

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԵՎ ԴԵՂԱԳՈՐԾԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՅԻ  
ԳԻՏԱՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ԿԵՆՏՐՈՆ

**ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ ԿԱՐԻՆԵ ՍԵՐՅՈԺՅԱՅԻ**

**ՏԱՐԲԵՐ ՄՈՆՈՍԵՐՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ԿՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԵՎ  
ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԾԱԾԿՈՒ ՅԹՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՍԻՆԹԵԶ ԵՎ  
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ**

Բ.00.06 – «Բարձրամոլեկուլային միացություններ»  
մասնագիտությունը ամբ. քիմիական գիտությունների դոկտորի  
գիտական աստիճանի հայցման ատենախոսություն

**ՍԵՂՄԱԳԻՐ**

ԵՐԵՎԱՆ-2016

---

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ  
НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР  
ОРГАНИЧЕСКОЙ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**МАРГАРЯН КАРИНЕ СЕРЕЖАЕВНА**

**ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ  
ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ МОНОМЕРОВ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук  
по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения»

ЕРЕВАН-2016

Ատենախոսությունների թեման հաստատվել է ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական և դեղագործական քիմիայի գիտատեխնոլոգիական կենտրոնում  
**Գիտական խորհրդատու՝**

քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր  
**Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝**

Ս.Յ.Սարգսյան

ՀՀ ԳԱԱ ակադեմիկոս,  
քիմ. և ֆիզ.-մաթ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր  
Ա.Ա.Շահինյան

քիմ. գիտ. դոկտոր  
քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր

Ս.Գ.Գրիգորյան  
Ռ.Ս.Յարուկյան

**Առաջատար կազմակերպիչ ուն՝**  
պետական

ԽԱբովյանի անվ. Յայկական

մանկավարժական համալսարան

Ատենախոսությունը պաշտպանությունը կայանալու է 2016 թ. մարտի 25-ին ժամը 14<sup>00</sup>-ին, ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական և դեղագործական քիմիայի գիտատեխնոլոգիական կենտրոնում գործող ՀՀ ԲՈՅ-ի օրգանական քիմիայի 010 մասնագիտական խորհրդի նիստում (0014, ք. Երևան, Ազատության պող. 26):

Ատենախոսությունը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ ՕԴՔ ԳՏԿ-ի գրադարանում:

Սեղմագիրն առաքված է 2016 թ. փետրվարի 25-ին:

Մասնագիտական խորհրդի գիտնական  
քարտուղար, ք.գ.թ.

 Գ.Ս. Մակարյան

Тема диссертации утверждена в Научно-технологическом центре органической и фармацевтической химии НАН РА

**Научный консультант:**

доктор хим. наук, профессор

С.А.Саргисян

**Официальные оппоненты:**

академик НАН РА,

доктор хим. и физ.-мат.наук, профессор

А.А.Шагинян

доктор хим. наук

С.Г.Григорян

доктор хим. наук, профессор

Ր.Տ.Արուտյան

**Ведущая организация:**

Армянский государственный педагогический университет им.Х.Абовяна

Защита диссертации состоится 25-го марта 2016 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании Специализированного совета ВАК 010 по органической химии, действующего в Научно-технологическом центре органической и фармацевтической химии НАН РА (0014, г. Ереван, пр. Азатутян 26).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НТЦ ОФХ НАН РА.

Автореферат разослан 25-го февраля 2016 г.

Ученый секретарь специализированного совета,  
к.х.н.

 Գ.Մ. Մակարյան

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Электрохимический способ синтеза полимеров в настоящее время превратился в развитую ветвь химии высокомолекулярных соединений. Электроиницирование применяется при полимеризации конвертируемых обычными методами трудно вступающих в полимеризацию мономеров.

Наиболее реальным практическим применением электрохимической полимеризации является синтез полимерных покрытий на токопроводящих поверхностях, поскольку весь процесс совмещается в одном цикле. Из технологического цикла исключаются такие стадии процесса, как предварительный синтез полимера или олигомера, их последующее растворение и фиксация на поверхности подложки. Другое важное преимущество метода – высокая скорость синтеза пленок и покрытий. Третий положительный фактор – возможность автоматизации технологического цикла.

Важной особенностью электрополимеризации является строгий контроль стадий инициирования полимеризации и обрыва цепи и направленная ориентация макромолекул к поверхности электрода. Действительно, когда в тонком приэлектродном слое градиент напряженности достигает очень больших значений, молекулы мономеров не только подвергаются поляризации, но и имеют определенную ориентацию, которая оказывает влияние на стадию роста макромолекулы и, естественно, на свойства полимера.

Электрохимическое производство является типичным примером ресурсосберегающих технологий. Это в равной степени относится к электрополимеризации – наиболее интенсивно развивающегося направления химии высокомолекулярных соединений.

Электроформирование полимерных покрытий и пленок применяется в химической, нефтехимической, газовой, микробиологической, пищевой, фармацевтической, медицинской промышленности. Особенно актуален поиск новых полимерных материалов для покрытий коронарных стентов и иммобилизация в этих пленках лекарственных препаратов. Электрохимический метод очень перспективен при синтезе полупроводниковых полимеров и покрытий.

Широкому внедрению методов электрохимической инициированной полимеризации препятствуют низкая эффективность инициирования, необходимость использования дорогостоящих материалов и применение высоких плотностей тока.

Поиск новых пленкообразующих мономеров в ряду аллиловых и ацетиленовых веществ, а также разработка простых и экономично инициирующих систем, обеспечивающих возможность управляемого формирования полимеров и полимерных покрытий с комплексом заданных физико-механических и эксплуатационных свойств, является актуальной проблемой, требующей безотлагательного решения.

**Цель работы.** Разработка доступных и надежных методов электросинтеза новых полимеров и полимерных покрытий на основе акриловых, виниловых, винил- и этинилазольных, аллиловых и ацетиленовых мономеров. Исследование возможности электросинтеза полупроводниковых металлосодержащих полимерных покрытий на основе 2-аминотиазола и изучение их

свойств.

Одной из задач настоящей диссертационной работы являлось изыскание и разработка более эффективных иницирующих систем для получения полимеров и полимерных покрытий на поверхности электрода.

Исследование механизма протекающих электродных процессов, а также топология пленкообразования. Установление критериев указывающих на возможность образования пленок и покрытий, а также изучение влияния различных факторов на процесс пленкообразования.

Исследование свойств синтезированных полимеров и пленок с целью выявления направления их практического применения.

**Научная новизна.** На основе разработанного электрохимического метода синтезированы линейные и трехмерные полимерные покрытия из акриловых мономеров как на «реакционных» анодах, так и на поверхности катода.

Впервые показана возможность формирования полимерных покрытий электроосаждением из растворов полимеров и полимерных дисперсий на основе винилацетата с кротоновой и акриловой кислотами. При сравнении данных прямой электрополимеризации с электроосаждением готовых полимеров и олигомеров, установлено, что прямой метод электрополимеризации имеет ряд преимуществ.

Для сравнения физико-механических и медико-биологических свойств покрытий синтезированы полимерные покрытия на чисто железном электроде на основе винилацетата и кротоновой кислоты в присутствии фенилдиазония.

Впервые показана, возможность электросополимеризации триаллилцианурата с винилацетатом, акриловой кислотой и 1-винилимидазолом.

Электрохимическим методом впервые синтезированы и исследованы полимеры и полимерные покрытия на основе 1-винилимидазола, 1-винил-1,2,4-триазола и С-винил-, С-этинилтетразола и триаллилцианурата при различных комбинациях сомономеров.

Впервые на платиновом электроде исследованы основные закономерности адсорбции 1-винилимидазола, 1-винил-1,2,4-триазола, С-винил-, С-этинилтетразола для выяснения механизма пленкообразования на поверхности при электрополимеризации.

На основе полученных данных установлено, что стадии иницирования, роста цепи и формирования пленок локализованы на поверхности электрода.

Синтезированы полимерные хелаты на основе имидазола, бензимидазола и изучен механизм комплексообразования.

Впервые изучена электрохимическая полимеризация и комплексообразование С-этинилтетразола.

На поверхностях платинового и стеклоуглеродного электродов впервые синтезированы полупроводниковые полимерные пленки на основе 2-амино-1,2,4-триазола, содержащие родий и золото.

**Практическая ценность.** Синтезированные полимеры на основе акриловых, винил-, этинилазольных, аллиловых и ацетиленовых мономеров предложены для использования в медицине в качестве материалов для покрытий коронарных стентов. Часть полученных полимеров обладает биоразлагаемыми свойствами и может быть использована при изготовлении биоразлагаемых стентов. Разработанные нами методы синтеза металлосодержащих полиме-

ров и композитов могут служить основой для создания полупроницаемых пористых полимерных плёнок, применяемых в мембранных технологиях.

Металлосодержащие нанокompозитные полимеры и покрытия, особенно содержащие серебро, перспективны для медицины, нанофотоники и катализа.

Синтезированные на основе 2-аминотиазола электроактивные полимерные пленки могут быть применены в запоминающих устройствах с фотоэлектродными слоями в приборах экспресс-контроля окружающей среды, в преобразователях солнечной энергии.

Металлосодержащие электроактивные полимеры на основе гетероциклических мономеров применяются в качестве модификаторов свойств электродной поверхности. Предложенный способ полимеризации на частицах диспергированного металла позволяет получить металлополимерные покрытия, обладающие свойствами металлического наполнителя полимерного связующего.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 25 статей и 22 тезиса докладов конференций.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались на: III Международной конференции “Физико-технические проблемы электротехнических материалов” (МКЭМК-99) (Москва, 1999); МКЭМК-2001 (Клязьма, 2001 г.); V Международной конференции “Электромеханика, электротехнология и электроматериаловедение” (V-МКЭЭЭ)-2003, (Крым, 2003 г.); “International Conference “New Polymer Systems for Biotechnology and Biomedical Applications” (Yerevan, 2005); IV Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку» (Москва, 2007 г.); XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007 г.); International Conference “New Polymers and Radioprotectors for Biology and Medicine” (Armenia, Yerevan, 2007); Europe polymer congress (Graz, Austria, 2009); IV Всероссийской научной конференции (с международным участием) “Физико-химия процессов переработки полимеров” (Иваново, 2009 г.); Евразийском симпозиуме по инновациям в катализе и электрохимии (Алма-Аты, 2010 г.); The 43<sup>rd</sup> IUPAC World Polymer Congress Macro 2010 (Glasgow, UK, 2010) European Polymer Congress - EPF 2013 (Pisa, Italy, 2013); III, IV, V, VI, VII Международных научно-технических конференциях «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (СМТЭЭ) (Плес, Ивановская обл., Россия, 2011-2015 гг.);

**Структура работы.** Диссертационная работа изложена на 251 страницах компьютерного набора. Состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, 10-и таблиц и 44-х рисунков, выводов, списка цитируемой литературы (382 библиографических ссылок) и приложения.

## **1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ИХ ОСНОВЕ**

### **1.1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА И ТРИАКРИЛОИЛГЕКСАГИДРО-СИММ-ТРИАЗИНА НА СТАЛЬНОМ АНОДЕ**

Потребность к различным полимерным пленкам и покрытиям постоянно растет. Полимерные покрытия защищают металлы от воздействия агрессивных сред, придают изделиям электроизоляционные, антифрикционные, антисептические и другие свойства.

Для решения большого круга практических задач требуется не только создание полимерных материалов с заданными строениями и свойствами, пригодными для защиты различных металлических конструкций, но и разработка новых высокоэффективных методов их получения. Среди прогрессивных технологий особое место занимает метод электрохимической инициированной полимеризации (ЭХИП) виниловых мономеров. Преимущество метода ЭХИП прежде всего заключается в том, что полученная полимерная пленка (ПП) локализована на поверхности электрода.

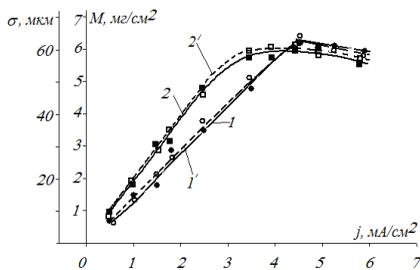
Другое достоинство метода – достаточно строгая стехиометрия процесса, позволяющая получать полимер с заданной структурой и с заданными свойствами. И, наконец, кинетику формирования и свойства полимерной пленки можно контролировать в процессе его синтеза.

Следует отметить, что количество мономеров, из которых можно было бы получить трехмерные ПП, представляющие как теоретическую, так и практическую ценность, ограничено.

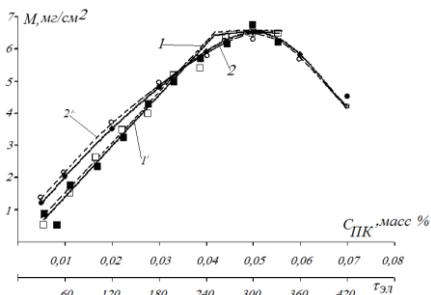
Нами показано, что при электролизе водного раствора акриламида (АА) и триакрилоилгексагидро-симм-триамина (ТГГТ) на стальном и чисто железном анодах в присутствии персульфата калия в количестве 0,03-0,06 масс.%, при плотности тока 0,5-4  $mA/cm^2$ , образуются плотные, равномерные по толщине, имеющие глянцевую поверхность трехмерные ПП. В ИК спектрах сополимерной пленки имеются полосы поглощений в области 1665  $cm^{-1}$ , характерные для –СО-NH<sub>2</sub> группы, 1450-1560 и 2930  $cm^{-1}$  – для СН<sub>2</sub> – группы. Кроме этого, имеются полосы поглощений в области 1100-1300 и 1500-1700  $cm^{-1}$ , характерные для ТГГТ. Полученные результаты указывают на то, что при ЭХИП получается сополимер указанных мономеров.

Для успешного осуществления и практического применения ЭХИП необходимо иметь подробные данные о влиянии плотности тока, потенциала, продолжительности электролиза, концентрации мономеров и т.д. на свойства, качества и скорости образования ПП.

