

ЛИТЕРАТУРА

1. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. 672 p.
2. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М., 1979. 248 с.
3. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
4. Flory P. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 1. P. 108.
5. Priss L. S. // Pure Appl. Chem. 1981. V. 53. P. 1581.
6. Marrucci G. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 2. P. 434.
7. Ball R. G., Doi M., Edwaruds S. F., Warner M. // Polymer. 1981. V. 22. № 8. P. 1010.
8. Терновский Ф. Ф., Хохлов А. Р. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1986. Т. 90. № 4. С. 1249.
9. Khokhlov A. R. // Polymer. 1980. V. 21. № 4. P. 1387.
10. Bastide J., Picot C., Candau S. // J. Macromolec. Sci. B. 1981. V. 19. № 1. P. 13.
11. Benoit H., Decker D., Duplessix R., Picot C., Rempp R., Cotton J. P., Farnoux B., Jannink G., Ober R. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1976. V. 14. № 12. P. 2119.
12. Beltzung M., Herz J., Picot C. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 4. P. 580.
13. Davidson N. S., Richards R. W. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 10. P. 2576.
14. Daoud M., Bochaud E., Jannink G. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. P. 1955.
15. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л., 1959. 466 с.
16. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. 327 с.
17. Richards R. W., Davidson N. S. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 5. P. 1381.
18. Candau S., Peters A., Herz Z. // Polymer. 1981. V. 22. № 11. P. 1504.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
21.I.1988

УДК 541(13+49+64):542.952

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНИЦИИРУЕМАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ИОНЫ МЕТАЛЛОВ-КОМПЛЕКСОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Зытнер Я. Д., Тихонова Л. С., Машляковский Л. Н.,
Макаров К. А.

При добавлении в водный раствор акриламида хлорида цинка наблюдается значительное возрастание скорости процесса электрохимически инициированной полимеризации (ЭХИП), приводящей к образованию полимера на поверхности электрода [1, 2]. В настоящей работе на основании анализа литературных данных и собственных экспериментальных результатов электрохимических исследований (полярографии, вольтамперометрии, потенциостатического электролиза и др.) [3, 4] сделано заключение о механизме ЭХИП в системе акриламид — галогенид металла — H_2O .

Как показывают потенциометрические измерения [1], в водном растворе акриламида и ZnCl_2 образуется гидроксоакриламидный комплекс цинка, причем координационная связь возникает между карбонильным атомом кислорода мономера и ионом металла. Образование координационной связи между группой $\text{C}=\text{O}$ акриламида и ионом металла в смеси воды (40 мол. %) и тетрагидрофурана также было установлено с помощью ИК-спектроскопии [5]. Полярографические данные подтверждают комплексообразование в системе акриламид — ZnCl_2 — H_2O . Так, при увеличении концентрации акриламида происходит смещение потенциала полуволны восстановления ионов цинка в область положительных потенциалов (рис. 1). Дополнительным подтверждением комплексообразования между ионом Zn^{2+} и акриламидом является уменьшение скорости процесса ЭХИП и массы полимера на поверхности электрода при добавлении в раствор ДМФА

