

У С П Е Х И Х И М И И

Т. XLII

1973 г.

Вып. 5

УДК 541.13 : 541.64

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИНИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Г. С. Шаповал, А. В. Городынский

В обзоре рассмотрены работы по электрохимическому инициированию полимеризации; дана классификация способов электрохимического инициирования с точки зрения механизма электродной реакции образования активных центров и механизма роста полимерной цепи.

Проведен анализ закономерностей электрохимического инициирования радикальной и ионной полимеризации и показаны преимущества и перспективы последней.

На конкретных примерах рассмотрены особенности и возможности метода электрохимического инициирования полимеризации, ведущей к образованию линейных и сетчатых полимеров.

Библиография — 138 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----|
| I. Введение | 854 |
| II. Классификация способов электрохимического инициирования полимеризации | 855 |
| III. Радикальная полимеризация | 860 |
| IV. Ионная полимеризация | 866 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Возможность образования органических радикалов в процессе электрохимического окисления или восстановления установлена давно¹. Однако применять полученные электрохимическим путем радикалы для инициирования полимеризации стали лишь в последние годы.

В 1939 г. Вильсон² обратил внимание на то, что восстановление под действием щелочных металлов происходит так же, как на поверхности катода, и предположил возможность электрохимического инициирования полимеризации. Через 10 лет Дайнин, Сквен и Вильсон^{3,4} обнаружили, что на ртутном катоде в кислой среде гидрирование ненасыщенных соединений происходит с большим трудом; в то же время наблюдается их быстрая полимеризация. Преимущества такого процесса очевидны. Ответственные за инициирование полимеризации частицы образуются в результате электродной реакции. Это позволяет очень просто, путем изменения плотности тока, регулировать скорость инициирования: поддерживать ее постоянной или изменять импульсами, что может привести к получению полимера с узким молекулярно-весовым распределением.

Судя по опубликованным данным⁵⁻⁸, электрохимическое инициирование может сыграть существенную роль при решении таких важных проблем полимерной химии, как ориентация молекул в процессе роста цепи (стереорегулирование), создание мягких условий полимеризации, отсутствие в полимере осколков инициатора, которые могут со временем вызывать деструкцию полимера⁹.

Изучены далеко не все возможности метода электрохимического инициирования. Очевидно, поэтому он не нашел в настоящее время такого широкого применения, как другие, менее управляемые, методы инициирования. Однако те успехи, которые достигнуты при замене химического инициирования полимеризации некоторых мономеров, в частности галогенолефинов, электрохимическим^{6,7}, возможность получения в процессе электролиза кристаллических полимеров^{5,10} позволяют верить в перспективность метода электрохимического инициирования. Из электрохимических процессов это, пожалуй, единственный, в котором на фарадей электричества приходится значительно больше одного грамм-моля превращенного вещества. Практически эффективность электрохимической реакции может быть охарактеризована средней величиной молекулярного веса полученного полимера.

В настоящее время по электрохимическому инициированию полимеризации опубликовано значительное число работ, однако кроме кратких обзоров, посвященных, в основном, радикальной полимеризации некоторых мономеров¹¹⁻¹³, димеризации¹⁴ и обзора очень узкой направленности¹⁵, публикаций обзорного характера в литературе нет. В то же время последние работы Брайтенбаха¹⁶⁻¹⁸, Фанта¹⁹⁻²³, Ямазаки²⁴, Парровано²⁵ и советских авторов^{26,27} посвящены исследованию электрохимического инициирования ионной полимеризации, в частности, получению «живущих» полимеров²²⁻²⁷.

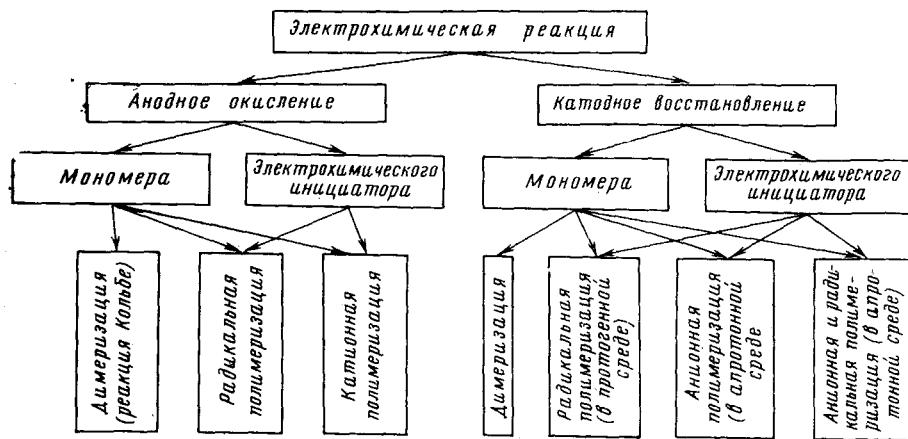
Назрела необходимость тщательного анализа работ по электрохимическому инициированию с целью обсуждения возможностей, достоинств и недостатков этого метода.

Рост полимерной цепи происходит в зависимости от условий по радикальному или ионному механизму и мало зависит от того, электрохимическим или химическим путем происходит инициирование. Особенности процесса полимеризации при электрохимическом инициировании определяются, в первую очередь, механизмом и скоростью электродной реакции. Поэтому основное внимание в настоящем обзоре уделено исследованиям механизма и кинетики электродного процесса и сопровождающих его химических превращений. Исходя из этих данных, можно заранее судить о выходе инициирующих частиц и побочных продуктов (димеризации или полного восстановления двойной связи), накопление которых препятствует полимеризации.

