

тицами и последующего их разрушения. Первый случай характерен для разрушения сплошных тел, второй — для разрушения дисперсных структур [8]. Следовательно, в случае формования пленок из дисперсий сополимера в тетрадекане пластификация материала происходит только в области действия контактных напряжений и не распространяется на всю поверхность частиц, как в случае получения пленок в присутствии ДОФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Весная Т. М., Грибкова Н. Я., Козлов П. В. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с.
2. Весная Т. М., Грибкова Н. Я., Козлов П. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2715.
3. Воюцкий С. С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М. Гос. изд-во научно-техн. лит., 1960, с. 244.
4. Kambour R. P. Macromolec. Rev., 1973, v. 7, № 1, p. 310.
5. Gent A. N. J. Mater. Sci., 1970, v. 5, № 11, p. 925.
6. Okamoto H., Ohd Y. Polimer, 1980, v. 21, № 8, p. 859.
7. Трилор Л. Введение в науку о полимерах. М.: Мир, 1973, с. 238.
8. Бабак В. Г. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, М.: Ин-т физической химии АН ССР, 1974, 20 с.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт лакокрасочной
промышленности

Поступила в редакцию
29.VI.1981

УДК 541.64:537:547.1'128

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКИ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛАТМЕТИЛДИЭТОКСИМЕТИЛСИЛАНА

Зытнер Я. Д., Лебедкина О. Е., Островидова Г. У.,
Макаров К. А.

В процессе электрохимически инициированной полимеризации электролит не только определяет электропроводность раствора, но может также принимать участие в электрохимической реакции образования активных центров и влиять на все стадии процесса полимеризации [1]. Однако влияние электролита на образование полимера на поверхности электрода в процессе электрохимически инициированной полимеризации недостаточно изучено, а исследование этого вопроса представляет теоретическое и практическое значение для получения полимерных покрытий.

В настоящей работе исследовано влияние перхлоратов щелочных металлов на процесс получения полимерной пленки, образующейся в результате электрохимически инициированной полимеризации метакрилатметилдиэтоксиметилсилина (30 об. %).

В качестве растворителя применяли ДМФ (70 об. %). Мономер и растворитель очищали от следов воды известными способами, а затем перегоняли под вакуумом [2]. Соли марки х. ч. тщательно сушили перед приготовлением растворов.

Измерения проводили при постоянном потенциале на потенциостате П-5827 с использованием трехэлектродной ячейки в атмосфере аргона при 25°. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод типа ЭВЛ-1МЗ. Рабочий электрод изготавливали из алюминиевой пластины ($S=10^{-4}$ м²), а противоэлектрод — из платиновой проволоки.

При включении постоянного потенциала величина плотности тока резко возрастает и достигает начального значения i_0 при котором на электроде протекает электрохимическая реакция образования активных центров полимеризации. Затем величина плотности тока начинает уменьшаться

