

4. W. G. Jackson, R. Caldwell, J. Appl. Polymer Sci., 11, 227, 1967.
 5. С. М. Межиковский, А. А. Берлин, Е. И. Васильченко, А. С. Кузьминский, Н. В. Прозоровская, И. И. Тугов, Р. Ш. Френкель, И. К. Чуракова, Материалы XI Менделеевского съезда, т. 2, «Наука», 1975, стр. 207.
 6. С. М. Межиковский, А. А. Берлин, И. К. Чуракова, Е. И. Васильченко, Р. Ш. Френкель, Н. В. Прозоровская, Н. Л. Сахновский, В. Ф. Евстратов, Докл. АН СССР, 229, 410, 1976.
-

УДК 541.64:542.952:547.39

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЭФИРОВ МЕТАКАРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ЭЛЕКТРОИНИЦИИРОВАННОЙ ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Алексеева Т. А., Безуглый В. Д.

Метод электрохимического инициирования полимеризации является перспективным методом синтеза полимеров, возможности которого в настоящее время раскрыты еще неполностью, хотя по данному вопросу опубликовано уже более 250 работ. В литературе [1–7] описаны особенности электроинициированной гомополимеризации метилметакрилата (ММА) в гомогенных аprotонных средах, но отсутствуют сведения о полимеризации в этих условиях других эфиров метакриловой кислоты.

В настоящей работе изучена электроинициированная гомополимеризация метил-, этил- (ЭМА) и бутилметакрилата (БМА) в ДМФ, значения конверсии сопоставлены с полярографическими потенциалами полуволны мономеров.

Опыты по электрохимическому инициированию полимеризации проводили при температуре $10 \pm 0,5^\circ$ в термостатированных ячейках двух типов: цилиндрической ячейке стаканного типа без диафрагмы и в U-образной ячейке, в которой анодное и катодное пространства разделены пористой диафрагмой (фильтр Шотта № 1). В качестве катода использовали пластину из нержавеющей стали X18H10T размером $45 \times 25 \times 0,1$ мм. Анодом служила пластина из стеклографита. Рабочая поверхность каждого электрода составляла 10 см^2 , расстояние между электродами фиксировалось путем закрепления электродов в тефлоновой крышке и составляло 4 см. В системе была предусмотрена продувка раствора аргоном. В качестве источника питания при проведении электролиза применяли УИП-1.

Электролиз в гальваностатическом режиме подвергали системы, состоящие из мономера (60 об. %), ДМФ (40 об. %) и фонового электролита — перхлората тетраэтиламмония (концентрация последнего в системе равна $\sim 0,07$ моль/л).

Используемые в работе реагенты предварительно очищали по общепринятым методикам. Эфиры метакриловой кислоты промышенного выпуска, ингибираванные дифенилолпропаном, сушили хлористым кальцием и очищали фракционной перегонкой при пониженном давлении в атмосфере аргона. Перхлорат тетраэтиламмония синтезировали добавлением к соответствующей гидроокиси марки ч.д.а. фирмы «Chemarol» в виде 10%-ного водного раствора эквивалентного количества хлорной кислоты марки х.ч. и дважды перекристаллизовывали из водного раствора. Контроль степени чистоты фонового электролита осуществляли полярографически.

ДМФ сушили над прокаленным сульфатом магния и очищали двукратной фракционной перегонкой при пониженном давлении в атмосфере аргона. ММ полимеров определяли вискозиметрическим методом в бензole. Полярограммы регистрировали полярографом Гейровского LP-60 с автоматической записью на ленточной диаграмме (чувствительность $1 \cdot 10^{-9} \text{ A/деление шкалы}$).

