

УДК 541.64:542.952

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО  
ИНИЦИРОВАНИЯ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

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

Исследован механизм электрохимического генерирования активных частиц, инициирующих анионную полимеризацию метилметакрилата (ММА) в диметилформамиде на фоне  $N(C_4H_9)_4I$ . Методами классической и осциллографической полярографии показано, что образующиеся в результате обратимого одноэлектронного переноса электрона анион-радикалы MMA быстро и необратимо рекомбинируют с образованием дикарбанионов, которые охарактеризованы полосой поглощения с максимумом при  $25 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  и коэффициентом экстинкции 2150. Установлено, что в условиях электрохимического инициирования полимеризации концентрация карбанионов MMA определяется током и временем электролиза. Карбанионы достаточно стабильны и сохраняют свою активность после отключения тока. Полимеризация идет с участием рыхлых ионных пар и свободных ионов, о чем свидетельствует снижение величины электропроводности системы с уменьшением температуры.

Анионная полимеризация метилметакрилата (ММА) при электрохимическом инициировании в ДМФ на фоне тетраалкиламмониевых солей исследована рядом авторов [1–3], однако тонкий механизм процесса электрохимического генерирования инициирующих полимеризацию частиц до сих пор не обсуждался.

Настоящая работа посвящена исследованию механизма электрохимического генерирования активных центров, инициирующих анионную полимеризацию MMA, с использованием электрохимических и спектральных методов.

Мономер, электролит и растворитель очищали по методикам работы [4]; характеристики соответствовали справочным данным. Полярографические исследования проводили на поляграфе LP-60 на ртутном капельном электроде [4] относительно ртутного анода. Для осциллополярографических измерений использовали схему поляризации электродов заданным переменным током [5] в сочетании с полярографом Р-576, с экрана которого фотографировали осциллограммы. Катод – торец амальгированной серебряной проволоки, анод – донная ртуть. Неизменность потенциала ртутного анода в условиях классической и осциллографической полярографии контролировали с помощью трехэлектродной схемы [6].

Спектрофотометрические исследования проводили на спектрофотометре «Spectord UV VIS» (ГДР) в односантиметровой кварцевой кювете, в которую помещен серповидный платиновый катод и которая представляет собой часть катодного пространства специально сконструированной ячейки [7]. Это позволяет исследовать продукты восстановления непосредственно в процессе электролиза. Последнему подвергали растворы метилметакрилата в ДМФ ( $10^{-3}$ – $10^{-4} M$ ) на фоне  $5 \cdot 10^{-2}$  молей  $N(C_4H_9)_4I$  после тщательного удаления кислорода. Режим электролиза выбран на основании анализа предварительно снятых поляризационных кривых исследуемых растворов.

О механизме переноса электронов в процессе электрохимического генерирования частиц, инициирующих анионную полимеризацию MMA, позволяют судить данные классической и осциллографической полярографии.

Так, при восстановлении на ртутном капельном электроде в ДМФ на фоне  $N(C_4H_9)_4I$  метилметакрилат дает одну диффузионную волну (пре-

дельный ток  $i_{ap} = Kc$ ;  $i_{ap} = K\sqrt{H}$ ; температурный коэффициент  $\beta = 1,6\% \cdot \text{град}^{-1}$ ) при потенциалах  $-1,7 - -1,8$  В (рис. 1) ( $c$  — концентрация восстанавливаемого вещества,  $H$  — высота ртутного столба,  $K$  — коэффициент).