II. КЛАССИФИКАЦИЯ СПОСОБОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИНИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Классификацию путей электрохимического инициирования целесообразно проводить по типу электродного процесса, в результате которого образуются инициирующие центры, и по механизму роста полимерной цепи. Так, по типу электродного процесса инициирование бывает анодное и катодное; по используемой электрохимической реакции — инициирование за счет а) непосредственного восстановления или окисления мономера, б) окисления или восстановления электрохимического инициатора, т. е. соединения, в результате электродного окисления или восстановления которого образуются радикалы или ион-радикалы, способные инициировать реакцию полимеризации¹⁰. По механизму роста полимерной цепи различают процессы радикальной и ионной (катионной или анионной) полимеризации.

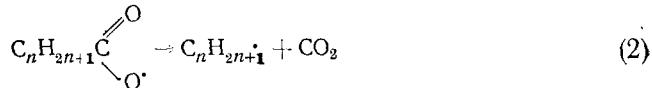
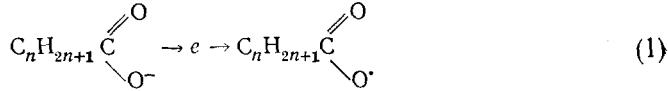
Исходя из этой классификации, описанные в настоящее время виды электрохимических процессов, используемые для инициирования полимеризации, можно представить схемой (стр. 856).



Таким образом, электрохимическая реакция обычно представляет собой одноэлектронный переход, в котором участвует либо мономер, либо электрохимический инициатор. В результате на поверхности электрода образуются активные центры, способные, в зависимости от условий, инициировать либо ионную, либо радикальную полимеризацию.

1. Анодное окисление

При непосредственном электрохимическом окислении органических соединений, в частности, анионов карбоновых кислот, по схеме:



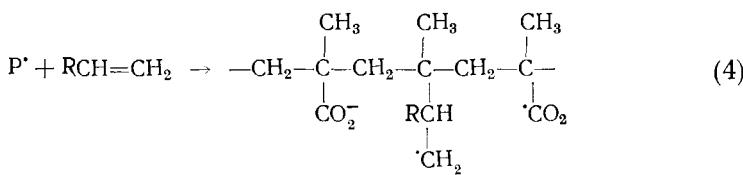
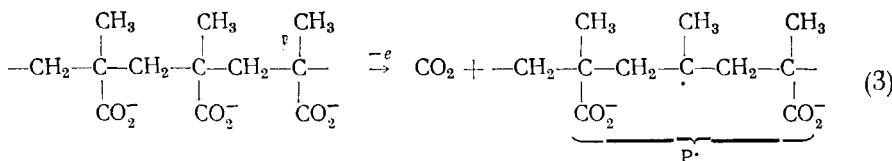
образуются алкильные или ацетоксильные радикалы, которые затем димеризуются¹. Это частный случай электрохимического инициирования — реакция Кольбе, которая издавна служила способом удлинения цепей алифатических углеводородов^{28, 29}.

Если анодное окисление карбоновых кислот или их солей проводить в присутствии мономеров, образовавшиеся радикалы могут инициировать в соответствующих условиях радикальную полимеризацию таких мономеров, как стирол, бутадиен, изопрен, винилацетат, метилметакрилат, винилхлорид^{30–38}. При этом алифатические кислоты и их соли, окисляющиеся на аноде, являются электрохимическими инициаторами.

В процессе анодного окисления в качестве электрохимических инициаторов можно использовать также соли металлов переменной валентности, в частности, Ni^{2+} и Mn^{2+} , при электролизе которых, согласно предположению Ковальчука^{39, 40}, происходит инициирование полимеризации π -комплексами металла в высших валентных состояниях с мономером (например, акриламидом). Образование такого рода комплексов наиболее вероятно при адсорбции на поверхности электрода мономера, двойная связь которого поляризована. Кроме того, для инициирования полимеризации может быть использован процесс электрохимического окис-

ления сульфат-аниона, в результате которого возможно образование анион-радикала SO_4^- , способного инициировать полимеризацию⁴¹.

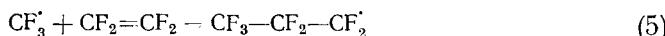
Несомненный интерес представляет использование в качестве электрохимического инициатора высокомолекулярных кислот. Так, полученные при анодном окислении макрорадикалы полиметакриловой кислоты в присутствии мономеров взаимодействуют с ними⁴²:



Такая реакция открывает большие возможности для модификации полимеров^{42, 43}.

В 1955 г. в ФРГ запатентован способ электрохимического инициирования полимеризации алифатических галогенолефинов^{6, 7}.

Как известно, полимеризация трифторметилена и тетрафторметилена, инициируемая перекисями, происходит при высоких давлениях (до 100 atm) и температуре (до 100°). Проведение полимеризации этих соединений с помощью электрохимического инициирования позволяет вести процесс при нормальном давлении и температуре ниже 0°. Это исключает возможность взрывной реакции, которая при высоких температурах может быть вызвана местными перегревами. Полимеризацию инициируют образующиеся на аноде при электролизе во фтористом водороде радикалы F·, а в трифтормуксусной кислоте — радикалы CF₃[·]. Низкие плотности тока позволяют радикалам прореагировать с мономером:



При низкой температуре и высокой концентрации мономера в дальнейшем возможен рост цепи с образованием относительно высокомолекулярного продукта⁷.

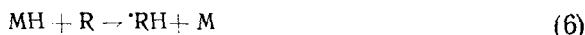
Если образующийся при окислении электрохимического инициатора радикал обладает большим сродством к электрону, он может при взаимодействии с мономером окислить последний, что приведет к инициированию катионной полимеризации¹⁷.

