

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIII

## СОЕДИНЕНИЯ

1971

№ 11

УДК 541.64 : 542.952/.954

### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИНИЦИРОВАНИЯ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ

*Т. Э. Липатова, Г. С. Шаповал, Е. С. Шевчук*

Химические свойства олигоэфиракрилатов (ОЭА) изучены достаточно подробно [1], в то время как их электрохимические свойства практически не изучались.

Между тем, знание последних необходимо при изучении реакций, связанных с переходом электрона, в частности механизма анионной полимеризации, инициируемой как вещественными катализаторами, так и электрохимически.

Проведенные в настоящей работе исследования электрохимических свойств  $\alpha$ ,  $\omega$ -метакрил-бис-(триэтиленгликоль)фталата — МГФ-9 и  $\alpha$ ,  $\omega$ -метакрил-бис-(диэтиленгликольфталата) — МДФ-2 позволили нам детально изучить процесс перехода электронов к функциональным группам ОЭА, выделить промежуточные продукты катодного восстановления и сделать некоторые заключения о механизме анионной полимеризации этих соединений при электрохимическом инициировании.

Применяемые методы: полярография, осциллополярография с заданным переменным током, спектрофотометрия и ЭПР.

#### Методы исследования

Полярографические исследования проводили по методике [2]. Для осциллополярографических опытов была использована схема поляризации заданным переменным током [3]. Катодом служил торец амальгамированной серебряной проволоки. Площадь катода составляла  $\sim 0,3 \text{ см}^2$ . Перемешивание раствора осуществлялось путем вращения катода со скоростью  $\approx 500 \text{ об/мин}$ . В качестве анода использовали донную ртуть, потенциал которой был неизменным, что проверяли с помощью трехэлектродной схемы [4]. Регистрацию осциллограмм осуществляли фотографированием с экрана осциллографа Р-576.

Спектрофотометрические исследования проводили на СФ-4. Продукты электрохимического восстановления ОЭА получали путем электролиза их растворов в U-образной ячейке, к катодному отделению которой подсоединенена кварцевая кювета. Катодное и анодное пространства ячейки разделены стеклянным пористым фильтром З. Электроды — платиновые пластины площадью  $5 \text{ см}^2$ .

Спектры ЭПР сняты на радиоспектрометре РЕ-4301 при проведении электролиза в специальной ячейке, помещенной непосредственно в резонатор спектрометра. Анодом служила платиновая пластина площадью  $1 \text{ см}^2$ , катодом — капля ртути на дне капиллярной трубки электролизера. Катодный потенциал при электролизе соответствовал потенциальну первой полярографической волны МГФ-9.

Исследование подвергали предварительно обескислороженные растворы деполиализатора в диметилформамиде ( $10^{-3} \text{ моль/л}$ ) на фоне  $0,1 M$  иодистого тетрабутиламмония. Удаление кислорода осуществляли продувкой через растворы в течение 30 мин. высущенного и очищенного аргона.

## Результаты и их обсуждение

Как было нами показано ранее [2], при восстановлении на ртутном капельном электроде ОЭА дают четкие полярографические волны,  $E_{1/2}$ , которых приведены в табл. 1.

Исходя из строения ОЭА, можно предположить, что полярографическое восстановление каждой из электрохимически активных группировок олигоэфирокрилатов и модельных соединений

Таблица 1

**Значения потенциалов полуволн и потенциалов пиков катодного и анодного зубцов на  $dE/dt - E$  осциллограммах полярографически активных групп олигоэфирокрилатов и модельных соединений**

