемость) и рыхлость полимерных покрытий зависит от условий электролиза, природы мономеров, концентраций и соотношений исходных мономеров. Они оптимальны при концентрациях, *моль/л*: $C_{\text{ВА}} = 1.5-2$, $C_{\text{КК}} = 1-1.5$, $C_{\text{ФД}} = 0.01-0.02$.

ВА образует полимерные покрытия как на катоде, так и на аноде. Однако скорость анодного процесса в 2-3 раза ниже. Формированию покрытия предшествует индукционный период 20-30 мин. Высокая изолирующая способность и низкая набухаемость сополимера ВА-КК покрытий ограничивают их толщину. Сухие полимерные покрытия не электропроводны и имеют сопротивление $10^{11}-10^{12}$ Ом·м.

Для успешного осуществления и практического применения ЭХИП необходимо иметь подробные данные о влиянии плотности тока, потенциала электрода, времени электрополимеризации и т. д. на свойства, качества и скорости образования покрытия.

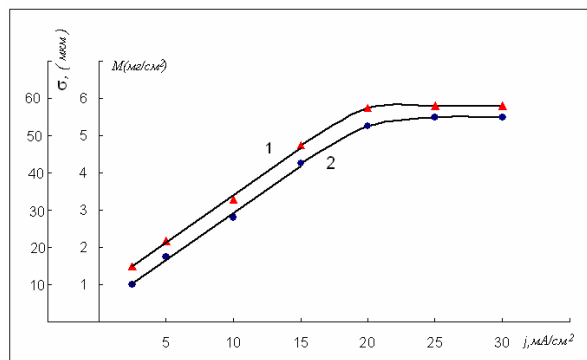


Рис. 2. Зависимость массы (1) и толщины (2) от плотности тока j , $\tau_{\text{электр.}} = 10$ мин. Состав, *моль/л*: $C_{\text{ВА}} = 2$; $C_{\text{КК}} = 1.2$; $C_{\text{АД}} = 0.02$.

Как видно из рис. 2, при увеличении плотности тока до $j = 20$ мА/см^2 удельная масса и толщина покрытий возрастают, при дальнейшем увеличении плотности тока ($j > 20$ мА/см^2) оба параметра почти не изменяются, что в дальнейшем отрицательно влияет на качество покрытий.

В электрическом поле происходит электроосмотическое обезвоживание, которое приводит к уплотнению пленки и увеличению электрического сопротивления. Полимерные покрытия на основе ВА-КК не устойчивы в кислых и щелочных средах, что объясняется способностью поли-ВА гидролизаться в водных раство-

рах кислот и щелочей с образованием спирта. Покрытия устойчивы в растворе NaCl.

Электроформирование пленки начинается после индукционного периода – сначала идет с высокой скоростью, затем с линейным увеличением удельной массы и толщины.

Условия электрополимеризации и некоторые физико-механические показатели полученных покрытий приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Некоторые физико-механические показатели полимерных покрытий
на чисто железном электроде
(состав, моль/л: $C_{BA}=2$; $C_{KK}=1.2$; $C_{ФД}=0.02$. $j=20$ мА/см²)**

Условия получения и свойства покрытий						
время электрополимеризации, <i>мин</i>	1	3	5	8	10	12
адгезия, баллы	2	1	1	1	1	1
прочность на удар, Н.м	4.4	4.5	4.6	4.8	4.8	4.7
пористость, баллы	2	2	2	1	1	1
водостойкость, сут.	10	12	14	18	20	18
солестойкость (0.9% NaCl)	9	10	12	16	17	15

Это покрытие получено электрохимической полимеризацией на подложке из тех же сомономеров, что и в табл. 1.

Как видно из данных табл. 2, полимерные покрытия, полученные методом ЭХИП, по некоторым показателям превосходят полимерные покрытия того же состава, полученные из готовых сополимеров ВА-КК методом электроосаждения (например, водостойкость 10-20 сут вместо 9-16 сут, солестойкость 9-17 сут вместо 7-10 сут и т.д.).

