

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
КАТОДНОГО ВОДОРОДА**

Н. С. Цветков

Простейшим представителем свободных радикалов, способных инициировать реакцию полимеризации ненасыщенных соединений, является атомарный водород. Активная в отношении возбуждения полимеризации форма водорода может быть получена различными способами, например при электрическом разряде в газовой среде [1], при растворении металлов в кислотах, не обладающих окислительными свойствами [2], на катоде при электролизе воды.

Впервые полимеризацию непредельных соединений под действием атомарного водорода на катоде осуществил Вильсон [3]. При исследовании восстановления акриловой кислоты и ее метилового эфира, метилметакрилата и других соединений в растворе серной кислоты было обнаружено, что на ртутном катоде под действием выделяющегося водорода гидрирование идет с большим трудом и в то же время наблюдается быстрая полимеризация этих соединений. Было также установлено, что реакция полимеризации на катоде протекает независимо от процессов, которые проходят на аноде.

Полимеризация мономеров под действием атомарного водорода может происходить на катодах из различных металлов [4] (Pb, Sn, Pt, Bi, Fe, Al) и эффективность инициирования соответствует ряду перенапряжения водорода на этих металлах. Наряду с этим имеются металлы (Cu, Cd, Ni, W, Ta, Mo, Cr, Ag, Zn), при использовании которых в качестве катодов полимеризация акриловых и метакриловых производных не происходит.

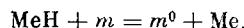
В последующих работах [2,5] было показано, что полимеризация метилметакрилата может быть инициирована не только в результате электролитического восстановления водных растворов мономера, но и хемосорбионным на металлах водородом. В том и другом способах возбуждения полимеризации метилметакрилата эффективность процесса инициирования значительно ниже по отношению к общему количеству получаемого в результате электролиза или хемосорбированного на металле водорода.

В одной из указанных работ отмечается, что эффективность ниже величины 10^{-7} – 10^{-8} . Очевидно, из общего количества водорода, выделяющегося на поверхности металла, большая часть превращается в молекулярный водород и лишь очень небольшая часть покидает поверхность электрода или в виде атомов или радикалов и возбуждает полимеризацию мономера в объеме раствора.

Полимер образуется в результате взаимодействия свободных радикалов с мономерными молекулами в водном растворе или в частицах полимерной суспензии. Убыль мономера в водном растворе и в частицах суспензии полимера пополняется благодаря диффузии из мономерной фазы реакционной смеси. Для полимеризационного процесса, инициированного атомарным водородом, характерно явление так называемой «последующей»

полимеризации [5, 6]. Во всех случаях электролитической полимеризации метилметакрилата можно ясно наблюдать, что после отключения электрического тока полимеризация в объеме раствора продолжает идти в течение многих часов, хотя при этом электрохимическим путем новые радикалы не могут образовываться.

Реакция электролитической полимеризации, несомненно, протекает по радикально-цепному механизму; указанием на это служат данные об ингибировании [6]. Катодная полимеризация, так же как протекающая через свободные радикалы перекисная полимеризация, тормозится молекулярным кислородом и гидрохиноном. Наиболее вероятным считается [5, 6], что инициирование реакции полимеризации при электролизе водного раствора происходит по следующей схеме:



где m^0 является свободным радикалом.

В настоящей работе исследовано влияние плотности тока, температуры, размера катода на выход полиметилметакрилата при катодном инициировании на свинцовом электроде. Изучалось также влияние перемешивания реакционной смеси на выход и молекулярный вес полимера.

Экспериментальная часть¹

Методика работы. Изучение катодной полимеризации проводили на примере полимеризации метилметакрилата. Технический продукт очищали от стабилизатора промыванием водным раствором щелочи, сушили хлористым кальцием и подвергали трехкратной перегонке в вакууме, причем последнюю перегонку всегда производили непосредственно перед проведением полимеризации. В качестве электролита во всех случаях использовали 0,1 н. раствор химически чистой соляной кислоты. Инициирование полимеризации в процессе электролиза проводили в Н-образном сосуде; катодное и анодное пространства электролитической ячейки были отделены друг от друга диафрагмой из пористого стекла. Дополнительно для предотвращения перемешивания анилита с католитом со стороны анодной части сосуда в соединительную трубку вставляли пробку из фильтровальной бумаги. Катодом служили пластинки из свинца марки «х. ч.»; в качестве анода использовали платиновую пластинку с общей поверхностью $\sim 15 \text{ см}^2$.

