

УДК 541(64+13)

**ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОДА И РАСТВОРИТЕЛЯ
НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКИ ПРИ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МЕТАКРИЛАТМЕТИЛДИЭТОКСИМЕТИЛСИЛАНА**

**Зытнер Я. Д., Макаров Е. А., Мышиленникова В. А.,
Лебедкина О. К. Прудникова О. Г.**

Методом потенциодинамических поляризационных кривых показано, что в системе метакрилатметилдиэтооксиметилсилан — ДМФ — NaClO_4 , активные центры полимеризации образуются в результате электрохимической реакции восстановления ионов Na^+ в области катодного потенциала — 2,0—2,8 В, а при катодных потенциалах отрицательнее 2,8 В в результате восстановления ДМФ и мономера. Исследовано влияние добавок толуола и ацетонитрила на образование полимерной пленки. Уменьшение диэлектрической проницаемости среды при добавлении в систему толуола влияет как на электрохимическую реакцию восстановления ионов Na^+ , так и на процесс полимеризации за счет изменения константы диссоциации электролита и константы скорости реакции роста цепи. При добавлении ацетонитрила в систему понижается растворимость полимерной пленки и увеличивается ее масса. Выведено теоретическое уравнение, связывающее значение предельной плотности тока в процессе роста толщины полимерной пленки, и проведена его экспериментальная проверка при добавлении в систему ацетонитрила.

Образование полимера на поверхности электрода зависит как от его растворимости в системе, взятой для электрохимически инициированной полимеризации (ЭХИП), так и от величины потенциала электрода, определяющего природу активных центров и скорость полимеризации. Изменение растворимости полимера в системе легко регулируется добавкой различных растворителей и разбавителей, влияющих на разность параметров растворимости и, следовательно, на текстуру полимерной пленки [1].

В данной работе исследовано влияние потенциала катода и добавок ацетонитрила и толуола на образование полимерной пленки при ЭХИП, протекающей в системе мономер — метакрилатметилдиэтооксиметилсилан (30 об. %) (растворитель — ДМФ (70 об. %), электролит — перхлорат натрия).

Измерения проводили на потенциостате П-5827 с использованием трехэлектродной ячейки при 25°. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод типа ЭВЛ-1М3. Рабочий электрод изготавливали из алюминиевой пластины ($s=10^{-4}$ м²). Противоэлектродом служил алюминиевый цилиндр.

На рис. 1, а показаны потенциодинамические поляризационные кривые, полученные в ДМФ-растворе перхлората натрия (0,082 моль/л) без добавки мономера (кривая 1) и с добавкой мономера (кривые 2—6). Как видно из рис. 1, а (кривая 1), потенциодинамическая кривая имеет две площадки предельного тока. Первая площадка предельного тока соответствует процессу восстановления ионов натрия. Это подтверждается повышением предельной плотности тока, соответствующей первой площадке, при увеличении концентрации перхлората натрия. Величина катодного потенциала, при котором начинается процесс восстановления катиона щелочного металла, зависит от природы электрода и фонового электролита и для ДМФ находится в области потенциалов —1,6 В — 2,0 В [2]. Как было показано в работе [3], в области катодных потенциалов отрицательнее —1,6 В ионы натрия в аprotонном растворителе ДМФ восстанавливаются

на катоде и инициируют анионную полимеризацию за счет взаимодействия с молекулами мономера.

Вторая площадка предельного тока на потенциодинамической поляризационной кривой (рис. 1, a, кривая 1) относится к восстановлению растворителя ДМФ. Величина катодного потенциала, при котором начинается восстановление ДМФ, равна $-2,8-2,9$ В и хорошо согласуется с лит. данными [4, с. 157].