Известно, что биоразлагаемость чисто железного стента включает в себя окисление железа в железистые и железные ионы, а эти ионы растворяются в биологических средах. Железистые ионы снижают пролиферацию гладких мышечных клеток в условиях *in vitro* и таким образом могут препятствовать гиперплазии неоинтимы.

Так, при покрытии чистого железного стента электрополимерным покрытием растворение железа начинается на 17-ые сутки (помутнение раствора, коричневый цвет иона железа), а в случае электроосажденных покрытий такого же состава – на 9-ые сутки. Таким образом, биоразлагаемость происходит более медленно, что предпочтительно. Полученные полимерные покрытия переданы медикам для изучения медико-биологических свойств в опытах *in vivo*.

Полиакриламидные полимерные покрытия обладают биосовместимостью и тромборезистентностью [8] и могут найти применение в медицине, при создании конструкционных материалов. По литературным данным [9-11], акриламид (АА)

при ЭХИП в системе АА–хлорид–вода на катоде образует полимерные покрытия. Полимеры, содержащие акриловую кислоту, обладают анестезирующим и кровоостанавливающим эффектом [12], антимикробными и противовирусными свойствами [13]. Кроме этого, для продления времени биodeградации железного стента методом ЭХИП нами синтезированы полимерные покрытия из водных растворов, содержащих акриламид (АА), акриловую кислоту (АК), формальдегид (Ф) и хлорид цинка. Последний служил как электролит и инициатор. Электрополимеризацию проводили на нержавеющей стальном и чисто железном электродах в гальваностатическом и потенциостатическом режимах электролиза.

Исследования показали, что тонкий (2-10 *мкм*), морфологически обособленный плотный слой всегда формируется на прикатодной стороне пленки. За ним следует более толстый слой, обращенный к раствору. Толщина прикатодного слоя зависит от продолжительности электролиза. Основной рост его толщины происходит в течение 1-8 *мин*, после чего этот параметр меняется незначительно. Отсюда следует, что оптимальное время формирования покрытий составляет 5-8 *мин*.

Формальдегид является метилолирующим сшивающим агентом. При сшивке полимера образуются $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ связи, которые проявляются в ИК-спектрах полосами поглощения при 1045 и 1130 см^{-1} . Набухаемость и рыхлость полимерных покрытий определяются природой сополимеризующихся мономеров, степенью сшивки полимерной матрицы, концентрацией и соотношением исходных мономеров. Они оптимальны при следующих концентрациях, *моль/л*: $C_{\text{AA}}=C_{\text{AK}}=2.5-3$; $C_{\text{Ф}}=1.5-2$ и $C_{\text{ZnCl}_2}=0.01-0.2$.

Использование более низких концентраций мономеров ведет к снижению скорости полимеризации, а следовательно, к электросинтезу продуктов с большой молекулярной массой и формированию плотных полимерных покрытий.

Хлорид цинка является многофункциональным компонентом. Во-первых, он выполняет роль инициатора электрополимеризации, образуя в водных растворах комплекс с АА, катодное восстановление которого сопровождается образованием активной частицы, инициирующей полимеризацию. При этом электровосстановление комплекса происходит легче, чем электровосстановление АА (соответственно – 1.08 и 1.95 *В*, электрод сравнения, х.с.э.), появляется возможность значительно снизить потенциал ЭХИП акриламида, и не только сократить энергетические затраты, но и улучшить качество пленок, исключив газовыделение на катоде, обусловленное электрохимическим разложением воды.

