Константы сополимеризации МА (M_1) с ДЭФБ (M_2) при 70°

ДМФА : : МА	r_1	r_2	r_1r_2	$1/r_2$
0	0,071±0,02	0,15±0,03	0,0105	6,7
3	0,3±0,12	0,12±0,08	0,036	8,3
10	0,92±0,03	0,05±0,01	0,046	20,0

наблюдалось при сополимеризации с акриловой кислотой при введении в систему нафталина [3, 5], со стиролом и метилметакрилатом в присутствии диметиланилина или фенантрена [6], с акрилонитрилом в растворе ДМФА и ряде других растворителей [7]. Из таблицы видно также, что введение ДМФА уменьшает тенденцию мономеров к чередованию.

Известно [11], что сильно полярные растворители уменьшают константу образования слабых КПЗ, этим, по-видимому, и объясняется влияние ДМФА и ДМСО на реакционную способность МА в реакциях сополимеризации с ДЭФБ. Таким образом, введение электронодонорных соединений дает возможность варьировать состав сополимеров МА в ДЭФБ в очень широких пределах.

Институт органической и
физической химии
им. А. Е. Арбузова АН СССР

Поступила в редакцию
9 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. *S. Iwatsuki, Y. Yamashita*, Makromolek. Chem., *89*, 205, 1965.
2. *С. Н. Новиков, Р. А. Караханов, А. Н. Праведников*, Высокомолек. соед., *Б9*, 8, 1967.
3. *А. А. Эль-Сайед, С. Я. Мирлина, В. А. Каргин*, Докл. АН СССР, *177*, 380, 1967.
4. *С. Г. Башкатова, В. И. Клейнер, Л. Л. Стоцкая, Б. А. Кренцель*, Высокомолек. соед., *А11*, 2603, 1969.
5. *А. А. Эль-Сайед, С. Я. Мирлина, В. А. Каргин*, Высокомолек. соед., *А11*, 282, 1969.
6. *С. Н. Новиков, А. Н. Праведников*, Высокомолек. соед., *Б11*, 784, 1969.
7. *В. Л. Андондонская, А. И. Езриелев, Е. С. Роскин*, Высокомолек. соед., *Б13*, 648, 787, 1971.
8. *С. Б. Шулындин, Х. С. Санатуллин, Э. Ф. Губанов, Б. Е. Иванов*, Высокомолек. соед., *Б14*, 644, 1972.
9. Лабораторная техника органической химии, «Мир», 1966.
10. *F. R. Mayo, F. M. Lewis*, J. Amer. Chem. Soc., *66*, 1594, 1944.
11. *G. Brigleb, J. Czekalla*, Angew. Chem., *72*, 401, 1960.

УДК 541.64:547(538.141+39)

ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ НА ПОВЕРХНОСТИ КАТОДА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ИНИЦИИРОВАНИИ

В. Д. Безуглый, А. П. Карпинец, Л. А. Коршиков

Одним из весьма перспективных методов получения полимеров является метод электрохимического инициирования полимеризации [1, 2]. Несмотря на значительный интерес к нему, метод остается малоизученным. Одной из неясных проблем является выяснение механизма сополимеризации, причем большой интерес представляет изучение особенностей сопо-

лимеризации на поверхности электрода по сравнению с объемом системы, что может иметь и определенное практическое значение в связи с возможностью получения полимерных покрытий указанным методом [3, 4]. В настоящей работе изучен процесс электрохимически инициированной сополимеризации стирола и метилметакрилата (ММА); основное внимание уделено исследованию механизма этого процесса на стадии роста цепи.

Экспериментальная часть

Электролизу в гальваностатическом режиме подвергали систему, состоящую из ДМФА (40 об.%), стирола и ММА (60 об.%) и 0,4 вес.% $(C_2H_5)_4NClO_4$, применяемого в качестве токопроводящего электролита [5]. Мономеры предварительно очищали от ингибиторов, сушили CaO и непосредственно перед опытом перегоняли в вакууме в атмосфере аргона (т. кип. стирола 45°/15 *тор*; т. кип. ММА 30°/15 *тор*). ДМФА осушали сульфатом магния и дважды перегоняли в вакууме в атмосфере аргона (т. кип. 51°/15 *тор*). Использовали электрохимическую ячейку, в которой катодное и анодное пространства были разделены диафрагмой (фильтр Шотта № 2). Опыты по сополимеризации проводили в атмосфере аргона * при 10°. Катодом служила стальная пластина, анодом – стеклографитовая (площадью 10 *см*²). Получаемые при электролизе полимерные покрытия подвергали сушке при 80° в течение 2 час. Полимер из объема осаждали метанолом, подкисленным соленой кислотой. Фракционирование по составу образцов сополимеров проводили согласно методике [6]. Состав выделенных сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии (по изменению интенсивности полосы при 1028 $см^{-1}$ [7]).