При добавлении мономера к ДМФ вторая площадка исчезает, а в конце потенциодинамической кривой появляется максимум (рис. 1, a, кривая 2). Это связано с совместным восстановлением мономера и ДМФ на катоде. Однако потенциалы начала восстановления мономера и ДМФ можно разделить лишь при высокой скорости развертки потенциала 20–

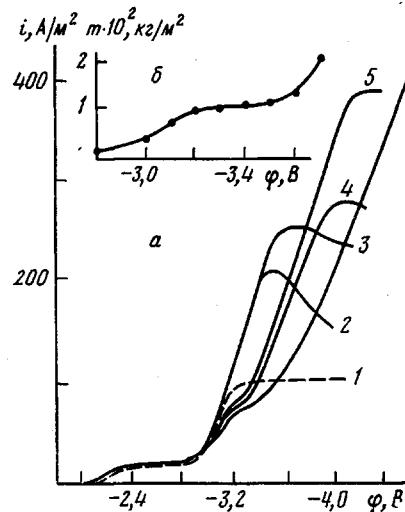


Рис. 1

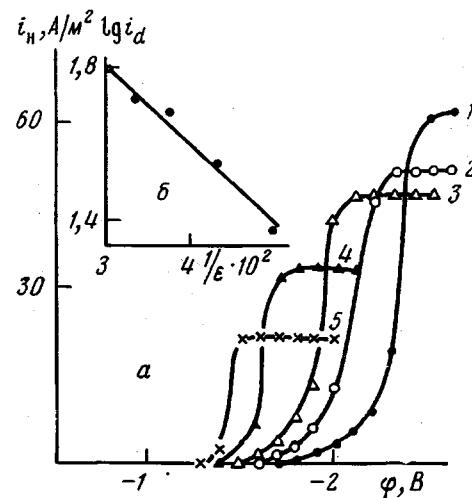


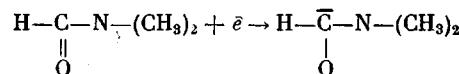
Рис. 2

Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые (а) и зависимость массы полимерной пленки от величины катодного потенциала (б). Скорость развертки потенциала 4 (1), 8 (2), 20 (3), 40 (4), 80 мВ/с (5). Кривая 1 получена в ДМФ-растворе NaClO_4 без добавки мономера

Рис. 2. Зависимости начальной плотности тока от величины катодного потенциала при содержании толуола в системе 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 об. % (5) (а) и логарифма начальной предельной плотности тока от обратной величины диэлектрической проницаемости (б)

80 мВ/с (рис. 1, a, кривые 4–6), когда полимерная пленка практически не успевает образоваться на поверхности электрода и не искажает вид потенциодинамической поляризационной кривой. Как видно из рис. 1, a (кривые 4–6), при высокой скорости развертки потенциала на потенциодинамической кривой появляется новая волна при потенциале $\sim -3,2$ В, соответствующая восстановлению мономера. Уменьшение тока в конце потенциодинамической кривой (рис. 1, a, кривые 2–5) вызвано диффузионными затруднениями в результате образования полимерной пленки на поверхности электрода.

Таким образом, результаты, полученные из потенциодинамических кривых, показывают, что в области потенциалов $-2,8$ В– $-3,2$ В инициирование полимеризации происходит в основном за счет активных центров, образующихся при восстановлении ДМФ [5, с. 601]



В области катодных потенциалов отрицательнее $-3,2$ В инициирование полимеризации происходит также благодаря активным центрам, получающимся при восстановлении мономера. Эти выводы согласуются с

экспериментальными результатами по исследованию зависимости массы полимерной пленки от потенциала электрода (рис. 1, б). Как видно из рис. 1, б, интенсивное образование полимерной пленки происходит при потенциалах отрицательнее $-2,8$ В, когда активные центры образуются не только в результате восстановления ионов натрия с последующим их взаимодействием с молекулами мономера, но и за счет непосредственного восстановления на катоде ДМФ и мономера. Так как ДМФ относится к аprotонным растворителям, полимеризация, очевидно, протекает по анионному механизму [5, с. 673].

Проведенные исследования по растворимости золь-фракции полимера в различных растворителях показали, что полимер, образующийся на электроде, ограничен растворим в ДМФ¹. Растворяющая способность толуола ниже, чем ДМФ. Ацетонитрил обладает плохой растворяющей способностью по отношению к золь-фракции полимера.

Сравнение диэлектрической проницаемости растворителей показывает, что толуол имеет более низкую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon_r=2,4$), чем ДМФ ($\epsilon_r=36,7$) [4, с. 76]. В то же время диэлектрические проницаемости ацетонитрила и ДМФ практически одинаковы. Кроме того, низкие сольватирующие способности ацетонитрила и толуола по отношению к катионам при добавке их в систему не вызывают заметного изменения энергии сольватации ионов натрия молекулами ДМФ [4, с. 164]. Следовательно, добавление толуола в систему, взятую для ЭХИП, будет в основном уменьшать диэлектрическую проницаемость среды, а добавление ацетонитрила должно приводить к понижению растворимости полимера.