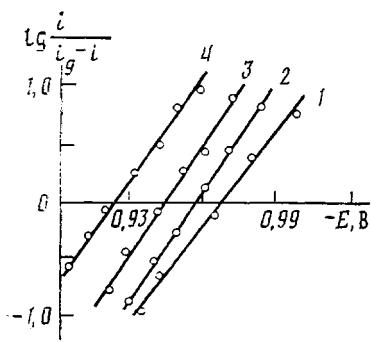


Рис. 1

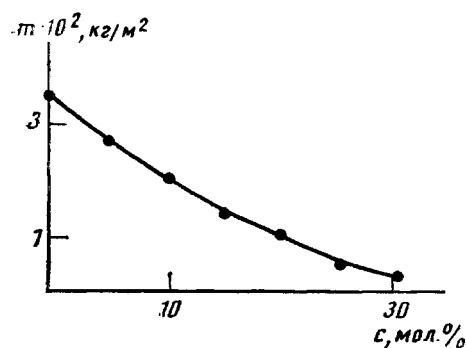


Рис. 2

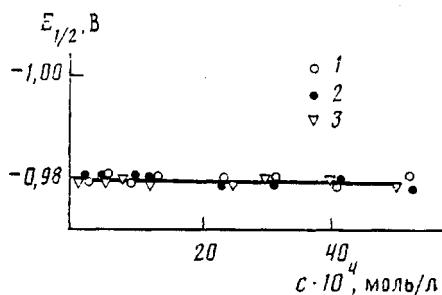
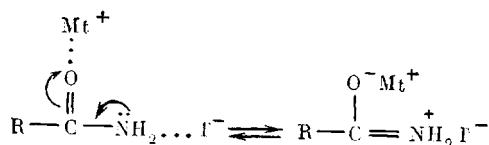


Рис. 3

(рис. 2). По-видимому, насыщенный амид, так же как и акриламид, образует комплекс с ионом металла, что и обуславливает уменьшение скорости ЭХИП.

Специфическим влиянием на процесс ЭХИП обладают галогенид-ионы, так как при добавлении в раствор акриламида других солей металла (нитрата, сульфата, перхлората) полимер на электроде не образуется [6]. Полярографические данные показывают, что введение в систему акриламид — $Zn(ClO_4)_2$ — H_2O галогенида тетраметиламмония не влияет на потенциал полуволны разряда ионов Zn^{+2} (рис. 3). Следовательно, галогенид-ион не образует координационную связь с ионом металла. Из литературных данных по ИК- и ПМР-спектроскопии известно, что амиды кислот способны координировать около амидной группы галогенид-ионы [7–9]. Такая координация обусловлена тем, что в амидах кислот происходит перераспределение электронной плотности [10]



где Mt^+ — катион, Γ^- — галогенид-ион.

По-видимому, галогенид-ион находится во внешней сфере комплекса и оказывает влияние на процесс ЭХИП за счет дополнительной поляризации двойной связи $C=C$ акриламида, способствуя ее разрыву [11]. Действительно, увеличение концентрации галогенид-иона вызывает снижение второй диффузионной волны, соответствующей восстановлению акриламида за счет уменьшения коэффициента диффузии мономера [6]. Одновре-

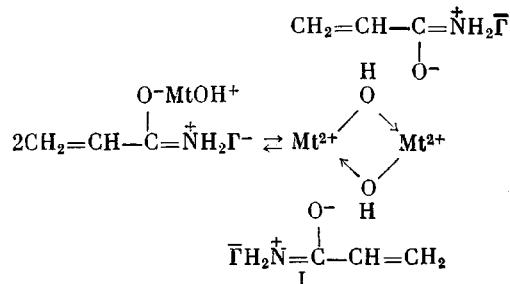
Рис. 1. Полулогарифмический анализ волн восстановления ионов цинка в водном растворе $(CH_3)_4NI$ (0,1 М) и $ZnCl_2$ ($5 \cdot 10^{-4}$ М.) при концентрации акриламида 0 (1); $6.5 \cdot 10^{-4}$ (2); $1.65 \cdot 10^{-3}$ (3) и $6.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (4)

Рис. 2. Зависимость массы полимера на поверхности электрода от содержания ДМФА в растворе акриламида (5,0 М.) и $ZnCl_2$ (0,2 М.) при $i=50$ А/м² и $t=3$ мин

Рис. 3. Влияние на потенциал полуволны восстановления ионов цинка концентрации галогенид-ионов (Γ). Состав раствора $Zn(ClO_4)_2$ ($1 \cdot 10^{-3}$ М.) + акриламид ($1 \cdot 10^{-3}$ М.) + $(CH_3)_4NClO_4$ (0,1 М.) + $(CH_3)_4N\Gamma$ (x М.), где $\Gamma=Cl^-$ (1), Br^- (2) и I^- (3)