Результаты и их обсуждение

Сополимеризацию смесей стирола с ММА в системе ДМФА – $(C_2H_5)_4NClO_4$ проводили в оптимальном режиме электролиза – силе тока I=85 *ма* и продолжительности электролиза 1 мин. В этих условиях был получен максимальный выход покрытий на электроде и достигался максимальный выход по току полимеров в объеме системы. На основании результатов поляризационных измерений, проведенных в идентичных усло-

Таблица 1

Влияние ингибиторов анионной полимеризации на состав сополимеров, полученных на поверхности катода

Ингибитор	Содержание звеньев стирола в сополимере (мол. доли) при мольном соотношении стирол (M_1) : ММА (M_2)	
	$M_1 : M_2 = 1$	$M_1 : M_2 = 9$
—	0,01	0,40
Метанол	0,24	0,46
Вода	0,25	0,47

Таблица 2

Влияние добавок на состав сополимеров, выделенных из объема раствора

Ингибитор	Концентрация ингибитора, *моль/л*	Содержание звеньев стирола в сополимере, мол. доли	
		$M_1 : M_2 = 1$	$M_1 : M_2 = 9$
—	—	0,01	0,76
Метанол	0,18	0,29	0,83
Вода	0,044	0,35	0,84
Толуол	0,54	0,01	0,72
α-Нафтиламин	0,18	0,01	0,67

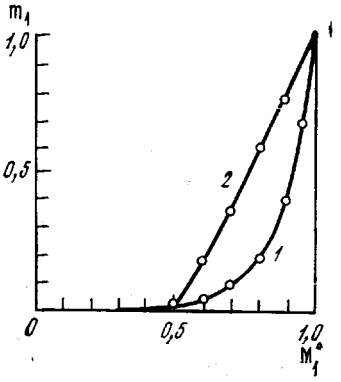
виях, было установлено, что соответствующий этому значению I потенциал электрода составляет 2,25 *в* (насыщенный каломельный электрод) и отвечает восстановлению на стальном катоде наряду со взятыми мономерами также фонового электролита.

На рисунке представлена кривая зависимости состава фракционированных образцов сополимеров, полученных на поверхности электрода, от состава исходной смеси мономеров. В соответствии с литературными дан-

* Специальными опытами по электрохимическому инициированию сополимеризации стирола с ММА было установлено, что состав и выход сополимеров не зависят от наличия растворенного кислорода воздуха в системе. Этот факт, по-видимому, является специфичным для указанного процесса и, несомненно, представляет практический интерес.

ными [8] обнаруженная нами зависимость указывает на анионный механизм роста полимерной цепи на поверхности электрода. Для подтверждения этого вывода было исследовано влияние добавок метанола (0,18 *моль/л*) и воды (0,044 *моль/л*), являющихся ингибиторами анионной полимеризации (табл. 1).

Как видно из табл. 1, введение указанных выше соединений приводит к возрастанию содержания звеньев стирола в сополимерах (особенно при эквимольном соотношении мономеров), а также к понижению выхода полимеров, что, по-видимому, связано с усилением доли радикальных процессов в этих условиях. Добавки значительных количеств ингибиторов



Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси мономеров для сополимеров, полученных на поверхности катода (*1*) и в объеме раствора (*2*)

M_1^0 — содержание стирола в смеси мономеров; m_1 — содержание звеньев в сополимере

полностью подавляют образование полимерного продукта на поверхности электрода — соответствующие предельные концентрации ингибиторов для сополимера при исходном составе $M_1 : M_2 = 9$ составляют 1,12 *моль/л* в случае метанола, 0,28 *моль/л* — в случае воды.

Введение в систему электролиза радикальных ингибиторов — гидрохинона и α-нафтиламина (0,18 *моль/л*) — практически не приводит к заметному понижению вывода полимерных покрытий. Таким образом, действие ингибиторов подтверждает анионный механизм роста цепи при сополимеризации стирола с ММА на поверхности стального катода. Следует подчеркнуть, что протеканию процесса роста цепи на поверхности электрода по анионному механизму способствует применение в качестве фонового электролита тетраэтиламмониевой соли (адсорбция тетраалкиламмониевого катиона на поверхности катода [9] призодит к вытеснению воды и других примесей, подавляющих анионный процесс, и гидрофобизации поверхности [10]).

