

УДК 541(64+13):542.952:547.39

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (МЕТ)АКРИЛАТОВ КАЛЬЦИЯ С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 1996 г. У. Х. Агаев, Г. З. Пономарева, Ф. М. Алиева, А. Т. Алыев,  
Р. З. Гасанова, Е. С. Абдуллаева

Институт полимерных материалов Академии наук Азербайджана  
373204 Сумгайт, ул. С. Вургана, 124

Поступила в редакцию 15.11.95 г.

Изучена электрохимически инициированная сополимеризация (мет)акрилатов кальция с метакриловой кислотой в водном растворе хлористого натрия на графитовых электродах. Показана принципиальная возможность получения сополимера в изученных условиях с выходом 45–48%. Изучено влияние плотности тока, количества электричества и продолжительности полимеризации на выход сополимера.

Полимеризация и сополимеризация металлоксодержащих мономеров, в частности (мет)акрилатов металлов, нетрадиционными методами представляет значительный научный интерес и в последние годы развивается быстрыми темпами [1, 2].

Электрохимической сополимеризации ионизирующихся в водном растворе (мет)акрилатов металлов (металл – Na, K, Pb) посвящены работы [3–6]. Обычно при химической инициированной радикальной полимеризации для синтеза более высокомолекулярного полимера со стереорегулярной микроструктурой применяют специально разработанные комплексные металлоксодержащие инициаторы, разлагающиеся при относительно низких температурах [7, 8]. В случае электрохимической полимеризации в водных средах отпадает необходимость синтеза этих инициаторов и проблема гомогенизации реакционной среды органическими водорастворимыми растворителями. Нетрадиционное фотополимерирование также позволяет осуществлять полимеризацию (мет)акрилатов свинца при низких температурах и синтезировать водорастворимые светочувствительные поли(мет)акрилаты свинца, которые могут применяться в качестве основы негативных фоторезистов [9, 10].

В настоящей работе исследовали электрохимическую сополимеризацию метакриловой кислоты с (мет)акрилатами кальция на графитовых электродах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фоновым электролитом служил 5%-ный водный раствор хлористого натрия. Методика эксперимента описана в работе [6]. Используемые в работе реагенты подвергали соответствующей очистке. (Мет)акрилаты кальция получали по методике [7].

Синтезированный акрилат кальция белого цвета имел  $T_{\text{пл}} = 120^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{разл}} = 495^\circ\text{C}$ , растворимость в воде 5.5%; в органических растворителях не растворим. Для 0.1 N концентрации при  $25^\circ\text{C}$  удельная электропроводность  $\kappa = 5.16 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ , эквивалентная электропроводность  $\lambda = 1.953 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2$ , степень диссоциации  $\alpha = 0.46$ .

Метакрилат кальция (белого цвета) имел  $T_{\text{пл}} = 105^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{разл}} = 375^\circ\text{C}$ , растворимость в воде 14%, в органических растворителях не растворим. Для 0.1 N концентрации при  $25^\circ\text{C}$   $\kappa = 2.787 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ ,  $\lambda = 1.325 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2$ ,  $\alpha = 0.2$ . Состав и структура обоих соединений подтверждены элементным анализом, ИК-спектроскопией и методом ДТА.

Физико-химические показатели перегнанной под вакуумом метакриловой кислоты соответствуют литературным.

В качестве электрода использовали графит с рабочей поверхностью  $10 \text{ см}^2$ . Электроды перед каждым опытом шлифовали мелкой наждачной бумагой и тщательно промывали дистиллированной водой. Расстояние между электродами 5 см.

Мольное соотношение метакриловой кислоты к ее кальциевым солям составляло во всех опытах 21.24 : 1 (10 : 1 по массе). Мономеры растворяли в водном 5%-ном растворе NaCl (фоновый электролит), общий объем раствора 120 мл, ионная сила раствора  $I = 0.972$  рассчитана по формуле  $I = 1/2 \sum m_i z_i^2$ , где  $m_i$  – концентрация ионов,  $z$  – заряд иона.

