ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения
Том (Б) XXVI *1984* *№ 11*

УДК 541(64+13)

ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРА НА ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭФИРОВ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Зытнер Я. Д., Лебедкина О. К., Макаров К. А., Машляковский Л. Н., Мышленникова В. А., Жебрунова Т. Н.

В литературе по электрохимически инициированной полимеризации эфиров метакриловой кислоты практически отсутствуют систематические исследования по влиянию потенциала электрода и природы мономера на характеристики полимера, получающегося на поверхности электрода. Для выявления основных факторов, играющих важную роль при образовании полимера, в данной работе была исследована система: растворитель — диметилформамид ДМФ; электропроводящая добавка — перхлорат натрия; мономер — метилметакрилат (**ММА**), этилметакрилат (**ЭМА**), *н*-пропилметакрилат (**ПМА**), *н*-бутилметакрилат (**БМА**). Концентрация мономера и перхлората натрия в системе были равны соответственно 1,4 и 0,08 моль/л.

Для определения причин, вызывающих образование полимера на поверхности катода, были сняты потенциодинамические кривые. Методика эксперимента описана в работе [1]. Анализ потенциодинамических кривых показал, что при увеличении катодного потенциала вначале при −1,9 В (относительно хлорсеребряного электрода сравнения) происходит восстановление катиона щелочного металла, а затем при потенциалах более отрицательных, чем −2,1 В, наблюдается восстановление эфиров метакриловой кислоты. При этом в ряду мономеров ММА, ЭМА, ПМА и БМА потенциал начала восстановления смещается в более отрицательную область в результате возрастания положительного индукционного эффекта от метильного радикала к бутильному, повышающего электронную плотность на углеродных атомах винильной группы и тем самым затрудняющего восстановление последней. Полученные результаты согласуются с полярографическими данными [2]. При восстановлении винильной группы эфиров метакриловой кислоты в апротонном растворителе образуются анион-радикалы, инициирующие полимеризацию [3].

Дальнейшее смещение потенциала в отрицательную область вызывает выделение газа в результате разрушения молекул мономера [3]. При катодном восстановлении ненасыщенных сложных эфиров почти всегда раньше восстанавливается двойная связь, а затем эфирная группа. Косвенным доказательством восстановления на катоде эфирных групп является уменьшение их количества в образующемся полимере по сравнению с теоретическим. Содержание эфирных групп оценивалось путем определения числа омыления [4]. Относительная разность между теоретическими и экспериментально определенными значениями числа омыления возрастает от 22 до 32% при переходе от ПММА к ПБМА. При высоких катодных потенциалах (отрицательнее −2,9 В) начинается восстановле-

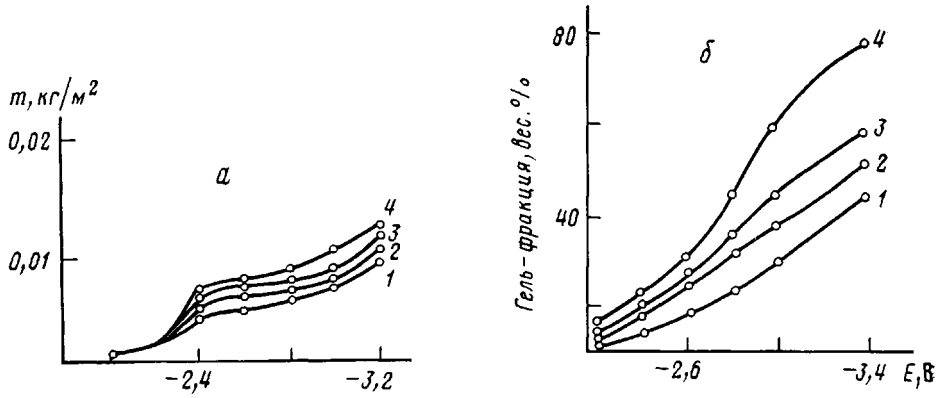

Рис. 1. Зависимость массы полимера, образующегося на поверхности электрода (*а*) и содержание гель-фракции в нем (*б*) от величины потенциала: *1* – ММА, *2* – ЭМА, *3* – ПМА, *4* – БМА

ние растворителя ДМФ. Масса полимера, образующегося на катоде, увеличивается при переходе от ММА к БМА (рис. 1, *а*).

С целью определения основных характеристик полимеров их промывали для удаления остаточного мономера и затем сушили под вакуумом. При переходе от ПММА к ПБМА возрастает содержание гель-фракции в полимере (рис. 1, *б*). Количество гель-фракции определяли экстракцией бензолом в аппарате Сокслета.

Для выделения золь-фракции полимеры помещали в колбу с бензолом, перемешивали в течение 2 сут и затем растворитель нагревали до кипения. Гель-фракцию отделяли от раствора фильтрованием через стеклянный фильтр. После отгонки под вакуумом растворителя остаток высушивали и готовили растворы золь-фракции в ДМФ.

