

УДК 541(64+13)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ СОПОЛИМЕРА
НА ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ
ИНИЦИРОВАНИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ**

Зытнер Я. Д., Макаров К. А.

Для процесса образования сополимера на поверхности электрода в результате электрохимического инициирования полимеризации мономеров выведены зависимости потенциала электрода и плотности тока от времени поляризации и концентрации мономеров для гальваниостатического и потенциостатического режимов. Анализ теоретических уравнений позволяет сделать выводы о виде электрохимического инициирования (прямое или непрямое) и механизме сополимеризации (радикальный или ионный). Полученные теоретические зависимости экспериментально подтверждены при исследовании процесса электрохимического инициирования полимеризации смеси стирола и метилметакрилата.

В настоящее время электрохимическое инициирование полимеризации мономеров рассматривается как перспективный метод получения специальных полимерных слоев на токопроводящих поверхностях [1]. В связи с этим большой интерес представляет исследование процесса образования сополимера на поверхности электрода при его поляризации в смеси мономеров. В данной работе выведены теоретические зависимости между потенциалом электрода, плотностью тока, временем поляризации и составом раствора. При поляризации электрода происходит образование активных центров A^* (радикалов или ион-радикалов) в результате электрохимической реакции окисления или восстановления одного из компонентов раствора A (мономера, растворителя, электролита, инициатора) [2].

Допустим, что электрохимическая реакция протекает на поверхности электрода, свободной от полимера, и подчиняется законам электрохимической кинетики [3]

$$i = zFk_0(1-\lambda)[A] \exp(\pm b\varphi), \quad (1)$$

где i — плотность тока; φ — потенциал электрода; z — число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции (обычно $z=1$); F — число Фарадея; b — постоянная величина, зависящая от механизма электрохимической реакции; k_0 — константа скорости; $[A]$ — концентрация в двойном электрическом слое разряжающегося компонента раствора; λ — степень покрытия поверхности сополимером; знаки $(+)$ и $(-)$ соответствуют анодной и катодной поляризации. Величину степени покрытия поверхности электрода сополимером можно в первом приближении выразить простым соотношением

$$\lambda = m/h\rho, \quad (2)$$

где m — масса сополимера, образующегося на единице поверхности электрода; h и ρ — соответственно толщина и плотность растущего полимерного слоя, которые принимаются постоянными при $\varphi=\text{const}$ или $i=\text{const}$. Масса сополимера определяется произведением числа макромолекул N в растущем покрытии и средней молекулярной массой сополимера \bar{M} , кото-

ные равны

$$N = \beta v_a \tau \quad (3)$$

$$\bar{M} = a_1 n_1 + a_2 n_2, \quad (4)$$

где β — коэффициент пропорциональности; v_a — скорость образования активных центров; τ — время процесса; a_1 и a_2 — соответственно молекулярные массы мономеров M_1 и M_2 ; n_1 и n_2 — соответственно среднее количество молекул мономеров M_1 и M_2 в макромолекуле.

При радикальном механизме сополимеризации количество молекул мономеров в макромолекулах изменяется обратно пропорционально корню квадратному из плотности тока, а при ионной сополимеризации не зависит от плотности тока и определяется следующими уравнениями:

$$n_1 = K_1 [M_1] i^{n-1} \quad (5)$$

$$n_2 = K_2 [M_2] i^{n-1}, \quad (6)$$

где K_1 и K_2 — постоянные величины; $[M_1]$ и $[M_2]$ — соответственно концентрации мономеров M_1 и M_2 ; n — показатель степени, равный соответственно для радикальной и ионной сополимеризации 0,5 и 1,0. Уравнения (5) и (6) легко выводятся при классической трактовке сополимеризации двух мономеров, когда реакция роста цепи протекает по крайней мере четырьмя путями, и рассматриваются два типа растущих макромолекул, оканчивающихся активными концами M_1^* и M_2^* [4]. Для ионной сополимеризации классическая схема справедлива в тех средах, где отсутствуют ассоциация и диссоциация ионных пар, а также когда скорость процессов ассоциации — диссоциации больше скорости полимеризации [5]. При этом предполагается, что инициирование мономеров M_1 и M_2 активными центрами A^* происходит раздельно, а обрыв цепи подчиняется бимолекулярному механизму при радикальной сополимеризации или мономолекулярному при ионной сополимеризации*. Согласно вышеприведенным допущениям значения постоянных величин в уравнениях (5) и (6) равны

$$K_1 = \frac{k_{M_1^* M_2}}{k_1^n} \left(\frac{\gamma}{zF} \right)^{n-1} \left(r_1 + \frac{1}{d} \right)$$

$$K_2 = \frac{k_{M_2^* M_1}}{k_2^n} \left[\frac{(1-\gamma)}{zF} \right]^{n-1} (r_2 + d),$$

