

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XXV

1983

№ 7

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541(64+13):547.565.2

### ВЛИЯНИЕ ГИДРОХИНОНА НА ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ИНИЦИРОВАНИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Колзунова Л.Г., Коварский Н.Я.

Как известно, гидрохинон относится к тому типу ингибиторов радикальной полимеризации, молекулы которых, взаимодействуя с активными радикалами, насыщают их свободные валентности, а сами превращаются в малоактивные радикалы. При электрохимическом инициировании полимеризации (ЭХИП) мономеров в водных растворах, когда радикальный механизм является единственным возможным, добавление гидрохинона в раствор приводит к замедлению или полному подавлению полимеризации [1]. Однако при одновременном присутствии ионов персульфата и гидрохинона в водной смеси акриловых мономеров ЭХИП, напротив, резко ускоряется [2], причем степень ускорения зависит от соотношения в композиции персульфата и гидрохинона. В настоящей работе рассматриваются причины подобного аномального явления и механизм электрохимических и химических превращений, определяющих скорость образования полимерного продукта на поверхности катода и в объеме раствора.

Исследования проводили в водной мономерной системе, содержащей акриловую кислоту 1,1 моль/л, акриламид 0,056 моль/л, формальдегид 2,6 моль/л [3]. Инициатором служил персульфат аммония или калия в количестве  $1,75 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Содержание гидрохинона в растворе варьировали от  $1,75 \cdot 10^{-5}$  до  $10^{-2}$  моль/л.

ЭХИП осуществляли с помощью потенциостата П-5848 в стеклянном электролизере с диафрагмой из мелкопористого стекла. Катодами служили пластины из различных металлов, анодом — платина. Дегазацию растворов проводили аргоном, который для дополнительной очистки от кислорода и осушки пропускали через раствор пирогаллола и концентрированную серную кислоту. Процесс вели при комнатной температуре.

Акриловую кислоту марки ч. подвергали вакуумной перегонке, акриламид марки ч. перекристаллизовывали по методике работы [4], гидрохинон (высший сорт) очищали возгонкой. Формальдегид использовали в виде 30%-ного водного раствора. Персульфат аммония и калия применяли марки х.ч.

ЭХИП проводили при гальваниостатическом режиме электролиза, позволяющем поддерживать практически постоянной скорость поступления инициирующих частиц с электрода в раствор. Электролиз вели в течение 40 мин с момента окончания индукционного периода.

Ускоряющее действие гидрохинона на рост полимерной пленки на поверхности катода наблюдали лишь в строго определенном интервале его концентраций. При концентрациях гидрохинона  $c_g$ , больших концентраций персульфата  $c_{SO_4^{2-}}$ , наблюдали ингибирование процесса.

ЭХИП в отсутствие гидрохинона происходит под влиянием радикалов

$\text{SO}_4^{2-}$ , образующихся при восстановлении персульфат-ионов на катоде. Введение в электролизный раствор гидрохинона приводит к образованию дополнительного количества  $\text{SO}_4^{2-}$  в результате химического взаимодействия между персульфатом и гидрохиноном. Одновременно образуются семихиноидные радикалы  $\text{CH}^{\cdot}$ , которые могут тормозить полимеризацию, рекомбинируя с радикалами мономера  $\text{R}^{\cdot}$  или с  $\text{SO}_4^{2-}$ . Однако вследствие электрохимического восстановления семихинона до гидрохинона количество  $\text{CH}^{\cdot}$  в зоне реакции уменьшается и тем самым снижается и ингибирующее действие  $\text{CH}^{\cdot}$  на ЭХИП. Таким образом, рассматриваемый механизм — типичный случай наложения на ЭХИП окислительно-восстановительного инициирования полимеризации, где окислитель — персульфат,

