

541.64

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ФАЗЫ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Н. С. Цветков, З. Ф. Глотова

В ранее проведенных исследованиях полимеризации непредельных углеводородов под действием продуктов электролиза [1—6] изучалось влияние на процесс ряда факторов, в том числе материала электродов, природы мономеров и деполяризаторов, плотности тока, температуры. При этом обращалось внимание на то, что наблюдается низкая эффективность электрохимического инициирования полимеризации. Применение в качестве электродов металлов с высоким перенапряжением водорода позволяет в некоторой степени ускорить полимеризацию. Этому также способствует увеличение плотности тока и повышение температуры реакционной смеси.

Из практики электросинтеза различных органических соединений известно, что электродные процессы в значительной мере зависят от состава электролитной фазы. В случае электрохимического окисления или восстановления некоторых органических соединений можно получить различные продукты, если вводить в электролит соответствующие добавки. На эффективность электродного процесса оказывает также большое влияние растворимость деполяризатора. На ряде примеров показано, что нерастворимые или мало растворимые вещества с большим трудом подвергаются превращениям при проведении электролиза. Это, очевидно, обусловлено в значительной мере относительно малым контактом между активными частицами, образующимися на электроде, и молекулами реагирующего вещества.

Между тем данному вопросу при электрохимической полимеризации непредельных соединений до сих пор не уделялось достаточного внимания. В соответствии с вышеизложенным следует ожидать, что в случае электрохимического инициирования полимеризации изменение состава электролитной фазы и введение некоторых веществ в качестве добавок должно заметно воздействовать на процесс полимеризации непредельных углеводородов. В настоящей статье приведены результаты работы по изучению влияния концентрации кислоты, добавок соли и спиртов на полимеризацию метилметакрилата (ММА) и стирола под действием катодного водорода.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Лабораторная установка и методика проведения работы детально описаны ранее [6]. В качестве мономеров использовались MMA и стирол, очищенные от ингибитора обычным способом. Электролитной фазой служили водные растворы соляной кислоты и хлористого натрия (х. ч.). В тех случаях, когда необходимо было повысить растворимость мономеров в водной фазе, в реакционную смесь вводили метиловый и этиловый спирты. Катодом служила пластинка из листового свинца (х. ч.) с общей поверхностью $10,6 \text{ см}^2$. Продолжительность опытов по полимеризации во всех случаях равнялась 6 час., сила тока 100 мА , температура полимеризации $25 \pm 0,01^\circ$. Ранее было показано [6], что выход полимера зависит от интенсивности перемешивания;

в связи с этим во время полимеризации реакционную смесь в катодной части электролитической ячейки не перемешивали. После проведения полимеризации полимер извлекали из водной фазы центрифугированием, а из мономерного слоя — осаждением метанолом. Коэффициент полимеризации полученных полимеров определяли вискосиметрическим методом.

Влияние состава водной фазы на выход полиметилметакрилата и его молекулярный вес. При электрохимическом инициировании полимеризации ММА исследовали влияние концентрации соляной кислоты и NaCl в водной фазе реакционной смеси на выход полиметилметакрилата (ПММА) и молекулярный вес. Было замечено, что увеличение содержания соляной кислоты ведет к замедлению полимеризации. Повышение концентрации NaCl в растворе

электролита от 0,1 до 0,5 моль/л, наоборот, ускоряет полимеризацию. Необходимо отметить, что в случае NaCl реакционная смесь при протекании полимеризации заметно отличается по внешнему виду от реакционной смеси, содержащей соляную кислоту.

При использовании в качестве электролитной фазы растворов соляной кислоты реакционная смесь в результате образования тонкой дисперсии полимера становится молочно-белой и в ходе полимеризации из водной фазы постепенно выпадают на дно сосуда рыхлые хлопья ПММА. В присутствии NaCl в электролитной фазе при полимеризации полимер оседает на стенах электролитической ячейки, образуя прозрачную пленку; при

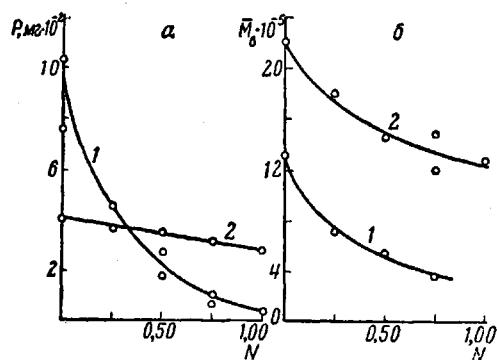


Рис. 1. Влияние соотношения концентраций NaCl и соляной кислоты (N): а — на выход полиметилметакрилата (P); б — на молекулярный вес (M_w) полимера.

Общая концентрация электролитов в растворе:
1 — 0,1 н.; 2 — 0,5 н.