где k_1 и k_2 — константы скоростей обрыва цепи соответственно для случаев, когда растущие макромолекулы оканчиваются активными концами M_1^* и M_2^* ; $k_{M_1^* M_2}$ и $k_{M_2^* M_1}$ — соответственно константы скоростей реакций роста цепи $M_1^* + M_2$ и $M_2^* + M_1$; r_1 и r_2 — константы сополимеризации; d — мольное отношение мономеров в исходной смеси $[M_1]/[M_2]$; γ и $(1-\gamma)$ — доли тока, идущие соответственно на инициирование мономеров M_1 и M_2 . Величина γ меняется от 0 до 1. В случае $\gamma=0$ или $\gamma=1$ происходит инициирование одного из мономеров, а мономер, не принимающий участия в реакции инициирования, присоединяется в реакциях роста цепи. В стационарном состоянии скорость образования активных центров v_a равна скорости инициирования v_n и пропорциональна плотности тока i

$$v_a = v_n = \frac{\gamma i}{zF} + \frac{(1-\gamma)i}{zF} = \frac{i}{zF} \quad (7)$$

* При прямом электрохимическом инициировании, когда активные центры образуются в результате электроокисления или электровосстановления одного из мономеров, в уравнение (1), а также в нижеприведенные уравнения (11) и (13) вместо концентрации $[A]$ необходимо поставить концентрацию мономера $[M_1]$ или $[M_2]$.

Объединяя уравнения (2) – (7), получим

$$\lambda = Bi^n \tau, \quad (8)$$

где $B = \frac{K_1 \beta [M_1]}{zFk_0} \left(a_1 + \frac{a_2}{D} \right) = \frac{K_2 \beta [M_2]}{zFk_0} (a_1 D + a_2)$

и D – мольный состав сополимера n_1/n_2 .

При подстановке выражения (8) в уравнение (1) имеем

$$i = zFk_0 (1 - Bi^n \tau) [A] \exp(\pm b\varphi) \quad (9)$$

Для гальваностатического режима поляризации ($i = \text{const}$) при условии малой степени покрытия поверхности сополимером $\lambda \ll 1$, когда $Bi^n \tau \ll 1$ и $\ln(1 - Bi^n \tau) \approx -Bi^n \tau$, из уравнения (9) можно получить следующее выражение:

$$|\varphi_\tau - \varphi_H| = \frac{B}{b} i^n \tau, \quad (10)$$

где φ_τ – значение потенциала электрода в процессе поляризации, φ_H – значение потенциала в начальный момент времени после включения постоянной плотности тока, когда поверхность электрода свободна от сополимера ($\lambda = 0$)

$$\varphi_H = \pm \frac{1}{b} \ln \frac{i}{zFk_0 [A]} \quad (11)$$

Для потенциостатических условий поляризации ($\varphi = \text{const}$) из уравнения (9) определяем следующее выражение:

$$\frac{i_H - i_\tau}{i_H i_\tau^n} = B\tau, \quad (12)$$

где i_τ – значение плотности тока в процессе поляризации, i_H – плотность тока в начальный момент времени, когда поверхность электрода свободна от сополимера ($\lambda = 0$)