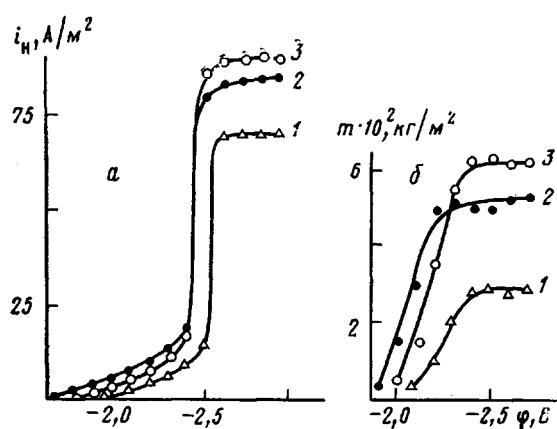


Рис. 1

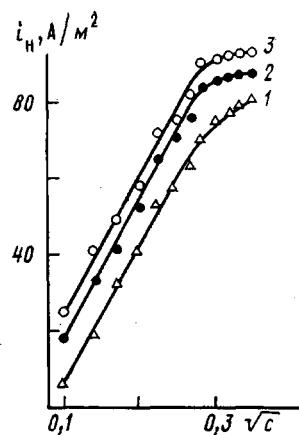


Рис. 2

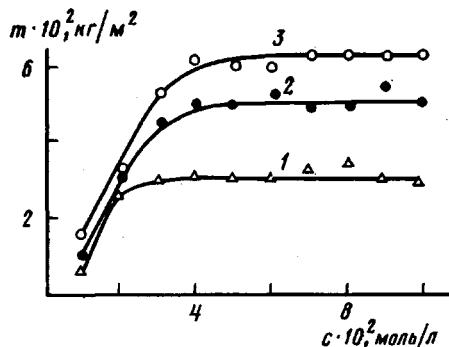


Рис. 3

Рис. 1. Зависимости начальной плотности тока (а) и массы полимерной пленки (б) от величины катодного потенциала. Здесь и на рис. 2, 3: 1 – LiClO_4 , 2 – NaClO_4 , 3 – KClO_4 . Концентрация соли 0,08 моль/л, время процесса 10 мин (б)

Рис. 2. Зависимости начальной плотности тока от \sqrt{c} . Потенциал катода – 2,6 В

Рис. 3. Зависимости массы полимерной пленки от концентрации соли. Потенциал катода – 2,6 В, время процесса 10 мин

в результате роста полимерной пленки на поверхности электрода [2]. Согласно работе [3], электрохимическая реакция образования активных центров в аprotонном растворителе ДМФ связана с восстановлением на рабочем электроде ионов щелочных металлов до атомов, которые затем при взаимодействии с молекулами мономера образуют анион-радикалы.

На рис. 1, а показаны зависимости начальной плотности тока от величины катодного потенциала рабочего электрода, полученные при потенциостатических условиях для различных перхлоратов щелочных металлов. Эти зависимости представляют собой обычные поляризационные кривые. Из рис. 1, а видно, что катодный потенциал восстановления ионов щелочных металлов в ряду $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Li}^+$ сдвигается в более отрицательную область. Такой порядок восстановления ионов не соответствует их расположению в ряду по размерам ионных радиусов $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$, а согласуется с рядом потенциалов полярографических полуволн $\Phi_{\frac{1}{2}}$. Так, значения $\Phi_{\frac{1}{2}}$, полученные в ДМФ при восстановлении ионов $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Li}^+$, соответственно равны –1,63, –1,67 и –1,92 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения [4]. Электрохимическая реакция восстановления ионов лития часто оказывается необратимой во многих растворителях [5]. Сильное отличие потенциала восстановления и потенциала полуволны для ионов лития, очевидно, связаны с тем, что эти ионы имеют маленький радиус и намного сильнее сольватированы, чем ионы натрия и калия [6]. Например, в ДМФ радиус сольватированного иона лития равен 5,10 Å и значительно отличается от величин радиусов сольватированных ионов натрия и калия, которые равны соответственно 4,46 и 4,36 Å.

При больших катодных потенциалах на кривых $i_H - \varphi$ (рис. 1, а) наблюдали площадки предельного тока, связанные с диффузионными ограничениями массопереноса. Величина предельного тока возрастает с уве-

личением ионного радиуса в ряду Li^+ , Na^+ , K^+ . Рассмотрим этот вопрос подробно. Величина предельного тока диффузии i_d прямо пропорциональна концентрации разряжающихся частиц на катоде [7], т. е. концентрации ионов щелочных металлов $[\text{Me}^+]$

$$i_d = B[\text{Me}^+], \quad (1)$$

где B — постоянная величина, содержащая коэффициент диффузии ионов и толщину диффузионного слоя.

При одинаковой концентрации с раствором солей щелочных металлов концентрация ионов определяется константой диссоциации K , так как в средах с диэлектрической постоянной менее 50 соли металлов не полностью диссоциированы на ионы [5]

$$[\text{Me}^+] = \sqrt{Kc} \quad (2)$$

Увеличение размера катиона при переходе от Li^+ к K^+ приводит к повышению степени и константы диссоциации соли из-за ослабления энергии электростатического взаимодействия с повышением размера несольватированного катиона [6]. Этот вывод подтверждается кондуктометрическими данными. Так, в ДМФ эквивалентная электропроводность, рассчитанная по ионным подвижностям, возрастает в ряду солей LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 и равна соответственно 77,4; 82,3 и 83,2 $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ [6]. Следовательно, при переходе от LiClO_4 к KClO_4 повышается концентрация ионов щелочного металла в растворе и предельная плотность тока.