На  $\left( \frac{d\phi}{dt} - \phi \right)$  — осциллограмме MMA (рис. 2) имеются четко выраженные катодный и соответствующий ему анодный зубцы в области потенциалов, близких к  $\phi_i$ , полярографического восстановления MMA. Разность потенциалов катодного и анодного пиков ( $\Delta\phi = -1,78 - (-1,69) =$

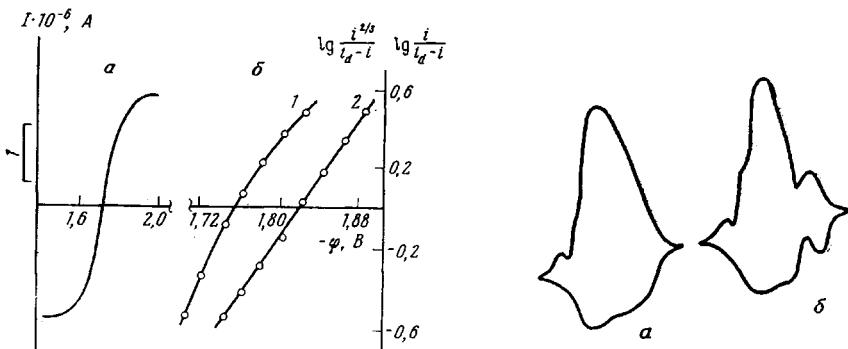


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. а — Полярограмма раствора MMA в ДМФ ( $0,5 \cdot 10^{-3} M$ ) на фоне  $1 \cdot 10^{-1}$  молей  $N(C_6H_5)_4I$ ; б — расчет полярограммы MMA по уравнению Гейровского — Ильковича (1) и Коутецкого — Гануша (2). Полярограмма произвольно смещена относительно оси ординат

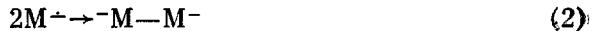
Рис. 2.  $\left( \frac{d\phi}{dt} - \phi \right)$  — осциллограммы  $N(C_6H_5)_4I$  в ДМФ ( $2 \cdot 10^{-2} M$ ) без добавки (а) и с добавкой  $1,48 \cdot 10^{-3}$  молей метилметакрилата (б)

$= -0,09$  В) не превышает  $0,1$  В, что свидетельствует об обратимости реакции электронного переноса



Рассчитанное из осциллополярографических данных время жизни образующихся по реакции (1) анион-радикалов MMA  $\tau = 2 \cdot 10^{-2}$  сек., что позволяет при частоте поляризации электродов 50 Гц наблюдать на анодной ветви  $\left( \frac{d\phi}{dt} - \phi \right)$  — осциллограммы пик их окисления.

Определенная методом осциллополярографии обратимость электрохимического восстановления MMA является основанием для расчета полярографических волн этого соединения по уравнению Гейровского — Ильковича. Однако проведенный нами расчет показал, что полярографические волны MMA не подчиняются уравнению Гейровского — Ильковича, а описываются уравнением Коутецкого — Гануша [8], выведенным для процессов одноэлектронного обратимого электрохимического восстановления с последующей рекомбинацией образовавшихся продуктов



Для таких процессов характерен анодный сдвиг потенциала полуволны с увеличением концентрации деполяризатора и периода каплеобразования, что и наблюдается для волн MMA (табл. 1).

Таким образом, если в условиях осциллополярографии при скорости поляризации катода  $\sim 1 \cdot 10^2$  В/сек и частоте 50 Гц удается наблюдать

первую стадию электрохимического восстановления MMA — обратимый перенос электрона с образованием анион-радикала MMA, то в условиях классической полярографии при скорости поляризации ртутного капельного электрода постоянным током  $\sim 7 \cdot 10^{-3} \text{ A/сек}$  наблюдается лишь суммарный процесс восстановления и димеризации (реакции (1) и (2)).

Аналогичный процесс реализуется в условиях макроэлектролиза растворов метилметакрилата в ДМФ на платиновом катоде.

Продукты реакции (2) — дикарбанионы — инициируют анионную полимеризацию MMA, о чем свидетельствует появление в катодном пространстве полимера в процессе электролиза одно- и более мольных диметилформамидных растворов MMA при потенциалах его восстановления.