При образовании полимерных пленок важную роль играет адсорбция исходного мономера на поверхности. По сути дела, прочная хемосорбция исходного мономера на поверхности подложки обеспечивает прочность сцепления образующегося электрохимически полимерного покрытия с поверх-

ностью подложки. Как видно из рис. 3, введение малых количеств акриламида в фоновый раствор (0.2 M NaCl) приводит к резкому торможению катодного процесса (вероятно, ионизации молекулярного кислорода), что можно объяснить прочной хемосорбцией акриламида на поверхности чисто железного электрода. С увеличением концентрации АА адсорбция возрастает, но в то же время в узкой изученной зоне потенциалов мало меняется с изменением потенциала.

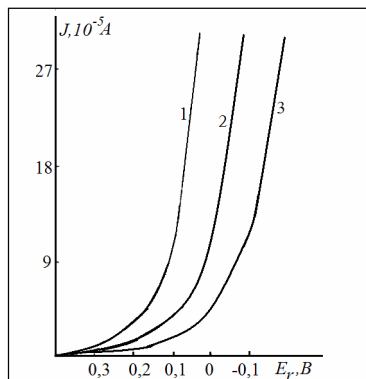


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые чисто железного катода. $V=0.125 \text{ В } c^{-1}$. 1 – Фон (0,2M NaCl); 2 – 10^{-2} АА; 3 – $5 \cdot 10^{-2}$ (моль/л) АА.

Электроформирование покрытий начинается сразу же после включения тока и сначала (1-5 мин) идет с высокой скоростью и линейным увеличением удельной массы осадка. Затем, по мере изоляции электрода полимером, скорость пленкообразования замедляется, масса полимерного покрытия остается практически неизменной, даже несколько снижается. Последнее может быть результатом уплотнения пленки вследствие электроосмотической сушки полимера [10] или связано с нестационарностью кинетики ЭХИП.

Плотность тока, определяющая концентрацию радикалов, а следовательно, и скорость инициирования полимеризации и обрыв цепи резко меняются в процессе электролиза. Толщина полимерных покрытий составляет 5-70 мкм и зависит от условий электролиза (табл. 3).

Как видно, физико-механические показатели полимерных покрытий, полученных из композиций АА–АК–Ф– ZnCl_2 , в оптимальном режиме электрополимеризации на чисто железном электроде более высокие, чем на стальном электроде. При УФ-облучении некоторые физико-механические показатели увеличиваются на обоих электродах, поскольку происходит дополнительная сшивка полимерных сеток.

Таблица 3

Условия и некоторые физико-механические свойства полимерных покрытий
(состав, моль/л. $C_{AA}=C_{AK}=2.5$; $C_{\Phi}=1.5$; $C_{ZnCl_2}=0.5$. $\tau_{el}=7$ мин)

Условия электролиза и свойства покрытий	Электроды							
	нержав. сталь.				чистое Fe			
плотность тока, mA/cm^2	30	40	50	60	30	40	50	60
удельная масса покрытий, mg/cm^2	5.0	5.8	5.7	5.6	5.1	5.8	5.8	5.7
адгезия, баллы	2	2	1	2	1	1	1	2
прочность на удар, $H\cdot m$	4.1	4.3	4.3	4.2	4.4	4.3	4.6	4.3
прочность на удар УФ-облучения на воздухе в течение 30 мин (расстояние 0,4 м), $H\cdot m$	4.2	4.4	4.4	4.3	4.5	4.7	4.8	4.4
водостойкость, сут	6	7	7	8	8	9	10	8
водостойкость после УФ-облучения, сут	8	8	11	9	11	14	15	12

Поскольку полимерные покрытия, приведенные в табл. 3, не растворимы, определение ММ невозможно. По структуре эти покрытия в корне отличаются от покрытий, приведенных в табл. 1 и 2.

Наноккомпозитные материалы, содержащие наночастицы металлов, обладают уникальными свойствами и перспективны для медицины, электроники, нанофотоники и катализа [14,15]. В частности, свойства наночастиц серебра (размерность, распределение, стабильность и др.) существенно зависят от природы стабилизирующей полимерной матрицы и условий формирования наночастиц в композите [16].