Как видно из рис. 1, при увеличении плотности тока до  $j=4,5 mA/cm^2$  как удельная масса, так и толщина ПП возрастают. При дальнейшем увеличении плотности тока ( $j>5 mA/cm^2$ ) оба параметра снижаются, что в дальнейшем отрицательно влияет на качество покрытий из-за наплывов. Это объясняется тем, что при увеличении плотности тока скорость образования активных центров ( $SO_4^{\cdot-}$ ) резко увеличивается. Часть радикалов, образовавшихся на поверхности электрода, уходит с поверхности в раствор и там начинается процесс инициирования и рост полимерной цепи.



**Рис. 1.** Зависимость массы ( $M$ ) и толщины ( $\sigma$ ) ПП от плотности тока.  $\tau_{\text{эл}}=240$  сек,  $C_{\text{AA}}=3M$ ,  $C_{\text{ПГГГ}}=0.3M$ ,  $C_{\text{ПК}}=0.05$  масс.%, 1,2 – сталь (Ст-3), 1',2' – чистое железо.

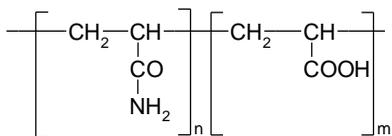


**Рис. 2.** Зависимость массы ( $M$ ) ПП от  $t_{\text{эл}}$  (время электролиза) и концентрации ПК, при  $j=4$   $\text{mA/cm}^2$  1,2 – сталь (Ст-3), 1',2' – чистое железо.

Для получения качественных ПП, процессы инициирования и полимеризация осуществляются только на поверхности. Влияние концентрации инициатора и времени электролиза на массу ПП представлено на рис. 2 (кр. 1, 2).

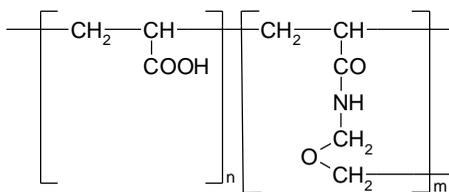
## 1.2. КАТОДНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА СТАЛЬНОМ И ЧИСТО ЖЕЛЕЗНОМ ЭЛЕКТРОДАХ

Полиакриламидные ПП обладают биосовместимостью и тромборезистентностью и могут найти применение в медицине при создании конструкционных материалов. Согласно литературным данным, АА при ЭХИП в системе АА – хлорид цинка – вода на катоде образует ПП. Полимеры, содержащие акриловую кислоту, обладают анестезирующим и кровоостанавливающим эффектом, антимикробными и противовирусными свойствами. Кроме этого, для продления времени биодеградации железного стента нами синтезированы ПП методом ЭХИП из водных растворов, содержащих АА, АК, формальдегид и хлорид цинка. Последний является и электролитом и инициатором. Электрополимеризацию проводили на нержавеющей стальном и чисто железном электродах в гальваностатическом и потенциостатическом режимах электролиза.



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 метилолирующими сшивающим агентом. При сшивке полимера образуются  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$  связи, которые в ИК спектрах имеют полосы поглощений при 1045 и 1130  $\text{см}^{-1}$ . Набухаемость и рыхлость полимер-

ных покрытий определяется 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  $C_{\text{ZnCl}_2}=0,01-0,2$ .

Опытами *in vitro* цифровым методом на приборе "Picoscale" определены тромборезистентные свойства полученных покрытий в сравнении с известным (ПП-I), которое получено в результате ЭХИП АА с N, N' – метилен-бис-акриламидом (табл.1), (ПП-II) полученное на основе электросополимеризации АА и ТГГТ и, наконец, (ПП-III) – модифицированное формальдегидом, (ПП-IV) – полученное на основе композиции АА-АК-Ф- $\text{ZnCl}_2$ .

Из приведенной ниже табл. 1 видно, что полученные нами ПП обладают повышенными тромборезистентными свойствами и их можно рекомендовать к применению в медицине при создании конструкционных материалов, контактирующих с кровью.

**Таблица 1**

*Тромборезистентные свойства полученных ПП*

Свойства ПП	Исходное кол-во тромбоцитов, $10^3$	Пластинки без покрытия	Пластинки с покрытием			
			ПП-I	ПП-II	ПП-III	ПП-IV
Остаточное кол-во тромбоцитов после сорбции $\cdot 10^3$	371	224,8	265	296-297	340-342	353-349
Сорбция тромбоцитов на поверхности $\cdot 10^3$	-	146,2	106	75-74	31-29	18-22

### 1.3. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ И ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ВИНИЛАЦЕТАТА И КРОТОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Интересы исследователей к процессам 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.

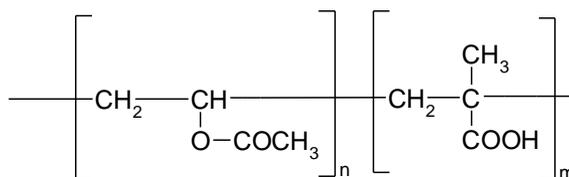
Характерными особенностями поверхности стенового материала, которые влияют на тромбоз и гиперплазию интимы, являются поверхностная энергия, структура поверхности и поверхностный потенциал. Особенность поверхности материала зависит от способа обработки материала.

Тромбоз и гиперплазия неоинтимы широко описывались в ряду голых металлических стентов. 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.

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.

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

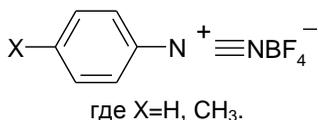


Установлено, что оптимальной плотностью тока является  $j=16-18 \text{ mA/cm}^2$ . При увеличении плотности тока ( $j>16-18 \text{ mA/cm}^2$ ), роста удельной

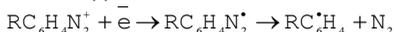
массы и толщины покрытий не наблюдается, ухудшается качество и равномерность покрытия вследствие газовыделения под пленкой, особенно в водных средах.

Для сравнения физико-механических и медико-биологических свойств полимерных покрытий, полученных электроосаждением из растворов и дисперсий полимеров на основе ВА и КК, методом ЭХИП на чисто железном электроде нами синтезированы ПП в водно-этанольных растворах на основе ВА и КК. Некоторые физико-механические показатели полученных приведены в табл. 2.

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



В результате реакции электрохимического восстановления диазоний-катиона по одно-электронному механизму образуется свободный радикал, который быстро диспропорционируется с выделением азота:



Образующиеся арильные радикалы инициируют реакцию полимеризации 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.

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.

**Таблица 2**

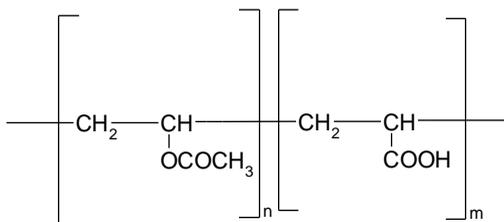
*Некоторые физико-механические показатели полимерных покрытий на чисто железном электроде (состав: моль/л C<sub>ВА</sub>=2, C<sub>КК</sub>=1,2, C<sub>од</sub>=0,02, j=20 мА/см<sup>2</sup>)*

Условия получения и свойства покрытий						
Время электрополимеризации, мин	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

Так, при покрытии чисто железного стента электрополимерным покрытием растворение железа начинается в 17-ые сутки (помутнение раствора, коричневатый цвет иона железа), а в случае электроосажденных покрытий такого же состава – на 9-ые сутки. Таким образом, биоразлагаемость происходит более медленно, что предпочтительнее.

#### 1.4. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТАТА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА СТАЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Нами показана возможность формирования ПП на основе сополимера ВА с АК методом электрохимического осаждения в водной среде на стальном и чисто железном электродах в гальваностатическом режиме, при плотности тока 5-30 мА/см<sup>2</sup>. В его основе лежит образование в электрическом поле водонерастворимого осадка на аноде и последующее термоотверждение с формированием трехмерной полимерной сетки.



Механизм формирования пленок, адгезионно связанных с подложкой, включает также образование локальных связей между группами полимерных молекул и поверхностью подложки. Кинетику формирования ПП, отражающих изолиру-

ющие свойства растущей пленки, исследовали по изменению напряжения на электродах, что указывает на существование связи между ростом ПП на поверхности электрода и электрическими характеристиками процесса.

На рис. 3 представлена зависимость напряжения на ванне от продолжительности электроосаждения. Как видно из рисунка, при электроосаждении сополимера ВА-АК процесс экранирования электрода протекает довольно сложно. Процесс сопровождается резкими скачками напряжения на ванне (участок АВ и СД) и падением напряжения (ВС).

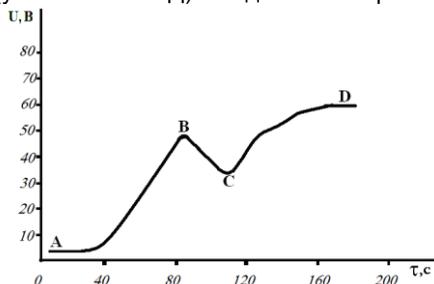


Рис. 3. Зависимость напряжения  $U$  (В) от продолжительности электроосаждения  $\tau$  (с) полимера ВА с АК в гальваностатическом режиме.

После накопления ионов водорода в прианодном пространстве идет интенсивное осаждение олигомера или полимера. Электрическое сопротивление ПП растет. Это приводит к увеличению напряжения на ванне (участок АВ). Падение напряжения (участке ВС) вызвано кратерообразованием вследствие выделения кислорода, который увеличивает пористость ПП. В течение некоторого времени электроосаждение сополимера приводит к запл-

нению кратеров и напряжение снова растет (участок СД). Образующиеся в покрытии поры, по-видимому, представляют собой места образования и локализации кислородных пузырьков за счет разряда на аноде молекулы воды. Добавление в ванну электроосаждения восстановительных деполаризаторов (например, гидрохинона), препятствующих выделению на аноде кислорода, приводило к улучшению качества ПП.

## 2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СО(ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ) ВИНИЛАЗОЛЬНЫХ, АЦЕТИЛЕНОВЫХ, АЛЛИЛОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ НА РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

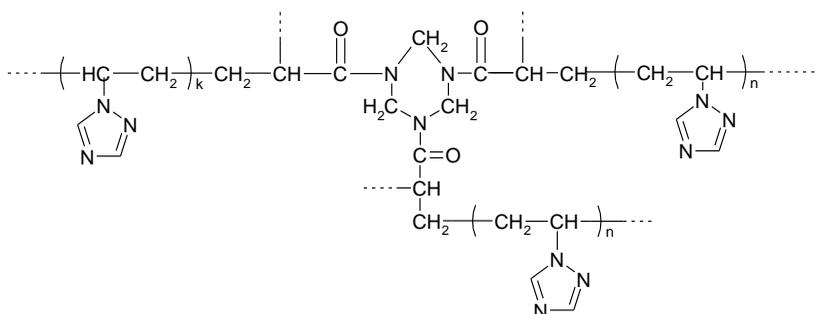
### 2.1. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛАЗОЛОВ

Проблема создания и изучения, новых биологически активных синтетических полимеров, препятствующих свертыванию крови, несмотря на значи-

тельные успехи в этой области, по-прежнему остается актуальной. Одним из важных аспектов использования полимеров в медицине является разработка тромборезистентных полимерных покрытий для металлических имплантов (стендов, кардиостимуляторов и т. д.).

Полимеры винилазолов обладают антикоагулянтной активностью, которую можно существенно варьировать, комбинируя в полимерной цепи структурные фрагменты винилазолов и других сомономеров.

С этой целью изучены закономерности электрохимической инициированной (со)полимеризации 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) и 1-винидимидазола (ВИ) с ТГГТ, в водном и в водно-этанольном растворе на чисто железном и стальном (*Сm-3*) электродах. Электрополимеризация осуществлялась в неразделенной ячейке в гальваностатическом режиме при плотностях тока 1-10  $mA/cm^2$ .



В качестве электролита и инициатора был использован персульфат калия (ПК), который в сочетании с  $Fe^{2+}$ , образует редокс-иницирующую систему. В процессе реакции сополимер образуется на поверхности анода в виде плотной равномерной пленки толщиной 10-60  $\mu m$ .

При анодной полимеризации происходит растворение стального или железного анода с образованием  $Fe^{2+}$  ионов, которые с  $S_2O_8^{2-}$  ионом составляют редокс-иницирующую систему.

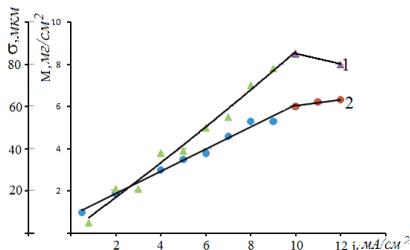
Роль инициатора, приводящего к образованию полимерного покрытия на аноде, выполняют сульфатные анион-радикалы. Поскольку эти реакции протекают в приэлектродном слое при адсорбции мономеров, происходит полимеризация с образованием прочно сцепленного покрытия.

Как видно из рис. 4, при увеличении плотности тока  $j \geq 10 mA/cm^2$ , как удельная масса, так и толщина покрытий на чисто железном электроде возрастают. При дальнейшем увеличении плотности тока, 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.

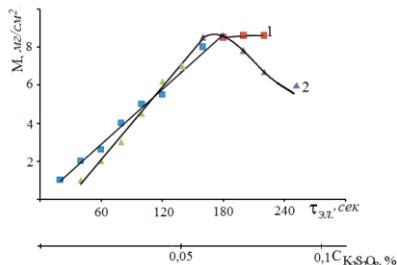
Влияние концентрации инициатора на удельную массу полимерного покрытия представлено на рис. 5 (кр. 2). Оптимальная концентрация персульфата калия (ПК) равна 0,06 масс. %. При увеличении концентрации выше указан-

ной, возрастает скорость полимеризации и начинает действовать солевой эффект. Оба фактора благоприятствуют росту макромолекул в объеме.