этом раствор электролита в течение всего процесса полимеризации остается слабо мутным. В некоторых случаях через непродолжительное время после начала полимеризации мутность водного раствора увеличивается, а потом происходит заметное просветление в результате седиментации полимера. Таким образом, из проведенных опытов следует, что коллоидно-химические свойства образующейся в ходе полимеризации дисперсии полимера в присутствии соляной кислоты и NaCl заметно различаются.

Интересно было проследить влияние постепенной замены ионов водорода ионами щелочного металла на процесс полимеризации. С этой целью была поставлена серия опытов, в которой растворы электролита готовили из 0,1 или 0,5 н. растворов соляной кислоты и NaCl, взятых в соотношениях 0 : 4, 1 : 3, 2 : 2, 3 : 1, 4 : 0. Полученные количественные данные представлены на рис. 1, а. Из рисунка видно, что при замене H^+ на Na^+ происходит закономерное снижение выхода ПММА, причем это снижение более заметно проявляется при низких концентрациях электролита (0,1 н.).

Для выяснения влияния состава электролитной фазы реакционной смеси на коэффициент полимеризации были определены молекулярные веса полученных полимеров. Зависимость молекулярного веса ПММА от концентрации соляной кислоты и NaCl в электролитной фазе показана на рис. 1, б. Увеличение содержания Na^+ в растворе электролита и соответствующее уменьшение концентрации H^+ ведет к закономерному снижению коэффициента полимеризации. При всех соотношениях концентраций соляной кислоты и NaCl молекулярный вес ПММА имеет более высокие значения в случае высшей общей концентрации электролитов. Наблюдаемые

закономерности полимеризации при увеличении общей концентрации электролита и замене ионов водорода ионами натрия в водной фазе реакционной смеси обусловлены, очевидно, следующим. Изменение электролитного состава должно оказывать одновременно влияние на реакцию инициирования, проходящую на электроде или в непосредственной близости от него, и осуществляющиеся в объеме водной фазы процессы роста и обрыва полимерных цепей.

Введение в реакционную систему NaCl обусловливает понижение растворимости мономера в водной фазе (эффект высыпивания). В результате уменьшения концентрации MMA в водном растворе должна снижаться эффективность процесса электрохимического инициирования. Аналогичное влияние на инициирование оказывает и повышение общего содержания электролита в водной фазе за счет добавки соляной кислоты. Значительно сложнее воздействие соляной кислоты и NaCl на реакции роста и обрыва растущих полимерных цепей, так как оно связано с трудно регулируемым изменением коллоидных свойств дисперсии полимера в водной фазе, происходящим под действием электролитов (таблица).

О влиянии электролитного состава водной фазы на реакцию инициирования полимеризации можно судить по изменению численного значения отношения выхода полимера к среднему коэффициенту полимеризации (P/KP). В таблице показана зависимость P/KP от состава водной фазы реакционной смеси. В случае 0,1 н. общей концентрации электролитов по мере замены H^+ на Na^+ происходит замедление электрохимического инициирования полимеризационного процесса. Из таблицы также видно, что аналогичное влияние на реакцию инициирования оказывает увеличение общей концентрации электролитов. Как и следовало ожидать, при высоком значении общей концентрации электролитов замена ионов водорода ионами натрия практически не влияет на скорость электрохимического инициирования. Более высокие значения общей скорости полимеризации при концентрации NaCl 0,5 н. по сравнению с концентрацией 0,1 н. обусловлены изменением скорости роста и обрыва полимерных цепей в результате изменения коллоидных свойств системы.

На основании полученных экспериментальных данных можно было предполагать, что факторы, повышающие растворимость мономера в электролитной фазе, будут благоприятствовать течению реакции инициирования полимеризации. В соответствии с этим был проведен ряд опытов, в которых для увеличения растворимости мономера в электролитную фазу вводили различные количества метанола. Полимеризацию проводили в растворах с постоянным содержанием соляной кислоты (0,1 моль/л в расчете на спиртоводную фазу). В присутствии метанола по мере прохождения полимеризации наблюдалось обильное выделение ПММА. Полимер имел вид творожистой массы белого цвета. Рис. 2, а представляет зависимость выхода ПММА от концентрации метанола, введенного в реакционную систему. По мере увеличения содержания спирта выход полимера возрастает. Определение молекулярных весов полученных при этом полимеров показало, что имеется оптимальная концентрация спирта, при которой коэффициент полимеризации достигает наивысшей величины при данных условиях проведения полимеризации (рис. 2, б).