Количественное определение полимера по ходу реакции проводили по специально разработанному фотоэлектрическому методу по калибраторской кривой. Полимер из реакционной смеси в конце опыта осаждали ацетоном, промывали на фильтре до нейтральной реакции и сушили при  $35^\circ\text{C}$ . Молекулярную массу полимера определяли

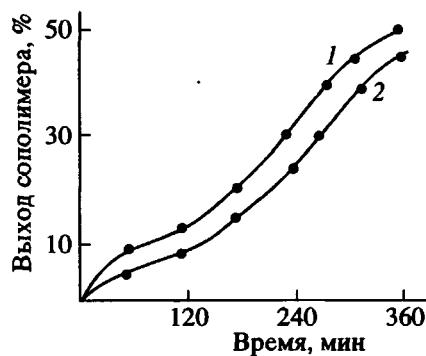


Рис. 1. Зависимость выхода сополимеров метакриловой кислоты с Ca-солями от времени.  $i = 0.05 \text{ A/cm}^2$ ,  $I = 0.5 \text{ A}$ . 1 – метакрилат кальция, 2 – акрилат кальция.

вискозиметрически. Наличие металла в полимере подтверждено элементным анализом и ДТА.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры (мет)акриловых кислот отличаются от спектров их солей нечеткими полосами поглощения. В области LiF расположены широкие полосы поглощения водородной связи  $2800-3200 \text{ cm}^{-1}$  группы  $\text{COOH}$ ;  $\nu_{\text{C=O}} = 1730$  и  $1710 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$ , полосы  $1460$ ,  $1440 \text{ cm}^{-1}$  – деформационные колебания связей  $\text{CH}$ ;  $\delta_{\text{CH}_3} = 1380 \text{ cm}^{-1}$  (метакриловая кислота); полосы  $1330$ ,  $1310$ ,  $1250$ ,  $1220$ ,  $1200$ ,  $1180 \text{ cm}^{-1}$  – различные скелетные колебания связи  $\text{C-C}$  и полосы, возникающие в результате взаимодействия  $\delta_{\text{OH}}$ - и  $\nu_{\text{C-O}}$ -димеров. Полосы  $1020$ ,  $1050$ ,  $1080 \text{ cm}^{-1}$  можно отнести к связям  $=\text{C-C}$ , а полосы  $990$ ,  $960$ ,  $940$ ,  $930 \text{ cm}^{-1}$  – к  $\text{CH}$  (неплоскостные колебания).

Спектры солей в твердом состоянии имеют более четкие различия, чем спектры исходных кислот. Вместо двух полос  $\nu_{\text{asym}} = 1610-1550$  и  $\nu_{\text{sym}} = 1420 \text{ cm}^{-1}$  появляются несколько (четыре–шесть) характеристических полос в области  $1400-1600 \text{ cm}^{-1}$ . Наблюдаемые полосы  $\nu_{\text{C=C}}$  (мет)акрилатов кальция – соответственно  $1640$  и  $1650 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{=\text{CH-C}} = 1070 \text{ cm}^{-1}$ , полосы  $\nu_{\text{COO}} = 1370$ ,  $1375 \text{ cm}^{-1}$  и расщепленные характеристические для соли полосы  $1590$ ,  $1580$ ,  $1560$ ,  $1550$ ,  $1540 \text{ cm}^{-1}$ .

ИК-спектры сополимеров значительно упрощаются из-за отсутствия сопряжения и ограничения колебательных движений и напоминают спектры насыщенных кислот. Плохо разрешенные полосы имеют характерные широкие частоты, но низкие пиковые интенсивности. Наблюдаются в спектре полосы  $\nu_{\text{C=O}} = 1750 \text{ cm}^{-1}$  (мономер),  $1700$ ,  $1680$ ,  $1640 \text{ cm}^{-1}$  обусловлены фрагментами –  $(\text{COO})_2\text{Ca}$  (последняя, вероятно, связана с  $\nu_{\text{C=C}}$  остаточных двойных связей). Полосы  $1310$ ,  $1270$ ,  $1180 \text{ cm}^{-1}$  возникают в результате взаимодействия между плоскостными колебаниями  $\text{OH}$  и  $\nu_{\text{C-O}}$ .