$$i_H = zFk_0 [A] \exp(\pm b\varphi) \quad (13)$$

Анализ выражений (10) – (13) дает возможность судить о механизме образования сополимерного покрытия на токопроводящей поверхности при электрохимической полимеризации мономеров. При непрямом электрохимическом инициировании, когда в образовании активных центров принимают участие молекулы (ионы) растворителя, электролита или инициатора, величины φ_H и i_H не зависят от концентрации мономеров M_1 и M_2 . При прямом электрохимическом инициировании, когда на поверхности электрода разряжаются молекулы одного из мономеров M_1 или M_2 с образованием активных центров, величины φ_H и i_H зависят от концентрации мономера M_1 или M_2 . Согласно уравнению (10), величина производной $(\partial \lg |\varphi_\tau - \varphi_H|)/\partial \lg i$ при $[M_1] = \text{const}$, $[M_2] = \text{const}$ и $\tau = \text{const}$ равна n и дает возможность определить механизм процесса сополимеризации (радикальный или ионный) при образовании сополимерного покрытия на поверхности электрода. При постоянных значениях мольного отношения мономеров, плотности тока и времени поляризации, согласно уравнениям (10) и (12), с учетом выражения для B величины производных $\lg |\varphi_\tau - \varphi_H|$ и $\lg [(i_H - i_\tau)/i_H i_\tau^n]$ от $\lg [M_1]$ или $\lg [M_2]$ равны 1,0.

Для экспериментальной проверки теоретических результатов нами были проведены гальваностатические и потенциостатические измерения в системе стирол – ММА – ДМФ – перхлорат тетраэтиламмония, в которой, как показано в работах [6–8], происходит электросополимеризация мономеров.

Измерения проводили на потенциостате П-5827 с использованием трехэлектродной ячейки в атмосфере аргона, очищенного от кислорода, при 25°. Рабочий электрод (катод) изготавливали из стали. Анодом служила платиновая пластина. Электродом сравнения служил каломельный электрод с насыщенным раствором LiCl в ДМФ. Все реактивы тщательно очищали от следов воды и примесей. Как и в работах [6–8], электролизу подвергали смесь стирола и MMA в ДМФ, содержащую 0,02 моль/л перхлорат тетраэтиламмония. Состав покрытий, полученных при различных значениях катодного потенциала, определяли методом ИК-спектроскопии на инфракрасном спектрофотометре UR-20. Образование сополимера на поверхности стального электрода наблюдалось только при значениях катодного потенциала выше -1,6 в относительно каломельного электрода.

На рис. 1 показаны зависимости потенциала электрода φ_t и плотности тока i_t от времени катодной поляризации t , полученные соответственно при $i=10^{-3}$ а/см² и $\varphi=-1,7$ в. Аналогичные зависимости были получены в растворах различного состава при гальваностатических и потенциостатических режимах. Как видно из рис. 1, а, при включении постоянной ка-

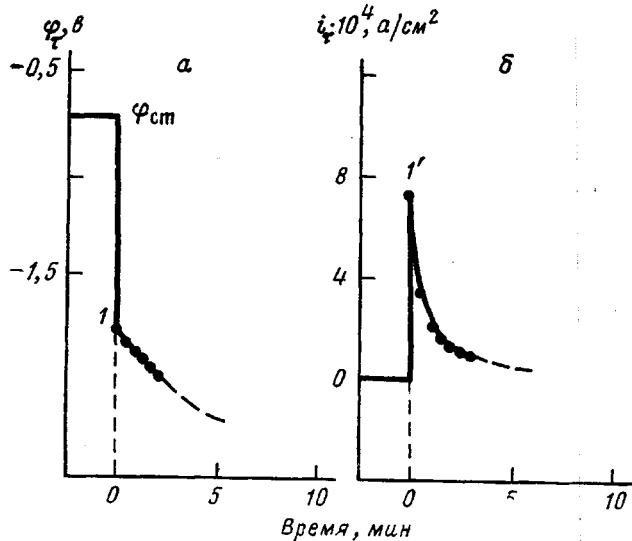


Рис. 1. Зависимости от времени катодной поляризации потенциала электрода φ_t для $i=10^{-3}$ а/см² (а) и плотности тока i_t для $\varphi=-1,7$ в (б) при отношении мольных концентраций стирола и MMA $d=5,4/0,6$, 1 и 1' – значения потенциала электрода φ_t и плотности тока i_t в начальный момент времени после включения катодной поляризации соответственно