Исходя из состава сополимера, выделенного из объема раствора (рисунок, кривая *2*), следует, что в этом случае происходит рост полимерной цепи одновременно по радикальному и анионному механизмам. Подтверждением этого вывода служат данные о влиянии добавок доноров протонов (табл. 2), а также уменьшение (на ~30%) выхода сополимеров в присутствии α-нафтиламина и гидрохинона (0,18 *моль/л*). Нами было также обнаружено понижение выхода сополимеров на 13—25% в присутствии добавок (0,54 *моль/л*) ароматических соединений (бензола, толуола и хлорбензола), являющихся, как известно [11], передатчиками цепи в процессе радикальной полимеризации. На выход образующихся в этих условиях полимерных покрытий указанные соединения влияния не оказывают.

Следовательно, результаты ингибирующего влияния доноров протонов и радикальных ингибиторов подтверждают наличие наряду с анионным определенной доли радикального процесса роста цепи в объеме системы.

Как видно из табл. 2, введение протонодонорных соединений в систему электролиза приводит к возрастанию содержания звеньев стирола в сополимере. В случае же добавок α-нафтиламина и толуола происходит

обогащение сополимера звеньями ММА, что, по-видимому, указывает на увеличение в этих условиях доли анионной полимеризации.

Таким образом, в настоящей работе обнаружены различия в особенностях процесса сополимеризации стирола с ММА на поверхности электрода и в объеме раствора. В частности, показано, что указанный процесс в первом случае является анионным, тогда как в объеме системы сополимеризация осуществляется по смешанному анионно-радикальному механизму.

Украинский заочный
политехнический институт

Поступила в редакцию
6 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. *N. Yamazaki*, Advances Polymer Sci., *6*, 377, 1969.
2. *J. W. Breitenbach, O. F. Olaj, F. Sommer*, Advances Polymer Sci., *9*, 47, 1972.
3. *Asahara, M. Seno, M. Tsuchiya*, J. Metal. Finish. Soc. Japan, *19*, 511, 1968; *20*, 2, 99, 411, 414, 1969.
4. *A. F. Bogenschütz, J. L. Gostan, P. W. Krusemark*, Calvanotechnik, *60*, 750, 1969.
5. *Л. А. Коршиков, Л. И. Кравцова, В. Д. Безуглый*, Электрохимия, *10*, 106, 1974.
6. *C. G. Overberger, N. Yamamoto*, J. Polymer Sci., *4*, *A-1*, 3101, 1966.
7. *G. Schnell*, Ber. Bunsengesell. phys. Chem., *70*, 297, 1966.
8. *C. Walling, E. R. Briggs, W. Cumming, F. R. Mayo*, J. Amer. Chem. Soc., *72*, 48, 1950.
9. *Л. Г. Феоктистов, А. П. Томилов, И. Г. Севастьянова*, Электрохимия, *1*, 1300, 1965.
10. *J. H. Utley*, Chem. Ind., *54*, 230, 1972.
11. *R. A. Gregg, F. R. Mayo*, Disc. Faraday Soc., *2*, 328, 1947.

УДК 541.64:537.5

РОЛЬ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ В ВОЗДУХЕ, В ИЗМЕНЕНИИ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИСТИРОЛА

М. А. Багиров, Р. Х. Абрамов, В. П. Малин, В. А. Осколонов

Электрические разряды в воздушных порах и включениях полимерной изоляции являются основной причиной ухудшения ее свойств в процессе эксплуатации. Воздействие разрядов при этом носит комплексный характер и состоит из электронной и ионной бомбардировки, тепловыделения, УФ-излучения и действия газообразных продуктов разряда. Наиболее существенные изменения свойств полимеров наблюдаются, если разряды действуют в кислородсодержащей среде. В этом случае происходит понижение пробивного напряжения $U_{пр}$ и электрической прочности $E_{пр}$, возрастание тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ и диэлектрической проницаемости ε, электропроводности γ и изменение структуры полимеров вследствие процессов сшивки, деструкции и окисления их макромолекул [1–3]. Поэтому в настоящее время становится актуальным исследование роли газообразных продуктов разряда в воздухе (в основном озона и окислов азота) в изменении свойств и структуры полимеров, т. е. выделение этого фактора из комплекса, характеризующего действие разрядов на полимерные материалы.

Сопоставление изменений электрических свойств [1, 2] и структуры [3] пленки полистирола (ПС), вызванных действием разряда в воздухе и выдержкой в смеси озона с окислами азота, показало, что в отличие от действия разрядов в воздухе выдержка ПС в смеси их газообразных продуктов не приводит к образованию ОН-групп и двойных углеродных связей, а также не вызывает существенного изменения $U_{пр}$. Однако данные работ [1–3] не позволяют в полной степени судить о роли газообразных продуктов разряда, поскольку в них не учитывались эффекты, могущие возникнуть при наличии одновременного действия разрядов и их газообразных продуктов.