2. Катодное восстановление

В результате катодного процесса образование частиц, ответственных за инициирование полимеризации, происходит как при непосредственном восстановлении мономера, так и при восстановлении электрохимического инициатора. Механизм роста полимерной цепи зависит от условий проведения процесса. Так, непосредственное электрохимическое восстановление мономера в протогенной среде приводит к образованию радикала (протонированного анион-радикала), который инициирует радикальную полимеризацию^{44–49}, в то время как в аprotонной среде происходит

анионная полимеризация^{5, 17–22, 50–53*}. Кроме того, в аprotонной среде на первых стадиях возможен также одновременный рост полимерной цепи по анионному и радикальному механизмам^{8, 20}. В ряде случаев можно реализовать либо анионный, либо смешанный механизм, проводя полимеризацию в аprotонной среде и используя катодное восстановление электрохимического инициатора, в частности иона щелочного металла²⁰.

В качестве первого электрохимического инициатора радикальной полимеризации был использован ион водорода^{3, 4, 54, 55}, который при катодном восстановлении вызывает полимеризацию таких мономеров, как метилметакрилат, акриловая кислота, винилацетат и др.^{56, 57}. При этом эффективность инициирования, согласно рекомбинационной теории перенапряжения водорода⁵⁸, зависит от материала электрода и является функцией величины водородного перенапряжения⁵⁴. Согласно предположению Парравано^{54, 56}, инициирующее действие полученных электролитически атомов водорода аналогично действию последнего в адсорбированном на поверхности металла состоянии:



В кислой среде, как показано в работах Майрановского⁵⁹, более вероятно восстановление предварительно протонированной молекулы мономера, которая в результате электрохимического процесса становится инициирующим агентом^{60, 61}:



Одним из подтверждений этого механизма может служить явление, обнаруженнное при полярографическом исследовании акриламида⁶². Акриламид облегчает электрохимическое восстановление водорода, потенциал полуволны которого в присутствии этого мономера сдвигается в сторону более положительных значений, в то время как величина $E_{1/2}$ самого акриламида не зависит от pH среды⁶³. Таким образом, с образованием радикала, способного инициировать полимеризацию, восстанавливается не протон, а комплекс RH^+ :



Исходя из представлений, развитых Антроповым⁶⁴, можно заключить, что потенциал определяющей стадией является реакция (8), скорость которой, согласно теории замедленного разряда⁵⁸, выражается уравнением:

$$i = kC_{\text{H}^+}^S C_{\text{R}}^S \exp\left(-\frac{\alpha nFE}{RT}\right) \quad (9)$$

где i — ток; k — константа скорости реакции (8); $C_{\text{H}^+}^S$ и C_{R}^S — поверхностные концентрации протонов и акриламида; α — коэффициент переноса электрона ($\approx 0,5$); F — число Фарадея; n — число электронов ($n=1$). Так как диффузионный ток водорода (i_d) не изменяется в присутствии акриламида, можно предположить, что на поверхности электрода есть определенная концентрация мономера, пропорциональная его

* Предложенный первоначально^{52, 53} радикальный механизм полимеризации акрилонитрила в аprotонной среде при электрохимическом инициировании был в дальнейшем пересмотрен. Отсутствие ингибирующего действия дифенилпикрилгидразила, а также опыты по сополимеризации акрилонитрила (изучение состава сополимеров) позволили установить, что полимеризация в этих условиях протекает по ионному механизму^{18, 17}.

концентрации в растворе (C_R), т. е.

$$C_R^S = k' C_R \quad (10)$$

Тогда:

$$E = E_0 + \frac{2RT}{F} \ln \frac{C_{H^+}}{i_d} + \frac{2RT}{F} \ln k' C_R - \frac{2RT}{F} \ln \frac{i}{i_d - i} \quad (11)$$

откуда

$$E = E_{1/2} + 0,118 \lg \frac{i}{i_d - i} \quad (12)$$

где

$$E_{1/2} = \text{const} + 0,118 \lg C_R. \quad (13)$$

Значение углового коэффициента этой зависимости, определенное экспериментально, близко к теоретическому (0,125 и 0,118 соответственно).

Для инициирования радикальной полимеризации может быть использован процесс электрохимического восстановления кислорода⁶⁵. В этом случае, как показано в работе Федоровой с сотр.⁶⁵, на первой стадии образуется перекись водорода:

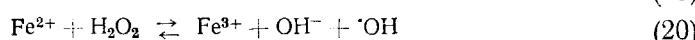


которая затем восстанавливается до воды:

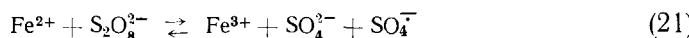


Образующийся в качестве промежуточного продукта радикал ·OH может инициировать полимеризацию метилметакрилата, как, впрочем, и других производных акриловой кислоты⁶⁶.

Радикальная полимеризация в водной среде может быть инициирована окислительно-восстановительной системой, в которой продукт катодного восстановления одного из компонентов взаимодействует со вторым с образованием инициирующих радикалов⁶⁶. Примером этого является катодное восстановление трехвалентного железа в присутствии перекисей:



или



Радикал ·OH и ион-радикал SO_4^- может, как показал Кольтгоф⁶⁶, инициировать полимеризацию акриловых мономеров:



Кроме того, можно создать такую окислительно-восстановительную систему, в которой роль восстановителя играет катод, а окислитель в про-

цессе восстановления превращается в активный инициатор полимеризации^{67, 68}. Преимуществом такой системы по сравнению с предыдущей является возможность управлять скоростью образования инициирующих центров, минуя промежуточные стадии.

Таким образом, круг реакций, используемых в настоящее время для электрохимического инициирования полимеризации, достаточно широк.

Поскольку одним из главных преимуществ метода электрохимического инициирования является возможность регулирования скорости полимеризации путем изменения плотности тока, необходимо более подробно рассмотреть, как реализуется эта возможность, исходя не только из механизма электродного процесса, но и механизма полимеризации в целом.

III. РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

1. Прямое электрохимическое восстановление (окисление) мономера

Рассмотрим простейший случай электрохимического инициирования радикальной полимеризации в протогенном растворителе — электродную реакцию прямого восстановления мономера. Первой стадией этого процесса является собственно электрохимическая реакция образования радикалов, способных инициировать полимеризацию:

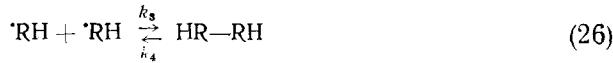


Скорость реакции (24) можно выразить⁶⁹ через величину тока как

$$v = \gamma i = k_1 [R] [H^+] \exp\left(-\frac{\alpha \varphi F}{RT}\right) - k_2 [RH] \exp\frac{\beta \varphi F}{RT} \quad (25)$$

(φ — потенциал электрода, α — коэффициент переноса электрона для катодного процесса, коэффициент переноса для анодного процесса $\beta = 1 - \alpha$, γ — коэффициент пропорциональности, моль/ампер⁻¹см⁻¹сек⁻¹). Вслед за образованием радикалов RH^\cdot протекают три параллельные реакции, скорости которых лимитируются скоростью возникновения этих радикалов.

1. Реакция рекомбинации образовавшихся радикалов на поверхности электрода:



со скоростью

$$v_1 = k_3 [RH^\cdot]^2 - k_4 [H - R - R - H] \quad (27)$$

2. Электрохимическая реакция дальнейшего восстановления RH^\cdot при том же потенциале (известно⁷⁰, что электрохимическое восстановление органического радикала происходит легче, чем молекулы, из которой он образован)



со скоростью

$$v_2 = \gamma i_2 = k_5 [RH^\cdot] [H^+] \exp\left(-\frac{\alpha \varphi F}{RT}\right) - k_6 [RH_2] \exp\frac{\beta \varphi F}{RT} \quad (29)$$

3. Реакция собственно инициирования полимеризации — взаимодействие HR^\cdot с мономером



со скоростью

$$v_3 = k_7 [\cdot\text{RH}] [\text{R}] - k_8 [\text{R}-\text{RH}] \quad (31)$$

Поскольку реакции (24), (26), (28) и (30) необратимы^{71, 72} и, следовательно, $k_2 = k_4 = k_6 = k_8 \rightarrow 0$, вторым слагаемым правой части уравнений (25), (27), (29) и (31) можно пренебречь.

Таким образом, как скорость собственно инициирования, так и выход полимера при прочих равных условиях зависят от скорости реакций (24) и (30), которые, в свою очередь, определяются потенциалом электрода φ , концентрацией активных центров $\cdot\text{RH}$ и мономера R .

Однако увеличение скорости реакции (24) с помощью повышения потенциала электрода (плотности тока) приводит к накоплению на поверхности электрода радикалов $\cdot\text{RH}$, т. е. к увеличению скорости реакций (26) и (28), результатом которых является дезактивация инициирующих частиц и, естественно, уменьшение скорости инициирования и выхода полимера (за определенное время электролиза).

Образовавшиеся в результате электрохимического восстановления радикалы, благодаря наличию неспаренного электрона, склонны к адсорбции⁷³. Можно предположить, что мономер взаимодействует с радикалом на поверхности электрода, занимая незаполненные участки последней.

Выразим поверхностную концентрацию радикалов $\cdot\text{RH}$ через степень заполнения поверхности (θ), а поверхностную концентрацию мономера $[\text{Rs}]$ через его концентрацию в объеме $[\text{R}]$ и степень заполнения:

$$[\cdot\text{RH}] = f\theta \quad (32)$$

$$[\text{Rs}] = \kappa [\text{R}] (1-\theta) \quad (33)$$

где f и κ — коэффициенты пропорциональности.

Приравняв второй член уравнений (25), (27), (29) и (31) нулю и подставив принятые величины $[\cdot\text{RH}]$ и $[\text{Rs}]$, получим:

$$v_1 = k_1^* [\text{R}] (1-\theta) [\text{H}^+] \exp\left(-\frac{\alpha\varphi F}{RT}\right) \quad (34)$$

$$v_1 = k_3^* \theta^2 \quad (35)$$

$$v_2 = k_5^* \theta [\text{H}^+] \exp\left(-\frac{\alpha\varphi F}{RT}\right) \quad (36)$$

$$v_3 = k_7^* \theta (1-\theta) [\text{R}] \quad (37)$$

где k^* — константы скорости с учетом f и κ .

Выход полимера (η) можно условно представить в виде отношения скорости реакции (30) к сумме скоростей параллельных реакций (26), (28) и (30):

$$\eta = \frac{v_3}{v_1 + v_2 + v_3} \quad (38)$$

Тогда:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{k_7^* (\theta) (1-\theta) [\text{R}]}{k_3^* \theta^2 + k_5^* \theta [\text{H}^+] \exp\left(-\frac{\alpha\varphi F}{RT}\right) + k_7^* \theta (1-\theta) [\text{R}]} = \\ &= \frac{k_7^* (1-\theta) [\text{R}]}{k_3^* \theta + k_5^* [\text{H}^+] \exp\left(-\frac{\alpha\varphi F}{RT}\right) + k_7^* (1-\theta) [\text{R}]} \end{aligned} \quad (39)$$

Или, исходя из выражений (25), (27) (29) и (31) с принятыми допущениями:

$$\eta = \frac{k_7 [\cdot RH] [R]}{k_3 [\cdot RH]^2 + k_5 [\cdot RH] [H^+] \exp\left(-\frac{\alpha F}{RT}\right) + k_7 [\cdot RH] [R]} = \\ = \frac{k_7 [R]}{k_3 [\cdot RH] + k_5 [H^+] \exp\left(-\frac{\alpha F}{RT}\right) + k_7 [R]} \quad (40)$$

Как видно из уравнений (39) и (40), выход полимера с увеличением потенциала электрода, концентрации водородных ионов, ростом концентрации $\cdot RH$ и, следовательно, степени заполнения поверхности электрода, снижается. Действительно, кривая зависимости выхода полимера от плотности тока, полученная Фантом⁷⁴ при электрохимическом инициировании полимеризации N-винилпирролидона, асимптотически приближается к нулю (рис. 1). Установленная в этой работе зависимость выхода поливинилпирролидона от концентрации мономера (рис. 2) также хорошо согласуется с уравнением (40).