Стабилизирующими полимерными матрицами для наночастиц металлов могут служить поливинилтетразолы. Учитывая то обстоятельство, что сополимеры 5-винилтетразола (ВТ) с акриловой кислотой (АК) обладают антикоагулянтной активностью [17, 18], а также проявляют комплексообразующую и разнообразную физиологическую активность [19, 20], для исследования процесса деградации чисто железного стента нами методом контактного выделения металлов синтезированы металлсодержащие полимерные покрытия на чисто железных и стальных поверхностях в водных и водно-этанольных растворах на основе 5-винилтетразола (ВТ) и акриловой кислоты (АК), содержащих в качестве активатора соли металлов разной валентности $AgNO_3$, $CuCl_2$, $CuSO_4$ и персульфата щелочного металла в качестве инициатора.

Необходимым условием получения эффективной редокс-системы является использование металлической фазы элемента, способного обмениваться с ионами в растворе. Пара металл-ионы металла может быть из того же элемента или выбирается с таким расчетом, чтобы металл в ряду активности стоял левее от металла растворенной соли. При этом происходит реакция, известная как контактный обмен металлов. Сополимеризация указанных мономеров происходит в присутствии частиц диспергированного металла. Образующиеся катионы из подложки (чистое

железо) не только катализируют реакцию разложения пероксосоединения, образуя активные центры полимеризации, но и участвуют в активации мономеров. Более того, оказалось, что металлы в высокодисперсном состоянии способны катализировать разложение пероксосоединения без введения в реакционную систему активатора, т.е. Me_2^{n+} .

При контактном обмене, одновременно с выделением тонкодисперсной металлической фазы, образуются полимерные молекулы, равномерно обволакивающие частички металлов. Всё это протекает на границе раздела металл–раствор, и поэтому образуются агрегаты металл – полимер, которые осаждаются на металлической пластинке (Fe), образуя прочно сцепленное с поверхностью материала подложки покрытие толщиной 10-60 мкм.

Таблица 4

Состав растворов и некоторые физико-механические свойства полученных металл-содержащих полимерных покрытий. $t_{el}=360$ с.

Состав раствора, масс. %						удельная масса покрытий, мг/см ²	адгезия, баллы	прочность на удар, Н·м	водостойкость, сут	солеустойкость (в 5 % NaCl), сут
5-ВТ	АК	активатор	инициатор	растворитель	подложка					
2.5	2.5	CuCl ₂ 0.12	K ₂ S ₂ O ₈ 0.1	вода	Fe	3.8	1	4.4	8	7
2.5	2.5	CuCl ₂ 0.18	K ₂ S ₂ O ₈ 0.1	вода-этанол 90:10	Fe	4.0	1	4.5	9	8
5.0	5.0	CuSO ₄ 0.3	K ₂ S ₂ O ₈ 0.1	вода	Fe	4.4	1	4.5	11	10
5.0	5.0	CuSO ₄ 0.3	K ₂ S ₂ O ₈ 0.1	вода-этанол 90:10	Fe	4.7	1	4.6	12	11
8.0	8.0	AgNO ₃ 0.5	Na ₂ S ₂ O ₈ 0.18	вода	Fe	5.4	1	4.7	16	12
8.0	8.0	AgNO ₃ 0.5	K ₂ S ₂ O ₈ 0.18	вода-этанол 90:10	Fe	5.7	1	4.8	18	14
8.0	8.0	CuCl ₂ 0.3	Na ₂ S ₂ O ₈ 0.18	вода	нерж. сталь	5.3	2	4.4	10	9
8.0	8.0	AgNO ₃ 0.5	K ₂ S ₂ O ₈ 0.18	вода	нерж. сталь	5.2	2	4.3	9	8

Процесс получения покрытия протекает в нейтральной или в близкой к ней среде (рН=6-8) в отсутствие механического перемешивания реакционной смеси. В ИК-спектрах полученных пленок обнаружены серии полос поглощения, относящиеся к колебаниям тетразольного кольца (1100, 1250, 1460, 1570 см⁻¹), а также полоса с характерным расщеплением в области 1700-1750 см⁻¹, обусловленная карбонильной группой.