Влияние добавки толуола на образование полимерной пленки изучали при катодных потенциалах, не превышающих $-2,6$ В, так как при более отрицательных потенциалах может происходить восстановление толуола. В то же время ацетонитрил не восстанавливается до потенциалов $-3,2$ В.

При включении заданного катодного потенциала наблюдается быстрое возрастание плотности тока до начального значения i_n , определяющего скорость электрохимической реакции образования активных центров, затем величина плотности тока начинает уменьшаться во времени в результате роста полимерной пленки на поверхности электрода.

На рис. 2, а показаны зависимости начальной плотности тока, не иска-женной образованием полимерной пленки на поверхности электрода, от катодного потенциала при различном содержании толуола в ДМФ-раство-ре перхлората натрия (0,025 моль/л) и мономера. Согласно рис. 2, а, начальная плотность тока i_n при увеличении катодного потенциала постепенно повышается и достигает предельного значения. Величина начальной предельной плотности тока i_d пропорциональна концентрации разряжающихся на электроде частиц [6]. Как было показано ранее, при катодных потенциалах, не превышающих $-2,8$ В, на электроде восстанавливаются ионы натрия, равновесная концентрация которых зависит от величины константы диссоциации перхлората натрия². Следовательно, начальная предельная плотность тока в этом случае пропорциональна концентрации ионов натрия (Na^+) и зависит от величины константы диссоциации электролита K_d

$$i_d = \frac{zFD_{\text{Na}^+}}{\delta} [\text{Na}^+] = \frac{zFD_{\text{Na}^+}}{\delta} \sqrt{K_d c}, \quad (1)$$

где z — число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции; F — число Фарадея; D_{Na^+} — коэффициент диффузии ионов Na^+ ; δ — толщина диффузионного слоя; c — концентрация перхлората натрия.

Уменьшение i_d при добавке толуола в ДМФ (рис. 2, а) связано с понижением диэлектрической проницаемости среды и, следовательно, с уменьшением константы диссоциации электролита [7, с. 215]³.

¹ Растворимость золь-фракции оценивали отношением числа молей осадителя (воды) к числу молей растворителя (ДМФ).

² В неводных растворителях с диэлектрической проницаемостью $\epsilon < 50$ большинство солей — слабые электролиты [7, с. 114].

³ Прямолинейность функции $\lg K_d$ от $1/\epsilon$ особенно четко выявляется в смешан-

$$\lg K_d = A - \frac{B}{\epsilon}, \quad (2)$$

где величина A связана только со свойствами данного электролита, а B — со свойствами растворителя.

Объединяя уравнения (1) и (2), получим

$$\lg i_d = L - \frac{B}{2\epsilon}, \quad (3)$$

где

$$L = \frac{1}{2} A + \lg \frac{zFD_{Na^+}\sqrt{c}}{\delta}$$

Теоретическое уравнение (3) хорошо согласуется с полученными экспериментальными результатами (рис. 2, б). Для расчета диэлектрической проницаемости среды в смешанном растворителе применяли уравнение, которое справедливо при отсутствии сильного взаимодействия между компонентами [7, с. 137]

$$\epsilon = \epsilon_t V_t + \epsilon_d V_d, \quad (4)$$

где V_t и V_d — объемные доли толуола и ДМФ; ϵ_t и ϵ_d — диэлектрические проницаемости толуола и ДМФ. Масса полимерной пленки при увеличении содержания толуола в системе вначале возрастает, достигает максимума, а затем уменьшается (рис. 3, а). При небольших добавках толуола в основном понижается скорость растворения полимера и поэтому масса полимерной пленки первоначально повышается. При дальнейшем увеличении содержания толуола в системе в результате понижения диэлектрической проницаемости среды происходит уменьшение константы скорости реакции роста цепи и, следовательно, скорости образования полимера. В этом случае уменьшение скорости образования полимера на электроде происходит в большей степени, чем понижение скорости его растворения в системе. Это приводит к уменьшению массы полимерной пленки.