На рис. 1, б приведены зависимости массы полимерной пленки от величины катодного потенциала, полученные в потенциостатическом режиме для различных перхлоратов щелочных металлов. Эти зависимости аналогичны зависимостям $i_n - \varphi$ (рис. 1, а), так как масса полимера, образующегося на электроде, пропорциональна величине плотности тока [2]

$$m = L \frac{k_p}{k_o^n} i^n [\text{M}] \tau, \quad (3)$$

где k_p и k_o — соответственно константы скоростей реакций роста и обрыва цепи; $[\text{M}]$ — концентрация мономера; τ — время процесса; n — показатель степени, равный 0,5 и 1,0 соответственно для бимолекулярного и мономолекулярного обрыва цепи; L — множитель, содержащий постоянные величины и учитывающий эффективность инициирования.

Порядок потенциалов, при которых наблюдали выделение полимера на электроде, соответствует ряду потенциалов восстановления ионов щелочных металлов. При больших значениях катодного потенциала, когда плотность тока достигает предельного значения, масса полимерной пленки не зависит от потенциала электрода и возрастает с увеличением радиуса катиона щелочного металла.

На рис. 2 показаны зависимости начальной плотности тока от корня квадратного из концентрации соли щелочного металла, полученные при постоянном катодном потенциале $\varphi = -2,6$ В. При этом значении катодного потенциала начальная плотность тока достигает предельного значения (рис. 1, а). Тогда, согласно уравнениям (1) и (2)

$$i_d = B \sqrt{Kc}$$

Уравнение (3) хорошо согласуется с полученными экспериментальными результатами. Как видно из рис. 2, зависимости i_n от \sqrt{c} прямолинейны, а значения i_n возрастают с увеличением размера катиона щелочного металла и константы диссоциации соли. Отклонение от прямолинейной зависимости при большой концентрации соли ($c > 0,1$ моль/л) связано с ассоциацией и образованием ионных тройников.

Увеличение концентрации соли вначале повышает массу полимерной пленки (рис. 3), так как возрастает плотность тока. Однако при $c > 0,03$ моль/л масса полимерной пленки практически не зависит от содержания соли в растворе. Это связано с диффузионными ограничениями, возникающими в результате роста толщины полимерной пленки [3].

Полученные результаты показывают, что в том случае, когда соль является электрохимическим инициатором, влияние размера катиона на процесс образования полимерной пленки главным образом связано с изменением плотности тока и скорости электрохимической реакции образования активных центров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шаповал Г. С., Липатова Т. Э. Электрохимическое инициирование полимеризации. Киев: Наукова думка, 1977, с. 105.
2. Зытнер Я. Д., Макаров К. А. Электрохимия, 1980, т. 16, № 1, с. 28.
3. Зытнер Я. Д., Макаров К. А., Лебедкина О. К. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 944.
4. Манн Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных системах. М.: Химия, 1974, с. 480.
5. Электрохимия металлов в неводных растворах. М.: Мир, 1974, с. 419.
6. Фиалков Ю. Я., Жигомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973, с. 225, 255, 297.
7. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967, с. 182.

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

Поступила в редакцию
30.VI.1981

УДК 541.64:536.6

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИАМИДОВ

*Старикова Н. А., Медведь З. Н., Маляцкий В. А.,
Герасимов В. Д.*

Ароматические полиамиды — гомополимеры и ряд сополимеров — способны к термической кристаллизации и кристаллизации под воздействием сред, вызывающих набухание. Для улучшения технологических и физико-механических свойств материалов полиамиды, предназначенные для переработки в пластмассы и пленки, как правило, получают и используют в аморфном состоянии. Для гомополимеров этого класса соединений было установлено [1], что в пределах рентгеноаморфного состояния они могут обладать различной степенью упорядоченности; это оказывает значительное влияние на свойства материалов и изделий из них. Количественно охарактеризовать структурные изменения поли-*m*-фениленизофталамида (фенилона) на начальной стадии упорядочения, когда чувствительности рентгенографического метода недостаточно для их оценки, можно с помощью калориметрии (определение теплот растворения [2]).

Полностью ароматический сополиамид фенилон С2 не кристаллизуется ни термически [3], ни под воздействием (в процессе синтеза) сред, вызывающих набухание. Однако в последнем случае он может изменять свои свойства, что сказывается на прочности пластмассовых изделий, полученных прямым прессованием (таблица).

В настоящей работе изучали возможности применения калориметрического метода для оценки структуры рентгеноаморфного фенилона С2. В таблице приведены значения теплот растворения сополимера в ДМАА.