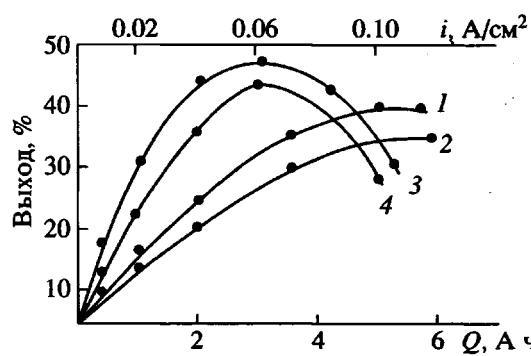


Рис. 2. Зависимость выхода сополимеров от количества электричества (1, 2) и от плотности тока (3, 4). 1, 3 – метакрилат кальция с МАК и 2, 4 – акрилат кальция с МАК.

димеров в полимере. Полосы поглощения  $935$ ,  $970$ ,  $1075 \text{ cm}^{-1}$ , видимо, относятся к синдиотактическим, а полосы  $1270 \text{ cm}^{-1}$  – к изотактическим последовательностям [7]. Но нам не удалось выделить в чистом виде по методике, указанной в литературе [8], и вычислить точные значения мольных коэффициентов экстинкции  $\epsilon$  этих полос. Поэтому, допуская равенство коэффициентов экстинкции полос стериоизомерных сополимеров, оценили примерное количество их в смеси.

Как видно из рис. 1, выход полимера для обеих пар мономеров со временем увеличивается.

По мере растворения и накопления полимера в объеме раствора сопротивление системы возрастает, вследствие чего для поддержания постоянного значения  $i = 0.05 \text{ A/cm}^2$  необходимо постепенно повышать напряжение на электродах.

С целью установления закономерностей полимеризации указанных мономеров в использованных условиях было изучено влияние количества электричества и плотности тока на выход полимеров.

Из рис. 2 видно, что с увеличением количества электричества и продолжительности при  $I = 0.5 \text{ A}$  выход полимеров увеличивается, достигая соответственно  $35$  и  $40\%$  при  $Q = 5 \text{ A} \cdot \text{ч}$  (время  $10 \text{ ч}$ ) и затем практически не меняется. Зависимость выхода от плотности тока представляет собой экстремальную кривую с максимумом при плотности тока  $i = 0.06 \text{ A/cm}^2$  и напряжении  $1.5 \text{ В}$ . Дальнейшее увеличение плотности тока при прочих равных условиях приводит к понижению выхода полимера. Это, вероятно, связано с тем, что при больших плотностях тока происходят побочные электрохимические процессы.

Средняя молекулярная масса полимера в процессе электрохимической полимеризации определяется только количеством прошедшего через систему электричества (рис. 3); до  $Q = 6-8 \text{ A} \cdot \text{ч}$  она пропорционально увеличивается и затем остается постоянной на уровне  $M \sim 3.0 \times 10^4$  при постоянных значениях  $I = 0.5 \text{ A}$  и  $i = 0.05 \text{ A/cm}^2$ .

Зная молекулярную массу полимера и его вес  $q$  за 1 ч полимеризации, можно вычислить количество макромолекул  $n = Rq/M$ , где  $R = 6.023 \times 10^{23}$ .

Для акрилата кальция  $n = 0.24 \times 10^{20}$  молекул/А ч, для метакрилата кальция  $n = 0.37 \times 10^{20}$ , общее количество молекул в начале опыта  $n_0 = 28 \times 10^{20}$  и  $30 \times 10^{20}$  соответственно. Отношение  $n/n_0$  свидетельствует о том, что ~1% молекул превращается в интермедиат составляющих начало полимерных цепей.