Таблица 1

Зависимость  $\phi_{1/2}$  полярографических волн MMA от его концентрации и периода каплеобразования

[MMA] · 10 <sup>3</sup> , моль/л	- $\Phi_{1/2}$ , В	Период каплеобразования, сек.	- $\Phi_{1/2}$ , В
0,034	1,84	5,2	1,83
0,68	1,82	9,5	1,80
1,36	1,78	26,5	1,77

Выход ПММА пропорционален времени электролиза и плотности катодного тока [2]. Ингибиторы радикальной полимеризации, такие, как *n*-бензохинон, *n*-трет.бутилкateхин, практически не оказывают влияния на процесс полимеризации, в то время как добавки воды и метанола существенно влияют на выход и молекулярную массу полимера, что подтверждает анионный механизм полимеризации MMA в этих условиях [2].

Катионы электролита не принимают участия в процессе электрохимического инициирования полимеризации MMA (потенциал катода в процессе электролиза значительно ниже потенциала восстановления  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$ ) и не вступают в химическое взаимодействие с растворимым карбанионом, что подтверждается данными элементного анализа и ИК-спектрами полученного полимера. Кроме того, как показано Фантом [2] на примере различных тетраалкиламмониевых солей, величина алкильного радикала катиона не оказывает существенного влияния на выход и молекулярную массу ПММА, полученного при электрохимическом инициировании в аналогичных условиях.

Рост цепи, по-видимому, происходит с участием рыхлых ионных пар или свободных ионов, о чем свидетельствует уменьшение электропроводности полимеризующейся системы с понижением температуры. Удельное сопротивление, измеренное между двумя гладкими платиновыми электродами, изменяется от 200 до 2000  $\Omega/\text{см}^2$  при понижении температуры от +25 до -50°.

Электрохимически генерируемые карбанионы MMA имеют желтую окраску и характеризуются четкой интенсивной полосой в спектре поглощения с максимумом при  $25 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  (рис. 3).

Следует отметить, что в области потенциалов восстановления MMA ( $\phi = -1,7 \dots -2,4 \text{ В}$ ) электролиз не содержащих мономера растворов электролита в ДМФ не приводит к появлению окраски и полос поглощения в видимой области спектра (рис. 3). Исходный раствор мономера с электролитом до электролиза также оптически прозрачен.

Судя по литературе, анионы «живого» ПММА, полученные в тетрагидрофуране (ТГФ) под влиянием 1,1-дифенил-*n*-гексиллития, также характеризуются желтой окраской и полосой поглощения в области  $29,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  [9]. Батохромный сдвиг полосы поглощения анионов MMA

в условиях электрохимического инициирования связан с высокой, по сравнению с ТГФ, диэлектрической проницаемостью и сольватирующей способностью ДМФ, а также большим ионным радиусом противоиона [10] \*.

Для полосы поглощения карбанионов ПММА, полученных при взаимодействии мономера с 1,1-дифенил-*n*-гексиллитием, Байуотером показано соответствие закона Бугера — Ламберта — Бера. В наших условиях для подтверждения выполнения этого закона исследована зависимость интенсивности полосы поглощения при  $25 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  от концентрации карбанионов.

Согласно Фанту [11], концентрация «живых» достаточно стабильных карбанионов, полученных при электрохимическом генерировании,