При увеличении времени электрополимеризации до 180 сек, удельная масса полимерного покрытия линейно возрастает, после чего наступает насыщение (рис. 5, кр.1). Такое явление объясняется тем, что поверхность металла полностью блокируется полимером, затрудняя дальнейший рост пленки.



**Рис. 4.** Зависимость удельной массы (1) и толщины (2) полимерных покрытий от плотности тока,  $\tau_{эл}=180$  сек. Состав раствора, моль/л: ВТ=1,5; ТГГТ=0,3; ПК=0,06 %.



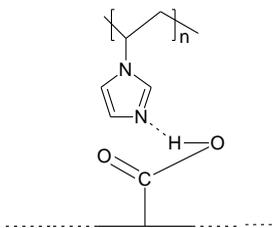
**Рис. 5.** Зависимость удельной массы полимерных покрытий от времени электролиза (1) и от концентрации персульфата калия при электролизе  $\tau_{эл}=180$  сек (2),  $C_{ВТ}=1,5$  М,  $C_{ТГГТ}=0,3$  М,  $j=10$  МА/СМ<sup>2</sup>.

В ИК спектрах полученных пленок присутствуют полосы поглощений в областях 1500-1600 и 1380  $см^{-1}$ , характерные для валентных колебаний триазольного цикла, 1210, 1030, 1560  $см^{-1}$  – для триазольного цикла, 623, 665, 755, 900  $см^{-1}$  – характерного для плоскостных деформационных колебаний имидазольного цикла, 1070, 1273, 1403, 1500, 1530  $см^{-1}$  – для скелетных колебаний гетерокольца.

При изучении процесса взаимодействия бычьего сывороточного альбумина (БСА) с поли-1-винил-1,2,4-триазолом и поли-1-винилимидазолом, в водном растворе при различных рН и ионной силе обнаружено образование интерполимерных комплексов, стабилизированных водородными связями. В системе с поли-1-винилимидазолом при рН 4-6 наблюдалось обратимое фазовое разделение системы с выделением комплекса в осадок, что может быть использовано для концентрирования и разделения сложных белковых смесей.

Наиболее вероятным представляется формирование водородных связей между карбоксильными группами, которые имеются в молекуле БСА и атомом азота в гетероцикле поливинилимидазола.

Для изучения биосовместимости гомополимеры и сополимеры были исследованы по действию на пролиферативно-репаративную функцию соединительной ткани. Эксперименты проведены на 16 лабораторных крысах массой 180 г. Использована модель открытого дефекта кожи с имплантированным кольцом из органического стекла для предотвращения контракции и эпителизации раны.



Раневая поверхность у подопытных животных ежедневно обрабатывалась 1 %-ным линиментом на основе смеси ланолина с касторовым маслом в соотношении 1:1 и полимером, приготовленным на физиологическом растворе в концентрации 1 %. На восьмые сутки выделялась чистая грануляционно- фиброзная ткань, развившаяся внутри кольца, которая исследовалась общепринятыми биохимическими методами.

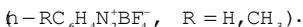
Исследования показали, что полимеры не увеличивают массу ткани в сравнении с контролем, а также не вызывают каких-либо значительных изменений соединительнотканевых биополимеров в грануляционно-фиброзной ткани, что свидетельствует о хороших биосовместимых свойствах полимеров с соединительной тканью.

Изучения антиоксидантных свойств полимеров показали, что антиоксидантные свойства проявляются уже при концентрации 0,03 мг/мл.

## 2.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛАЗОЛОВ С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ НА ЖЕЛЕЗНОМ И МЕДНОМ ЭЛЕКТРОДАХ

Создание и исследование новых физиологически активных синтетических полимеров, особенно биodeградируемых, остается актуальной задачей. Мы исследовали ПП на основе 1-винил-1,2,4-триазола, 1-винилимидазола и акриловой кислоты, полученные электрохимическим методом на железном и медном электродах. Исходные мономеры были выбраны из-за биологической активности соединений, содержащих ди- и триазольные циклы, а также известного местного анестезирующего и кровоостанавливающего действия полимеров на основе акриловой кислоты.

На качество полученного покрытия влияют природа и состояние исходной поверхности, а также выбор иницирующей системы. В частности, активные свободные радикалы, иницирующие полимеризацию, удобно получить электрохимическим восстановлением солей арилдиазония. Нами изучена возможность электрохимического синтеза полимерных покрытий на основе выше указанных мономеров в водных и в водно-этанольных растворах на железном и медном электродах в присутствии тетрафторборатов арилдиазония



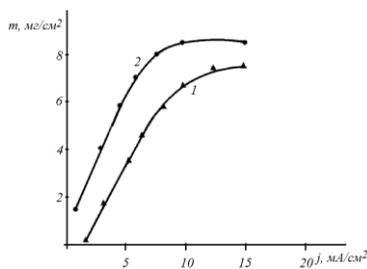
Иницированию полимеризации и росту полимерных цепей предшествует адсорбция на электродах нейтральных молекул мономеров и электроактивного вещества, на что указывают поляризационные и адсорбционные измерения.

После образования на поверхности электрода адсорбированного активного аддукта, в зависимости от природы мономера и других факторов, могут протекать различные химические процессы. В некоторых случаях цепи полимера растут на поверхности электрода, т.е. происходит гетерогенная полимеризация. Если аддукт не очень прочно связан с поверхностью электрода, он

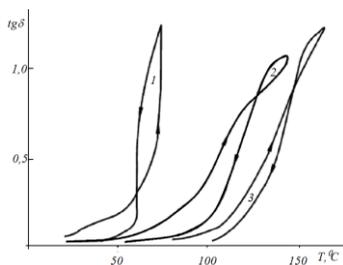
может переходить в раствор, где происходит гомогенная полимеризация, а пленка образуется при осаждении из раствора.

В изученных нами системах при увеличении плотности тока до  $15 \text{ mA/cm}^2$  удельная масса образующегося покрытия возрастает (рис. 6), а дальнейшее повышение плотности тока почти не меняет массу покрытия, но его качество заметно ухудшается из-за наплывов. Кроме того, при увеличении плотности тока на катоде усиливается побочный процесс выделения водорода вследствие электролиза воды, что также ухудшает качество покрытий.

Повторные измерения диэлектрических потерь в зависимости от температуры выявили сильное влияние остаточной влаги на положение ветви дигипольно-сегментальных потерь (рис. 7).



**Рис. 6.** Удельная масса полимерного покрытия на основе сополимера 1-винилимидазол-акриловая кислота в зависимости от плотности тока, полученного на железном (1) и медном (2) электродах. Время полимеризации 4 мин.



**Рис. 7.** Повторные циклические измерения тангенса угла диэлектрических потерь в зависимости от температуры ( $\uparrow$  – нагрев,  $\downarrow$  – охлаждение). Интервал между испытаниями 24 ч, при комнатной температуре. Номера соответствуют номерам циклов.

В ходе термообработки из полимера удаляется пластифицирующая его остаточная влага, при этом усиливается взаимодействие карбоксильных групп акриловой кислоты. Исходное эластичное полимерное покрытие при термообработке до  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  становится хрупким. Потеря влаги подтверждается также данными ИК спектров (уменьшение интенсивности полосы поглощения связанной воды в области  $3500\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ ) и ТГА. Согласно данным ТГА, выделение влаги продолжается до  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ , при этом теряется 8-10 мас. % образца.

Диэлектрические характеристики образца стабилизируются после третьего цикла термообработки, в частности,  $\text{tg}\delta_{20}$  снижается от 0,07 для исходного образца до 0,03 для термообработанного, а наблюдаемая температура стеклования повышается от  $55\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$  (цикл 1) до  $114\text{-}128 \text{ }^\circ\text{C}$  (цикл 3). Наблюдаемый гистерезис (рис. 7) свидетельствует о быстром удалении поверхностной влаги, тогда как различия в наблюдаемых характеристиках между циклами связаны с перераспределением влаги во всем объеме образца. Диэлектрическая проницаемость изученных полимерных покрытий составляет 1,8-2,5.

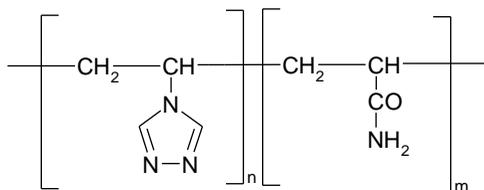
Дополнительные испытания *in vitro* показали, что железные электроды, покрытые сополимером на основе 1-винилимидазола и акриловой кислоты, начинают разрушаться на 20-ый день (помутнение раствора и его окрашива-

ние в коричневый цвет). По сравнению с другими изученными сополимерами акриловой кислоты, биодеструкция сополимера на основе 1-винилимидазола происходит медленнее.

### 2.3. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА С АКРИЛАМИДОМ

Сополимеризация винилтриазола (ВТр) с АА дает возможность получить многофункциональные сополимеры сочетающие ценные свойства обоих мономеров. Особенно перспективно формирование полимерных пленок на электродной поверхности электрохимическим методом инициирования.

Нами проведены исследования электрохимической радикальной (со)полимеризации ВТр с АА без и с добавкой формальдегида. Последнее осуществлялось на чисто железном, медном и стеклоуглеродном электродах в водных и в водно-этанольных растворах, в присутствии тетрафторбората фенилдиазония (ТФФД) с заместителями в *n*-положении общей формулы:  $n - RC_6H_4N_2^+BF_4^-$ ,  $R = H, CH_3$ .



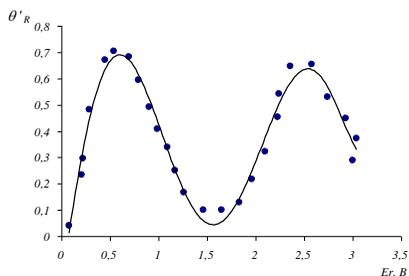
В результате реакции электровосстановления диазоний катиона по одноэлектронному механизму образуются свободные арильные радикалы, которые иницируют процесс полимеризации в поверхностном слое электрода.

Электросополимеризацию проводили в неразделенной стеклянной ячейке в гальваностатическом режиме при плотности тока  $j=1-20 \text{ mA/cm}^2$ .

### 2.4. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорбЦИИ ВИНИЛИМИДАЗОЛА НА ГЛАДКОМ ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Для выяснения механизма электрохимически иницированной полимеризации мономеров необходимы данные по адсорбции этих мономеров. Для этого нами впервые было проведено исследование основных закономерностей адсорбции ВИМ на гладком платиновом электроде, который был использован как модельный электрод-подложка в растворе 0,5 М  $H_2SO_4$  в широком интервале потенциалов.

Заполнение поверхности электрода ВИМ определялось в области низких анодных потенциалов по степени снижения адсорбции водорода, а в области высоких потенциалов – по степени уменьшения только второй формы адсорбированного кислорода, т. к. адсорбция ВИМ в этой области потенциалов не влияет на количество первой формы адсорбированного кислорода.



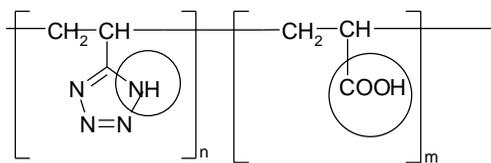
**Рис. 8.** Зависимость стационарной величины адсорбции ВИМ при  $C=10^{-6}$  М от потенциала платинового электрода, находящегося в 0,5 М  $H_2SO_4$ . Время адсорции 3 мин.

Первая область – в интервале потенциалов 0-1,2 В – это адсорбция собственно на платиновом электроде, которая соответствует в значительной степени деструктивному хемосорбированным частиц, связанных с поверхностью С–Pt связью. В этой области происходит хемосорбция молекул ВИМ с разрывом связей С=C, С–Н и с образованием новых связей С–Pt и Н–Pt. Зависимость заполнения ( $\theta'_R$ ) от потенциала для ВИМ имеет вид неравнобочной колоколообразной кривой с максимумом при 0,4 В.

## 2.5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ НА АНОДЕ

Полимеры, содержащие в своей структуре N-H незамещенные тетразольные циклы, наряду с высокой энергоемкостью, проявляют комплексообразующую, каталитическую и физиологическую активности, но их использование ограничено малой растворимостью в органических растворителях и в водных средах. Повысить растворимость возможно путем сополимеризации 5-винилтетразола (ВТ) с другими мономерами. Соплимеры ВТ с АК могут представить 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, а полимерные продукты на основе АК, как уже было отмечено, обладают местным анестезирующим и кровоостанавливающим эффектом, антимикробными и противовирусными свойствами.

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



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

Электрополимеризация проводилась в нераздельной ячейке без продувки инертным газом при плотности тока  $1-15 \text{ mA/cm}^2$ .

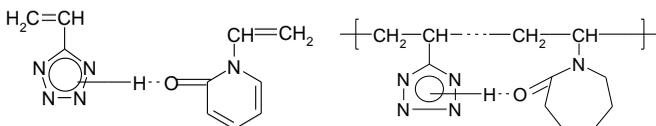
## 2.6. АНОДНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА С N-ВИНИЛЛАКТАМАМИ

Гомо- и сополимеры на основе N-винилкапролактама (ВК), обладают такими свойствами, как биосовместимость, термочувствительность и комплексообразующая способность, что постоянно привлекает внимание исследователей. 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 ВТ ( $P^k=4,1$ ). Кроме того, тетразолсодержащие полимеры проявляют разнообразную физиологическую активность и комплексообразующую способность. Поэтому нахождение в одной макромолекуле капролактаменных и тетразолных звеньев можно рассматривать как один из подходов создания дизайнера биологически активных полимерных систем.