Для исключения проникания воздуха в реакционную смесь в процессе полимеризации сосуд был снабжен гидравлическим затвором. Электролитическую ячейку перед опытом по полимеризации заполняли раствором электролита, для чего в катодную и анодную части сосуда вводили по 70 мл 0,1 н. соляной кислоты. Затем в катодное пространство вводили 5 мл очищенного мономера и пропусканием чистого азота удаляли из реакционной смеси растворенный в ней кислород воздуха.

Постоянство температуры в процессе полимеризации поддерживали при помощи водяного термостата, в который помещали электролитическую ячейку. Для равномерного перемешивания реакционной смеси применяли магнитную мешалку. Электрический ток для проведения электролиза брали от батареи свинцовых аккумуляторов; силу тока устанавливали с точностью до 5%. Полученный в результате электролитической полимеризации полиметилметакрилат отделяли от водной фазы центрифугированием смеси, мономер отмывали метанолом.

Дальнейшую очистку полимера производили переосаждением из бензольного раствора метанолом, после чего полиметилметакрилат сушили в вакууме до постоянного веса. Вязкость бензольных растворов продукта полимеризации определяли в вискозиметре закрытого типа.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Предварительными опытами было установлено, что в электролитической ячейке в присутствии 0,1 н. раствора соляной кислоты и свинцового электрода без пропускания электрического тока полимеризации метилметакрилата не происходит. В тех же условиях прохождение электрического тока ведет к инициированию полимеризации мономера, причем через некоторое время после начала электролиза в катодном пространстве в водном растворе образуется тонкая дисперсия полимера. В дальнейшем, по мере протекания реакции, размер частичек полиметил-

¹ Выполнена при участии Ю. И. Уманского.

Таблица 1
Зависимость выхода полимера (P), времени индукционного периода (τ) и характеристической вязкости полимера ($[\eta]$) от плотности тока на катоде (D)
(Температура полимеризации 25°)

Площадь катода, см^2	Сила тока, ма	$D, \text{ма}/\text{см}^2$	$\tau, \text{мин.}$	$P, \text{мг}$	$[\eta]$	Площадь катода, см^2	Сила тока, ма	$D, \text{ма}/\text{см}^2$	$\tau, \text{мин.}$	$P, \text{мг}$	$[\eta]$
10	0	0	180	—	—	10	120	12	13	59	—
10	30	3	19	17	—	10	150	15	8	105	1,22
10	30	3	17	19	—	5	60	12	16	12	—
10	30	3	18	17	—	5	60	12	17	13	—
10	60	6	18	44	2,24	5	150	30	9	22	—
10	90	9	12,5	53	1,27	—	—	—	—	—	—

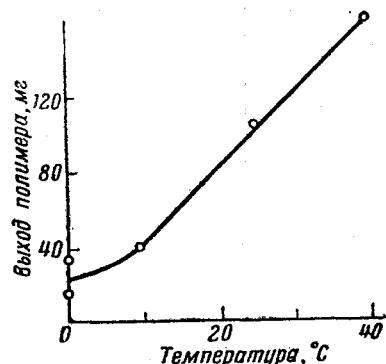
метакрилата постепенно увеличивается. Если реакционная смесь в процессе полимеризации не перемешивается, то происходит медленное осаждение порошка полимера на дно электролитической ячейки. При равномерном перемешивании раствора магнитной мешалкой мутность реакционной смеси, достигнув некоторого значения, в дальнейшем остается постоянной. Во всех случаях проведения полимеризации метилметакрилата анодный раствор остается совершенно прозрачным.

Влияние плотности электрического тока на процесс катодной полимеризации метилметакрилата изучали при использовании в качестве катода свинцовых пластинок с общей поверхностью 10 и 5 см^2 . Реакционная смесь равномерно перемешивалась в течение всего времени полимеризационного процесса. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 1. Как видно из табл. 1, опыты, поставленные при одинаковых условиях, дают воспроизведимые результаты. Увеличение силы тока на катоде приводит к закономерному повышению выхода полимера. Это характерно для обоих электродов и является следствием увеличения катодного перенапряжения водорода. Большое значение при электролитической полимеризации метилметакрилата имеет также размер катода. Уменьшение его поверхности ведет к значительному снижению количества образующегося полиметилметакрилата.