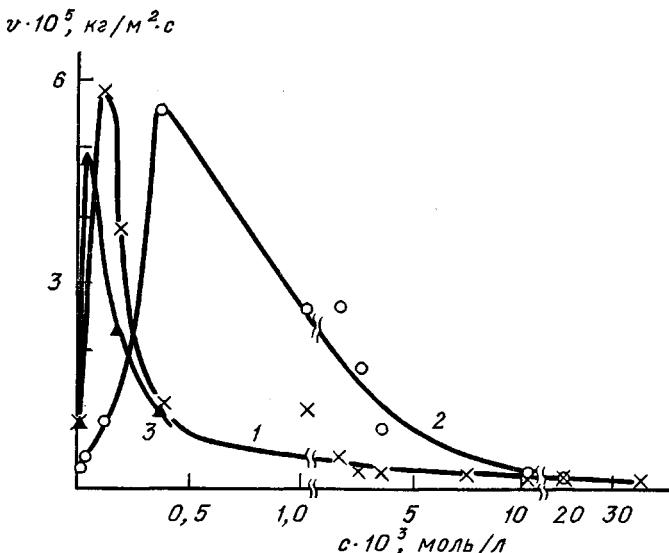
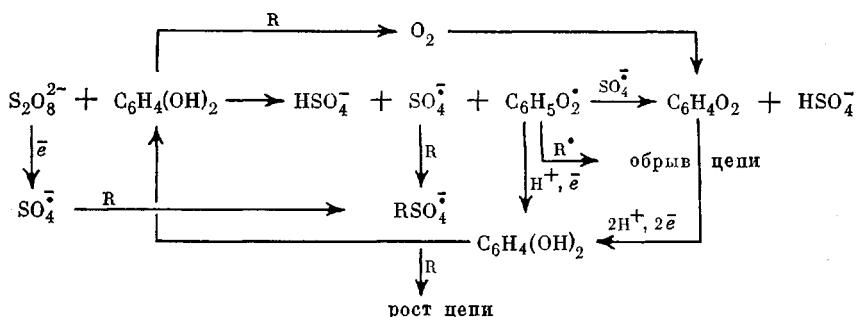


Рис. 1. Влияние концентрации гидрохинона (1, 2) и хинона (3) на скорость роста полимерной пленки на катоде в дегазированном (1, 3) и недегазированном (2) растворах. Плотность тока 1 А/м<sup>2</sup>

а восстановитель — катодная реакция превращения хинона и семихинона в гидрохинон [5]. Это позволяет с учетом всех изложенных ниже экспериментальных данных предположить следующий механизм инициирования полимеризации в присутствии гидрохинона:



При увеличении концентрации гидрохинона от нуля до  $10^{-4}$  моль/л ( $c_{\text{макс}}$ ) (рис. 1) заданная катодная плотность тока (1 А/м<sup>2</sup>) обеспечивает полную регенерацию  $\text{CH}^{\cdot}$  в гидрохинон, благодаря чему количество радикалов  $\text{SO}_4^{2-}$ , идущих непосредственно на инициирование полимеризации, увеличивается. Скорость образования полимерной пленки при этом возрастает в 5 раз. При концентрации гидрохинона в растворе, большей  $c_{\text{макс}}$ ,

при заданной плотности тока не все радикалы  $CX^{\cdot}$  успевают восстановиться. Их избыток вызывает обрыв растущих цепей, уменьшает долю радикалов  $SO_4^{\cdot-}$ , взаимодействующих с мономерами, и снижает положительный инициирующий эффект гидрохинона. При примерном равенстве концентраций персульфата и гидрохинона ( $c_r = 1,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л) на каждый радикал  $SO_4^{\cdot-}$ , полученный при их химическом взаимодействии, приходится примерно такое же количество невосстановленных радикалов  $CX^{\cdot}$ , и инициирующее действие радикалов  $SO_4^{\cdot-}$  оказывается полностью скомпенсированным немедленным обрывом цепей радикалами  $CX^{\cdot}$ . Скорость полимеризации становится при этом такой же, как и в отсутствие гидрохинона. Дальнейшее увеличение концентрации гидрохинона приводит к ингибированию ЭХИП на поверхности металла.

Согласно предложенному механизму, инициирующее действие гидрохинона обеспечивается электрохимической регенерацией его окисленных форм. Поэтому следует ожидать, что введение в полимеризуемый раствор хиона взамен гидрохинона также будет ускорять полимеризацию. Как видно из рис. 1 (кривая 3), инициирующее действие хиона действительно имеет место, причем зависимости скорости образования полимера на электроде от концентрации хиона и гидрохинона подобны. При ЭХИП в хионсодержащем растворе часть тока затрачивается на превращение хиона в гидрохинон, и поэтому на катоде может восстановиться (при прочих равных условиях) меньшее количество радикалов  $CX^{\cdot}$ . В результате требуемая для максимальной скорости роста полимерной пленки полнота восстановления  $CX^{\cdot}$  обеспечивается при концентрации хиона, меньшей  $c_{\max}$ .