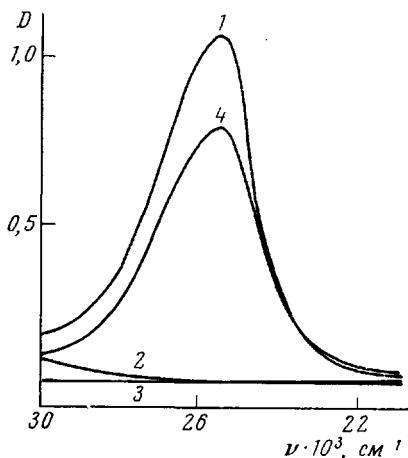


Рис. 3

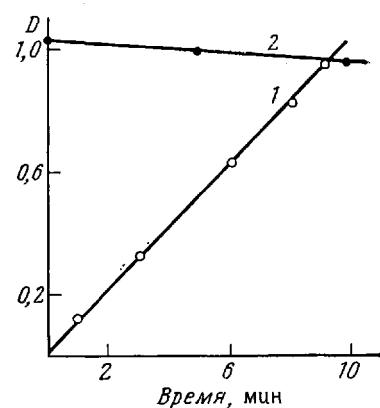


Рис. 4

Рис. 3. Электронные спектры раствора MMA в ДМФ ( $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) на фоне  $5 \cdot 10^{-2}$  молей  $N(C_4H_9)_4I$  после электролиза (1) и до электролиза (2),  $N(C_4H_9)_4I$  в ДМФ ( $0,05 \text{ M}$ ) после электролиза (3), триоксиэтилен- $\alpha, \omega$ -диметакрилата в ДМФ ( $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) на фоне  $5 \cdot 10^{-2}$  молей  $N(C_4H_9)_4I$  (4)

Рис. 4. Зависимость роста интенсивности полосы  $25 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  от времени электролиза (1) и изменение интенсивности этой полосы после электролиза (2)

определяется по формуле

$$[\text{LE}] = 1000i\tau/VF, \quad (3)$$

где  $i$  — ток в амперах,  $\tau$  — время электролиза в секундах,  $V$  — объем в миллилитрах,  $F$  — число Фарадея.

Можно полагать, что уравнение (3) справедливо для карбанионов MMA, поскольку последние характеризуются сравнительно высокой стабильностью, которая подтверждается несущественным изменением во времени интенсивности полосы поглощения при  $25 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  после прекращения электролиза (рис. 4).

Однако для более точного расчета концентрации заряженных частиц необходимо, на наш взгляд, в уравнение (3) ввести поправку, учитывающую количество электричества  $q_{\text{инд}} = i\tau_{\text{инд}}$ , которое расходуется на восстановление примесей за время индукционного периода

$$[\text{LE}] = 1000i(\tau - \tau_{\text{инд}})/VF \quad (4)$$

\* Так, при переходе от литиевого противоиона к тетрабутиламмониевому в ряду производных флуоренила в ТГФ наблюдается батохромный сдвиг полосы поглощения приблизительно на  $2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ; аналогичный сдвиг наблюдается при добавлении к раствору литийфлуоренила в диоксане диметилсульфоксида, близкого по сольватирующей способности к ДМФ [10].

Построенная с учетом сказанного выше зависимость интенсивности полосы поглощения при  $25 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  от рассчитанной по уравнению (4) концентрации заряженных частиц линейна (рис. 4). При этом независимо от времени электролиза, величины тока и исходной концентрации одному и тому же количеству электричества соответствует практически одинаковая оптическая плотность полосы при  $25 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  (табл. 2), что подтверждает соответствие указанной полосы закону Бугера — Ламберта — Бера.

Рассчитанный из серии экспериментов коэффициент экстинкции для электрохимически генерируемых анионов ПММА равен  $2150 \text{ г/моль}^{-1}$ .

Таблица 2

Зависимость оптической плотности  $D$  полосы  $25 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  от условий электролиза в процессе катодного восстановления метилметакрилата в ДМФ на фоне 0,05 молей  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{I}$  при  $25^\circ$

Ток, мА	Время, сек.	$[\text{MMA}] \cdot 10^2$ , моль/л	$D$	Ток, мА	Время, сек.	$[\text{MMA}] \cdot 10^2$ , моль/л	$D$
20,0	48,2	5	0,80	5,0	193,0	1	0,80
7,5	128,0	5	0,78	3,5	275,0	1	0,78
2,5	386,0	5	0,77	2,1	460,0	1	0,72

Приложение. Во всех опытах количество прошедшего электричества составляет  $10^{-5} \Phi \cdot \text{см}^{-1}$ , что близко к полученному Байутером с сотр. [9] значению  $\varepsilon = 2400$ .