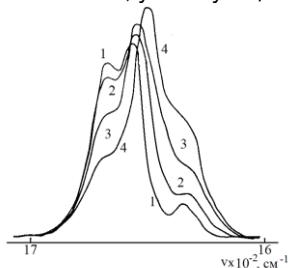
Показано, что при электролизе в гальваностатическом и потенциостатическом режимах системы ВТ – ВК – (этанол – вода) – персульфат калия, а также ВТ – N-винилпиридон (ВП) на чисто железном и стальном электродах образуются равномерные ПП, которые после термообработки становятся нерастворимыми. Следует отметить,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

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

В присутствии в полимерной цепи тетразолного кольца, содержащего N-Н протонодонорную группу и N-виниллактамов, имеющих в качестве протооакцепторов карбонильные группы, происходит комплексообразование между сомономерами через образование водородных связей:



В ИК спектрах системы ВТ-ВП уменьшается интенсивность полосы поглощения при  $1675\text{ см}^{-1}$ , относящейся к свободной карбонильной группе в молекуле ВП, и возрастает интенсивность полосы поглощения карбонильной группы при  $1657\text{ см}^{-1}$ , участвующей в образовании водородных связей (рис. 9).



**Рис. 9.** 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].

Для второй системы ВТ-ВК аналогичные изменения проявляются для соответствующих полос поглощения карбонильной группы ВК при  $1162$  и  $1628\text{ см}^{-1}$ .

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  $1220\text{ см}^{-1}$  (полосы деформационных ко-

лебаний тетразольных циклов), а также наблюдаются оба типа полос поглощений карбонильной группы—свободной и участвующей в образовании водородных связей.

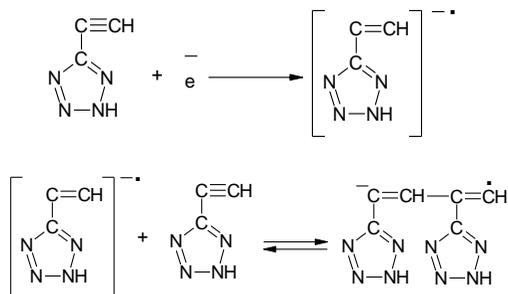
## 2.7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИНИЛТЕТРАЗОЛА НА РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Синтетические полупроводниковые полимерные материалы широко используются в электронике, химических источниках тока, катализе и др. В последние годы значительно возрос интерес к электрохимии проводящих полимеров. Это обусловлено относительной простотой электрохимического синтеза, в ходе которого полимер одновременно допируется, возможностью существенного влияния на морфологию полимера или пленок за счет варьирования условий электросинтеза, отсутствием осложнений с удалением катализаторов после завершения химического синтеза. С этой точки зрения особый научный и практический интерес представляет С-этинилтетразол (ЭТ), который имеет два [ацетиленовая и иминная (NH)] электрохимически активных центра.

Электроиницированная полимеризация по ацетиленовой связи протекает в ДМФА и в ацетонитриле на стеклоглеродном платиновом и палладиевом электродах в присутствии  $\text{NaNO}_3$  и перхлората четвертичных солей аммония. Первоначально полимер образуется на катоде в виде сплошной пленки, затем в ходе увеличения плотности тока до  $10\text{-}20\text{ мА/см}^2$  переходит в рас-

твор и окрашивается в темно-красный цвет, характерный для растворов карбанионов.

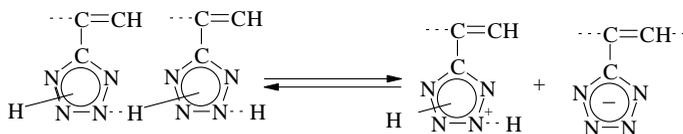
Нами была замечена миграция цвета от катодного раствора в анодное пространство. Кроме того, полимеризацию подавляют протонодонорные добавки ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), в то время как радикальные ингибиторы не влияют на процесс. Сделано предположение о механизме электрополимеризации, согласно которому на катоде происходит электровосстановление ЭТ с образованием анион-радикалов, взаимодействие которых с молекулами мономера приводит к образованию анион-радикального димера, через который происходит рост полимерной цепи.



На анионный характер полимеризации указывает и тот факт, что полимер образуется и на аноде, вследствие того, что анионные макрочастицы отталкиваются от катода и мигрируют в анодное отделение.

В ИК спектре полиэтинилтетразола (ПЭТ) отсутствуют полосы поглощения терминальной ацетиленовой группы при  $2100$ ,  $3290 \text{ см}^{-1}$ , но присутствуют полосы поглощения, характерные для полисопряженных  $-\text{C}=\text{C}-$  связей в области  $1610-1630 \text{ см}^{-1}$ . В ИК спектрах ЭТ и ПЭТ, наряду с полосами деформационных колебаний связей  $\text{N}-\text{H}$  ( $1580 \text{ см}^{-1}$ ), наблюдается широкая полоса в области  $2200-3700 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям ассоциированных связей  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ , а также поглощению четвертичного атома азота  $\text{N}^+ - \text{H}$ .

Полученные данные указывают на существование, как в мономере, так и в полимере, наряду с обычной молекулярной структурой, еще двух форм: ассоциированной водородными связями и ионизированной (вследствие полного переноса протона).



В полимерах возможно как внутри-, так и межмолекулярное  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$  связывание, приводящее к структурированию макромолекул и нерастворимости. Важнейшим свойством ПЭТ является способность к допированию. В отли-

чие от неорганических полупроводников допирующие агенты не становятся для полимеров частью структуры, а входят в полимерные цепи, откуда могут быть выведены при приложении электрического поля, созданного внешним источником. Следовательно, допирование ПЭТ является обратимым и его можно контролировать в процессе ЭХИП непосредственно в электрохимической ячейке.

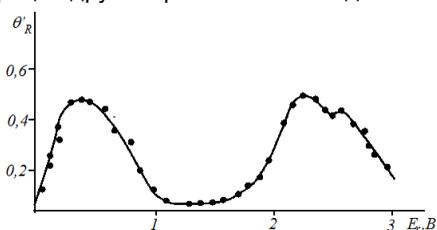
Нами установлено, что при допировании ПЭТ йодом или бромом электрическая проводимость ( $\sigma$ ) полимера или пленки достигает  $\approx 10^2 \cdot 10^4$  См/см.

## 2.8. АДсорбция 5-ЭТИНИЛТЕТРАЗОЛА НА ГЛАДКОМ ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ В КИСЛОМ РАСТВОРЕ

Возможность использования 5-этинилтетразола (ЭТ) в качестве мономера для получения полимерных покрытий, имеющих полупроводниковые свойства, и акцепторов в анодных реакциях присоединения предопределяет необходимость изучения закономерностей адсорбции этого чрезвычайно интересного вещества. Изучение адсорбции ЭТ необходимо также для выяснения роли заместителей тетразольного кольца при адсорбции на платине.

Исследования проводились на гладком платиновом электроде, впаиваемом в стекло, с использованием метода катодных и анодных сложных потенциодинамических импульсов. Все потенциалы приведены относительно обратимого водородного электрода в том же растворе ( $E_r$ ). Все измерения проводились при концентрациях мономеров ниже  $10^{-3}$  М, т.е. в условиях, когда было полностью исключено образование полимерных пленок на поверхности электрода, что в каждом опыте проверялось по полноте десорбции мономеров при их восстановлении и окислении. Образование ПП при  $C \geq 10^{-4}$  М необратимо, при такой обработке с поверхности они не удалялись.

Как видно из рис. 10, для адсорбции ЭТ на платине, так же как и для адсорбции других органических соединений, можно выделить две области.



**Рис. 10.** Зависимость величины адсорбции ЭТ при  $C = 10^{-4}$  М от потенциала платинового электрода в 0,5 М  $H_2SO_4$ . Время адсорбции 3 мин.

Первая область при потенциалах 0,0-1,1 В – адсорбция собственно на платиновом электроде, соответствует в значительной степени деструктивной хемосорбции ЭТ на чистой поверхности с образованием хемосорбированных частиц, связанных с поверхностью С-Рт связью. Зависимость заполнения от потенциала для ЭТ имеет вид куполообразной кривой с

плоским максимумом в области потенциалов 0,3-0,5 В.

При сдвиге потенциала от  $E_a = 0,4$  В в сторону катодных потенциалов заполнение поверхности хемосорбированными частицами почти линейно падает вследствие как восстановления хемосорбированных частиц (гидрирование ЭТ), так и, видимо, за счет конкуренции водорода за поверхность платинового

электрода.

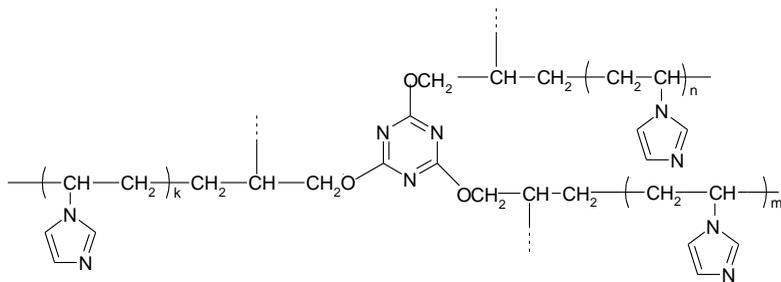
Если провести адсорбцию при  $E_r=0.4$  В, т.е. при потенциале максимальной адсорбции, а затем потенциал электрода скачкообразно изменить до  $E_r<0.0$  В, то заполнение поверхности электрода органическими частицами падает линейно с ростом логарифма времени вследствие гидрирования хемосорбированных частиц. Величина адсорбции ЭТ как для низких, так и для высоких анодных потенциалов значительно ниже адсорбции, наблюдающейся для растворов ВТ той же концентрации. Этот факт является несколько неожиданным с точки зрения предоставлений комплексно-адсорбционной модели и  $\pi$ -электронного взаимодействия, так как ЭТ предельно ненасыщенное соединение и с платиновыми металлами должно образовывать прочные комплексы.

## 2.9. ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ТРИАЛЛИЛЦИАНУРАТА

Радикальная полимеризация триаллилцианурата (ТАЦ) и триаллилизоцианурата приводит к пространственно-сшитым, неплавким и нерастворимым полимерным продуктам, дальнейшая переработка которых практически невозможна. С учетом того, что на основе указанных мономеров можно получить термостойкие ПП, нами изучены возможности электрохимической (со)полимеризации триаллилцианурата с винилацетатом, акриловой кислотой и винилимидазолом на платиновом и чисто железном электродах. Реакционной средой служила водно-органическая (хлороформ, бензол) среда, в качестве комплексообразователя использовали  $ZnCl_2$ , в качестве инициатора пероксидного типа – 4-трет-бутилперокси-4-оксибутиловую кислоту. Из использованных галогенидов Li, Zn, Mg и Al, ТАЦ комплексуется только с хлористым цинком. Этот факт, по всей вероятности, связан с большой доступностью неподеленной электронной пары атома азота *симм*-триазинового кольца ТАЦ при образовании комплекса с переносом заряда на *d*-орбиталь атома цинка. При комплексообразовании ТАЦ с хлористым цинком увеличиваются интенсивности полосы поглощения C=N-связи триазинового кольца при  $1570\text{ см}^{-1}$  и связи –C=C– аллильной группы при  $1660\text{ см}^{-1}$ .

В пользу координации ТАЦ с хлористым цинком свидетельствуют поляризационные измерения в присутствии и в отсутствие  $ZnCl_2$ . Как видно из рис. 11 (кр. 2), при наличии хлористого цинка электровосстановление координированного мономера облегчается (смещение максимума кривой в анодную сторону).

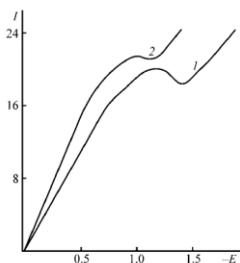
Полимерные покрытия, полученные на чисто железном электроде только на основе ТАЦ, очень хрупкие и при сушке растрескиваются. При электросополимеризации с вышеуказанными сомономерами при плотностях тока  $i=1-25\text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$  на поверхности электрода образуются плотные, равномерные пленки толщиной 5–50 мкм. В ИК спектрах полученных пленок обнаружена серия полос поглощения в областях  $1500-1600$  и  $1380\text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний триазинового цикла;  $1070, 1280, 1420, 1540\text{ см}^{-1}$  – скелетное колебание имидазольного гетероцикла,  $2500-3000\text{ см}^{-1}$  (ОН, акриловая кислота),  $1715, 1720\text{ см}^{-1}$  (C=O). По всей вероятности образуется трехмерный полимер следующей структуры.



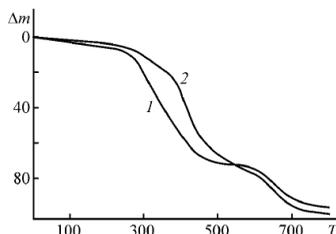
Почти полностью (90-95 %) исчезают полосы поглощения С=С связи аллильной группы при  $1660\text{ см}^{-1}$ , которые свидетельствуют о почти полном расходовании аллильных групп в процессе полимеризации в отличие от обычной химической полимеризации.

Термогравиметрические исследования, как и следовало ожидать, свидетельствуют о том, что синтезированные полимерные пленки довольно термостойки (рис. 12).

Температурный предел эксплуатации полимерных пленок составляет  $250\text{--}310\text{ }^{\circ}\text{C}$  при одновременном уменьшении потерь массы на 20–25 % при более высоких температурах.



**Рис. 11.** Стационарные поляризационные кривые электровосстановления ТАЦ в  $0.5\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  растворе в бензоле в присутствии  $\text{Et}_2\text{NCl}$  (1) и хлористого цинка с  $0.1\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  (2) на чисто железном катоде. 1 – сила тока (мА), E – потенциал, В (н.в.э.).



**Рис. 12.** Термогравиметрические кривые полимерных пленок на основе поли-ТАЦ (1) и сополимера ТАЦ с винилацетатом (2) при содержании последнего 20%.  $\Delta m$  – потеря массы (%), T – температура ( $^{\circ}\text{C}$ ).