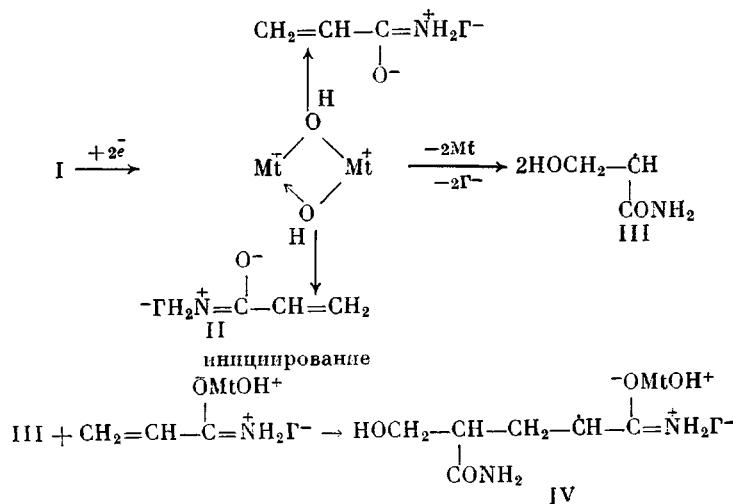
менно происходит сдвиг потенциала полуволны восстановления акриламида в положительную область, так как облегчается восстановление винильной связи мономера.

Для окончательного вывода о строении комплекса необходимо учесть, что при гидролизе ионов металлов в результате процесса оляции образуются двуядерные гидроксокомплексы, в которых два иона металла связаны между собой гидроксильными мостиками [12]. Образование двуядерных гидроксокомплексов ионов цинка и других ионов металлов подтверждается нашими исследованиями электрохимической кинетики процессов разряда – ионизации [13]. Так как, согласно работе [1], в водном растворе $ZnCl_2$, содержащем акриламид, при образовании комплекса на один ион металла приходится один гидроксильный ион и одна молекула акриламида, то комплекс с учетом оляции, по-видимому, имеет следующее строение:

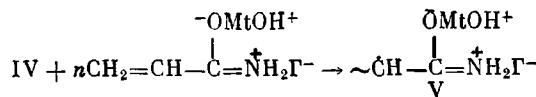


При ЭХИП в водном растворе $ZnCl_2$ и акриламида полимер образуется при потенциале площадки предельного тока первой волны, соответствующей разряду ионов цинка. При этом восстановление акриламида не происходит. В то же время измерение выхода по току при образовании полимера показало, что все количество электричества расходуется на восстановление ионов цинка [3]. Эти результаты показывают, что инициатором полимеризации является продукт восстановления гидроксоакриламидного комплекса металла. Следовательно, способ инициирования в системе акриламид – $ZnCl_2$ – H_2O является непрямым. Наблюдающееся явление постполимеризации, которое связано с увеличением массы полимера после выключения тока, и отсутствие влияния ингибиторов свободно-радикальной полимеризации на процесс ЭХИП показывают, что механизм полимеризации не является свободно-радикальным, а относится к комплексно-радикальному [14], и может быть представлен следующей схемой:

разряд и образование активных частиц



рост цепи



При разряде комплекса I образуется промежуточный комплекс II, содержащий ионы металла с более низкой степенью окисления. Литературные данные и наши экспериментальные результаты показывают, что стадийное электрохимическое восстановление ионов металлов, включая ионы цинка, протекает как в случае простых ионов, так и при разряде комплексов [13, 15].

При восстановлении и распаде двуядерного комплекса происходит присоединение гидроксильного иона по двойной связи мономера в связи с тем, что оттягивание электронов карбонильной группы мономера на катион металла вызывает частичную делокализацию электронов двойной связи углерод – углерод. Аналогичный процесс протекает при комплексообразовании олефина с ионом металла в водном растворе, в результате которого наблюдается миграция лиганда OH^- к координированному олефину, присоединение гидроксильного иона по двойной связи и превращение олефина в гидроксиалкилиганд [16, 17]. При этом перенос OH^- эквивалентен присоединению электронов и восстановлению ионов металла.

Образование комплекса между галогенидом металла и полимерным радикалом V способствует локализации неспаренного электрона у атома углерода и приводит к повышению реакционной способности этого радикала [5, 8, 9].

