

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ НА АНОДЕ**

К. С. МАРГАРЯН

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

Поступило 20 XII 2012

Методом электрохимической сополимеризации исследованы возможности синтеза сополимеров на основе 5-винилтетразола с акриловой кислотой, свойства и состав полученных сополимеров. На чисто железном и стальном электродах установлено, что сополимеры проявляют свойства полиэлектролитов. Исследовано влияние плотности анодного тока на удельную массу и толщину полимерных пленок.

Рис. 2, библиограф. ссылок 9.

Полимеры, содержащие в своей структуре N-H незамещенные тетразольные циклы, наряду с высокой энергоемкостью проявляют комплексобразующую, каталитическую и физиологическую активность [1], но их использование ограничено плохой растворимостью в органических растворителях и водных средах. Повысить растворимость возможно путем сополимеризации 5-винилтетразола (ВТ) с другими мономерами. Соплимеры ВТ с акриловой кислотой (АК) могут представлять интерес как потенциальные физиологически активные вещества, поскольку известен ряд препаратов медицинского назначения, содержащих тетразольные фрагменты или карбоксильные группы. Так, поли-5-винилтетразолат натрия проявляет гемостатическое действие [2], а полимерные продукты на основе АК обладают местным анестезирующим и кровоостанавливающим эффектом [3], антимикробными и противовирусными свойствами [4].

Одним из важных аспектов использования полимеров в медицине является разработка тромборезистентных полимерных покрытий для металлических имплантантов (стендов, кардиостимуляторов и т.д.) [5,6].

С этой целью нами изучены основные закономерности электрохимической инициированной сополимеризации ВТ с АК в водных и водно-органических средах на чисто железном и стальном электродах.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

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 спектрометре "Spesord UV-VIS", используя мелкодисперсные порошки, запрессованные в таблетки с КВг или свободных пленок. Используемый в работе 5-винилтетразол (т.п. 126°C) синтезировали по методике, описанной в работах [7, 8]. Акриловую кислоту очищали стандартными методами.

Адгезию определяли методом решетчатого надреза, прочность на удар — на приборе "У-1А" [9]. Измерение вязкостей растворов сополимеров проводили в вискозиметре Убеллоде при 25°C.

Общая методика получения полимерного покрытия. Электролиз водного, водно-этанольного раствора ВТ и АК проводили в стеклянной электролитической ячейке емкостью 50 мл при 20-23°C. В качестве анода использовали пластину из чистого железа или 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.

Электрополимеризация проводилась в нераздельной ячейке без продувки инертным газом при плотности тока 1-15 мА/см².

В качестве инициатора и электролита был использован персульфат калия (ПК), который с ионами Fe²⁺ составляет редокс-инициирующую систему. Полимеризация происходит на поверхности электрода [6] с образованием плотной равномерной пленки толщиной 5-70 мкм.

Продукты сополимеризации, в отличие от поли-5-винилтетразола, растворимы в этаноле и водно-этанольных смесях. После сушки полимерное покрытие становится нерастворимым. По-видимому, происходит дополнительная сшивка полимерной сетки.

В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения, относящиеся к колебаниям тетразольного кольца (1100, 1250, 1580 см⁻¹), а также полоса с

характерным расщеплением в области $1700-1750\text{ см}^{-1}$, обусловленная карбонильной группой, участвующей в образовании водородной связи.

Состав сополимеров определяли по данным элементного анализа на азот. Синтезированные сополимеры, благодаря наличию в них звеньев с ионогенными — COOH и кислотными N-H группами, проявляют свойства полиэлектролитов, выражающиеся в аномальном возрастании приведенной вязкости их растворов в ДМФА с разбавлением и в экстремальном характере зависимости приведенной вязкости от pH среды. Причем с увеличением содержания ВТ в сополимере наблюдается сдвиг максимума кривой в сторону меньших значений pH (рис. 1).

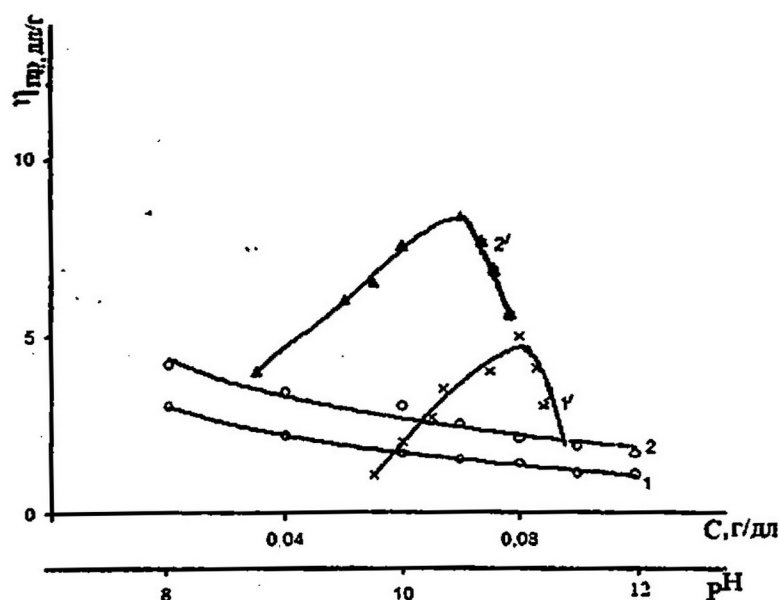


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости сополимеров от концентрации (1-2) и pH среды (1'-2'). Содержание ВТ в сополимере (мол. доли): 0.3(1, 1'); 0.4(2, 2').