В табл. 1 показана также зависимость времени индукционного периода от плотности катодного тока. Продолжительность индукционного периода определяли по времени от начала электролиза до появления муты в катодном растворе. Как и следовало ожидать, исходя из зависимости выхода полимера от плотности тока, индукционный период реакции полимеризации сокращается при увеличении катодной плотности электрического тока. В последней графе табл. 1 представлена характеристическая вязкость $[\eta]$ полученных полимеров.

В соответствии с ускорением полимеризации при повышении катодной плотности тока наблюдается снижение коэффициента полимеризации полиметилметакрилата. Таким образом, увеличение плотности электрического тока на катоде ведет к ускорению реакций инициирования и обрыва растущих полимерных цепей.

На катодную полимеризацию метилметакрилата оказывает влияние температура процесса. При повышении температуры (см. рисунок) реак-



Выход полиметилметакрилата в зависимости от температуры полимеризации

Сила тока 150 ма. Поверхность катода 10 см^2

ционной смеси происходит заметное увеличение выхода полимера. Как известно, с ростом температуры катодное перенапряжение водорода значительно падает; происходит также некоторое уменьшение растворимости метилметакрилата в водной фазе. Из этого следует, что ускорение полимеризации должно быть отнесено в первую очередь за счет облегчения протекания реакции инициирования.

При повышении температуры должно происходить ускорение взаимодействия атомарного водорода с молекулами мономера, а также повышение скорости процесса десорбции активных частиц с поверхности электрода в водный раствор мономера. Можно было ожидать, что с повышением температуры будет понижаться степень полимеризации, однако измерения характеристической вязкости полученных полимеров показали, что температура полимеризации не оказывает существенного влияния на молекулярный вес продуктов полимеризации (табл. 2).

Таблица 2

Влияние температуры и перемешивания реакционной смеси на выход полиметилметакрилата (*P*) и характеристическую вязкость полимера $[\eta]$
(Плотность тока 15 мА/см²; площадь катода 10 см²)

Температура, °C	<i>P</i> , мг	$[\eta]$
0	25	1,24
9,5	40	—
25	105	1,22
40	160	1,32
25	160 ¹	3,80

¹ Реакционная смесь при полимеризации не перемешивалась.

ра прекратить, то наблюдается дальнейшее усиление мутности и постепенное осаждение на дно сосуда осадка полимера. Были проведены опыты по изучению влияния перемешивания на процесс катодной полимеризации метилметакрилата. Полученные при этом экспериментальные данные показывают (табл. 2), что перемешивание катодита приводит к значительному понижению выхода полимера¹. Это может быть объяснено, если исходить из того положения, что реакция образования полимера идет в водной фазе. На самом деле, при катодном инициировании активные частицы поступают в водный раствор и в результате взаимодействия с растворенным в воде мономером дают начало полимерным цепям. Последующий рост активных полимерных цепей приводит к образованию дисперсных частиц, в которые из капель мономера поступают молекулы метилметакрилата.

Такие частицы полимера, содержащие растворенный мономер, обладают высокой внутренней вязкостью, и в связи с этим течение реакции полимеризации в них будет характеризоваться замедленностью процесса обрыва цепей. Дезактивация полимерных радикалов может происходить как при попадании в частицу суспензии отдельного радикала, так и при коалесценции содержащих активные цепи частиц. В результате перемешивания раствора скорость коалесценции должна повышаться.

Наряду с этим, что необходимо считать наиболее важным для полимеризационного процесса, при перемешивании происходит захват частиц суспензии каплями мономера. Активные полимерные частицы, попав в

¹ Снижение скорости полимеризации в результате перемешивания реакционной смеси наблюдалось раньше при полимеризации метилметакрилата в гетерогенной безэмульгаторной системе под действием перекисей [7]. Однако это замедление реакции полимеризации (в отличие от описанного в настоящей работе) заметно проявляется лишь при большом числе оборотов мешалки, когда создается турбулентное движение жидкости.

мономерную фазу, продолжают свой рост в маловязкой среде. В этих условиях течение полимеризации не будет ничем существенно отличаться от полимеризации в массе или в блоке.

Следовательно, перемешивание реакционной смеси приводит к переносу (в большей или меньшей степени) реакций роста и обрыва полимерных цепей из водного раствора (и из частичек полимера, насыщенных мономером) в капли мономера. Этот процесс должен сопровождаться снижением общей скорости полимеризации и молекулярного веса полиметилметакрилата. Измерение характеристической вязкости продуктов катодной полимеризации метилметакрилата показало (табл. 2), что ее численное значение в большой мере зависит от перемешивания реакционной смеси в ходе полимеризации.