Деполяризатор	$-E_{1/2}, \text{в}$			$-E$ , катодного зубца, в			$-E$ , анодного зубца, в		
	волны								
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Метилметакрилат	1,76	--	--	1,78	--	--	1,69	--	--
Диметилфталат	1,42	1,79	--	1,45	1,97	--	1,36	1,83	--
Модель МГФ-9	1,40	1,76	--	1,45	1,84	--	1,38	1,74	--
Модель МДФ-2	1,40	1,77	--	1,45	1,84	--	1,31	1,74	--
МГФ-9	1,40	1,62	1,84	1,45	1,74	1,89	1,28	1,67	1,88
МДФ-2	1,36	1,62	1,88	1,41	1,80	1,99	1,30	1,56	1,87

Таблица 2

**Зависимость  $E_{1/2}$  первой полярографической волны от концентрации деполяризатора и периода каплеобразования**

Деполяризатор	$c \cdot 10^{-3}$ , моль/л	$-E_{1/2}$ , в	Период каплеобразования, сек.	$-E_{1/2}$ , в
Метилметакрилат	0,034	1,84	5,2	1,83
	0,68	1,82	9,5	1,80
	1,36	1,78	26,52	1,77
Диметилфталат	0,04	1,42	5,2	1,42
	0,80	1,42	9,5	1,41
	1,60	1,42	26,52	1,42
МГФ-9	0,05	1,40	5,2	1,40
	0,42	1,40	9,5	1,41
	1,02	1,41	26,52	1,40
МДФ-2	0,036	1,36	5,2	1,36
	0,35	1,35	9,5	1,36
	0,90	1,36	26,52	1,37

происходит независимо от восстановления другой. Это подтверждается сопоставлением волн ОЭА, модельных соединений — диметилфталата и метилметакрилата — и их смесей, моделирующих ОЭА [5]. Из сопоставления полярограмм (рис. 1) можно заключить, что, как и в случае модельных систем, первая волна олигомеров обусловлена восстановлением фталатной группировки, а вторая характеризует восстановление метакри-

латной и дальнейшее восстановление фталатной группировки. Третья волна на полярограммах ОЭА относится, по-видимому, к восстановлению части тех молекул, которые уже присоединили два электрона.

Все три волны полярограмм ОЭА — диффузионные ( $i_a = KC$ ,  $i_d = K\sqrt{H}$ , температурный коэффициент  $\beta < 3\%$  на  $1^\circ$ ).

Таким образом, процесс электрохимического восстановления ОЭА состоит минимум из трех электрохимических стадий, каждая из которых выражена одной волной. Кроме того, не исключена возможность химических реакций, предшествующих электрохимическим или следующих за ними.

На основании того, что  $E_{\frac{1}{2}}$  первой волны полярограмм ОЭА практически не зависит от концентрации деполяризатора и периода каплеобразования (табл. 2), мы предположили, что первая стадия восстановления ОЭА обратима. Кроме того, об обратимости процесса судили по разности потенциалов катодного и анодного зубца на  $dE/dt - E$  осциллографах.

Полученные для ОЭА, модельных соединений и их смесей осциллограммы приведены на рис. 2, а, значения потенциалов, соответствующие вершинам зубцов катодной и анодной ветви осциллограмм, приведены в табл. 1.

Как видно из рис. 2, а, на катодной и анодной ветви осциллограммы диметилфталата имеется два растущих с увеличением концентрации деполяризатора зубца, которые соответствуют первой и второй полярографической волне диметилфталата. Разность потенциалов катодных и соответствующих им анодных зубцов не превышает 0,2 в, что характерно для процессов обратимого восстановления органических соединений. Следовательно, такие волны описываются уравнением Гейровского — Ильковича [6]. Рассчитанное по этому уравнению число электронов, характеризующее первую стадию восстановления диметилфталата, равно единице (что согласуется с микрокулонометрическими данными, приведенными в работе Ильясова с сотр. [7]), а вторую — несколько меньше единицы. Это, по-видимому, связано с тем, что не все частицы диметилфталата, присоединившие электрон по реакции



успевают присоединить второй по реакции



Часть восстановленных на первой стадии молекул успевает дифундировать в глубь раствора. Однако, судя по осциллограммам, ни первая, ни вторая стадия восстановления диметилфталата не сопровождается химическими превращениями продуктов электродной реакции.