Влияние диэлектрической проницаемости среды на константу скорости реакции k_p , в которой участвуют полярные частицы, определяется следующей зависимостью [7, с. 332; 8]:

$$\lg k_p = X - Y \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}, \quad (5)$$

где X и Y — постоянные величины.

Масса полимера, образующегося на единице поверхности электрода, пропорциональна времени процесса τ и разности скоростей реакции роста цепи v_p и растворения полимера v_s .

$$m = \gamma (v_p - v_s) \tau = \gamma v_p (1 - l) \tau, \quad (6)$$

где γ — коэффициент пропорциональности; l — множитель, связывающий скорости реакции роста цепи и растворения

$$v_s = l v_p \quad (0 < l < 1)$$

Согласно работе [9], скорость реакции роста цепи

$$v_p = k_p [M] \left(\frac{f i}{z F k_o} \right)^n, \quad (7)$$

где k_p и k_o — соответственно константы скоростей реакции роста и обрыва цепи; f — эффективность инициирования; $[M]$ — концентрация мономера; n — показатель степени, равный соответственно для мономолекулярного и биомолекулярного обрыва цепи 1,0 и 0,5.

ных растворителях, один из компонентов которых обладает значительно большей энергией сольватации по сравнению с другим.

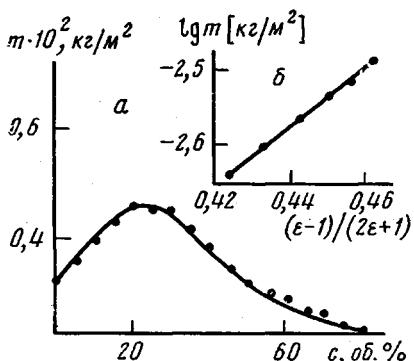


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости массы полимерной пленки от содержания толуола в системе (а) и логарифма массы полимерной пленки от $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ при содержании толуола в системе более 50 об. % (б). Плотность тока 25 А/м²

Рис. 4. Зависимости начальной плотности тока ($1'-4'$) и массы полимерной пленки ($1'-4'$) от величины катодного потенциала при содержании ацетонитрила в системе 0 ($1, 1'$), 10 ($2, 2'$), 20 ($3, 3'$), 30 об. % ($4, 4'$)

Объединяя уравнения (5)–(7), получим при $i=\text{const}$ и $\tau=\text{const}$

$$\lg m = Q - Y \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}, \quad (8)$$

где

$$Q = X + \lg \gamma (1-l) [M] \tau \left(\frac{fi}{zFk_0} \right)$$

Теоретическое уравнение (8) хорошо согласуется с экспериментальными данными при содержании толуола в системе более 50% (рис. 3, б), когда практически скорость растворения полимера мало меняется ($l=\text{const}$).

На рис. 4 показаны зависимости начальной плотности тока от катодного потенциала при различном содержании ацетонитрила в ДМФ-растворе перхлората натрия (0,082 моль/л) и мономера. Эти зависимости получены в области катодных потенциалов $-2,8$ – $-3,2$ В, в которой, как было показано ранее, на электроде происходит восстановление ДМФ⁴. Как видно из рис. 4 (кривые $1'-4'$), при увеличении содержания ацетонитрила в системе происходит уменьшение начальной плотности тока, связанное с понижением концентрации ДМФ. В этом случае диэлектрическая проницаемость среды остается постоянной.

Добавка ацетонитрила в небольшом количестве в систему повышает массу полимерной пленки (рис. 4, кривые $1'-4'$), так как ацетонитрил практически не влияет на сольватацию катионов и ионизирующую способность системы, а значительно уменьшает растворимость полимера. В то же время при полной замене в системе растворителя ДМФ на ацетонитрил на электроде не наблюдали образования полимерной пленки, так как ацетонитрил слабо сольватирует катионы [10, с. 99], и, следовательно, в ацетонитриле практически отсутствуют свободные ионы и рост цепи возможен только на ионных парах [11].

Рассмотрим подробно влияние добавки ацетонитрила на зависимость плотности тока от времени процесса при постоянном потенциале. В тех случаях, когда скорость образования полимера значительно превышает

⁴ В области катодных потенциалов, не превышающих $-2,8$ В, добавка ацетонитрила практически не влияет на процесс образования полимерной пленки.