В работе использовали ртутный капельный электрод со следующими характеристиками: $m = 1,690 \text{ мг}\cdot\text{сек}^{-1}$, $r = 7,0$ сек. при $H = 35 \text{ см}$ и $E = 0$. Анодом служила доинная ртуть. Измерения потенциалов полуволн производили высокомомным потенциометром ППТВ-1. Потенциалы полуволн приведены относительно насыщенного каломельного электрода. Электроинициированную гомополимеризацию проводили по

следующей методике: в электролитическую ячейку помещали исследуемый раствор, удаляли растворенный кислород, пропуская ток аргона в течение 10 мин. перед началом электролиза, затем подключали электролитическую ячейку к источнику питания, устанавливали заданную силу тока по показаниям миллиамперметра и выдерживали ее постоянной в течение всего опыта. По окончании электролиза гравиметрическим методом определяли выход полимера после осаждения его шестикратным избытком метанола, подкисленным соляной кислотой, при охлаждении и медленном перемешивания, а также последующем выдерживании в холодильнике при 5–10° до полного осаждения полимера. Полимер сушили до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 60°.

При проведении предварительных экспериментов по выбору условий для получения гомополимеров было установлено, что гомополимеры образуются у катода. При использовании электролизера стаканного типа без диафрагмы выход полимера был ничтожным независимо от времени электролиза и силы тока. В процессе электролиза наблюдалось только пожелтение раствора, однако выделить полимер не удалось. Вероятно, полимеризация у катода ингибируется продуктами электролиза, образующимися у анода. Поэтому в дальнейшем все опыты проводили в электролизере с диафрагмой.

Гомополимеризацию MMA, ЭМА и БМА проводили в гальваностатическом режиме при различных силах тока (30, 40, 50 mA) и различной продолжительности электролиза. О степени превращения в системе судили по выходу полимера, при этом относительная погрешность определения, рассчитанная методом математической статистики, не превышала $\pm 3\%$ [8].

На рис. 1 приведены кинетические кривые электроинициированной гомополимеризации мономеров. Следует заметить, что кинетические кривые, характеризующие процесс полимеризации ЭМА и БМА, практически совпадают (кривые 2, 4, 6).

Рассмотрение кривых рис. 1 показывает, что конверсия в системе растет с увеличением силы тока при одной и той же продолжительности электролиза. Например, при проведении электролиза в течение 90 мин. выход ПММА составляет при силе тока 30 mA 9,5% (кривая 1), а при силе тока 50 mA – 14,5% (кривая 5) по отношению к взятому мономеру. Кривые характеризуются наличием участка индукционного периода и горизонтального участка, свидетельствующего о том, что конверсия достигает предельного значения. Аналогичный характер имеют кривые зависимости конверсии от количества прошедшего через раствор электричества (рис. 2, a). Наличие горизонтального участка на кривых может быть объяснено образованием полимерной пленки на поверхности электрода, затрудняющей диффузию активных центров в объем растворителя [5, 7]. Необходимо также отметить, что при переходе от MMA к ЭМА и БМА наблюдается снижение конверсии при проведении электролиза в аналогичных условиях. Так, при продолжительности электролиза 60 мин. и силе тока 40 mA конверсия в системе снижается от 9% для MMA до 7% для ЭМА и 6,7% в случае БМА. Во всех случаях образуются полимеры с ММ порядка $(1,7-2,2) \cdot 10^5$.

В работах [6, 7] установлено, что электроинициированная гомополимеризация в ДМФ, содержащем соль тетраэтиламмония, протекает по анионному механизму. С целью подтверждения этого факта в случае и других эфиров метакриловой кислоты было изучено влияние донора прото-

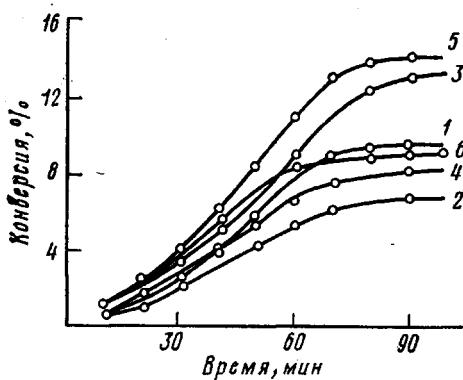


Рис. 1. Кинетические кривые гомополимеризации MMA (1, 3, 5), ЭМА и БМА (2, 4, 6) при силах тока 30 (1, 2), 40 (3, 4), 50 mA (5, 6)