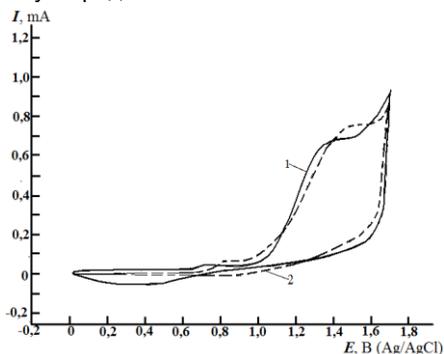
## 2.10. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ АМИНОТИАЗОЛА

В качестве электроактивных полимеров, которые могут служить модификаторами свойств электродной поверхности, можно использовать полиамино-тиазол (ПАТА). Об использовании аминопроизводных тиазола в медицине, электронике и т.д. к настоящему времени известно мало. В уже известных работах показано, что тиазольная система электрохимически активна, устойчива к действию агрессивных реагентов, образует интермедиаты с эффективной

электронной делокализацией в реакциях, протекающих по катионному, анионному и радикальному механизмам.

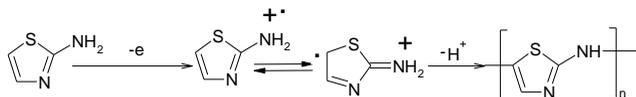
Учитывая вышеизложенное, нами сделана попытка формирования полиаминотиазольных пленок на платиновом и стеклоуглеродном электродах.

Циклические вольтамперограммы, снятые на платиновом и стеклоуглеродном электродах в диапазоне потенциалов  $E=0,2-1,8$  В, указывают на то, что аминатиазол (АТА) подвергается электроокислительной полимеризации. Как видно из рис. 13, электрохимическое окисление АТА является необратимым процессом, начинающимся при  $E_1 > 0,7-0,9$  В и характеризующимся наличием двух последовательных волн анодного тока как на платине, так и на стеклоуглероде.



**Рис. 13.** Циклические вольтамперограммы, полученные на платиновом (1) и стеклоуглеродном (2) электродах для растворов 2-аминотиазола:  
фон – 0,1 М LiClO<sub>4</sub> в ацетонитриле,  
 $C_{ATA}=0,01$  М.

Учитывая вышеизложенное, а также литературные данные, более вероятный механизм при электродных реакциях можно описать следующей схемой:



### 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ МОНОМЕРОВ

#### 3.1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИМИДАЗОЛЬНЫХ И БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫХ ПОЛИХЕЛАТОВ НЕКОТОРЫХ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

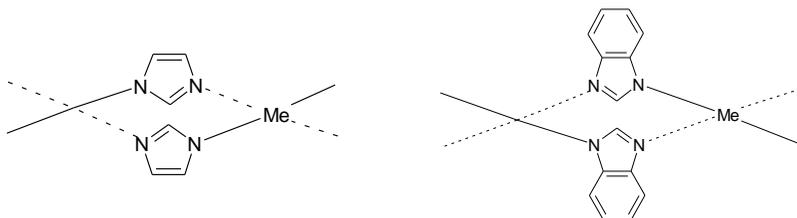
В литературе известны работы по электрохимическому синтезу имидазольных металлокомплексов в органических растворителях. Однако процессы электролиза проведены с помощью переменного тока, и непонятно, какие про-

Первая волна может быть приписана процессу образования резонансного стабилизированного катион-радикала, инициирующего полимеризацию. Вторая анодная волна в области  $E_2=1.35-1.5$  В связана, по всей вероятности, с дальнейшим электроокислением образующихся продуктов сочетания катион-радикалов. Следует отметить, что на стеклоуглеродном аноде оба максимума перемещаются в более высокие анодные области.

цессы происходят при этом. Кроме того, выходы продуктов низкие.

С целью упрощения процесса, расширения ассортимента полихелатов на основе имидазола и бензимидазола (поскольку они обладают каталитическими, магнитными и другими ценными свойствами) и выяснения некоторых вопросов комплексообразования, обсуждаются полученные нами данные по электрохимическому синтезу и строению имидазольных полихелатов ряда металлов и изучены их свойства.

Установлено, что электролиз водных растворов имидазола (ИА) в присутствии индифферентных электролитов [хлориды щелочных металлов или  $\text{Et}_4\text{NCl}(\text{Br})$ ] при плотностях анодного тока 1-20  $\text{mA}/\text{cm}^2$  приводит к образованию имидазольных полихелатов с количественными выходами.



Me = Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn, Cd.

### 3.2. СИНТЕЗ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА И ТРИАКРИЛОИЛГЕКСАГИДРО-СИММ-ТРИАЗИНА

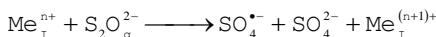
Анализ литературных данных показал, что методом контактного обмена металлов можно получить металлополимерные покрытия. Однако полученные таким способом покрытия имеют линейное строение; они по своим физико-механическим свойствам уступают полимерам пространственного строения.

Нами синтезированы металлосодержащие ПП трехмерного строения погружением металлической (стальной) пластинки в водный раствор 5-винилтетразола и ТГГТ, содержащий в качестве активатора соли металлов переменной валентности –  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  и персульфата щелочно-го металла в качестве инициатора.

Необходимым условием получения эффективной редокс-системы является использование металлической фазы с ионами активаторов в растворе. При этом происходит реакция, известная как контактный обмен или цементация.



Образующиеся катионы из подложки не только катализируют реакцию разложения пероксосоединения, образуя активные центры полимеризации, но и участвуют в активации мономеров.



В качестве компонента можно использовать соединения, содержащие

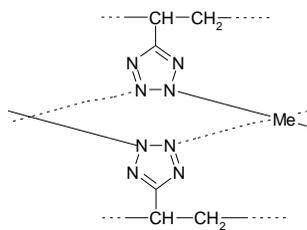
ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{I}^+$ , а металлическая фаза может применяться в виде пластинок из железа, нелегированной стали, меди. Скорость реакции контактного обмена определяется, при прочих равных условиях, площадью контакта металл – раствор. Это дает возможность увеличения скорости реакции контактного обмена и, в целом, скорости полимеризации.

При контактном обмене одновременно с выделением тонкодисперсной металлической фазы образуются полимерные молекулы, которые равномерно обволакивают частички металла, образуя агрегаты металл-полимер, приводящие к образованию прочно сцепленных с поверхностью материала подложки металлосодержащих ПП.

### 3.3. МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА

Нами изучена возможность получения никель- и кобальтсодержащих полимеров на основе 5-винилтетразола (ВТ) в виде порошков и покрытий, так как эти металлы в высокодисперсном состоянии способны катализировать разложение персульфата калия с образованием активных центров полимеризации.

5-Винилтетразол как мономер, с электрохимической точки зрения, представляет значительный теоретический и практический интерес. Помимо кратной  $\text{C}=\text{C}$  связи, имеется  $\text{N}-\text{H}$  связь, которая способна к хелатообразованию. Исходя из этого, можно осуществить три типа электрополимеризации на основе 5-винилтетразола: электросинтез обычного поли-5-винилтетразола, где в реакции полимеризации участвуют только кратные  $\text{C}=\text{C}$  связи; электросинтез обычных полихелатов за счет электровосстановления  $\text{N}-\text{H}$ -связи, при котором двойные связи винильной группы не вступают в реакцию полимеризации и, наконец, электросинтез полимерного полихелата, при котором реакционно-способные связи ( $\text{N}-\text{H}$  и  $\text{C}=\text{C}$ ) вступают в полимеризацию. Возможности синтеза полихелата вышеописанным способом далеко не исчерпаны.



$\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}$

По всей вероятности, полимеризация и хелатообразование происходят одновременно, так как образующиеся поливинилтетразол и полихелат нерастворимы в воде. Из этого следует, что процесс не может протекать последовательно. Нами была осуществлена электрополимеризация в присутствии персульфата калия с использованием инертных неметаллических стеклоглиноуглеродных катодов. Электрохимическая полимеризация происходит только с участием кратных  $\text{C}=\text{C}$  связей.

При электролизе водного раствора ВТ в присутствии персульфата калия на металлических анодах из  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  наблюдалось образование полимерных полихелатов с бисазохелатным узлом. Следовательно, при электролизе без нагревания происходит электровосстановление  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  с образованием актив-

ных центров полимеризации.

### 3.4. ПОЛИМЕРНЫЕ ХЕЛАТЫ Fe, Co И Ni НА ОСНОВЕ 5-ЭТИНИЛ-2Н-ТЕТРАЗОЛА

Учитывая общий интерес к применению полимерных производных тетразола, нами изучена возможность электрохимического синтеза хелатов железа, кобальта и никеля на основе 5-этинил-2Н-тетразола. В структуре 5-этинил-2Н-тетразола имеются два активных центра (N-H и  $C \equiv C$ ), способных к электрополимеризации.

При электролизе водных, водно-этанольных и ацетонитрильных растворов 5-этинил-2Н-тетразола в гальваностатическом режиме ( $j=1-30 \text{ mA/cm}^2$ ) на железном, кобальтовом или никелевом электроде образуются соответствующие полимерные хелаты.

Образующиеся в результате электролиза полимерные хелаты тетразолов обладают высокой адгезией к металлу, по-видимому, вследствие образования поверхностного соединения. Эта поверхностная пленка, утолщающаяся по мере протекания электролиза, препятствует подходу к поверхности металла новых молекул этинилтетразола и высвобождения ионов металла в объем раствора, что значительно замедляет электрохимический процесс. Механически отделенная от поверхности электрода пленка растрескивается при сушке. При низких плотностях тока (до  $5 \text{ mA/cm}^2$ ) образуется сплошная однородная пленка металлического цвета, которая после сушки до постоянной массы не растворяется в воде и в органических растворителях.

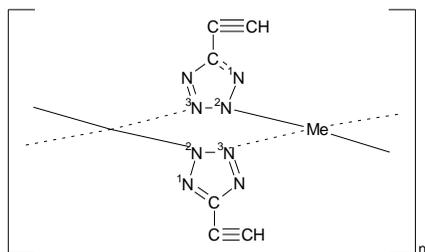
При нарушении целостности пленки и при повышении плотности тока полимерный хелат переходит в раствор. Агрегатное состояние гидратированных полимерных хелатов определяется концентрацией иона металла в реакционной среде и температурой. Например, в случае хелата с  $Co^{2+}$  при увеличении плотности тока до  $15-18 \text{ mA/cm}^2$  (т. е. повышении концентрации  $Co^{2+}$ ) и при охлаждении раствора вязкость последнего растет, и при определенных условиях система может переходить из жидкого в гелеобразное состояние. После удаления воды полимерные хелаты теряют способность к растворению.

В ИК спектрах полимерных хелатов отсутствует полоса поглощения при  $1570 \text{ cm}^{-1}$ , характерная для деформационных колебаний N-H связи. Полосы поглощения гетероароматического кольца ( $1075, 1260$  и  $1470 \text{ cm}^{-1}$ ) при образовании комплекса смещаются в коротковолновую область на  $10-30 \text{ cm}^{-1}$ , что указывает на координацию иона  $Me^{2+}$  с тетразолат-анионом. Смещение полос поглощения колебаний терминальной ацетиленовой группы ( $2100$  и  $3290 \text{ cm}^{-1}$ ) свидетельствует о взаимодействии иона металла и с этим фрагментом. Кроме того, наличие в спектре хелатов полос поглощения фрагмента  $C \equiv C-H$ , свидетельствует о том, что эта группа не участвует в электрохимической полимеризации. Интерпретация полосы валентных колебаний связи N-H ( $2500-3700 \text{ cm}^{-1}$ ) в спектрах синтезированных хелатов затруднительна из-за перекрывания с колебательными полосами связанной воды.

На основании литературных данных и полученных нами результатов сделано предположение, что 5-этинил-2Н-тетразол является мостиковым лигандом, способствующим образованию полиядерных координационных соедине-

ний.

В полимерных хелатах связь М-Н образуется с иминным атомом азота ( $N^2$ ) кольца, координационная же связь может образоваться в результате донорно-акцепторного взаимодействия атомов  $N^3$  с ионом металла.



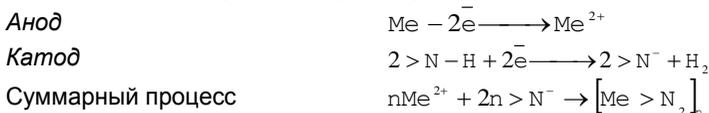
По данным ТГА и элементного анализа, полученные полимерные хелаты содержат различное количество связанной воды, хотя мольное соотношение лиганда и металла во всех комплексах равно двум (табл. 10). Хелатообразование с тетразольными анионами в протонных ( $H_2O$ ,  $MeOH$ ,  $EtOH$ ) и апротонных (ацетонитрил, ДМФА) растворителях сопровождается расщепле-

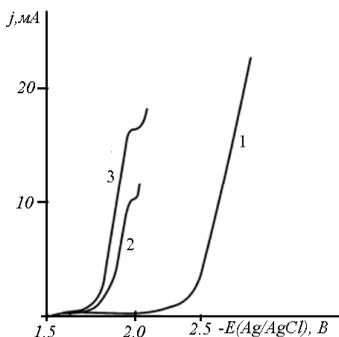
нием N-H связи гетероцикла. Если принимать, что в протонных растворителях расщепление N-H связи происходит при взаимодействии с ионами щелочных металлов или с анионами  $RO^-$  и  $OH^-$ , образующимися при катодном восстановлении алифатических спиртов или воды, то не вполне ясно, почему полимерный хелат образуется непосредственно на поверхности анода.

Для выяснения механизма комплексообразования нами исследовано электрохимическое поведение 5-этинил-2H-тетразола в безводном ацетонитриле в присутствии хлорида тетраэтиламмония на катоде из переходных металлов (Fe, Co, Ni).

На полярограммах 5-этинил-2H-тетразола в 0,1 моль/л растворе  $Et_4NCl$  в ацетонитриле на железном катоде наблюдается четкая волна электрохимического восстановления 5-этинил-2H-тетразола при  $E_{1/2} = 1.93-1.95$  В, высота которой растет с увеличением концентрации гетероцикла (рис. 14).

На основании полученных данных мы предлагаем следующую схему образования хелатов полимеров 5-этинил-2H-тетразола на катоде из переходного металла Me в апротонных растворителях.