тодной плотности тока потенциал электрода мгновенно сдвигается в область отрицательных потенциалов до величины потенциала φ_t и затем начинает постепенно изменяться во времени в связи с образованием на поверхности электрода сополимерного покрытия. При включении постоянного потенциала (рис. 1, б) плотность тока также мгновенно повышается до величины i_n , но в результате образования на поверхности электрода сополимерного покрытия плотность тока постепенно уменьшается во времени. Значения φ_t и i_t соответствуют потенциальному и плотности тока электрохимической реакции образования активных центров реакции сополимеризации в начальный момент времени при отсутствии на поверхности электрода сополимера. Из экспериментальных кривых φ_t-t и i_t-t рассчитаны зависимости $(i_n-i_t)/i_n i_t^n$ и $|\varphi_t-\varphi_n|$ от времени поляризации t при различных содержаниях стирола и MMA в растворе в плотностях тока, которые приведены на рис. 2–4.

Для исследований брали растворы, имеющие постоянное отношение мольных концентраций стирола и MMA (9 : 1)

$$d=0,9/0,1=1,8/0,2=2,7/0,3=3,6/0,4=4,5/0,5=5,4/0,6.$$

При этом суммарная концентрация мономеров изменялась от 1 до 6 M. Как видно из этих рисунков, зависимости $|\varphi_t - \varphi_H|$ и $(i_n - i_c)/i_n i_c^n$ от τ прямолинейны и хорошо согласуются с теоретическими уравнениями (10) и (12).

При расчете величины $(i_n - i_c)/i_n i_c^n$ (рис. 4) плотность тока выражали в a/cm^2 и принимали, что в аprotонном растворителе сополимеризация протекает по анионному механизму [2] и показатель степени $n=1,0$.

На рис. 5 показаны зависимости φ_H и $\lg i_n$ от логарифма концентраций стирола (кривые 1 и 3) при постоянной концентрации MMA 0,6 M и от

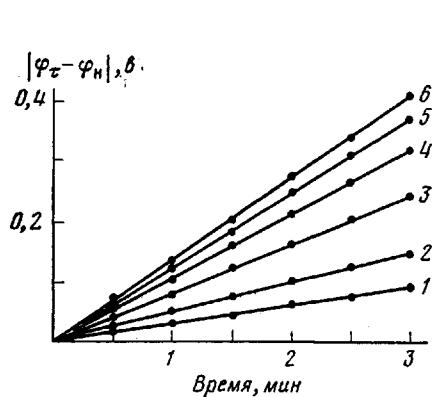


Рис. 2

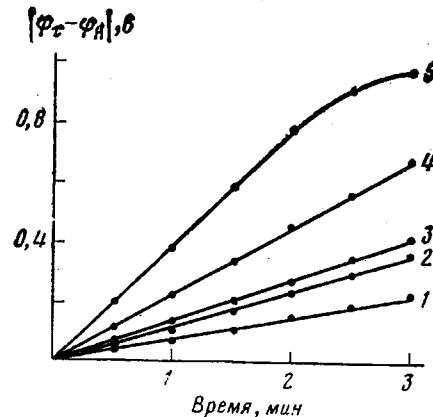


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $|\varphi_t - \varphi_H|$ от τ при $i = 10^{-3} a/cm^2$; $d = 0,9/0,1$ (1); $1,8/0,2$ (2); $2,7/0,3$ (3); $3,6/0,4$ (4); $4,5/0,5$ (5); $5,4/0,6$ (6)

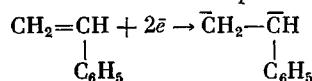
Рис. 3. Зависимость $|\varphi_t - \varphi_H|$ от τ при отношении мольных концентраций стирола и MMA $d = 5,4/0,6$; плотность тока, a/cm^2 : 1 – $5 \cdot 10^{-4}$, 2 – $8 \cdot 10^{-4}$, 3 – 10^{-3} , 4 – $2 \cdot 10^{-3}$, 5 – $3 \cdot 10^{-3}$

логарифма концентрации MMA (кривые 2 и 4) при постоянной концентрации стирола 5,4 M. Концентрация стирола изменялась от 0,9 до 5,4 M, а концентрация MMA от 0,1 до 0,6 M. Измерения φ_H и i_n проводили соответственно при $i = 10^{-3} a/cm^2$ и $\varphi = -1,7b$. Как видно из рис. 5, величины φ_H и $\lg i_n$ сильно зависят только от концентрации стирола c . Угловые коэффициенты этих зависимостей равны

$$\left(\frac{\partial \varphi_H}{\partial \lg c} \right)_i = 0,065b; \quad \left(\frac{\partial \varphi_H}{\partial \lg [\text{MMA}]} \right)_i = 0,008b;$$

$$\left(\frac{\partial \lg i_n}{\partial \lg c} \right)_\varphi = 0,82; \quad \left(\frac{\partial \lg i_n}{\partial \lg [\text{MMA}]} \right)_\varphi = 0,06$$