Кривые турбидиметрического титрования, полученные на фотоколориметре ФЭК-56М-У42, показывают, что полидисперсность золь-фракции полимеров мало различается (рис. 2, *а*). Небольшой угол наклона этих кривых свидетельствует о довольно узком молекулярно-массовом распределении макромолекул золь-фракции полимеров. При увеличении продолжительности процесса полидисперсность золь-фракции полимера возрастает, поскольку уменьшается крутизна кривых турбидиметрического титрования (рис. 2, *б*).

При переходе от ПММА к ПБМА понижается растворимость золь-фракции, поскольку уменьшается количество осадителя (воды), необходимое для начала осаждения полимера из ДМФ (рис. 2, *а*). Растворимость золь-фракций полимеров в ряду ПММА, ПЭМА, ППМА, ПБМА равна соответственно (моль H_2O/моль ДМФ): 0,65; 0,63; 0,50; 0,37 и коррелирует с теоретической разностью параметров растворимости полимеров и растворителя. Так, для ДМФ параметр растворимости равен 50 Дж$^{1/2}$/см$^{1/2}$, а для полимеров соответственно уменьшается в ряду ПММА, ПЭМА, ППМА и ПБМА (Дж$^{1/2}$/см$^{3/2}$): 39, 38, 37,3, 37 [5].

При электрохимической полимеризации эфиров метакриловой кислоты ММ золь-фракции полимеров повышается при переходе от ПММА к ПБМА и равна соответственно 8900 и 15 300 (i=30 А/м^2 и τ=10 мин). Для измерения вязкости применяли вискозиметр Уббелоде. Возрастание ММ полимеров, образующихся на электроде, в основном связано с увеличением ММ мономеров в ряду ММА, ЭМА, ПМА, БМА.

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что повышение массы полимера (рис. 1, *б*) связано не с возрастанием скорости электрохимической полимеризации мономеров в ряду ММА, ЭМА, ПМА, БМА, а с уменьшением растворимости золь-фракции в системе и с уве-

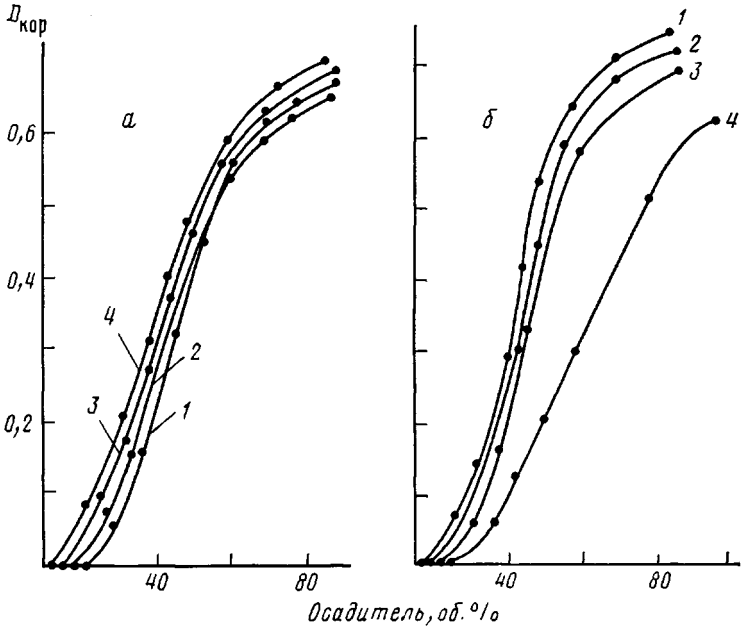

Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования 0,4%-ного раствора золь-фракции в ДМФ для полимеров, полученных при электрохимической полимеризации ММА (*1*), ЭМА (*2*), ПМА (*3*) и БМА (*4*) (*а*), а также ММА (*б*). *а*: продолжительность процесса 10 мин; *б*: *1* – 3, *2* – 5, *3* – 10, *4* – 15 мин. Осадитель вода; плотность тока 50 А/м²

личением содержания гель-фракции при переходе от ПММА к ПБМА. Напротив, при увеличении длины алкильного радикала эфирной группы повышается электронная плотность на двойной связи и понижается склонность мономера к анионной полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зытнер Я. Д., Макаров К. А., Мышленникова В. А., Лебедкина О. К., Прудникова О. Г.* Высокомолек. соед., 1983, т. 25, № 9, с. 1880.
2. *Безуглый В. Д.* Полярография в химии и технологии полимеров. Л.: Химия, 1968, с. 82.
3. *Шаповал Г. С., Липатова Т. Э., Шевчук Е. С.* Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 5, с. 358.
4. *Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, с. 112.
5. *Аскадский А. А.* Успехи химии, 1977, т. 46, № 6, с. 1122.

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

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию 17.IV.1983