О механизме восстановления метилметакрилатной группировки олигомера мы судили на основании следующих данных. На осциллограмме метилметакрилата (рис. 2, б) наблюдаются катодный и анодный зубцы, разность потенциалов которых не превышает 0,1 в. Однако волны метилметакрилата подчиняются не уравнению Гейровского — Ильковича,

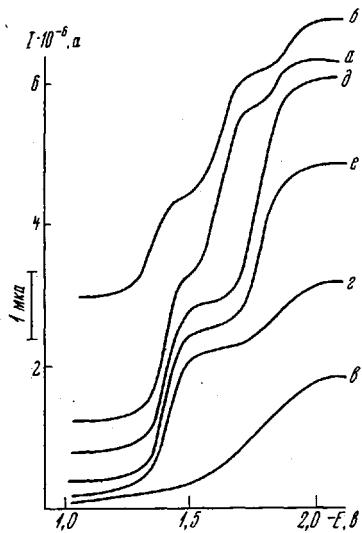


Рис. 1. Полярографические волны на фоне 0,2 М  $N(C_4H_9)_4I$  в диметилформамиде:

а — МГФ-9, б — МДФ-2, в — метилметакрилат, г — диметилфталат, д — смесь метилметакрилата и диметилфталата в мольном соотношении 2 : 1, е — смесь метилметакрилата и диметилфталата в мольном соотношении 1 : 1

а уравнению Коутецкого — Гануша [8], выведенному для случая одноэлектронного обратимого восстановления с последующей димеризацией образовавшихся продуктов (рис. 3). Для таких процессов характерен сдвиг потенциала полуволны в сторону более положительных значений с увеличением концентрации деполяризатора и уменьшением периода каплеобразования, что и наблюдается для метилметакрилата (табл. 2).