Экспериментальные значения $\left(\frac{\partial \varphi_H}{\partial \lg c} \right)_i$ и $\left(\frac{\partial \lg i_n}{\partial \lg c} \right)_\varphi$ приближаются к теоретическим величинам 0,059 и 1,0b, согласно уравнениям (11) и (13) при условии $z=2$ и $\alpha=0,5$. Полученные результаты согласуются с литературными данными по восстановлению стирола в аprotонной среде [9]



Следовательно, при образовании сополимера активные центры реакции сополимеризации образуются за счет прямого восстановления стирола (прямое электрохимическое инициирование). Слабая зависимость φ_H и $\lg i_n$ от концентрации MMA показывает, что в незначительной степени происходит и электровосстановление MMA. Согласно работам [7, 8], этильные радикалы, возникающие при разряде иона тетраэтиламмония, не участвуют в

инициировании сополимеризации вследствие своей высокой активности в реакции димеризации.

На рис. 6 показаны зависимости $\lg |\varphi_\tau - \varphi_H|$ и $\lg \frac{i_H - i_\tau}{i_H i_\tau^n}$ от логарифма концентрации стирола и MMA и от логарифма плотности тока, построенные по данным рис. 2–4 при $\tau=2$ мин. Эти зависимости прямолинейны

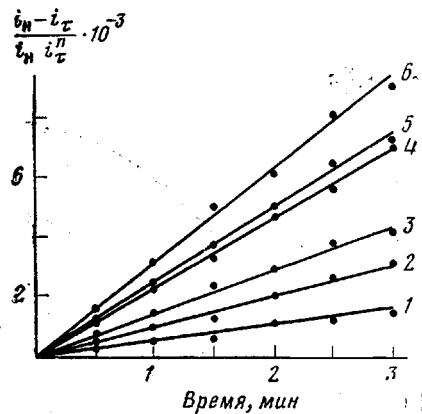


Рис. 4

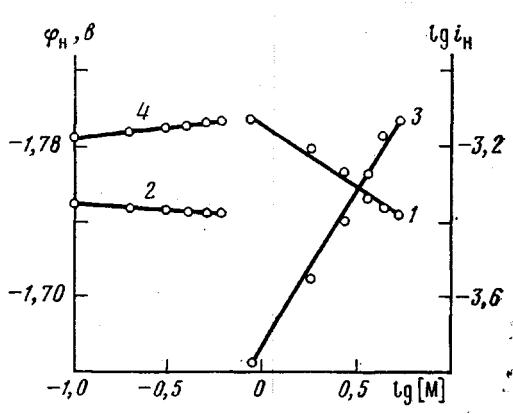


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость величины $\frac{i_H - i_\tau}{i_H i_\tau^n}$ от τ при $n=1,0$ и $\varphi=-1,7$; $b; d=0,9/0,1$ (1); $1,8/0,2$ (2); $2,7/0,3$ (3); $3,6/0,4$ (4); $4,5/0,5$ (5); $5,4/0,6$ (6)

Рис. 5. Зависимости φ_H (1) и $\lg i_H$ (3) от логарифма концентрации стирола при концентрации MMA $0,6 M$ и зависимости φ_H (2) и $\lg i_H$ (4) от логарифма концентрации MMA при концентрации стирола $5,4 M$

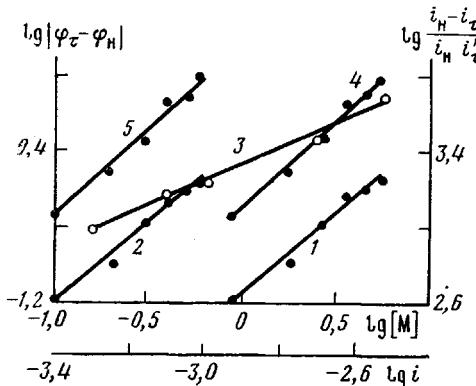


Рис. 6. Зависимости $\lg |\varphi_\tau - \varphi_H|$ от логарифма концентрации стирола (1), от логарифма концентрации MMA (2) и от логарифма плотности тока (3). Зависимости $\lg [(i_H - i_\tau) / i_H i_\tau^n]$ от логарифма концентрации стирола (4) и от логарифма концентрации MMA (5)