Легко показать, что так как обычно значение константы скорости реакции рекомбинации радикалов $k_3 \sim 10^7 \div 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ ⁷², выход полимера даже при небольших плотностях тока незначителен. Это подтверждается и экспериментальными данными, которые получили Дайнин, Сквен и Вильсон³, Пэлит и Дас⁵⁶, Парравано⁵⁴ при катодном инициировании полимеризации различных производных акриловой кислоты, а также Фант при электроинициировании полимеризации N-винилпирролидона⁷⁴.

Аналогично протекает и радикальная полимеризация акриламида при его непосредственном электрохимическом восстановлении⁴⁵. Для описания механизма этого процесса были предложены две схемы, удовлетворительно объясняющие наблюдаемые превращения акриламида (R):

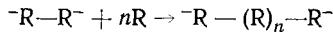
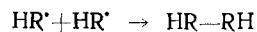
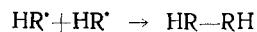
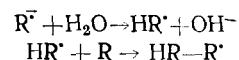
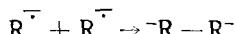
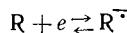
Схема I

Электрохимическая стадия

Химическая стадия
а) в водной среде

б) в неводной среде

Схема II



По схеме I взаимодействие двух анион-радикалов приводит к анионной полимеризации, которая может развиваться только в неводной среде; по второй схеме присоединение протона приводит к образованию радикала HR^\cdot , способного либо инициировать полимеризацию, либо рекомбинировать с образованием димера. Как показал эксперимент⁴⁶, выход полимера ничтожно мал. Незначительные, порядка 2–3 мг, количества полиакриламида образуются в виде тонкой нерастворимой в воде пленки на поверхности катода.

Причиной столь низкого выхода полимера может быть еще и то, что молекулы ди-, три- или тетрамеров акриламида, образующиеся в результате рекомбинации радикалов или их взаимодействия с мономером, медленно диффундируют в глубь раствора, экранируя поверхность электрода и тем самым препятствуя транспорту мономера.

Экспериментальным подтверждением этого может служить необычно быстрое падение катодного зубца акриламида при его осциллополярографическом исследовании на стационарном электроде в условиях быстрой поляризации заданным переменным током^{63, 75}. В то же время зубцы, характеризующие восстановление простых ионов в тех же условиях, во времени не изменяются⁷⁶. Стабильные зубцы восстановления акриламида удается наблюдать только при быстром вращении электрода⁶³.

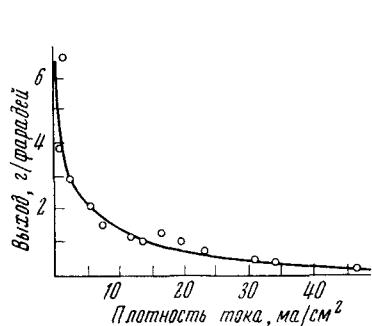


Рис. 1

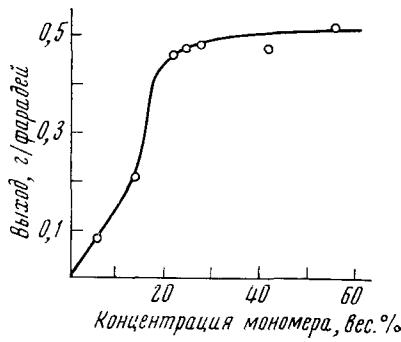


Рис. 2

Рис. 1. Влияние плотности тока на выход по току поливинилпирролидона⁷⁴

Рис. 2. Зависимость выхода поливинилпирролидона от концентрации мономера при электрохимическом инициировании⁷⁴

Скорость процесса инициирования радикальной полимеризации можно увеличить путем быстрого вращения электрода; при этом увеличивается скорость доставки к его поверхности мономера и несколько снижается степень заполнения поверхности радикалами ·RH. Однако эта мера не позволяет полностью исключить адсорбцию радикалов ·RH и повлиять на константу скорости их рекомбинации.

Благодаря адсорбции радикалов, их рекомбинации и адсорбции продуктов рекомбинации⁵⁹, реакция практически локализована на поверхности электрода и наиболее вероятным процессом в этом случае является образование продуктов, простой или аддитивной димеризации, выход которых, как показано в работах Томилова и Фиошина, пропорционален плотности тока^{13, 14}.

Поскольку образование инициирующих радикалов в процессе электрохимического окисления и восстановления происходит аналогично, приведенные рассуждения относятся как к непосредственному катодному восстановлению, так и к анодному окислению органических соединений, радикалы которых, благодаря наличию неспаренного электрона, склонны к адсорбции и на положительно, и на отрицательно заряженной поверхности⁴⁰.

Высокая степень заполнения поверхности и большие значения константы рекомбинации k_3 — главные условия, обеспечивающие сравнительно большие выходы димеров по току⁷⁷, что послужило основой их промышленного получения¹³.

Таким образом, одно из главных преимуществ метода электрохимического инициирования — возможность регулирования скорости процесса путем изменения плотности тока — может быть реализовано при радикальной полимеризации, осуществляющейся за счет непосредственного восстановления мономера, лишь в незначительном интервале плотностей тока при низких степенях заполнения поверхности электрода.