Специальными опытами в электролизере с перегородкой было установлено, что полимеризация указанных мономеров происходит на аноде или в анодном пространстве.

Отсутствие постполимеризации и отсутствие влияния ингибиторов не подтвердили предположение о цепном механизме процесса. Дополнительным подтверждением является то, что в воде в присутствии уксуснокислого натрия электрохимическая гомополимеризация (мет)акриловых кислот и их солей с одно- и двухвалентными металлами ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) не идет. В присутствии  $\text{NaCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  гомополимеризация кислот и их солей с одновалентными металлами ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) проходит удовлетворительно, но солями двухвалентных металлов имеет место только сополимеризация с метакриловой кислотой (гомополимеризация не идет).

При использованном массовом отношении кислота : соль = 10 : 1 соотношение соответствующих звеньев в сополимере составляет 1 : 4.

Исходный мономер, обладающий сопряженiem типа перекрещающихся с дробным положительным зарядом на метиленовой группе и отрицательным на кислородных атомах  $\text{COOMt}$  ( $\text{Mt} = \text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) группы имеет достаточную удобную конфигурацию (*S-trans* установлено по C=O-связи ИК-спектра) для сближения с поверхностью анода, чему в определяющей степени способствуют отрицательно заряженные атомы кислорода. При этом последовательно происходит ориентация и дополнительная поляризация молекулы в электрическом поле, а затем передача электрона. Образовавшийся при этом карбонил (структур I), несущий положительный заряд на группе  $\text{CH}_2$  реагирует с группой  $\text{CH}$  мономера (структур II). Подобное происходит и в случае сополимеризации (мет)акриловой кислоты с метакрилатом кальция. По мере удлинения макрочастицы положительный конец удаляется от поверхности (структур IV), что создает благоприятную обстановку для присоединения к нему молекулы кальциевого мономера (структур IV), имеющего неудобную конфигурацию и распределение зарядов для сближения с поверхностью анода. Это хорошо согласуется с фактами неспособности структуры V к электрохимической гомополимеризации и резкому снижению числа макромолекул

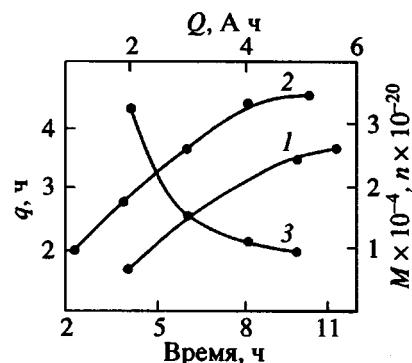
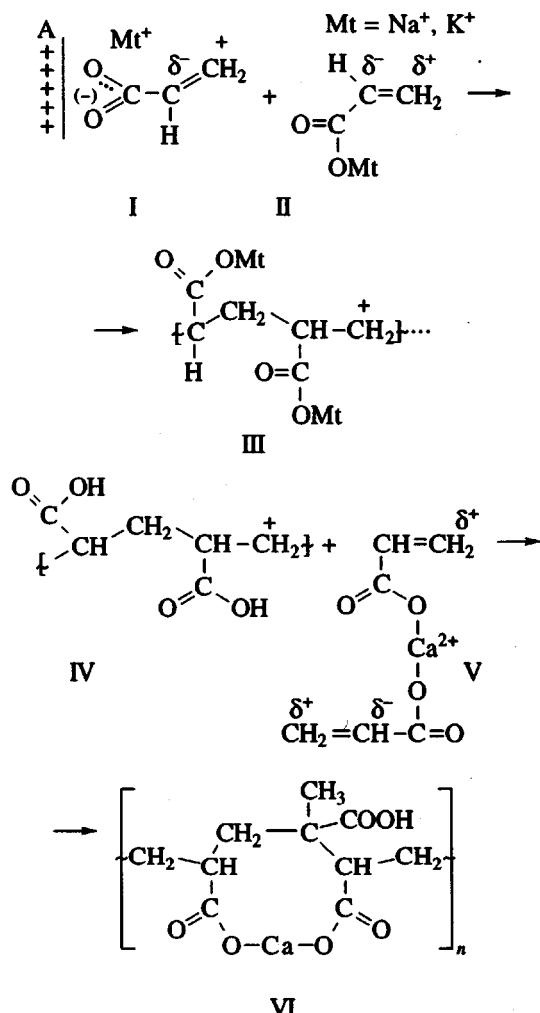