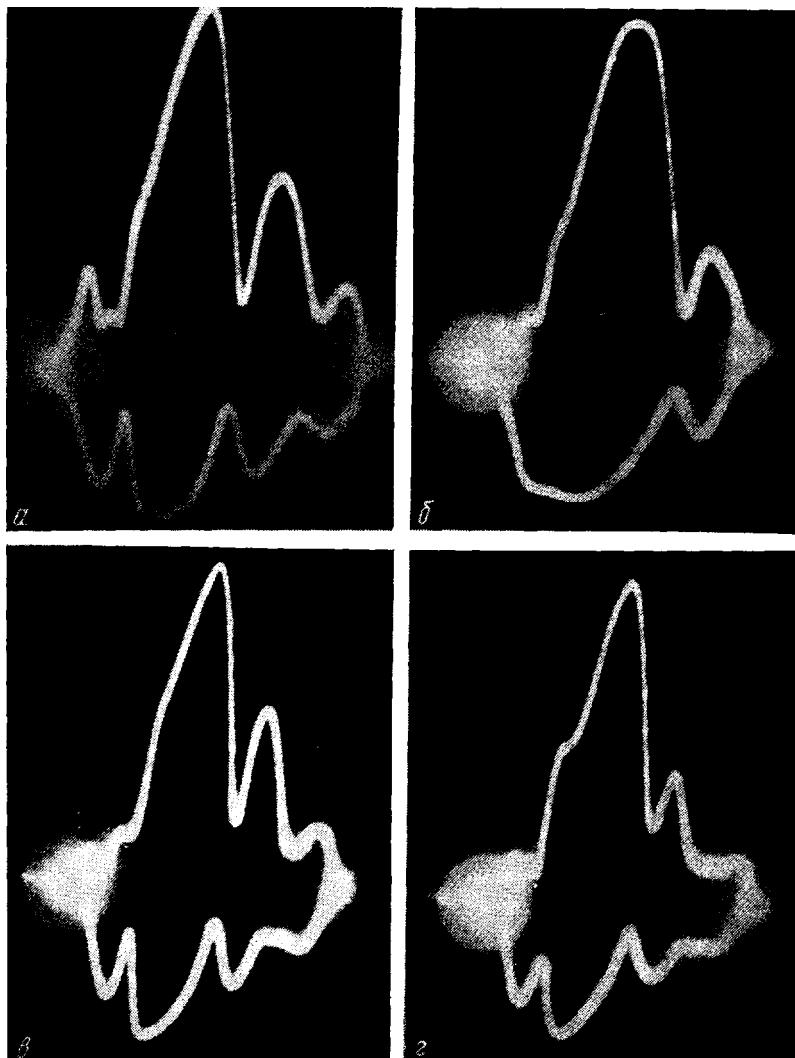


Рис. 2. Осциллограммы  $dE / dt - E$  диметилфталата (а), метилметакрилата (б), смеси метилметакрилата и диметилфталата в соотношении 1 : 1 (в), МДФ-2 (г) в диметилформамиде

По-видимому, последовательность реакций, происходящих при восстановлении метилметакрилата, такова

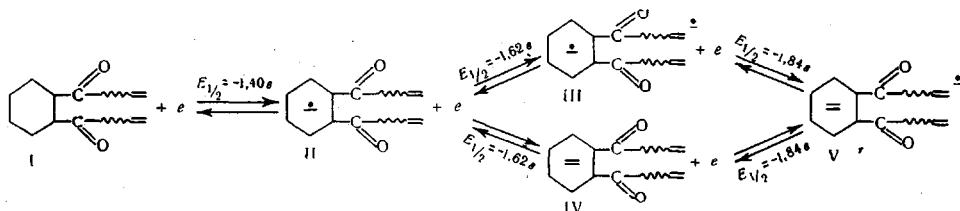


Эта последовательность соблюдается при небольшой скорости поляризации в условиях полярографического восстановления, когда скорость второй необратимой химической стадии — димеризации — превышает скорость присоединения электрона.

В условиях осциллополярографии, когда скорость поляризации и деполяризации достаточно высока, мы наблюдали лишь реакцию (1') — обратимое присоединение электрона.

Если сравнить осциллограммы смеси модельных соединений и ОЭА (рис. 2, в, г), легко убедиться в том, что как последовательность реакций, так и механизм каждой стадии восстановления модельных соединений и ОЭА совпадают.

На основании этого можно представить электрохимическое восстановление ОЭА следующей схемой:



Образованию продуктов III и V, способных инициировать анионную полимеризацию ОЭА, предшествует заряжение молекулы ОЭА, которое осуществляется за счет восстановления при более положительном потенциале диметилфталатной группировки.

Продукты одно- и двухэлектронного электрохимического восстановления были охарактеризованы с помощью электронных спектров. В частности, при электролизе как раствора ОЭА, так и диметилфталата при потенциале первой волны появляется желтое окрашивание и полосы поглощения при  $\lambda < 310$  и в интервале 400—420 мкм (рис. 4, б, в). Кроме того, раствор дает сигнал ЭПР (рис. 5) с константой расщепления  $\approx 3,2 \text{ э}$ , представляющий триплет с соотношением компонент 1 : 2 : 1.

Неспаренный электрон взаимодействует преимущественно с двумя эквивалентными протонами, которые, вероятно, являются  $\beta$ -протонами бензольного кольца.

По данным Ильясова с сотр. [7], расщепление на  $\beta$ -протонах в анион-радикалах диметилфталата 3,8 э.

Несколько меньшая величина, полученная нами, возможно, связана с делокализацией спиновой плотности на протоны эфирной группы. Аналогичное явление наблюдалось в анион-радикалах диэтил- и дигидрофталата [7].

Продукт электрохимического восстановления ОЭА IV, как и дианион диметилфталата, полученный в процессе электролиза при потенциале второй волны, имеет розовую окраску. Электронные спектры этих соединений в диметилформамиде совпадают (рис. 4, а, г).