Введение в раствор гидрохинона не только увеличивает скорость нарастания полимера на электроде, но и сокращает в 15–20 раз индукционный период полимеризации  $\tau$  (рис. 2, кривая 1).  $\tau$  становится минимальным при  $c_{\max}$ . Дальнейшее увеличение концентрации гидрохинона в растворе практически не меняет индукционного периода вплоть до концентрации гидрохинона, равной мольной концентрации персульфата, после чего  $\tau$  вновь возрастает. Указанную закономерность можно объяснить тем, что выделение полимера на электроде зависит от его концентрации в растворе  $c_n$  и молекулярной массы  $M$  [3]. Чем больше  $c_n$  и  $M$ , тем меньше подвижность, растворимость и вероятность отвода олигомера в раствор. Поэтому следует ожидать, что  $\tau \sim 1/(M c_n)$ . Среднюю ММ олигомера можно качественно оценить по характеристической вязкости раствора  $[\eta]$  согласно уравнению  $M^\alpha = [\eta]/K$ . Величина  $\alpha$  для акриловых мономеров обычно близка к 0,8, тогда  $\tau \sim [\eta]^{-1,25} \cdot c_n^{-1}$ . Сопоставление кривых 1 и 4 на рис. 2 подтверждает справедливость последнего уравнения и представлений, лежащих в основе его вывода.

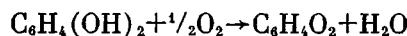
Как видно из кривой 2 (рис. 2), наиболее высокомолекулярные продукты в растворе образуются при  $c_r = c_{\max}$ , что обеспечивает минимальный индукционный период и наибольшую скорость осаждения полимера на электроде. Образование полимера с меньшей ММ при  $c_r < c_{\max}$  связано с меньшей скоростью полимеризации, а при  $c_r > c_{\max}$  — с обрывом цепей из-за появления в растворе избытка невосстановленных радикалов  $CX^{\cdot}$ .

Накопление олигомерных продуктов в растворе происходит с наибольшей скоростью при  $c_r = c_{SO_4^{\cdot-}}$ , когда обеспечиваются максимальные скорости образования радикалов  $SO_4^{\cdot-}$  и инициирования мономеров (рис. 2, кривая 3). Однако ММ олигомеров при этом мала (рис. 2, кривая 2). Дальнейшее увеличение концентрации гидрохинона приводит к подавлению скорости полимеризации вследствие взаимодействия избытка гидрохинона с растущими полимерными цепочками.

Дополнительным доказательством вышеизложенного механизма ЭХИП в присутствии гидрохинона служат эксперименты по влиянию pH раствора, плотности тока и кислорода на скорость роста полимера на электроде.

Действительно, согласно представленной в схеме совокупности проис-

ходящих при ЭХИП превращений, наличие в растворе кислорода должно содействовать частичному переходу гидрохинона в хинон. Такое окисление легко протекает в присутствии мономеров [6, 7] и фактически приводит к уменьшению количества гидрохинона, реагирующего с персульфатом. С учетом того, что в насыщенном воздухом растворе содержится  $\sim 3 \cdot 10^{-4}$  моль/л кислорода [8], количество гидрохинона, идущего на реакцию



может составлять  $\sim 6 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Поэтому следует ожидать, что положение максимума кривой изменения скорости полимеризации  $c_{\text{макс}}$  на электроде от концентрации гидрохинона в присутствии  $\text{O}_2$  сместится в сторо-

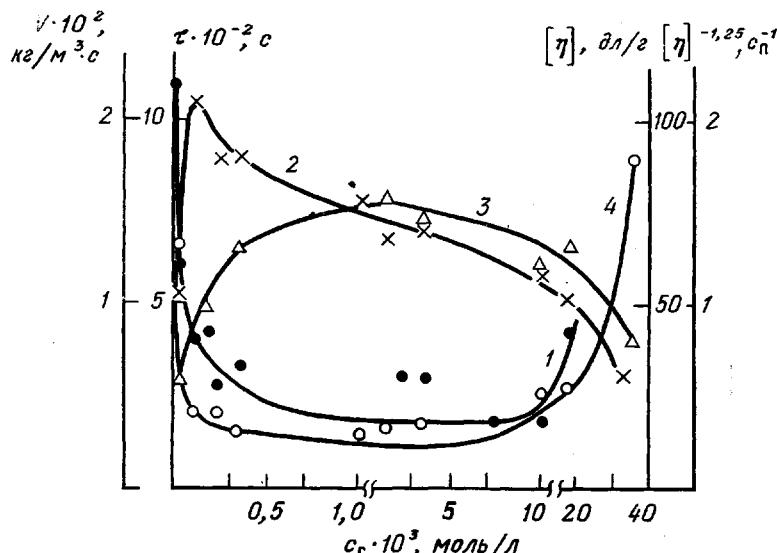


Рис. 2. Влияние концентрации гидрохинона на индукционный период образования полимерной пленки (1), характеристическую вязкость раствора (2), концентрацию в нем полимера (3) и величину  $[\eta]^{-1,25} \cdot c_n^{-1}$  (4). Плотность тока  $1 \text{ A/m}^2$