Рис. 3. Зависимость массы сополимера  $q$  (1) и молекулярной массы (2) от времени, а также числа макромолекул  $n$  от количества электричества  $Q$  (3).

при одновременном увеличении их молекулярной массы в поздние периоды процесса сополимеризации. Это вполне логично, если принимать во внимание наличие в кальциевом (Са акрилат) производном двух виниловых фрагментов (структур V), которые способствуют образованию макромолекул (структур VI).



Изучение ИК-спектров полиметакрилата Са по методике [8] показало, что электрохимически полученный полимер (полосы 920 и 960 см<sup>-1</sup>) на ~40–45% имеет синдиотактическую конфигурацию, остальное, по-видимому, состоит из изотактического и атактического стереоизомеров.

Итак, в результате проведенного исследования по электрохимической инициированной сполимеризации (мет)акрилатов Са с метакриловой кислотой установлены условия электролиза и изучены закономерности процесса получения указанных сополимеров на графитовых электродах в фоновом электролите 5%-ном водном растворе NaCl с выходом 45–48%.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 151.
2. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров / Под ред. Коршака В.В. М.: Наука, 1980.
3. Агаев У.Х., Пономарева Г.З., Альев А.Т., Алиева Ф.М., Гасanova Р.З. М., 1992. 8 с. – Деп. в ВИНТИ 26.03.92, № 1046.
4. Агаев У.Х., Кязимов Ш.К., Пономарева Г.З., Алиева Ф.М. II Азербайджано-Турецкий симпозиум по полимерам (Полимер-92). Анкара, 1992. С. 129.
5. Агаев У.Х., Пономарева Г.З., Алиева Ф.М., Альев А.Т., Гумбатова Г.В. Азербайджано-Турецкий симпозиум по полимерам (Полимер-91). Баку–Сумгайт, 1991.
6. Агаев У.Х., Пономарева Г.З., Кязимов Ш.К., Алиева Ф.М. // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 11. С. 1716.
7. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988. С. 176.
8. Селенова Б.С., Джардымалиев Г.Н., Циклова М.Б., Курмаз С.В., Ракушкина В.П., Леватин И.Я., Помогайло А.Д., Вольски М.Е. Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 3. С. 500.
9. Агаев У.Х., Пономарева Г.З., Альев А.Т., Абдуллаева Е.С., Алиева Ф.М. VI Всесоюз. совещ. по фотохимии. Новосибирск, 1989. С. 53.
10. Агаев У.Х., Альев А.Т., Раева С.З., Алумян Ж.Р. А. с. 1519198 СССР.

#### Electrochemical Copolymerization of Calcium (Meth)acrylates with Methacrylic Acid

U. Kh. Agaev, G. Z. Ponomareva, F. M. Alieva, A. T. Alyev,  
R. Z. Gasanova, and E. S. Abdullaeva

*Institute of Polymer Materials, Academy of Sciences of Azerbaijan, ul. S. Vurguna 124, Sumgait, 373204 Azerbaijan*

**Abstract**—Electrochemically initiated copolymerization of calcium acrylate and methacrylate with methacrylic acid was studied. The reaction was conducted on graphite electrodes in aqueous sodium chloride solutions. It was shown that, in principle, the copolymer can be obtained under these conditions with a 45–48% yield. The influence of the current density, the amount of charge passed, and the polymerization time on the yield of copolymer was studied.