**Рис. 14.** Полярограммы электрохимического восстановления 5-этил-2H-тетразола в 0,1 М в растворе  $Et_4NCl$  в ацетонитриле на железном катоде. Концентрация 5-этил-2H-тетразола, моль/л: 0 (1),  $2 \cdot 10^{-2}$  (2),  $5 \cdot 10^{-2}$  (3).

### 3.5. ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЧИСТОМ ЖЕЛЕЗЕ

Материалы, получаемые из композитов, находят самые разные, подчас довольно неожиданные, применения во многом стимулирующие исследования в этой области.

В частности, установлено, что нанокompозитные материалы, содержащие наночастицы серебра, перспективны для медицины, нанофотоники и катализа. Свойства наночастиц серебра (размерность, распределение, стабильность и др.) существенно зависят как от природы стабилизирующей полимерной матрицы, так и от условий формирования наночастиц в композите. В этом отношении поли-(1-винил-1,2,4-триазол) является оригинальным нетоксичным ( $LD_{50} > 3000 \text{ мг/кг}$ ), водорастворимым полимером, проявившим себя в качестве эффективного стабилизатора наночастиц серебра и других металлов.

Нами исследована возможность формирования металлополимерных композитов и покрытий на чисто железном и стальном электродах при совмещении ЭХИП 1-винил-1,2,4-триазола с катодным выделением металлов.

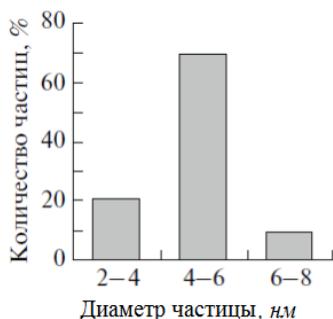
Электролиз водно- или водно-этанольных растворов 1-винил-1,2,4-триазола и акриламида, а также смесей указанных мономеров в присутствии  $AgNO_3$  (в некоторых опытах –  $KI$ ) приводит к формированию нанокompозиционных покрытий с содержанием серебра 5-35 масс. %, только при наличии инициатора пероксидного типа (например, 4-трет-бутилпероксид-4-оксобутановой кислоты), потенциал электровосстановления которого близок к потенциалам выделения металлов ( $-0,6-1,2 \text{ В/х.с.э.}$ ).

Полученные нанокompозитные покрытия на электродах после сушки становятся нерастворимыми в воде и в обычных органических растворителях. Содержание наночастиц серебра, их размеры и характер распределения в полимерной матрице зависят от природы мономеров, плотности тока или потенциала электрода.

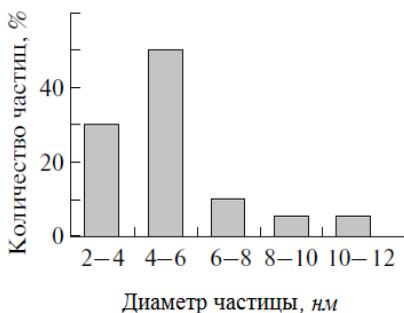
В УФ спектрах композитов появляются полосы поглощения с максимумами при 412 нм для гомополимерных (I) и при 414 нм для сополимерных композитов (II), что характерно для систем с изолированными частицами серебра в наноразмерном нульвалентном состоянии.

В ИК спектрах нанокompозитов присутствуют полосы поглощений, характерные для валентных и деформационных колебаний триазольного кольца в полимере (3110, 1505, 1275, 1138, 1005, 661  $\text{см}^{-1}$ ). В ИК спектрах сополимеров с акриламидом, кроме вышеуказанных полос поглощения, присутствуют также полосы поглощений амидной группы в области 1665  $\text{см}^{-1}$  и метиленовой группы в областях 1430-1455 и 2930  $\text{см}^{-1}$ .

Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии (рис. 15, 16), более равномерное распределение наночастиц серебра в полимерной матрице наблюдается в гомополимерных нанокompозитах I.



**Рис. 15.** Диаграмма распределения частиц серебра по размерам в нанокompозите I.



**Рис. 16.** Диаграмма распределения частиц серебра в нанокompозите II.

Размеры металлических наночастиц находятся в пределах 2-8 нм и 2-12 нм для нанокompозитов I и II соответственно.

### 3.6. МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(2-АМИНОТИАЗОЛА)

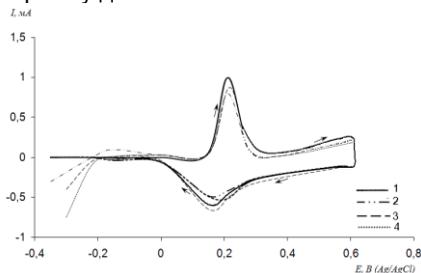
Нами проводилась электрополимеризация 2-алминотиазола при циклировании потенциала в диапазоне 0,2-1,8 В (Ag/AgCl) либо в гальваностатическом режиме.

Металлосодержащие нанокompозитные ПП формировали путем осаждения Rh(III) из азотнокислого водного раствора  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$ , в предварительно полученную пленку 2-аминотиазола с одновременным восстановлением Rh(III) до металла при приложенном отрицательном потенциале. Образующиеся атомы металла, вероятно, стабилизируются взаимодействием с донорными атомами азота в объеме и на поверхности полимерной матрицы.

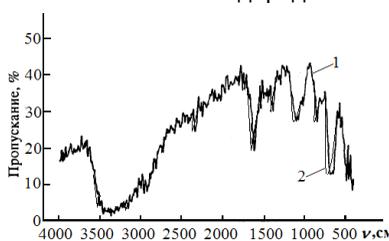
Электровосстановление родия проводили в течение 180, 300 или 420 сек., после чего цепь ячейки размыкали. С помощью кварцевых электрохими-

ческих микровесов было показано, что количество осаждённого родия зависит не только от времени выдерживания электрода, модифицированного 2-аминотиазолом, в растворе соли родия при потенциале  $-0,4$  В, но и от времени последующей выдержки при разомкнутой цепи, что указывает на восстановление соли родия полимером.

Образование металлосодержащих покрытий подтверждается также сравнением циклических вольтамперограмм исходных пленок и пленок после электроосаждения (рис. 17). В области отрицательных потенциалов в случае металлосодержащих пленок фиксируются изменения, соответствующие характерному для платиновых металлов электровосстановлению водорода.



**Рис. 17.** ЦВА пленок ПАТА (1) и ПАТА/Rh на стеклоуглеродном электроде в  $1 \text{ M HNO}_3$  при  $V=30 \text{ мВ с}^{-1}$ . Пленки ПАТА/Rh получены методом окунания готовой ПАТА, при  $-0,4 \text{ В}$ , сек: 2 – 180, 3 – 300, 4 – 420.

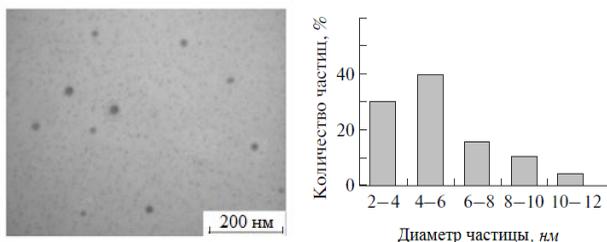


**Рис. 18.** ИК спектры чистого ПАТА (1) и металлосодержащих ПАТА (2) в таблетке с KBr.

Как видно из рис. 17, чем больше время выдержки пленки при  $-0,4$  В в процессе электроосаждения, тем больше поток выделения водорода (при  $E < -0,20 \text{ В}$ ), т.е. тем выше содержание родия в пленке. В случае исходной пленки 2-аминотиазола выделения водорода при этих потенциалах не наблюдается.

В ИК спектрах металлосодержащих пленок поли(2-аминотиазола) (рис. 18) обнаружены широкие полосы валентных ( $3170\text{-}3530 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационных ( $1630\text{-}1670 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний сопряженных амина- и иминогрупп, а также полоса средней интенсивности ( $1260\text{-}1420 \text{ см}^{-1}$ ), соответствующие валентным колебаниям тиазольного кольца. Следует отметить, что при наличии родия в пленке все характерные полосы поглощений сдвигаются в более высокие частоты на  $10\text{-}30 \text{ см}^{-1}$ , вероятно, из-за взаимодействия металла с активными центрами полимера.

Распределение частиц родия, входящих в пленку полимера, по размерам было оценено с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 19).



**Рис. 19.** ПЭМ микрофотография металлосодержащей ПАТА и диаграмма распределения частиц родия.

Согласно рис. 19, частицы родия равномерно распределяются в полимерной матрице. Размеры наночастиц находятся в пределах 2-12 нм.

### 3.7. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК ПОЛИАМИНОТИАЗОЛА

Потенциальные возможности практического применения пленок электроактивных полимеров в источниках тока, катализе, медицине, сенсорах и других областях продолжает поддерживать значительный интерес исследователей к этой области. Материалом, применяемым в качестве модификаторов электродной поверхности может служить полиаминотиазол (ПАТА). Об использовании в этой области аминиопроизводных тиазола к настоящему времени известно мало. Структура полимера позволяет использовать ПАТА как проводящую матрицу для включения частиц металлов из растворов и формированию на этой основе композитные материалы.

Для создания металл-полимерного композита на основе золота и ПАТА на золотом электроде предварительно синтезировали ПАТА по разработанному нами методу. Затем полимерную пленку с подложкой погружали в раствор HCl различной концентрации (0,2; 0,6; 1 М) и выдерживали при высоком анодном потенциале (1,0 В) в течении различного времени (0-300 сек.). Полученные при этом хлоридные комплексы золота, по-видимому, диффундировали в пленку ПАТА и частично в прилегающий раствор.

### ВЫВОДЫ

1. Разработан электрохимический метод синтеза, как линейных, так и густошитых полимерных покрытий на основе акриламида, акриловой, кротоновой кислот, винилацетата и триакрилоилгексагидро-симм-триамина, как в присутствии, так и в отсутствие формальдегида на стальном и чисто железном электродах. Найдено, что, при формировании пленок важную роль играет адсорбция исходных мономеров на поверхности электродов.
2. Для сопоставления физико-механических и медико-биологических свойств полимерных покрытий одинакового состава проведено электроосаждение из растворов и дисперсий (со)полимеров на основе винилацетата, акриловой и кротоновой кислот. Установлено, что не только с точки зрения экономичности, но и по физико-механическим и медико-биологическим

показателям, наиболее предпочтительным является синтез полимерных покрытий из мономерных систем.

3. С целью создания новых биологически активных синтетических полимеров, впервые электрохимическим методом синтезированы полимерные покрытия на основе 1-винил-1,2,4-триазола, 1-винилимидазола и триакрилоилгексагидро-симв-триазина на стальном и чисто железном электродах, в качестве иницирующей ред-окс системы использован  $\text{ROOR-M}^{n+}$ , в которой  $\text{M}^{n+}$  генерировался анодным растворением электрода.

➤ Установлено, что при взаимодействии синтезированных полимеров с бычьим сывороточным альбумином в водном растворе с различными рН и ионной силой образуются интерполимерные комплексы. На основании исследований некоторых медико-биологических свойств синтезированных пленок сделан вывод о том, что они биосовместимы с соединительной тканью.

4. Исследован процесс сополимеризации 1-винил-1,2,4-триазола, 1-винилимидазола с акриловой кислотой и акриламидом на чисто железном и медном электродах в присутствии тетрафторборатов арилдиазония в качестве инициатора и электролита.

Установлено, что для сополимерных пленок на основе акриловой кислоты диэлектрические характеристики стабилизируются после третьего цикла термообработки. Наблюдаемый гистерезис на кривых свидетельствует о быстром удалении поверхностной влаги. Для увеличения времени биодеградации сополимерных пленок на основе акриламида, в качестве модифицирующего агента был выбран формальдегид. Установлено, что в результате метиллолирования амидных групп и сшивки увеличивается количество поперечных связей.

5. Электрохимическим методом впервые исследована сополимеризация 5-винилтетразола с акриловой кислотой. Установлено, что синтезированные сополимеры, благодаря наличию в них звеньев с ионогенными  $-\text{COOH}$  и кислотными  $>\text{N}-\text{H}$  группами, проявляют свойства полиэлектролитов.
6. Показано, что при электролизе водно-этанольных растворов системы 5-винилтетразол-N-винилкапролактан и 5-винилтетразол-N-винилпиридон на чисто железном и стальном электродах образуются равномерные полимерные покрытия. Существование в сополимерах как внутри-, так и межмолекулярных водородных связей между тетразольными и лактамными циклами сказывается на растворимости сополимеров – все они нерастворимы в воде.
7. Впервые электрохимическим методом на платиновом, палладиевом и стеклоглеродном электродах в ДМФА и в ацетонитриле изучены основные закономерности полимеризации 5-этинилтетразола.

Установлено, что:

- первоначально полимер образуется на катоде в виде сплошной пленки, затем в ходе увеличения плотности тока  $j > 10-20 \text{ mA/cm}^2$ , процесс переходит в раствор;
- наряду с обычной молекулярной структурой, существуют еще две формы: ассоциированная водородными связями и ионизированная вследствие полного переноса протона; при допировании по-

лиэтинилацетилена йодом или бромом электропроводимость достигает  $\sigma=10^2-10^4$  См/см.

8. Для выяснения механизма и топологии пленкообразования на подложках, впервые изучены основные закономерности адсорбции 1-винилимидазола, 1-винил-1,2,4-триазола и 5-этинилтетразола на гладком платиновом электроде, как модельная подложка в широкой области потенциалов ( $E_r=0,0-3,0$ В).