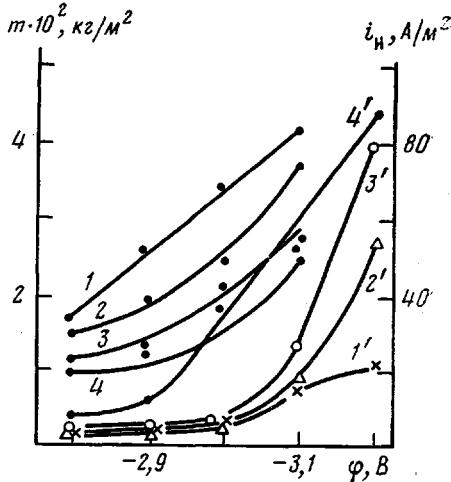


Рис. 4

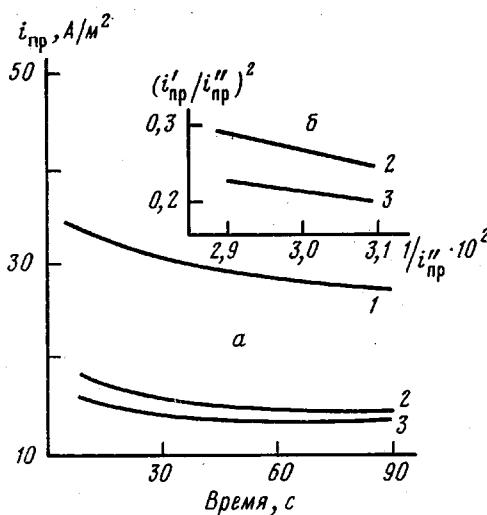


Рис. 5. Зависимости предельной плотности тока от времени процесса (a) и зависимости $(i'_{np}/i''_{np})^2$ от $1/i''_{np}$ (б) при содержании ацетонитрила в системе 0 (1), 20 (2), 30 об.% (3). Катодный потенциал -3,0 В

скорость его растворения в системе, полимер быстро покрывает всю поверхность электрода, и изменение тока во времени при $\varphi = \text{const}$ в основном связано с диффузионными ограничениями, вызванными ростом толщины полимерной пленки [12]. Абсолютное значение предельной плотности тока диффузии через полимерную пленку при стационарных условиях протекания процессов полимеризации и диффузии, по закону Фика [6].

$$i_{np} = \frac{zFD_A[A]}{v_A h}, \quad (9)$$

где h — толщина полимерной пленки; $[A]$ — концентрация на границе полимерная пленка — раствор компонента системы А, из которого на поверхности электрода образуются активные центры; D_A — коэффициент диффузии компонента А к поверхности электрода через полимерную пленку; v_A — стехиометрический коэффициент для компонента системы А в уравнении суммарной электрохимической реакции.

В нашем случае в области катодных потенциалов $-2,8$ — $-3,2$ В компонентом системы, диффундирующем через полимерное покрытие, является ДМФ.

При равномерном покрытии поверхности электрода его толщина

$$h = \frac{m}{\rho}, \quad (10)$$

где ρ — плотность полимера.

Объединяя уравнения (6), (9) и (10), получим, что предельная плотность тока обратно пропорциональна времени процесса

$$i_{np} = \frac{zFD_A[A]\rho}{v_A \gamma (v_p - v_s) \tau} \quad (11)$$

Рассмотрим две системы, взятые для ЭХИП, отличающиеся различной растворимостью полимера. Допустим, что в первой системе полимер плохо растворяется, а во второй системе необходимо учитывать растворимость полимера. При одинаковом времени процесса в режиме постоянного потенциала для этих двух систем, согласно уравнению (11), имеем

$$\frac{i_{np}'}{i_{np}''} = \frac{D_A' \rho' (v_p'' - v_s'')}{D_A'' \rho'' v_p'} \quad (12)$$

После подстановки уравнения (7) в уравнение (12) получим

$$\left(\frac{i_{np}'}{i_{np}''} \right)^{n+1} = a - \frac{bv_s''}{(i_{np}'')^n}, \quad (13)$$