2. Восстановление (окисление) электрохимического инициатора

Если в результате катодного восстановления или анодного окисления электрохимического инициатора образуются радикалы, то они, как и радикалы мономера, адсорбируются на поверхности электрода⁴⁰. Далее происходит преимущественно рекомбинация либо первичных радикалов, либо продуктов их взаимодействия с мономером. Вероятность образования полимера очень мала. Это подтверждается экспериментальными данными, полученными при использовании для электрохимического инициирования процесса восстановления в протогенной среде водорода⁵⁴⁻⁵⁷ и кислорода⁶⁵ (перекиси водорода).

Скорость инициирования в этом случае может быть описана, с некоторыми допущениями, уравнениями, аналогичными полученным для непосредственного восстановления мономера.

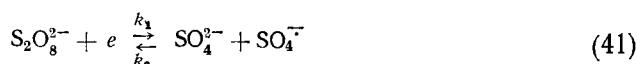
Так протекающие при этом процессы локализованы в тонком слое у поверхности электрода, некоторое увеличение эффективности инициирования может быть достигнуто с помощью быстрого вращения электрода и использования растворов мономера очень высокой концентрации.

Для осуществления инициирования в объеме раствора необходимо, чтобы образующиеся в результате электрохимической реакции частицы имели заряд, одноименный с зарядом электрода. Это позволяет заряженным частицам уйти от поверхности электрода (снизить до минимума степень ее заполнения). С другой стороны, кулоновское отталкивание препятствует взаимодействию самих заряженных частиц и низкомолекулярных продуктов полимеризации. Превалирующей является реакция роста цепи — взаимодействие заряженных частиц с мономером, что способствует образованию полимера с высоким молекулярным весом. При выборе инициатора, удовлетворяющего этим требованиям, необходимо, чтобы продукт его электрохимической реакций мог инициировать в данных условиях полимеризацию выбранного мономера.

3. Инициирование полимеризации за счет электрохимического восстановления персульфат-иона

Известно, что для инициирования полимеризации виниловых мономеров в воде или водно-органических эмульсиях применяют персульфаты, при термическом разложении которых образуются анион-радикалы SO_4^{2-} , ответственные за процесс инициирования^{28, 72, 78, 79}. При электрохимическом восстановлении персульфат-иона, согласно предположениям Антропова⁶⁹ и Крюковой⁸⁰, в качестве промежуточного продукта также образуется анион-радикал SO_4^{2-} . На основании этого предположения и тех требований к электрохимическому инициатору⁸¹, о которых говорилось выше, персульфат калия был использован для электрохимического инициирования полимеризации акриламида^{67, 68}.

Процесс инициирования в этом случае можно представить следующей схемой: 1) электрохимическое восстановление персульфат-иона с образованием анион-радикала:



2) химическое взаимодействие анион-радикала с мономером



Так как реакции (41) и (42) практически необратимы^{79, 80}, можно принять, что $k_2 \ll k_1$ и $k_4 \ll k_3$.

Тогда скорость реакции (41) можно выразить как

$$v_1 = \gamma \cdot i_1 = k_1 [S_2O_8^{2-}] \exp\left(-\frac{\alpha_1 \varphi F}{RT}\right) \quad (43)$$

а скорость реакции (42)

$$v_2 = k_3 [SO_4^{2-}] [R] \quad (44)$$

При достаточно высокой концентрации мономера в условиях стационарности процесса можно допустить, что

$$v_1 = v_2 = \text{const} \quad (45)$$

т. е. скорость инициирования равна скорости электрохимической реакции образования ион-радикалов и, следовательно, зависит от концентрации персульфат-ионов и потенциала электрода.

Однако с повышением потенциала электрода скорость инициирования может возрастать лишь до значения потенциала, при котором происходит дальнейшее электрохимическое восстановление ион-радикала персульфата:



Скорость этого процесса (с учетом необратимого характера реакции):

$$v_3 = k_5 [SO_4^{2-}] \exp\left(-\frac{\alpha_1 \varphi F}{RT}\right) \quad (47)$$

(α_1 — коэффициент переноса второго электрона).

Таким образом, скорость образования полимера и, следовательно, его выход за определенное время электролиза должны быть пропорциональны потенциальному электрода (плотности тока) лишь до определенного значения последнего. Дальнейшее увеличение потенциала приводит к снижению выхода.

Действительно, полученная экспериментально зависимость выхода полиакриламида от плотности катодного тока при использовании в качестве электрохимического инициатора персульфата калия представляет собой кривую с максимумом при определенной плотности тока ($i = 0,04 \text{ ma/cm}^2$). Вид этой зависимости практически не зависит от материала электрода⁴⁵. Как следует из рис. 3, в этом случае возможность регулирования скорости электрохимической полимеризации акриламида существует лишь в интервале плотностей тока от 0 до $0,04 \text{ ma/cm}^2$.

Зависимость характеристической вязкости полиакриламида от плотности тока также имеет экстремальный характер. Высокие значения характеристической вязкости могут свидетельствовать о получении высокомолекулярного продукта.

Уменьшение вязкости при небольшой плотности тока, по-видимому обусловлено влиянием растворенного кислорода, ингибирующее действие которого проявляется лишь при низкой концентрации радикалов и несущественно при значительной концентрации последних.

Одной из причин появления ниспадающей ветви на кривой $[\eta] = f(i)$ при $i > 0,04 \text{ ma/cm}^2$ является реакция выделения водорода, который может взаимодействовать с персульфатом, акриламидом и растущим полимерным радикалом.

В рассматриваемом случае выход полиакриламида при плотности тока $0,03 \text{ ma/cm}^2$ пропорционален концентрации мономера в первой степени⁴⁵, что хорошо согласуется с уравнением (44). Аналогичная зависимость выхода полимера от концентрации мономера в растворе получена Фантом при электрохимическом инициировании полимеризации винилпирролидона⁷⁴ путем его непосредственного восстановления (рис. 2), (см. также уравнение (40)).