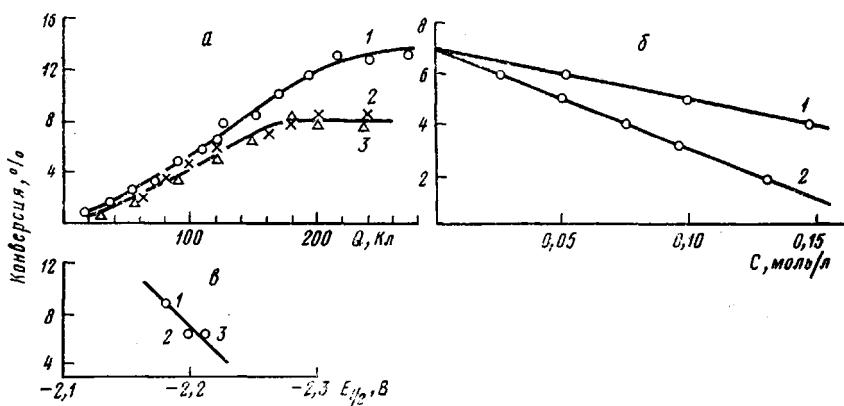


Рис. 2. Зависимости конверсии от количества пропущенного электричества (а), от добавок метанола (б) и от полярографических потенциалов полуволн (в) мономеров: 1 – ММА, 2 – ЭМА, 3 – БМА

нов – метанола на процесс полимеризации, так как метанол является достаточно сильной кислотой (рК в воде 15,5) [9] и обрывает цепь при анионной полимеризации. Из рис. 2, б видно, что добавки метанола снижают конверсию в системе, что подтверждает анионный механизм процесса электроинициированной гомополимеризации эфиров метакриловой кислоты. Представляет интерес сравнение реакционной способности мономеров при электроинициированной гомополимеризации с их полярографической активностью, поскольку как способность мономера к полимеризации, так и полярографическая активность связаны с полярностью винильной группы. Установлено, что способность некоторых винильных мономеров к анионной полимеризации при химическом [10] и электрохимическом [11] инициировании изменяется симбатно потенциалам полуволны при полярографическом восстановлении. Нами были сопоставлены конверсии мономеров – эфиров метакриловой кислоты – в одинаковых условиях электролиза (сила тока 40 mA, время электролиза 60 мин.) и значения потенциалов полуволн мономеров на фоне 0,05 н. растворов $(C_2H_5)_4NI$ в ДМФ.

Из рис. 2, в видно, что конверсия симбатна полярографическим потенциалам полуволн, т. е. чем труднее мономер восстанавливается на ртутном капельном электроде, тем ниже его степень превращения при прочих равных условиях. Коэффициент корреляции между потенциалами полуволны эфиров и конверсией равен 0,95. Таким образом, по реакционной способности при электроинициированной гомополимеризации мономеры располагаются в ряд: ММА, ЭМА, БМА.

Уменьшение реакционной способности мономеров ЭМА и БМА по сравнению с ММА объясняется индукционным эффектом алкильного радикала в сложноэфирной группировке мономера. Удлинение цепи алкильного радикала в молекулах ЭМА и БМА увеличивает его индукционный эффект, и, следовательно, повышает плотность электронного облака на двойной связи $\text{C}=\text{C}$ молекулы мономера, что приводит к снижению реакционной способности мономера при анионной полимеризации.

Таким образом, связь реакционной способности мономеров при электроинициированной полимеризации с их строением имеет такой же характер, как и при химической инициированной анионной полимеризации.