Электронный спектр метилметакрилата после электролиза имеет полосы поглощения при  $\lambda < 300$  и 400—410 мкм, характерные для продукта восстановления ОЭА II и III (рис. 4, а, б, д). Однако, несмотря на появление желтой окраски, характерной для анион-радикала метилметакрилата, получить сигнал ЭПР такого раствора нам не удалось. По-видимому, это связано с тем, что анион-радикалы метилметакрилата с большой скоростью рекомбинируют (реакция (2')), образуя окрашенный дианион, способный в определенных условиях инициировать полимеризацию. Это

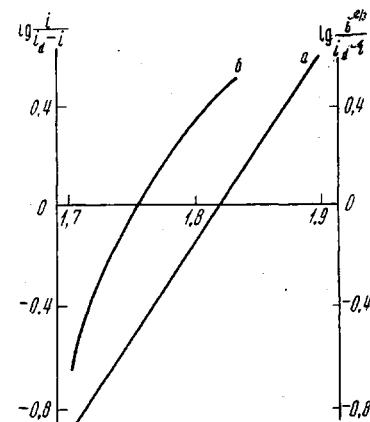
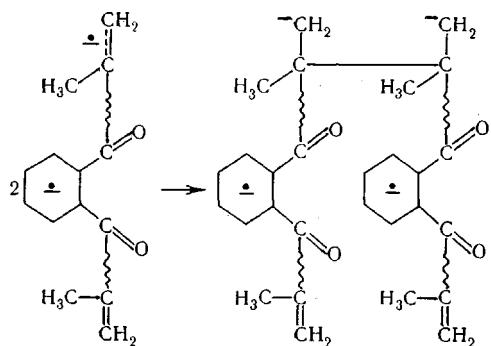


Рис. 3. Расчет полярографической волны метилметакрилата по уравнениям Коутецкого — Гануша (а), Гейровского — Ильковича (б)

позволяет предположить, что при электрохимическом инициировании полимеризации ОЭА происходит также образование дианионов из продуктов восстановления III и V.



Образовавшийся при этом дианион может инициировать полимеризацию ОЭА, взаимодействуя с метилметакрилатным концом молекулы. Следовательно, электрохимическое инициирование полимеризации ОЭА происходит за счет перехода электронов к двойной связи метилметакрилатной группировки олигомерной молекулы, ранее присоединившей электрон к фталатной группировке.

Это предположение было подтверждено опытами по электрохимической полимеризации ОЭА.

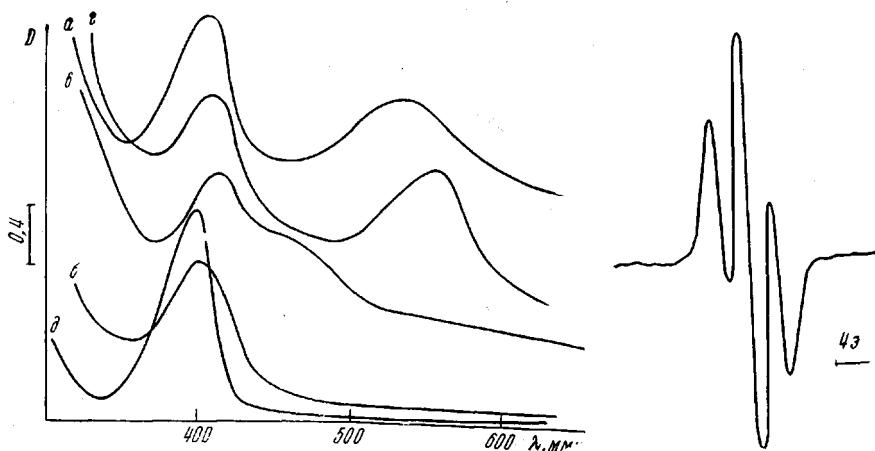


Рис. 4

Рис. 4. Электронные спектры в диметилформамиде после электролиза МГФ-9 при потенциале  $-1,84$  (а) и  $-1,42$  в (б), диметилфталата при потенциале  $-1,42$  (с) и  $-1,84$  в (д), метилметакрилата при потенциале  $-1,84$  в (д)