Из расчета численных значений P/KP следует (см. таблицу), что по мере увеличения содержания спирта в реакционной смеси происходит увеличение эффективности инициирования; это должно быть отнесено

Зависимость отношения выхода полимера к коэффициенту полимеризации P/KP от состава электролитной фазы

Соотношение 0,1 н. растворов HCl и NaCl	$P/KP \cdot 10^6$	Соотношение 0,5 н. растворов HCl и NaCl	$P/KP \cdot 10^6$
4 : 0	64,16	4 : 0	18,41
3 : 1	62,50	3 : 1	20,00
2 : 2	40,74	2 : 2	22,66
1 : 3	24,12	1 : 3	22,91
0 : 4	—	0 : 4	20,77

в первую очередь за счет повышения растворимости мономера в электролитной фазе. Можно было бы предполагать, что в определенной мере оно обусловлено повышением активности атомарного водорода, образующегося при электролизе. Однако исследования перенапряжения водорода [7], проведенные в водных и спиртовых растворах на ртутном электроде, показали, что в спиртовых растворах происходит снижение перенапряжения водорода.

Электрохимическая полимеризация стирола. В литературе был описан ряд попыток осуществления электрохимического инициирования полимеризации стирола в присутствии водных растворов электролитов.

В результате проведенных исследований было показано, что полимеризация стирола не происходит под действием радикалов, образующихся на электроде. Причины неудачи следуют искать, очевидно, в очень малой растворимости стирола в водных растворах, в результате чего не обеспечивается достаточный контакт между молекулами мономера и свободными радикалами, образующимися на электроде. Исходя из вышесказанного, целесообразно было при осуществлении электрохимической полимеризации стирола вводить в водную фазу растворители, смешивающиеся с водой и растворяющие стирол.

Для выяснения возможности полимеризации стирола под действием катодного водорода нами были поставлены опыты, в которых повышение

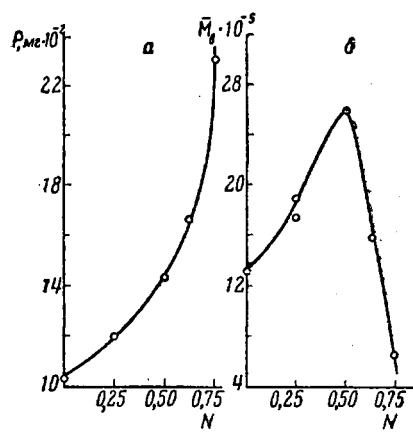


Рис. 2. Влияние концентрации метанола в водной фазе (N): а — на выход полиметилметакрилата (P); б — на молекулярный вес полиметилметакрилата (M_n)

растворимости мономера в электролитной фазе достигалось применением спиртоводной смеси (одна часть воды и три части этилового или метилового спирта). Электролитом служила соляная кислота, концентрация которой во всех случаях равнялась 0,1 моль/л спиртоводной смеси. В результате проведенных опытов было установлено, что в отсутствие спиртов электрохимическое инициирование полимеризации стирола не происходит; заметная полимеризация стирола под действием катодного водорода наблюдается при введении спиртов в реакционную систему.

Выводы

1. Изучалось влияние состава электролитной фазы на процесс электрохимической полимеризации метилметакрилата. Установлено, что при замене соляной кислоты на NaCl в водном растворе реакционной смеси происходит снижение выхода полимера и уменьшение его молекулярного веса. Это обусловлено падением эффективности электрохимического инициирования реакции полимеризации и изменением коллоидных свойств дисперсии полимера под действием изменения состава электролита.

2. Осуществлена реакция полимеризации стирола под действием катодного водорода в результате введения в реакционную систему спиртов, повышающих растворимость мономера в электролитной фазе.

Львовский ордена Ленина
государственный университет
им. Ивана Франко

Поступила в редакцию
11 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

- E. Dineen, Th. C. Schwan, Ch. L. Wilson. Trans. Electrochem. Soc. 96, 226, 1949.
- G. Raggiovano, J. Amer. Chem. Soc., 73, 628, 1951.

3. I. M. Kolthoff, L. L. Fierstading, J. Polymer Sci., 6, 563, 1951.
4. H. Z. Friedlander, Sh. Swann, C. S. Marvel, J. Elektrochem. Soc., 100, 408, 1953.
5. W. Kegn, H. Quast, Makromolék. Chem., 10, 202, 1953.
6. H. C. Цветков, Высокомолек. соед., 3, 549, 1961.
7. Л. И. Криштальк, Ж. физ. химии, 31, 2403, 1957.

EFFECT OF THE ELECTROLYTE COMPOSITION ON ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION

N. S. Tsvetkov, Z. F. Glotova

S u m m a r y

The effect of the HCl and NaCl contents of the aqueous phase in the polymerization of cathodic hydrogen-initiated polymerization of methyl methacrylate has been investigated. Increase in HCl lowers the polymerization rate, whereas NaCl has an inverse effect. The degree of polymerization increases with increasing concentration of electrolytes. The gradual substitution of hydrogen ions by sodium ions lowers the yield of poly-methylmethacrylate and the degree of polymerization. These relations are explained by the different effects of the electrolytes on the elementary acts of the polymerization process. Increase in solubility of the monomer in the electrolyte phase due to addition of alcohol augments the polymer yield; the degree of polymerization first increases and then falls as the alcohol concentration increases. Styrene is polymerized by cathodic hydrogen in the presence of alcohols.