Эти результаты указывают на то, что при полимеризации получается сополимер указанных мономеров. Содержание металла определяется элементарным анализом и атомно-абсорбционным методом и составляет 2-16%.

Полимерные покрытия, полученные контактным выделением металлов, некоторые физико-механические показатели которых приведены в табл. 4, имеют ровную, окрашенную цветом металла глянцевую поверхность.

Как видно из таблицы, металлсодержащие полимерные покрытия на чисто железной подложке имеют более высокие физико-механические показатели, чем на нержавеющей стали.

Экспериментальная часть работы выполнена, согласно методикам, описанным в работах [21-24].

В заключение следует отметить, что получение полимерных покрытий методом контактного обмена металлов перспективно не только с точки зрения экономичности, но и с точки зрения получения покрытий с особыми свойствами.

ՄԱՔՈՒՐ ԵՐԿԱԹԵ ԷԼԵԿՏՐՈՂԻ ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑԻՆ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՄԻՆԹԵԶ

Ս. Հ. ՄԱՐԳՍՅԱՆ և Կ. Ս. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Ցույց է տրվել էլեկտրանստեցման եղանակով մաքուր երկաթի և պողպատի վրա պոլիմերային ծածկույթներ՝ վինիլացետատի և կրոտոնաթթվի հիման վրա ջրահիմնային լուծույթներում ստանալու հնարավորություն:

Հաստատվել է, որ թաղանթագոյացումը ունի փուլային բնույթ: Պոլիմերային թաղանթների ֆիզիկամեխանիկական և բժշկականսաբանական հատկությունների համեմատության համար նույն էլեկտրոդների վրա էլեկտրապոլիմերման եղանակով ջրա-էթանոլային միջավայրում սինթեզվել են պոլիմերային թաղանթներ վինիլացետատի և կրոտոնաթթվի հիման վրա: Վերջին եղանակով ստացված թաղանթները իրենց որոշ հատկություններով գերազանցում են էլեկտրանստեցման եղանակով ստացված թաղանթներին:

Կենսադեգրադացման ժամանակահատվածը երկարացնելու նպատակով ակրիլամիդ-ակրիլաթթու-ֆորմալդեհիդ-ցինկի քլորիդ համակարգից էլեկտրապոլիմերման եղանակով սինթեզվել են պոլիմերային թաղանթներ: Մաքուր երկաթից ստենտի մակերևույթին հատուկ հատկություն հաղորդելու նպատակով մետաղների կոնտակտային փոխանակման եղանակով սինթեզվել են մետաղ պարունակող նանոկոմպոզիտային պոլիմերային թաղանթներ:

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF POLYMERIC COVERS ON PURE IRON ELECTRODES

S. A. SARGSYAN¹ and K. S. MARGARYAN²

¹State Engineering University of Armenia
105, Teryan Str, Yerevan, 0009, Armenia

² Yerevan State Medical University after Mkhitar Heratsi
2, Koryun Str., Yerevan, 0025, Armenia
E-mail: artsar@web.am

The possibility of formation of polymeric surface on pure iron and steel electrodes by using the method of electrodeposition of a copolymer of vinyl acetate with crotonic acid from the water and alkaline solutions was shown.

It is established that the process of film formation is stepwise. For comparison of physico-mechanical and medical-biological properties of surfaces we used the method of electrochemical initiated polymerization to synthesize on the same electrodes polymeric coverings in water-ethanol solutions, based on vinyl acetate and crotonic acid. The polymer surfaces obtained by the method of electropolymerization in some parameters surpass the polymer surfaces of the same composition obtained from ready-copolymers.