Длина полиметиленовой цепочки, разделяющей заряженные концы макромолекул, не влияет на форму и интенсивность полосы поглощения при  $25 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Эта точка зрения подтверждается тем, что спектры анионов MMA и ПММА не зависят от условий электролиза, концентрации MMA и температуры. Кроме того, электронный спектр поглощения анионов, образующихся в процессе электролиза олигомера (триоксиэтилен- $\alpha, \omega$ -диметакрилата), содержащего две метакрилатные группы, разделенные триоксиэтиленовым мостиком, идентичен электронному спектру анионов в ПММА (рис. 3).

Об активности в процессе полимеризации достаточно стабильных анионов ПММА свидетельствует протекание постполимеризации MMA после отключения тока при добавлении новых порций мономера.

Таким образом, процесс электрохимического генерирования активных частиц, инициирующих анионную полимеризацию MMA, состоит из обратимого электрохимического восстановления мономера и быстрой необратимой димеризации продуктов восстановления с образованием достаточно стабильных дикарбанионов, ответственных за иницирование полимеризации.

Сочетание электрохимических и спектральных методов позволяет выделить и охарактеризовать промежуточные продукты переноса электрона, а также применить спектрофотометрию для изучения кинетики образования активных частиц, инициирующих анионную полимеризацию MMA.

Институт органической химии  
АН УССР

Поступила в редакцию  
29 XI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. Breitenbach, C. H. Srna, Pure and Appl. Chem., 4, 245, 1962.
2. B. L. Funt, S. N. Bhadani, J. Polymer Sci., A-3, 4191, 1965.
3. В. Д. Безуглый, А. П. Карпинец, Л. А. Коршиков, В кн. Физико-химические свойства и синтез высокомолекулярных соединений, «Наукова думка», 1976, стр. 24.

4. Т. Э. Липатова, Г. С. Шаповал, Е. С. Шевчук, Высокомолек. соед., А13, 2447, 1971.
5. С. Г. Майрановский, Ф. С. Титов, Ж. аналит. химии, 15, 121, 1960.
6. Т. Э. Липатова, Г. С. Шаповал, Е. С. Шевчук, Заводск лаб., 35, 1175, 1969.
7. Т. Э. Липатова, Г. С. Шаповал, Е. С. Шевчук, В кн. Физико-химические свойства и синтез высокомолекулярных соединений, «Наукова думка», 1976, стр. 17.
8. J. Koutecký, V. Hanuš, Colect. Czechosl. Chem. Commun., 20, 124, 1965.
9. D. M. Wiles, S. Bywater, J. Polymer Sci., B-2, 1175, 1964.
10. Б. Л. Ерусалимский, Ионная полимеризация полярных мономеров, «Наука», 1970, стр. 29.
11. B. L. Funt, V. Horonf, J. Polymer Sci., 9, A-1, 2429, 1971.

---

## THE STUDY OF MECHANISM OF THE ELECTROCHEMICAL INITIATION OF METHYL METHACRYLATE ANIONIC POLYMERIZATION

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

### Summary

The mechanism of the electrochemical generation of the active species initiating the anionic polymerization of methyl methacrylate (MMA) in dimethylformamide in the background of  $N(C_4H_9)_4I$  has been investigated. It has been shown by the methods of classical and oscillographic polarography that anion-radicals of MMA formed in the process of a reversible single-electronic transition rapidly and irreversibly recombine with the formation of dicarbanions characterized by the absorption band with the maximum at  $25 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  and the extinction coefficient 2150. It has been found that under the conditions of the electrochemical initiation of polymerization the concentration of MMA carbanions is defined by the current and time of electrolysis. Carbanions are stable enough and preserve their activity after the switching-off the current. The polymerization is carried out with the participation of loose ionic pairs and free ions, whereof the decrease in the value of the system electric conductivity with decreasing in temperature testifies.