Украинский заочный политехнический
институт
Харьковский государственный
фармацевтический институт

Поступила в редакцию
10 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Томилов, С. Г. Майрановский, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов, Электрохимия органических соединений, «Химия», 1968.
2. B. L. Funt, S. N. Bhadani, J. Polymer Sci., A3, 4191, 1965.
3. B. L. Funt, K. C. Yu, J. Polymer Sci., 62, 359, 1962.
4. J. W. Breitenbach, O. F. Olaj, F. Sommer, Advances Polymer Sci., 9, 47, 1972.
5. В. Д. Безуглый, А. П. Карпинец, Л. А. Коршиков, Электрохимия, 11, 1253, 1975.
6. Л. А. Коршиков, А. П. Карпинец, В. Д. Безуглый, Реферативная информация о законченных научно-исследовательских работах в вузах УССР, «Вища школа», 1976, вып. 17, стр. 79.
7. В. Д. Безуглый, А. П. Карпинец, Л. А. Коршиков, Физико-химические свойства и синтез высокомолекулярных соединений, «Наукова думка», 1976, стр. 24.
8. В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества, «Физматгиз», 1960.
9. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, «Химия», 1964.
10. T. Fueno, K. Asada, K. Morokuma, J. Furukawa, J. Polymer Sci., 40, 511, 1959.
11. B. L. Funt, F. D. Williams, J. Polymer Sci., A2, 865, 1964.

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА

Баринов В. Ю.

При растяжении полиэтилена переход сферолитной структуры в фибрillярную сопровождается существенными морфологическими, ориентационными, конформационными, механохимическими и другими изменениями [1–6]. Известно также [7], что в процессе глубоких структурных превращений затрагивается кристаллографическая решетка, что может приводить к изменению ее параметров вплоть до полного разрушения исходной кристаллической организации. Однако в ряде работ [4, 8, 9], посвященных исследованию структурных превращений в ПЭ при деформации, не обнаружено изменений степени кристалличности χ , являющейся параметром, чувствительным к уровню надмолекулярной организации полимера [10, 11].

Данная работа посвящена исследованию влияния деформации на степень кристалличности ПЭ, а также изучению основной направленности изменения величины χ на отдельных участках деформационной кривой.

В качестве объекта исследования использовали ПЭ высокой плотности марки 21006-075. Полимер получали при формировании из расплава. Образцы толщиной 260–280 мкм вырезали в виде двойных лопаток.

Спектроскопические исследования включали определение оптических плотностей полос поглощения 1306 и 1894 см⁻¹, связанных с аморфной и кристаллической фазами полимера соответственно [10, 11]. Величину χ исходного и деформированного ПЭ определяли по предложенной в работе [10] методике, исходя из соотношения

$$\chi = \frac{\epsilon_h/\epsilon_a}{\epsilon_h/\epsilon_a + K/A} 100 = \frac{D_h/D_a}{D_h/D_a + K/A} 100,$$

где ϵ_h и ϵ_a – коэффициенты экстинкции полос поглощения 1894 и 1306 см⁻¹, D_h и D_a – оптические плотности полос поглощения 1894 и 1306 см⁻¹, K/A – соотношение коэффициентов экстинкции (оптических плотностей) полос поглощения 1894 см⁻¹ (для полностью кристаллического ПЭ) и 1306 см⁻¹ (для полностью аморфного ПЭ). Величину K/A определяли, исходя из данных работы [11].

Растяжение проводили в рамке, находящейся в кюветной камере спектрофотометра UR-20. С целью получения информации о кинетике структурных превращений для каждого образца в исследуемом интервале относительных деформаций (0–60%) и в связи с относительно длительным временем съемки изучаемой области ИК-спектра вытяжку при спектроскопических исследованиях проводили в ступенчатом режиме. Образец поочередно растягивали до 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 20...60% относительной деформации. После каждого этапа растяжения регистрировали ИК-спектр.

Механические испытания проводили на разрывной машине MP-500 в стационарном и ступенчатом режимах. Первый соответствует известному способу получения деформационных кривых при постоянной скорости растяжения, а второй – режиму деформирования при спектроскопических исследованиях.