где

$$a = \frac{k_p'' D_A' \rho'}{k_p' D_A'' \rho''} \cdot \left(\frac{f' k_o'}{f' k_o''} \right)^n, \quad b = \frac{D_A' \rho'}{D_A'' \rho'' k_p' [M]} \cdot \frac{z E k_o'}{f'} \cdot n$$

В уравнениях (12) и (13) обозначения с одним и двумя штрихами относятся соответственно к первой и второй системам, причем для первой системы понятно, что $v'_1=0$. В нашем случае i_{np}' соответствует предельной плотности тока в системе, содержащей добавку ацетонитрила и плохо растворяющей полимерную пленку, а i_{np}'' относится к системе без добавки ацетонитрила.

На рис. 5, а показана зависимость предельной плотности тока от времени в процессе роста толщины полимерной пленки при постоянном потенциале катода $-3,0$ В. Зависимости $(i_{np}'/i_{np}'')^{n+1}$ от $1/(i_{np}'')^n$, построенные по данным рис. 5, а, прямолинейны (рис. 5, б) и хорошо согласуются с теоретическим уравнением (13). При построении этих зависимостей принимали, что $n=1$, так как в аprotонной среде на катоде полимеризация протекает по анионному механизму с мономолекулярным обрывом цепи [10, с. 17].

Таким образом, полученные результаты показывают, что изменения диэлектрической проницаемости среды влияют как на электрохимическую реакцию образования активных центров, так и на процесс образования полимерной пленки в результате изменения константы диссоциации электролита и константы скорости реакции роста цепи. При постоянстве диэлектрической проницаемости среды добавка разбавителя уменьшает концентрацию растворителя и скорость растворения полимера, образующегося на электроде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дринберг С. А., Ицко Э. Ф. Растворители для лакокрасочных материалов. Л.: Химия, 1980, с. 15.
2. Тихонов К. И., Агафонова Н. И. Электроосаждение металлов из органических растворителей. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1979, с. 8.
3. Зытнер Я. Д., Лебедкина О. К., Макаров К. А. Изв. высш. учебн. заведений. Химия и химическая технология, 1981, т. 24, № 9, с. 1147.
4. Электрохимия металлов в неводных растворах/Пер. с англ. М.: Мир, 1974. 440 с.
5. Электрохимия органических соединений/Пер. с англ. М.: Мир, 1976. 732 с.
6. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1976, с. 187.
7. Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. 376 с.
8. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974, с. 310.
9. Зытнер Я. Д., Макаров К. А. Электрохимия, 1980, т. 16, № 1, с. 28.
10. Шаповал Г. С., Липатова Т. Э. Электрохимическое инициирование полимеризации. Киев: Наукова думка, 1977. 235 с.
11. Шварц М. Анионная полимеризация/Пер. с англ. М.: Мир, 1971, с. 404.
12. Зытнер Я. Д., Макаров К. А., Лебедкина О. К. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 944.

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

Поступила в редакцию
22.III.1982

INFLUENCE OF POTENTIAL OF ELECTRODE AND OF SOLVENT ON THE FORMATION OF POLYMER FILM DURING ELECTROCHEMICALLY INITIATED POLYMERIZATION OF METHACRYLATEMETHYLDIETHOXYMETHYL SILANE

*Zytner Ya. D., Makarov K. A., Myshlennikova V. A.,
Lebedkina O. K., Prudnikova O. G.*

Summary

The system: methacrylatemethyldiethoxymethyl silane – DMFA–NaClO₄ has been studied by potentiodynamic polarization curves method. Active centres of polymerization are shown to be formed as a result of electrochemical reduction of Na⁺ ions in the range of values of catode potential -2.0 – -2.8 V, while for more negative potentials they are formed as a result of reduction of DMFA and monomer. The influence of toluene and acetonitrile additives on the formation of polymer film has been studied. The decrease of inductive capacity of the medium with addition of toluene affects both electrochemical reaction of reduction of Na⁺ ions and the process of polymerization due to the change of the constant of dissociation of electrolyte and the rate constant of chain propagation. With addition of acetonitrile into the system the solubility of polymer film is decreased, and its mass is increased. The theoretical equation relating the value of the limiting density of current during growth of the thickness of polymer film is derived and experimentally checked for addition of acetonitrile into the system.