Установлено, что:

- для изученных мономеров наблюдаются две характерные области адсорбции: область деструктивной адсорбции в диапазоне потенциалов 0,0-1,5 В с максимумом при  $E_r=0,3-0,6$  В и область адсорбции при высоких анодных потенциалах с максимумом при  $E_r=2,2-2,3$  В;
  - величина адсорбции 5-этинилтетразола ниже, чем для растворов 5-винилтетразола той же концентрации. Этот факт несколько неожидан с точки зрения представлений комплексно-адсорбционной модели и  $\pi$ -электронного взаимодействия. Высокая адсорбируемость указанных мономеров позволяет предположить, что стадия иницирования полимеризации и роста цепи локализованы на поверхности и не являются гомогенными.
9. Изучены особенности пленкообразования на основе триаллилцианурата с винилацетатом, акриловой кислотой и 1-винилимидазолом. Установлено, что комплекс триаллилцианурата с  $ZnCl_2$  восстанавливается легче, чем сам мономер, о чем свидетельствуют и поляризационные измерения. В результате сополимеризации аллиловых сомономеров формируются термостойкие полимерные покрытия, где аллильные связи почти полностью полимеризуются.
10. Электрохимическим методом синтезирован ряд координационных полимеров (полихелатов) переходных и непереходных металлов имидазола и бензимидазола. Изучены возможные пути образования полихелатов, их физико-химические свойства и пути практического применения синтезированных полихелатов.
11. Впервые исследована электрохимическая полимеризация С-винил- и этинилтетразолов на растворимых и нерастворимых электродах. Установлено, что в определенных условиях электролиза на поверхности электродов образуются координационные полимерные покрытия. При изучении механизма образования металлополимеров, установлено, что 5-этинил-2Н-тетразол, аналогично другим азолам, на катоде из переходных металлов в безводных апротонных растворителях подвергается электровосстановлению с расщеплением N-H-связи.
12. Разработан комбинированный метод синтеза металлосодержащих полимерных покрытий на основе 2-аминотиазола на различных электродах. Выяснено, что частицы родия размером 2-12 нм равномерно распределяются в полимерной матрице. Установлено, что:
- при электролизе растворов HCl на золотом электроде, покрытым поли-2-аминотиазольным полимером, образуются золотосодержащие полимерные покрытия;

- электролиз водно-этанольных растворов 1-винил-1,2,4-триазола и акриламида, а также смесей указанных мономеров в присутствии  $\text{AgNO}_3$  приводит к образованию металлосодержащих нанокompозитных покрытий.

**Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:**

1. Саргисян С.А., Саакян Л.А., Маргарян К.С. Электросинтез поли-5-винилтетразольного полихелата железа. // Электрохимия, 1998, т. 34, № 8, с. 917.
2. Саргисян С.А., Мирзоян А.В., Маргарян К.С. Электрохимический синтез полимерных хелатов на основе 5-винилтетразола. // Хим. ж. Армении, 1998, т. 51, № 2, с. 75-80.
3. Саргисян С.А., Аветисян С.А., Маргарян К.С., Григорян С.К. Электрохимический синтез имидазольных полихелатов некоторых двухвалентных металлов. // Уч. записки ЕГУ, 1998, № 2, с. 57-60.
4. Саргисян С.А., Мирзоян А.В., Маргарян К.С. Синтез металлосодержащих полимерных покрытий на основе 5-винилтетразола и триакрилоилгексагидро-симм- триазина. // Хим. ж. Армении, 1999, т. 52, № 1-2, с. 130-135.
5. Саргисян С.А., Мирзоян А.В., Маргарян К.С. Адсорбция 5-этинилтетразола на гладком платиновом электроде в широкой области потенциалов в кислом растворе. // Электрохимия, 1999, т. 35, № 7, с. 920-922.
6. Саргисян С.А., Казарян Э.В., Аветисян С.А., Маргарян К.С. Способ отверждения терморезистивной изоляции имидазольным полихелатом цинка. // III Международная конференция «Физико-технические проблемы электротехнических материалов» (МКЭМК-99). Тез. докл., Москва, 1999, с. 26 - 27.
7. Саргисян С.А., Казарян Э.В., Мкртчян А.А., Маргарян К.С. Электроиницированная полимеризация этинилтетразола. // III Международная конференция «Физико-технические проблемы электротехнических материалов» (МКЭМК-99). Тез. докл., Москва, 1999, с. 32.
8. Казарян Э.В., Саргисян С.А., Маргарян К.С., Аветисян С.А., Саркисян Ф.А. О методе электрохимической полимеризации противокоррозионных полимерных покрытий. // «IV Международная конференция по физико-техническим проблемам электротехнических материалов и компонентов». (ISEMC-2001). Труды конференции, Россия, Клязьма, 2001, с. 47-48.
9. Казарян Э.В., Саргисян С.А., Маргарян К.С., Аветисян С.А., Саркисян Ф.А. Полупроводниковые материалы на основе полимерных и координационных соединений. // «IV Международная конференция по физико-техническим проблемам электротехнических материалов и компонентов». (ISEMC-2001), Труды конференции, Россия, Клязьма, 2001, с. 49.
10. Саргисян С.А., Аветисян С.А., Маргарян К.С., Григорян С.К. Механизм электрохимического синтеза имидазольных полихелатов. Катодное расщепление N-N связи. // Хим. ж. Армении, 2000, т. 53, № 3-4, с. 93-98.
11. Саргисян С.А., Аветисян С.А., Маргарян К.С., Григорян С.К. Электросинтез

- бензимидазольных полихелатов некоторых двухвалентных металлов. // ЖПХ Армении, 2002, № 1-2, с. 14-19.
12. Саргисян С.А., Казарян Э.В., Маргарян К.С., Саркисян Ф.А., Надер А.В. Электрохимический синтез полупроводящих полимеров и покрытий на основе гетероциклических мономеров. // 5-ая Международная конференция "Электрохимия, электротехнологии и электроматериаловедение" V-МКЭЭЭ-2003. Труды конференции, Россия, Крым, 2003, ч. 1, с. 91-92.
  13. Sargsyan S.H., Sarkisyan A.S., Margaryan K.S. Thromboresistant polymer coverings // International Conference "New Polymer Systems for Biotechnological and Biomedical Applications. Proceedings, Yerevan, 2005, p. 146-149.
  14. Саргисян С.А., Маргарян К.С., Манукян Ш.М. Основные закономерности адсорбции винилимидазола на гладком платиновом электроде. // Уч. зап. ЕГУ, 2006, № 3, с. 62-66.
  15. Саргисян С.А., Маргарян К.С., Тавакалян Н.Б. Электрохимическая сополимеризация акриламида и триакрилоилгексагидро – симм – триазина на стальном аноде. // IV Всероссийская Каргинская конференция "Наука о полимерах 21-му веку." Тез. докл., Москва, 2007, т. 2, с. 249.
  16. Саргисян С.А., Маргарян К.С., Саркисян А.С., Тавакалян Н.Б. Адсорбционные процессы при анодной электрохимической полимеризации. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тез. докл., Москва, 2007, т. 2, с. 501.
  17. Sargsyan S.H., Margaryan K.S., Sargsyan A.S. Electrochemical (CO) polymerization of vinyl azole monomers on different electrodes. // International Conference "New polymer and radio protectors for biology and medicine". Proceedings, Yerevan, 2007, p. 155-156.
  18. Sargsyan S.H., Margaryan K.S., Sargsyan A.S. Vinyl tetrazole electrochemical copolymerization on a steel electrode. // International Conference "New polymer and radio protectors for biology and medicine". Proceedings, Yerevan, 2007, p. 158-159.
  19. Sargsyan S., Margaryan K., Sargsyan A. Electrosynthesis of the hemocompatible polymeric coverings on the basis of N-vinylazoles. // European polymer congress. Book of abstracts, Graz, Austria, 2009, p. 175.
  20. Sargsyan S., Margaryan K., Sargsyan A., Tavakalyan N., Kazarian E. Electrochemical synthesis of conductive polymers and coverings. // European polymer congress. Book of abstracts, Graz, Austria, 2009, p. 175.
  21. Саргисян С.А., Маргарян К.С., Саркисян А.С., Тавакалян Н.Б. Особенности электроосаждения дисперсий сополимеров винилацетата. // IV Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров» Тез. докл., г. Иваново, 2009, с. 145-146.
  22. Саргисян С.А., Маргарян К.С., Саркисян А.С., Саркисян Ф.А., Казарян Э.В. Электрохимическое формирование металлополимеров и металлополимерных покрытий. // Евразийский симпозиум по инновациям в катализе и электрохимии. Тез. докл., Алма-аты, 2010, с. 178.
  23. Sargsyan S.H., Margaryan K.S., Sargsyan A.S., Kazarian E.W. Electrochemical formation metal polymers and coverings. // 43<sup>rd</sup> IUPAC World Polymer Congress "Polymer electronics – Macro-2010", Glasgow, UK, 2010, G. 21-P09.

24. Саргисян С.А., Маргарян К.С., Баклачян Р.А. Электрохимическая сополимеризация акриламида и триакрилоилгексагидро-симм-триазина на стальном аноде. // Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, № 3, с. 411-416
25. Саргисян С.А., Саркисян А.С., Маргарян К.С. Электроосаждение биосовместимых полимерных покрытий на чисто железном электроде. // III Международная научно-техническая конференция "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии". Плес (Россия), 2011, с. 135.
26. Саргисян С.А., Маргарян К.С., Саркисян А.С. Электросинтез биосовместимых полимерных покрытий на основе N-винилазолов. // Хим. ж. Армении, 2012, т. 65, № 1, с. 126-131.
27. Саргисян С.А., Тавакалян Н.Б., Маргарян К.С., Саркисян А.С. Электроосаждение сополимеров винилацетата на стальном электроде. // Хим. ж. Армении, 2012, т. 65, № 3, с. 381-388.
28. Саргисян С.А., Маргарян К.С., Саркисян А.С. Электросинтез композиционных полимерных покрытий на чистом железе. // IV Международная научно-техническая конференция "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии". Тез. докл. Плес (Россия), 2012, с. 138.
29. Саргисян С.А., Маргарян К.С. Электрохимический синтез полимерных покрытий на чистом железном электроде. // Хим. ж. Армении, 2013, т. 66, № 4, с. 661-673.
30. Sargsyan S.H., Sargsyan A.S., Sargsyan T.S., Margaryan K.S. Electrosynthesis coatings coordination metallopolymers. // European Polymer Congress (EPF 2013), Piza(Italy), 2013, P 3-96.
31. Sargsyan S.H., Sargsyan A.S., Sargsyan T.S., Margaryan K.S. Electrosynthesis semiconducting polymers and coatings. // European Polymer Congress (EPF 2013), Piza(Italy), 2013, P 3-97.
32. Маргарян К.С. Электрохимическая сополимеризация 5-винилтетразола с акриловой кислотой на аноде. // Хим. ж. Армении, 2013, т. 66, № 1, с. 152-155.
33. Маргарян К.С. Анодная сополимеризация 5-винилтетразола с N-виниллактамами. // Хим. ж. Армении, 2013, т. 66, № 2, с. 333-338.
34. Саргисян С.А., Маргарян К.С. Электросинтез азотсодержащих полупроводящих полимеров и покрытий. // Международная объединенная конференция: V конференция "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии" и IV конференция "Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей". Тез. докл., Плес (Россия), 2013, с. 46.
35. Саргисян С.А., Маргарян К.С. Электросинтез чисто железных и композиционных покрытий на различных электродах. // Вестник ГИУА: Серия "Химические и природоохранные технологии", 2013, вып. 16, № 2, с. 9-18.
36. Саргисян С.А., Маргарян К.С. Формирование композиционных полимерных покрытий на чистом железе. // ЖОХ, 2014, т. 84, вып. 3, с. 493-495.
37. Саргисян С.А., Маргарян К.С. Металлосодержащие полимерные покрытия на основе поли(2-аминотиазола). // ЖОХ, 2014, вып. 6, т. 84, с. 1011-1013.
38. Саргисян С.А., Маргарян К.С. Электрохимический синтез и свойства полимерных пленок на основе аминотиазола. // Хим. ж. Армении, 2014, т. 67,

№ 1, с. 135-139.

39. Саргисян С.А., Маргарян К.С. Полимерные хелаты Fe, Co, Ni на основе 5-этинил-2Н-тетразола. // ЖОХ, 2014, т. 84, вып. 7, с. 1190-1193.
40. Саргисян С.А., Маргарян К.С. Электрохимическая сополимеризация N-винилазолов с акриловой кислотой на железном и медном электродах. // ЖОХ, 2014, т. 84, вып. 10, с. 1725-1727.
41. Маргарян К.С., Саргисян С.А. Электрохимическая (со)полимеризация триаллилцианурата на платиновом и железном электродах. // IV Международная научная конференция “Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии”. Тез. докл., Плес (Россия), 2014, с. 132.
42. Маргарян К.С., Саргисян С.А. Электросинтез и свойства золотосодержащих пленок полиаминотиазола. // Доклады НАН РА, 2014, т. 114, № 3, с. 257-260.
43. Маргарян К.С., Саргисян С.А. Термостойкие полимерные покрытия на основе триаллилцианурата. // ЖПХ, 2014, т. 87, вып. 12, с. 1863-1865.
44. Маргарян К.С. Электрохимическая полимеризация этинилтетразола на различных электродах. // Доклады НАН РА, 2014, т. 114, № 2, с. 131-135.
45. Маргарян К.С., Саргисян А.С., Саргисян С.А., Электросинтез композиционных полимерных покрытий с включением наночастиц железа. // VII Международная научная конференция “Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии”. Тез. докл., Плес (Россия), 2015, с. 145.
46. Маргарян К.С., Саргисян С.А. Электросинтез сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола с акриламидом. // ЖПХ, 2015, т. 88, вып 4, с. 598-600.
47. Маргарян К.С., Саргисян С.А. Металлосодержащие полимеры на основе 5-винилтетразола. // ЖОХ, 2015, т. 85, вып. 11, с. 1874-1876.