и имеют угловые коэффициенты

$$\left(\frac{\partial \lg |\varphi_\tau - \varphi_H|}{\partial \lg i} \right)_{c, [\text{MMA}], \tau} = 0,88$$

$$\left(\frac{\partial \lg |\varphi_\tau - \varphi_H|}{\partial \lg c} \right)_{i, \tau, d} = \left(\frac{\partial \lg |\varphi_\tau - \varphi_H|}{\partial \lg [\text{MMA}]} \right)_{i, \tau, d} = 0,85$$

$$\left(\frac{\partial \lg \frac{i_H - i_\tau}{i_H i_\tau^n}}{\partial \lg c} \right)_{\varphi, \tau, d} = \left(\frac{\partial \lg \frac{i_H - i_\tau}{i_H i_\tau^n}}{\partial \lg [\text{MMA}]} \right)_{\varphi, \tau, d} = 0,92,$$

которые хорошо согласуются с теоретическими значениями.

Величина углового коэффициента $\frac{\partial \lg |\varphi_\tau - \varphi_H|}{\partial \lg i}$, согласно уравнению (10), равна показателю степени n и приближается к значению 1,0. Это

свидетельствует об анионном механизме сополимеризации стирола и ММА при образовании сополимера.

Предложенные в настоящей работе уравнения справедливы при отсутствии диффузионных ограничений и побочных реакций (рекомбинация радикалов, дальнейшее электроокисление или электровосстановление активных центров и т. д.). Это допущение справедливо при высоком содержании мономеров в растворе и низких плотностях тока, когда концентрация образующихся активных центров очень мала [2]. Кинетическое уравнение (1) и все вытекающие из него выводы нельзя применять при большой степени покрытия поверхности электрода сополимерной пленкой.

При выяснении механизма электрохимической полимеризации необходимо учитывать возможность изменения природы разряжающихся частиц, образующих активные центры, а также плотности и толщины полимерной пленки, если измерения проводятся в широких пределах потенциалов и плотности тока.

1-ый Ленинградский медицинский
институт им. И. П. Павлова

Поступила в редакцию
30 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Колзунова, Н. Я. Коварский, Полимерные покрытия на металлах, «Наука», 1976, стр. 54.
2. Г. С. Шаповал, Т. Э. Липатова, Электрохимическое инициирование полимеризации, «Наукова думка», 1977, стр. 12.
3. К. Феттер, Электрохимическая кинетика, «Химия», 1967, стр. 153.
4. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 6.
5. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971, стр. 218.
6. Л. А. Коршиков, А. П. Карпинец, В. Д. Безуглый, Электрохимия, 10, 990, 1974.
7. В. Д. Безуглый, А. П. Карпинец, Л. А. Коршиков, Электрохимия, 11, 1253, 1975.
8. В. Д. Безуглый, А. П. Карпинец, Электрохимия, 13, 1764, 1977.
9. В. L. Funt, T. I. Blain, R. A. Young, Amer. Chem. Soc., Polymer Prepr., 11, 1, 1970.

THE STUDY OF COPOLYMER FORMATION PROCESS ON ELECTRODE SURFACE DURING ELECTROCHEMICAL INITIATION OF POLYMERIZATION

Zytner Ya. D., Makarov K. A.

Summary

For the copolymer formation process on electrode surface because of the electrochemical initiation of monomers polymerization, the dependences of electrode potential and current density on the polarization time and monomers concentration for the galvanostatic and potential-static regimes, have been derived. An analysis of theoretical equations allows to make the conclusions of the type of electrochemical initiation (direct or indirect) and of the copolymerization mechanism (radical or ionic). The theoretical dependences obtained were confirmed experimentally at the study of electrochemical initiation process of polymerization of styrene and methylmethacrylate mixture.