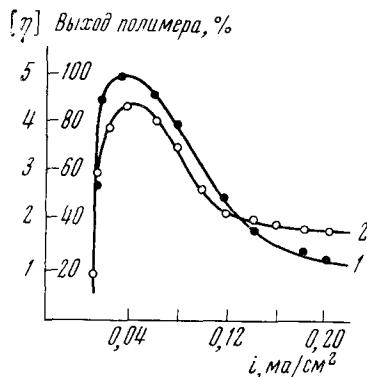


Рис. 3. Зависимость выхода (1) и характеристической вязкости (2) полиакриламида от плотности катодного тока⁴⁵

При химическом инициировании образование анион-радикалов SO_4^- происходит не только при термическом разложении персульфат-ионов⁷⁸, но и при взаимодействии последних с соединениями Fe^{2+} (реакция 21)^{82, 83}. В этом случае персульфат-ион участвует в роли окислителя в окислительно-восстановительном процессе, аналогичным которому можно рассматривать электрохимическое восстановление персульфат-иона⁸⁴. Роль восстановителя при этом играет катод, изменением потенциала которого равновесие в такой системе может быть сдвинуто в нужном направлении.

В том случае, когда в качестве восстановителя при электрохимическом инициировании используют двухвалентное железо⁶⁶, электродный процесс необходим для поддержания определенной концентрации восстановителя в растворе.

Таким образом как при непосредственном, так при косвенном (с участием Fe^{2+}) электрохимическом восстановлении персульфат-ионов, скорость реакции инициирования определяется скоростью образования активных центров и концентрацией мономера. Системы второго типа с успехом использованы в работе Кольтгофа⁶⁶. Однако по возможности регулирования скорости образования инициирующих частиц они уступают системам с непосредственным электрохимическим восстановлением персульфат-ионов⁶⁸.

IV. ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Как следует из опыта инициирования полимеризации с помощью электрохимического восстановления персульфата, образование в результате электродного процесса заряженных частиц значительно расширяет возможности электрохимического инициирования, так как способствует распространению реакции в глубь раствора. Однако такой путь позволяет решить проблему регулирования скорости электрохимического инициирования полимеризации только частично.

По-видимому, самым эффективным способом уменьшения степени заполнения поверхности электрода активными частицами является созда-

ние в полимеризуемой системе таких условий, в которых при катодном восстановлении генерировались бы инициирующие анионы, а при анодном окислении — катионы, т. е. чтобы в результате электрохимической реакции происходило инициирование ионной полимеризации.

Систематические исследования в области ионной полимеризации ведутся лишь последние 15 лет^{85–88}, а электрохимического инициирования такого процесса — едва ли 10 лет^{19–25}. Работ по электрохимическому инициированию ионной полимеризации^{17–27, 50–53} немного, однако, возможности метода и успехи, достигнутые в настоящее время^{5, 23, 24, 26}, позволяют предположить, что наиболее перспективно электрохимическое инициирование именно ионных процессов полимеризации.

1. Катионная полимеризация

При электрохимическом инициировании катионной полимеризации в результате электродной реакции образуются ионы карбония, способные вести полимерную цепь^{16–18}.

Ионы карбония можно получить при взаимодействии продукта окисления электрохимического инициатора с мономером¹⁶ или при непосредственном анодном окислении последнего¹⁸.

Так, Брайтенбах показал¹⁶, что при электролизе перхлоратов тетрабутиламмония или серебра в среде мономера с добавкой нитробензола в анодном пространстве можно получить по катионному механизму поликарилонитрил и поли-(α -метилстирол).

Предложенный механизм инициирования включает анодное окисление перхлорат-иона с образованием радикала ClO_4^\cdot :



и взаимодействие на поверхности электрода радикала ClO_4^\cdot с мономером с образованием иона карбония:



Одноименно заряженный с анодом ион карбония, переходя в раствор, ведет полимерную цепь. Аналогично происходит образование ионов карбония при использовании в качестве электрохимического инициатора аниона BF_4^- ⁵³.

Скорость инициирования при окислении электрохимического инициатора описывается уравнениями:

$$v_1 = k_1 [\text{ClO}_4^-] \exp \frac{\beta q F}{RT} \quad (50)$$

$$v_2 = k_2 [\text{ClO}_4^\cdot] [R] \quad (51)$$

В условиях стационарности процесса $v_1 = v_2$ и, по-видимому, скорость полимеризации в целом определяется скоростью электродной реакции v_1 , находящейся в экспоненциальной зависимости от потенциала электрода и очень мало зависящей от концентрации перхлорат-ионов, которые регенерируются по реакции (49). В то же время скорость полимеризации в значительной степени зависит от концентрации мономера, который может адсорбироваться на электроде только до того, как прореагирует с электрохимическим инициатором⁴⁰. Дальше заряженный одноименно с электродом катион диффундирует в глубь раствора, где инициирует катионную полимеризацию.

Вторая возможность электрохимического инициирования катионной полимеризации — непосредственное анодное окисление мономера —

была реализована Брайтенбахом для стирола, винилизобутилового эфира и N-винилкарбазола^{17, 18}:



Для ряда мономеров Брайтенбах сопоставил полярографические потенциалы полуволн окисления $E_{1/2}$, со значениями параметра Q — e -схемы параметров сополимеризации* (таблица)¹⁸.