При катодном инициировании полимеризации наблюдается явление «последующей» полимеризации, т. е. протекание реакции после выключения электрического тока, когда образование активных частиц в результате электролиза уже не происходит. Нами были поставлены опыты по выяснению влияния времени пропускания электрического тока на процесс «последующей» полимеризации.

С этой целью через электролитическую ячейку, содержащую в катодной части электролит и мономер, пропускали электрический ток в течение различных промежутков времени, после чего наблюдалась «последующая» полимеризация. Общее время электролиза и «последующей» полимеризации во всех случаях было постоянно и равнялось шести часам. Полученные данные представлены в табл. 3. Как следует из табл. 3, увеличение продолжительности электролиза ведет к повышению выхода полимера и, следовательно, к ускорению полимеризации.

Однако это происходит лишь в том случае, когда промежутки времени пропускания электрического тока по сравнению с общей продолжительностью процесса относительно невелики. Очевидно, при электролизе в реакционной системе накапливаются активные частицы, которые способны в течение продолжительного времени инициировать реакцию полимеризации. Природа этого активного вещества остается еще не выясненной. Специально поставленными опытами было показано, что «последующая» полимеризация ингибируется кислородом воздуха. Перемешивание реакционной смеси приводит к значительному снижению выхода полимера при «последующей» полимеризации. При проведении электролиза в течение всего времени полимеризации в результате непрерывного перемешивания раствора газообразными продуктами, выделяющимися на катоде, происходит замедление реакции полимеризации.

Выводы

1. Полимеризация метилметакрилата в гетерогенной системе под действием катодного водорода ускоряется при увеличении размера катода, плотности тока и при повышении температуры реакционной смеси. Характеристическая вязкость продуктов полимеризации возрастает при снижении катодной плотности тока. Изменение температуры в исследованном интервале от 0 до 40° не оказывает существенного влияния на степень полимеризации метилметакрилата.

2. Перемешивание реакционной смеси в ходе полимеризации ведет к замедлению полимеризации и к значительному снижению коэффициен-

Таблица 3
Зависимость выхода
полиметилметакрилата от времени
электролиза
(Температура 25°; плотность тока 15 ма/см²;
площадь катода 10 см²; время
полимеризации 6 час.)

Время электролиза, мин.	Условия полимеризации	Выход полимера, мг
10	Без перемешивания	28
30	То же	220
60	» »	260
360	» »	160
60	С перемешиванием	<5

та полимеризации. Допускается, что это обусловлено ускорением реакции обрыва полимерных цепей в результате захвата их каплями эмульсии мономера и коалесценции дисперсных частиц.

3. После выключения электрического тока полимеризация продолжается долгое время (практически до полного исчерпания мономера). Выход полимера в результате «последующей» полимеризации зависит от времени предварительного проведения электролиза.

Львовский государственный
университет
им. И. Франко

Поступила в редакцию
8 VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. H. D. Beckey, W. Groth, Z. Electrochem., **60**, 978, 1956.
2. G. Parrovano, Research (London), **2**, 495, 1949.
3. Ch. L. Wilson, Record Chem. Progress, **10**, 25, 1949.
4. E. Dineen, Th. C. Schwan, Ch. L. Wilson, Trans. Electrochem. Soc., **96**, 226, 1951.
5. G. Parrovano, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 628, 1951.
6. W. Kern, H. Quast, Makromolek. Chem., **10**, 202, 1953.
7. Б. Н. Рутовский, Г. С. Гончаров. Ж. прикл. химии, **26**, 434, 1953.

POLYMERIZATION OF METHYLMETHACRYLATE BY THE ACTION OF CATHODIC HYDROGEN

N. S. Tsvetkov

Summary

Polymerization of methylmethacrylate takes place in the cathodic space during electrolysis of the monomer in the heterogeneous system methylmethacrylate — 0.1N HCl. The amount of polymethylmethacrylate formed in the process directly depends upon the size of the cathode (Pb), current density and temperature of the reaction mixture. In all the cases investigated the polymerization was preceded by an induction period, the duration of which decreased with increase in cathodic current density. Increase in the current density at the cathode also leads to a fall in extent of polymerization. Stirring of the reaction mixture during the polymerization process lowers the yield of the polymer and the polymerization coefficient. It is assumed that this is due in large part to transfer of the chain propagation and termination reactions from the aqueous solution to the monomer droplets. The polymerization continues after switching off the current, the polymer yield depending upon the time of the preceding electrolysis.