Характеристические вязкости, измеренные в условиях изоионного разбавления (0.05 М раствор NaCl), возрастают с увеличением содержания ВТ в сополимере.

Важное значение имеет исследование влияния плотности тока на качество и физико-механические свойства покрытий.

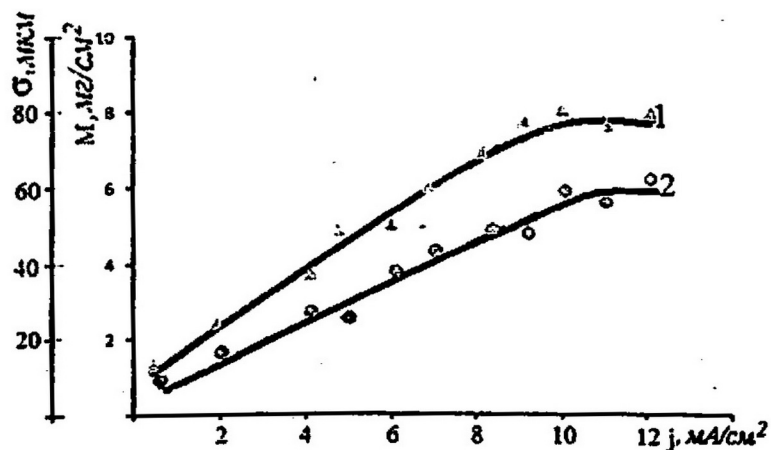


Рис. 2. Зависимость удельной массы (1) и толщины (2) полимерных покрытий от плотности тока, $\tau_{\text{эл}}=180\text{ с}$. Состав раствора, моль/л: ВТ=0.3; АК=0.7; ПК=0.06%.

Как видно из рис. 2, при увеличении плотности тока $j=10-12\text{ А/см}^2$ как удельная масса, так и толщина покрытий на чисто железном электроде увеличиваются. При дальнейшем увеличении плотности тока оба

параметра почти не изменяются, при этом ухудшается качество покрытий из-за усиления газовыделения под пленкой. Это объясняется тем, что при увеличении плотности тока скорость образования инициаторов резко увеличивается, часть радикалов уходит с поверхности в раствор и там начинается процесс полимеризации, а для получения качественного полимерного покрытия процесс должен ограничиваться только полимеризацией на поверхности.

ԱՆՈՒԻ ՎՐԱ 5-ՎԻՆԻԼՏԵՏՐԱԶՈԼԻ ԵՎ ԱԿՐԻԼԱԹԵՐՎԻ ԷԼԵԿՏՐԱԲԻՄԱԿԱՆ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐԸ

Կ. Ս. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Մաքուր երկաթի և պողպատի վրա էլեկտրաքիմիական համապոլիմերման եղանակով ուսումնասիրվել է 5-վինիլտետրազոլի և ակրիլաթթվի համապոլիմերման հնարավորությունը: Ուսումնասիրվել են ստացված համապոլիմերների հատկությունները և կազմը: Ցույց է տրվել, որ այդ համապոլիմերները ցուցաբերում են պոլիէլեկտրոլիտի հատկություն: Ուսումնասիրվել է հոսանքի խտության ազդեցությունը պոլիմերային թաղանթների տեսակարար կշռի և հաստության վրա:

ELECTROCHEMICAL COPOLYMERIZATION OF 5-VINYLTETRAZOLE WITH ACRYLIC ACID AT THE ANODE

K. S. MARGARYAN

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

By the electrochemical copolymerization method the possibilities of synthesis of copolymers based on 5-vinyltetrazole with acrylic acid, the properties and composition of the obtained copolymers were studied. On pure iron and steel electrodes it was found that the copolymers exhibit properties of polyelectrolytes. The effect of anode current density on specific weight and thickness of polymer films was investigated. At high current densities electro polymerization proceeded in the bulk solution.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кажняев В.Н., Верещагин Л.И. // Успехи химии, 2003, т. 72, №2, с. 159.
- [2] Круглова В.А., Воропаева Е.Ф. // Изв. вузов, Химия и хим. технологии, 1987, т. 30, №2, с. 105.
- [3] Анненкова В.З. // Хим.-фарм. ж, 1980, т. 14, №7, с. 7.
- [4] Hodnett E.M. // Polymer News, 1982, v. 8, №5, p. 162.
- [5] Саргисян С.А., Маргарян К.С., Саркисян А.С. // Хим. ж. Армении, 2012, т. 65, №1, с. 126.
- [6] Саргисян С.А., Смбалян А.Г., Маргарян К.С., Васильев Ю.Б. // Электрохимия, 1998, т.33, №1, с. 108.
- [7] Arnold C., Thatcher D.N. // J. Org. Chem., 1969, v. 34, №4, p. 1141.
- [8] Бузалова С.Р. // ХГС, 1981, №9, с. 1279.
- [9] Карякина М.И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. М., Химия, 1977, 238 с.