ну больших концентраций гидрохинона на величину того же порядка. Это хорошо подтверждается экспериментально (рис. 1), однако смещение составляет лишь  $2,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Это объясняется тем, что влияние кислорода при ЭХИП в исследуемой системе не ограничивается его взаимодействием с гидрохиноном. Часть кислорода расходуется на ингибирование полимеризации на катоде, о чем свидетельствует снижение в отсутствие гидрохинона в недегазированной системе скорости нарастания покрытия в 3,5 раза (рис. 1, кривые 1, 2) и индукционного периода в 4–10 раз [3]. В соответствии с этим при концентрации гидрохинона, соответствующей  $c_{\text{макс}}$ , общее увеличение скорости роста пленки в присутствии кислорода происходит в 17,5 раз. Возрастает и концентрация гидрохинона, при которой скорости полимеризации на катоде в присутствии гидрохинона и без него выравниваются. Соотношение  $c_{\text{SO}_2} : c_r$  становится равным 1 : 3.

Увеличение pH раствора смещает равновесный потенциал хингидронного электрода в область более высоких катодных потенциалов, что должно приводить к затруднению восстановления хинона и  $\text{CH}^\bullet$  в гидрохинон. Поэтому инициирующее действие гидрохинона максимально проявляется при pH 1–2, ослабевает по мере увеличения pH и при pH > 3,5 полностью исчезает (рис. 3, кривая 2).

Для каждой концентрации гидрохинона в растворе должна существовать своя минимальная плотность тока  $i_{\text{мин}}$ , обеспечивающая полную ре-

генерацию  $\text{CH}^+$  в ГХ. При  $i \neq i_{\text{max}}$  длина образующихся полимерных цепей, а следовательно, и скорость нарастания полимера на электроде будет меньше. Причиной этого при  $i < i_{\text{max}}$  является избыток невосстановленных радикалов  $\text{CH}^+$ , обрывающих цепи, а при  $i > i_{\text{max}}$  избыток радикалов  $\text{SO}_4^{2-}$ , приводящий к одновременному зарождению большого числа растущих полимерных молекул (рис. 3, кривая 1).

Исследуемая система позволяет получать полимерные пленки на стали Zn, Al, Ni, Pb, Cd, Fe, Cu, Ti с вышеописанным эффектом. Однако в зависимости от природы металла изменение скорости роста пленки и индукционного периода различно. Так, при  $c_r = c_{\text{max}}$  и плотности тока  $1 \text{ A/m}^2$  индукционный период на стали, алюминии, свинце уменьшается соответственно в 36, 12, 2 раза.

Использование в качестве инициатора персульфата калия при прочих равных условиях ЭХИП менее эффективно (5-кратный эффект против 20-кратного, характерного для персульфата аммония).

Таким образом, исследования показали, что ЭХИП акриловых мономеров, стабилизированных гидрохиноном, при косвенном инициировании солями персульфата можно проводить без предварительной очистки мономеров от ингибитора, поскольку обычно применяемая для этих целей концентрация гидрохинона 0,001–1% лежит в интервале концентраций, дающих максимальный положительный эффект. Несовпадение же максимумов скоростей полимеризации на поверхности металла и в объеме раствора, влияние на скорость ЭХИП и индукционный период условий электролиза позволяет, в зависимости от поставленной задачи, получать пленку на металле с максимальной скоростью и минимальным при ограниченном накоплении полимера в растворе, либо смещать процесс ЭХИП практически полностью в объем электролита.

Качество полимерных пленок, полученных на катоде при ЭХИП в присутствии гидрохинона, такое же, как и без него. При всех исследованных концентрациях гидрохинона пленки прозрачные, равномерные по толщине, эластичные, с высоким электрическим сопротивлением, твердостью, адгезией к металлу, нерастворимые в органических растворителях (ацетоне, гексане, октане, диоксане, хлороформе, четыреххлористом углероде, дихлорэтане, диэтиламине, метиловом, этиловом, бутиловом спиртах).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Безуглы В. Д., Карпинец А. П., Коршиков Л. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 8, с. 601.
- Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. В кн.: Новости электрохимии органических соединений, 1980. Новочеркасск: Новочеркасский политехн. ин-т, 1980, с. 195.
- Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. Электрохимия, 1978, т. 14, № 6, с. 861.
- Савицкая М. Н. Ж. прикл. химии, 1959, т. 32, № 8, с. 1797.
- Физер Л., Физер М. Органическая химия. Т. 2. М.: Химия, 1966, с. 408.
- Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л. Физика и химия макромолекул. М.-Л.: Наука, 1965, с. 255.
- Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974, с. 207.
- Энциклопедия неорганических материалов. Т. 1. Киев: Высшая школа, 1977, с. 582.

Институт химии ДВНЦ АН ССРР

Поступила в редакцию  
19.I.1982