Вывод о комплексно-радикальном механизме ЭХИП акриламида в водном растворе в присутствии ионов металлов-комплексообразователей также подтверждается следующими экспериментальными данными. Замена ионов металлов, способных образовывать гидроксо комплексы, на персульфаты или перекисные соединения, которые при электрохимическом восстановлении образуют свободные радикалы, не приводит к образованию полимера на поверхности электрода. При уменьшении pH раствора ($\text{pH} < 3$) гидроксоакриламидные комплексы разрушаются и на электроде наблюдается интенсивное выделение водорода. Однако водородные радикалы не вызывают образования полимера. Добавление метанола в водный раствор акриламида и ZnCl_2 приводит к значительному снижению массы образующегося на электроде полимера. Это связано с уменьшением концентрации гидроксоакриламидного комплекса в результате понижения диэлектрической проницаемости среды и уменьшения степени диссоциации ZnCl_2 . Аналогичные результаты были получены при комплексно-радикальной полимеризации акриламида под действием УФ-света в присутствии фотосенсибилизатора в смесях тетрагидрофурана с водой, содержащих ZnCl_2 [5].

Исходя из предложенной схемы процесса полимеризации можно сформулировать необходимые условия для реализации комплексно-радикального механизма ЭХИП в водных растворах акриламида и получения поликариламидных покрытий: образование в водном растворе гидроксоакриламидного комплекса с ионом металла; выделение металла из комплекса при потенциалах более положительных, чем потенциал восстановления акриламида; присутствие в растворе галогенид-ионов.

Так, добавление в водный раствор акриламида хлоридов алюминия, хрома(III) и олова(II), катионы которых способны образовывать гидроксоакриламидные комплексы, приводит к образованию полимера на поверхности электрода в процессе ЭХИП при потенциалах, более положительных, чем потенциал восстановления мономера [18, 19].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Collins G. L., Thomas N. W.* // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1977. V. 15. № 8. P. 1819.
2. *Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Омельченко И. Ю., Журенков Э. Э.* // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 3. С. 698.
3. *Тихонова Л. С., Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Костюшкина В. Ю., Тихонов К. И.* // Журн. прикл. химии. 1981. Т. 54. № 8. С. 1867.
4. *Тихонова Л. С., Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Хабарова Е. В., Тихонов К. И.* // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 6. С. 880.
5. *Громов В. Ф., Завьялова Е. Н., Абкин А. Д.* // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 44.
6. *Тихонова Л. С., Зытнер Я. Д., Макаров К. А., Козлова В. Н., Тихонов К. И.* // Электрохимия. 1982. Т. 18. № 8. С. 1110.
7. *Перелыгин И. С., Изосимова С. В., Кесслер Ю. М.* // Журн. структ. химии. 1968. Т. 9. С. 390.
8. *Османов Т. О., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1766.
9. *Османов Т. О., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 668.
10. *Темникова Т. Н.* Курс теоретических основ органической химии. Л., 1968. 1008 с.
11. *Райд К.* Курс физической органической химии. Л., 1972. 420 с.
12. *Скорик Н. А., Кумок В. Н.* Химия координационных соединений. М., 1975. С. 208.
13. *Ротинян А. Л., Зытнер Я. Д., Шошина И. А., Птицына Т. В., Сысоева В. В.* // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. «Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах». Л., 1975. С. 39.
14. *Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д.* Комплексно-радикальная полимеризация. М., 1987. 256 с.
15. *Кравцов В. И.* Электродные процессы в растворах комплексов металлов. Л., 1969. 192 с.
16. *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизмы неорганических реакций. М., 1971. 592 с.
17. *Посон П.* Химия металлоорганических соединений. М., 1970. 238 с.
18. *Тихонова Л. С., Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Соколова Л. А.* // Электрохимия. 1982. Т. 18. № 12. С. 1656.
19. *Тихонова Л. С., Зытнер Я. Д., Макаров К. А.* // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 2. С. 232.

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

Поступила в редакцию
21.I.1988

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

УДК 541.64:537.7:539.2

О ВЗАИМОСВЯЗИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ И МИКРОСТРУКТУРЫ СМЕСИ ПОЛИСТИРОЛ — ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТ

Липатов Ю. С., Семенович Г. М., Шифрин В. В.

Как известно, термодинамическое состояние смесей полимеров можно охарактеризовать либо фазовой диаграммой, показывающей области составов и температур, в которой компоненты бинарной системы совместимы, либо параметром термодинамического взаимодействия χ_{23} , связанным со свободной энергией смешения. В области термодинамической несовместимости могут возникать различные неравновесные состояния, являющиеся результатом незавершенного фазового разделения. В этом случае χ_{23} зави-