## ՄԱՐԳԱՐՅԱԼ ԿԱՐԻՆԵ ՍԵՐՅՈՒՅԻ

### ՏԱՐԲԵՐ ՄՈՆՈՒԵՐՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ԿՐԱ ՊՈԼ ԻՍԵՐՆԵՐԻ ԵՎ ՊՈԼ ԻՍԵՐՈՒՅԻՆ ՆԱԾԿՈՒ ՅԹՆԵՐԻ ԷԼ ԵԿՏՐԱՄԻՆԹԶ ԵՎ ՀՍԿԿՈՒ ԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒ ՍՈՒ ՄՆԱԽԻՐՈՒ ԹՅՈՒՆ

#### ԱՄՓՈՓԱԳԻՐ

Ակրիլ ամիդի, ակրիլ աթթվի, կրոտոնաթթվի, վինիլացետատի և տրիակրիլ ոիլ հեքսաիդրո-սիմ-տրիագլիսի հիման վրա պոլիպատե և մաքուր երկաթի Էլեկտրոդների (թե՛ «ռեակցվող» անոդի և թե՛ կատոդի) վրա մշակվել են ինչպես գծային, այնպես էլ եռաչափ կառուցվածքով պոլիմերային ծածկույթների սինթեզի Էլեկտրաքիմիական մեթոդներ: Դրանք իրականացվել են թե՛ ֆորմալդեհիդի մասնակցությամբ, և թե՛ առանց դրա: ԻԿ սպեկտրների միջոցով հաստատվել է, որ վերոհիշյալ համակարգերի Էլեկտրապոլիմերման գործընթացում կարող մը տեղի է ունենում ի հաջիվ ամիդային խմբերի մեթիլոլացման: Ստացված ծածկույթները գերազանցում են մինչ այդ հայտնիներին՝ թե՛ թրոմբոմեզիստենտային և թե՛ ֆիզիկո-մեխանիկական հատկություններով:

Էլեկտրապոլիմերացման մեթոդով սինթեզվող ծածկույթների հատկությունների համադրման նպատակով առաջին անգամ սինթեզվել են ծածկույթներ Էլեկտրանստեցման մեթոդով, մասնավորապես, վինիլացետատ-կրոտոնաթթու և վինիլացետատ-ակրիլաթթու պատրաստի սոպոլիմերների դիսպերսիաներից: Պարզվել է, որ այս մեթոդով ստացված ՊԾ-երն իրենց բժշկակենսաբանական և ֆիզիկա-մեխանիկական ցուցանիշներով զիջում են նախորդներին:

Նոր կենսաբանորեն ակտիվ սինթետիկ պոլիմերների ստեղծման նպատակով՝ առաջին անգամ 5-վինիլ տետրագոլի, 1-վինիլ-1,2,4-տրիագոլի, 1-վինիլիմիդագոլի և որոշ ակրիլային սոմոնոմերների (ակրիլաթթվի, ակրիլ ամիդի կամ տրիակրիլ ոիլ հեքսաիդրոսիմտրիագլիսի) գոլգորդմամբ պոլիպատի և մաքուր երկաթի Էլեկտրոդների վրա սինթեզվել են համապատասխան ծածկույթներ: Վերջիններիս որոշ կենսաբանական հատկությունների հետազոտություններին պարզվել է, որ դրանք բազմաֆունկցիոնալ, կենսահամատեղելի և հիդրոֆիլ սոպոլիմերներ են, որոնցում գոլգորդված են թրոմբոմեզիստենտությունը և հակամակարոնիչ հատկությունները: Ավելի ին՝ դրանք հանգեցնում են ստենտների կենսաբալբայմանը, հետևաբար, նաև նոր անոթի լուսանցքի ձևավորման ժամկետների երկարացմանը:

Յուրյց Է տրվել, որ 5-վինիլ տետրագոլի -N-վինիլ կապրոլակտամ և 5-վինիլ տետրագոլի -N-վինիլ պիրիդոն համակարգերի ջուր-էթանոլային լուծույթների Էլեկտրոլիզից՝ երկաթի և պոլիպատե Էլեկտրոդների վրա առաջանում են pH- թերմազգայուն պոլիմերներ:

Էլեկտրոդի վրա թաղանթազոյացման մեխանիզմի բացահայտման նպատակով առաջին անգամ հետազոտվել են 1-վինիլիմիդագոլի, 5-էթինիլ տետրագոլի ադսորբցիոն օրինաչափությունները հարթալատիներ Էլեկտրոդի վրա ( $E_r = 0,0-3,0$  Վ): Ուսումնասիրվող մոնոմերների համար հայտնաբերվել է ադսորբցիոն երկու տիրույթ՝ ադսորբված մոլեկուլների դեսորուկտիվ քեմոսորբցիայի (0,0-1,5)

տիրույթը, որտեղ ադսորբցիայի առավելագույն արժեքը համապատասխանում է  $E_s=0,3-0,6$  Կ պրոտենցիալների արժեքին և բարձր անոդային պրոտենցիալների տիրույթը՝  $E_r = 2,2-2,3$  Կ պրոտենցիալին համապատասխանող առավելագույն ադսորբցիայով: 5-էթինիլ-2H-տետրագուլի ադսորբցիոն հատկությունների հետազոտություններից պարզվել է, որ վերջինս՝ 5-վինիլ տետրագուլին համարժեք կոնցենտրացիայով, ցուցաբերում է առավել ցածր ադսորբելիություն, ինչը հակասում է կոմպլեքս-ադսորբցիոն մոդելի և  $\pi$ -էլեկտրոնների փոխազդեցության տեսության պատկերացումներին:

Ալիլային մոնոմերների շարքից ուսումնասիրվել են տրիալիլցիանոլրատի և տրիալիլիզոցիանոլրատի թաղանթազոյացման առանձնահատկությունները՝ վինիլացետատի, ակրիլաթթվի և 1-վինիլիմիդազոլի հետ: Ստացվել են թերմակայուն ՊՃ-ներ, որոնցում երեք ալիլային կապերն՝ ի տարբերություն քիմիական մեթոդով իրականացվող սինթեզի, լրիվ պրոիմերվում են:

Առաջին անգամ սինթետիկ կիսահաղորդիչ պրոիմերների սինթեզի էլեկտրաքիմիական մեթոդի նպատակահարմարությունից ելնելով՝ ցույց է տրվել էթինիլ տետրագուլի կատոդային վերականգնման, ապա նաև պրոիմերման սկզբունքային հնարավորությունները պատիսի, պալադիումի, ածխապակե էլեկտրոդների վրա՝ ԴՖՏԱ-ի և ացետոնիտրիլի միջավայրում:

Առաջին անգամ էլեկտրաքիմիական եղանակով սինթեզվել են պրոիմերային խելառներ՝ 5-էթինիլ-2H-տետրագուլի հիման վրա: Յաստավել է, որ վերջինիս էլեկտրալերակնգնումը անցումային մետաղների վրա՝ ապրոտոնային լուծիչներում հանգեցնում է լիցքի փոխանցումով ընթացող N-H կապի ակտիվացմանը, որին հետևում է կապի հետագա ճեղքումը:

Մշակել են մետաղի նանոմասնիկներ պարունակող տարբեր նանոկոմպոզիտների, մասնավորապես արծաթ պարունակող, սինթեզի մեթոդներ՝ տարբեր էլեկտրոդների վրա: Առանձին վերցրած 1-վինիլ-1,2,4-տրիագուլի և ակրիլամիդի ջուր-էթանոլային լուծույթների, ինչպես նաև այս երկու մոնոմերների խառնուրդում՝ պերօքսիդային բնույթի հարուցիչների և արծաթի նիտրատի մասնակցությամբ՝ -0,6-1,2 Կ պրոտենցիալի պայմաններում առաջանում են արծաթ պարունակող նանո-կոմպոզիտային ծածկույթներ: Նանոմասնիկի հատկություններն, այդ թվում բաշխումը և կայունությունը կախված է պրոիմերային մատրիցայի հատկություններից և նանոմասնիկի ձևավորման պայմաններից:

Առաջին անգամ մշակված է մետաղի նանոմասնիկներ պարունակող նանոկոմպոզիտների սինթեզի մեթոդ էլեկտրաակտիվ պրոիմիդաթիլազոլի (ՊԱԹԱ) հիմքի վրա: Ցույց է տրվել, որ խիստ որոշակի պրոտենցիալի (-0,45 Կ) պայմաններում՝ պրոիմիդաթիլազոլով մոդիֆիկացված  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$ -ի 1%-ոց ազոտական թթվի լուծույթում ընկղմված էլեկտրոդի վրա ընթանում է  $\text{Rh(III)}$ -ի վերականգնում՝ հանգեցնելով Rh-ի մանրադիսպերս և համաչափ բաշխված նանոկոմպոզիտների առաջացմանը:

Ցույց է տրվել, որ պրոի-2-ամինաթիլազոլի ծածկույթով պատված ոսկու էլեկտրոդը աղաթթվի տարբեր կոնցենտրացիա

ուսեցող լուծույթներում՝ բարձր անոդային պոտենցիալի պայմանում ( $E=1,1$  Վ) առաջացնում է ոսկու քլորիդային կոմպլեքսներ, որոնք ՊԱՅԱ-ի էլեկտրասկտիվ մակերևույթի վրա ենթարկվում են կատոդային վերականգնման՝ առաջացնելով ոսկի պարունակող նանոկոմպոզիտներ:

## KARINE S. MARGARYAN

### ELECTROSYNTHESIS OF POLYMERS AND POLYMER COATINGS ON THE BASIS OF DIFFERENT MONOMERS AND STUDY THEIR PROPERTIES

#### SUMMARY

On the basis of acrylamide, acrylic acid, crotonic acid, vinyl acetate and triacryloylhexahydro-sym-triazine on steel and pure iron electrodes (both on the “reactive” anode and cathode) electrochemical methods of synthesis of linear, as well as three-dimensional polymer coatings have been worked out. They have been realized with or without formaldehyde presence. By IR spectrometry it has been confirmed that in the above mentioned electropolymerization systems a cross-linking takes place due to methylation of amide groups. The obtained coatings have an advantage over before known ones by their thromboresistant, physical and mechanical properties.

In order to compare the properties of the coatings synthesized by electropolymerization for the first time the coatings were synthesized by electrical sedimentation method, mainly from the ready-made vinyl acetate-crotonic acid and vinyl acetate-acrylic acid copolymer dispersions. It turned out that polymer coatings, obtained by this method, were inferior to the previous ones both by their medico-biological and physical – mechanical properties.

In order to prepare new biologically active synthetic polymers by combining 5-vinyl-tetrazole, 1-vinyl-1,2,4-triazole, 1-vinylimidazole with some acrylic-co-monomers (acrylic acid, acrylamide or triacryloylhexahydro-sym-triazine) corresponding coatings have been synthesized for the first time on steel and pure iron electrodes. Study of some biological properties of the coatings has shown that they are multifunctional, biocompatible and hydrophilic copolymers in which thromboresistant and anticoagulant properties are combined. Moreover, they cause the stent biodegradation, thus, resulting in longer formation period of a new vessel lumen.

It has been shown that as a result of water ethanol solution electrolysis of 5-vinyltetrazole--N- vinylcaprolactam and 5-vinyltetrazole-N-vinylpyridone systems pH thermosensitive polymers are formed on iron and steel electrodes.

In order to reveal the mechanism of the film formation on the electrode for the first time have been studied 1-vinylimidazole, 5-ethynyltetrazole adsorbing regularities on flat platinum electrode ( $E_r=0.0-3.0V$ ). Two adsorbing regions have been revealed: the destructive chemisorption region of adsorbed molecules (0.0-1.5), where the highest value of adsorption corresponds to  $E_r=0.3-0.6V$  potential value and the high anode potential region with the highest adsorption corresponding to  $E_r=2.2-2.3V$  potential. The adsorption investigations concerning 5-ethynyl-2H-tetrazole have shown that the latter with the concentration equiva-

lent to that of 5-vinyltetrazole shows the lowest adsorbing capability which contradicts the theories of the complex-adsorbing model and  $\pi$ -electrons interaction.

From a series of allyl monomers the film formation peculiarities have been studied for triallylcyanurate and triallyl isocyanurateco-polymerization processes with vinyl acetate, acrylic acid and 1-vinylimidazole. Thermostable polymer coatings have been obtained, where all three allyl bonds, unlike the chemical method of their synthesis, are completely polymerized.

Taking into consideration that electrochemical method is suitable for synthesis of synthetic semiconducting polymers; we have shown the principle possibility of ethynyltetrazolereductionon cathode, as well as polymerizationpossibility on platinum, palladium and carbon glass electrodes in DMFA and acetonitrile media.

Imidazole and benzimidazole polymeric chelates have been synthesized by electrochemical method,and their complex formation with transition and non transition metals have been studied both in protic and aprotic solvents.

By contact exchange method in aquasolutions, in the presence of peroxide agents three-dimensional polymeric coatings containing metal have been synthesized on the basis of 5-vinyltetrazole and TGDT.

Polymeric chelates have been synthesized on the basis of 5-ethynyl-2H-tetrazole. It has been proved thattheelectroreduction of the latter on transition metals in anhydrous aprotic solvents results in N-H bond activation with charge exchange which is followed by further cleavage of the bond.

We have developed methods of synthesis of nanocomposites, containing nanoparticles of metals, particularly silver, on different electrodes. In separately taken 1-vinyl-1,2,4-triazole and acrylamide water-ethanol solutions, as well as in the mixture of these two monomers with participation of agents of peroxide nature and silver nitrate, in the conditions 0.6-1.2V potentials silver containing nanocomposites coatings are formed. The properties of nanoparticles, including their distribution and stability, depend on the properties of polymeric matrix and the conditions of nanoparticles formation.

A method of synthesis of nanocomposites containing nanoparticles has been worked out on the basis of electroactive polyaminothiazole (PATA). It has been shown that in the conditions of strictly certain potential (-0.45V) value Rh (III) reduction takes place on the electrode immersed into 1N nitric acid solution of  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$  modified by polyaminothiazole resulting in the formation of finely dispersed and uniformly distributed Rh containing nanocomposites.

We have shown that gold electrode coated with poly-2-aminothiazole in solutions with different HCl concentrations under high anode potential ( $E=1.1\text{V}$ ) conditions results in formation of gold chloride complexes, which further undergo the cathode reduction on the PATA electroactive surface resulting in the formation of gold containing nanocomposites.