Рис. 5. Спектр ЭПР, полученный после электролиза раствора МГФ-9 при потенциале  $-1,42$  в

При электролизе  $0,5\text{ M}$  раствора ОЭА в присутствии  $0,1\text{ M}\text{ N(C}_4\text{H}_9)_4\text{I}$  при  $25^\circ$  и плотности тока  $0,9\text{ ma/cm}^2$  в катодном пространстве появляется вишневое окрашивание. Добавка к католиту подкисленного метанола вызывает выпадение осадка полимера.

Проведение электролиза при  $-52^\circ$  и той же плотности тока приводит к образованию на поверхности катода ярко-вишневого сетчатого полимера, нерастворимого в диметилформамиде, ацетоне, бензole.

ИК-спектр этого полимера совпадает с ИК-спектром полимера, полученного под действием натрий-нафталинового комплекса.

Таким образом, информация, полученная при исследовании механизма электрохимического восстановления ОЭА, позволяет судить о распределении электронов в процессе электрохимического инициирования полимеризации и может быть полезна при изучении анионной полимеризации олигоэфиракрилатов, инициируемой вещественными катализаторами.

### Выводы

1. Методом полярографии и осциллополярографии с заданным током изучены электрохимические свойства  $\alpha, \omega$ -метакрил-бис-(триэтиленгликоль)фталата и  $\alpha, \omega$ -метакрил-бис-(диэтиленгликольфталата).

2. Исследован механизм перехода электронов к функциональным группам олигоэфиракрилатов (ОЭА), выделены и охарактеризованы методом спектрофотометрии и ЭПР промежуточные продукты электрохимического восстановления.

3. Полученная в результате проведенных исследований информация о распределении электронов при электрохимическом инициировании может быть использована при изучении механизма анионной полимеризации ОЭА, инициируемой вещественными катализаторами.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
27 IV 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967.
2. Т. Э. Липатова, Г. С. Шаповал, Е. С. Шевчук, Заводск. лаб., 35, 1175, 1969.
3. Е. М. Скобец, В. И. Шаповал, Заводск. лаб., 26, 278, 1960.
4. С. Г. Майрановский, Ф. С. Титов, Ж. аналит. химии, 15, 121, 1960.
5. Т. Э. Липатова, Г. С. Шаповал, Н. П. Базилевская, Е. С. Шевчук, Высокомолек. соед., A11, 2280, 1969.
6. И. М. Колтгоф, Дж. Дж. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, 1948, стр. 150.
7. А. В. Ильясов, Ю. М. Каргин, А. А. Левин, И. Д. Морозова, Н. Н. Сотникова, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1030.
8. J. Koutecký, V. Hanus, Collect. Czechosl. Chem. Communs., 20, 124, 1955.

---

### INVESTIGATION OF THE ELECTROCHEMICAL INITIATION MECHANISM OF ANIONIC POLYMERIZATION OF OLIGO(ESTER ACRYLATES)

T. E. Lipatova, G. S. Shapoval, E. S. Shevchuk

#### Summary

The electrochemical properties of oligo(ester acrylates) (OEA) have been studied by polarography, oscillopolarography with given alternating current, spectrophotometry and ESR, as exemplified by  $\alpha, \omega$ -methacryl-bis-(triethylene glycol)phthalate and  $\alpha, \omega$ -methacryl-di-(diethylene glycol)phthalate and some model compounds. The results obtained make it possible to elucidate the process of electron transition to the functional groups of OEA, to isolate the intermediate products of cathodic reduction and to draw some conclusions about the mechanism of electrochemically initiated anionic polymerization of these compounds.

---