For extension of the biodegradation time of iron stent by the method of electropolymerization the polymeric surfaces from the systems: acrylamide, acrylic acid, formaldehyde, zinc chloride in galvanostatic and potentiostatic modes were synthesized. With the purpose of giving special properties to the surface of the iron-stent by the method of contact separation of metals, nanocomposite metal-containing polymer surfaces were synthesized.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Электрохимия органических соединений в начале XXI века / под ред. В.П. Гулятя, А.Г. Кривенко, А.П. Томилова. М., Спутник, 2008, 578 с.
- [2] Козлунова Л.Г., Карпенко А.А., Карпенко М.Л., Удовенко А.А. // Российский химический журнал, 2005, №5, с. 137.
- [3] Bieniasz L.K., Buzeau Ch. // J. Electroanal. Chem., 2000, v. 481, p. 152.
- [4] Mania G., Feldman M.D., Patelb D., Agrawala C.M. // Biomaterials, 2007, v. 28, p. 1689.
- [5] Поляков В.М., Жаринова Т.А. Электрофоретическое покрытие на основе полимеров. Киев, Наукова думка, 1979, 146 с.
- [6] Тертых Л.И., Кузнецова Т.В., Бабак А.А. // ЖПХ, 1986, №6, с. 1291.
- [7] Ковальчук Е.П., Гонущак Н.И., Копылец В.И., Крупак И.Н., Обущак Н.Д. // ЖОХ, 1982, т. 52, №11, с. 2540.
- [8] Смурова Е.В., Доброва Н.Б. Создание полимерных материалов с тромборезистентными свойствами / в кн. "Химия и технология высокомолекулярных соединений". М., 1976, т. 10, с. 30.
- [9] Collins G.L., Thomas N.W. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1977, v. 15, №8, p. 1819.
- [10] Kolzynova L.G., Kovarski N.Ya. Electrically Based Microstructural Characterization / Eds. R.A. Gerhardt, R.S. Taylor, E.J. Garboezi. Pittsburg. Pennsylvania: MRS, 1996, v. 411, p. 425.
- [11] Kolzunova L.G., Barinov N.N. // Anal. Bioanal. Chem., 2002, v. 374, p. 746.

- [12] *Анненкова В.З.* // Хим.-фарм. ж., 1980, т. 14, №7, с. 7.
- [13] *Hodnett E.M.* // Polymer News, 1982, v. 8, №5, p. 162.
- [14] *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М., Химия, 2000, 672 с.
- [15] *Rao C.N.R., Muller A., Cheetham A.K.* The Chemistry of Nanomaterials. Weinheim: Wiley; VCH Verlag, 2004, 741 p.
- [16] *Прозорова Г.Ф., Коржова С.А., Конькова Т.В.* // ДАН РФ, 2011, т. 437, №1, с. 50.
- [17] *Круглова В.А., Аннеков В.В., Москвитина Л.Т., Бойко Н.М.* // Хим.-фарм. ж., 1989, №2, с. 195.
- [18] *Аннеков В.В., Мазляр Н.Л., Круглова В.А.* // ВМС, 2000, А, т. 42, №11, с. 1804.
- [19] *Кижняев В.Н., Крахоткина Э.А., Петрова Т.Л., Ратовский Г.В.* // ВМС, 2010, Б, т. 52, №8, с. 1523.
- [20] *Кижняев В.Н., Верещагин Л.И.* // Успехи химии, 2003, т. 72, №2, с. 159.
- [21] *Саргисян С.А., Тавакалян Н.Б., Маргарян К.С., Саркисян А.С.* // Хим. ж. Армении, 2012, т. 65, №3, с. 381.
- [22] *Саргисян С.А., Мирзоян А.В., Маргарян К.С.* // Хим. ж. Армении, 1999, т. 52, №1-2, с. 130.
- [23] *Карякина М.И.* Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. М., Химия, 1997, 240 с.
- [24] *Саргисян С.А., Маргарян К.С., Саркисян А.С.* // Хим. ж. Армении, 2012, т. 65, №1, с. 126.