Анодные потенциалы окисления некоторых мономеров в ацетонитриле (фон — перхлорат тетраэтиламмония, вращающийся платиновый электрод; электрод сравнения — Ag/AgCl в ацетонитриле) и значения параметра e Q - e -схемы

| Деполяризатор | Потенциал окисления $E_{1/2} + \theta$ | e |
|------------------------|---|-------|
| N-Винилкарбазол | 1,14 | -1,40 |
| N-Винилпирролидон | 1,67 | -1,14 |
| Винилизобутиловый эфир | 2,07—2,11 | -1,77 |
| Инден | 1,73—1,76 | -1,03 |
| Фенилацетилен | 2,12—2,30 | -0,66 |
| Стирол | 1,99—2,05 | -0,80 |
| 4-Метоксистирол | 1,45 1,60—1,80 | -1,11 |
| 4-Метилстирол | 1,80—1,89 | -0,98 |
| P—Cl-стирол | 2,02—2,06 | -0,33 |
| α -Метилстирол | 2,00 | -1,27 |
| 2-Винилпиридин | 2,72—2,80 | -0,50 |
| 4-Винилпиридин | — | -0,20 |
| Акрилонитрил | — | +1,20 |
| Метилметакрилат | — | +0,40 |
| Винилацетат | — | -0,22 |

Как следует из табл. по величине $E_{1/2}$ можно себе составить представление о механизме образования активных центров в процессе электрохимического инициирования катионной полимеризации и сополимеризации, а также об активности мономеров в этом процессе.

Скорость инициирования при непосредственном окислении мономера

$$v = k_1 [R] \exp \frac{\beta \varphi F}{RT} \quad (53)$$

зависит от концентрации мономера и потенциала электрода. Аналогичная зависимость должна соблюдаться для выхода полимера за определенное время электролиза.

Хотя возможность электрохимического инициирования катионной полимеризации доказана и теоретически обоснована, осуществлена она лишь в немногих работах Брайтенбаха с сотр.^{16, 17, 52, 53}, а также Стробела и Шульца⁹⁰.

2. Анионная полимеризация

Катодное восстановление электрохимического инициатора в аprotонной среде в отсутствие примесей электроноакцепторного характера, в частности влаги и кислорода, с последующим взаимодействием с моно-

* Q и e — параметры уравнения Алфрея — Прайса, характеризующие соответственно реакционноспособность радикала по отношению к мономеру и поляризацию молекулы мономера⁸⁹.

мером или непосредственное электрохимическое восстановление последнего с образованием анион-радикала приводит к инициированию анионной полимеризации^{5, 19, 20–25}.

Анион-радикалы, заряженные одноименно с катодом, не адсорбируются на его поверхности, а диффундируют в объем раствора. Продуктами их взаимодействия друг с другом являются дианионы, при этом рост цепи происходит с двух концов по анионному механизму, как и при химическом инициировании^{86, 87}.

a. Инициирование посредством восстановления электрохимического инициатора

Полимеризацию при электрохимическом инициировании обычно проводят в присутствии электропроводящей добавки (соли тетраалкиламмония или щелочного металла). Если ион металла электропроводящей добавки обладает большим сродством к электрону, чем мономер, то в процессе электролиза можно получить на катоде амальгаму металла, взаимодействие которой с мономером приводит к образованию частиц, способных инициировать анионную полимеризацию:



Скорость каждой стадии процесса:

$$v_1 = k_1 [M^+] \exp\left(-\frac{\alpha \varphi F}{RT}\right) - k_2 [M] \exp\frac{\beta \varphi F}{RT} \quad (58)$$

$$v_2 = k_3 [M] [R] - k_4 [M^+] [R^-] \quad (59)$$

$$v_3 = k_5 [R^-]^2 \quad (60)$$

Скорость электродной реакции зависит от потенциала катода и очень мало от концентрации электрохимического инициатора, поскольку ионы металла регенерируются при взаимодействии с мономером (реакция 55).

Эффективность инициирования, мерой которой может служить константа k_3 прямой реакции (55), определяется разностью сродства к электрону металла M и мономера^{86–88, 91}. Для каждой пары металл — мономер эта величина постоянна. Следовательно, в результате электрохимической реакции мы приходим практически к химическому инициированию амальгамой щелочного металла.

Однако электрод постоянно заряжен отрицательно, что обеспечивает отталкивание анионов от его поверхности, в то время как при химическом способе инициирования амальгама металла в процессе взаимодействия с мономером может приобрести положительный заряд, что способствует притяжению анион-радикалов⁹².

Регулирование скорости процесса при электрохимическом восстановлении иона металла несколько ограничено определенным постоянным значением k_3 . Для увеличения этой константы необходимо подбирать пары металл — мономер таким образом, чтобы металл обладал низким потенциалом ионизации, а мономер высоким сродством к электрону^{88, 91}. В то же время, если сродство мономера к электрону больше, чем иона

металла электрохимического инициатора, образование анион-радикалов происходит за счет непосредственного катодного восстановления мономера²⁰.

б. Инициирование путем прямого восстановления мономера

Величина сродства к электрону различных (в частности, ароматических) соединений, как показано в⁹³, симметрия потенциалу полуволны при их полярографическом восстановлении. Таким образом, по данным полярографии можно судить и о механизме образования активных центров, ответственных за инициирование анионной полимеризации в каждой конкретной системе.

Если величина $E_{1/2}$ катиона соли взятой в качестве фона, сдвинута по сравнению с $E_{1/2}$ мономера в сторону более отрицательных значений, электрохимическое инициирование полимеризации происходит за счет непосредственного восстановления мономера^{21, 23, 24, 94} до анион-радикала:



димеризация которого приводит к образованию дианиона, ведущего полимерную цепь^{85, 95} (реакции 57, 61).

Скорость электрохимической стадии реакции

$$v_1 = k_1 [R] \exp\left(-\frac{\alpha\varphi F}{RT}\right) - k_2 [R^-] \exp\frac{\beta\varphi F}{RT} \quad (62)$$

пропорциональна концентрации мономера и зависит от потенциала электрода φ ($k_2 \rightarrow 0$). Скорость химического взаимодействия анион-радикалов (уравнение 60) лимитируется скоростью их образования и кулоновским отталкиванием. Скорость реакции (57) роста полимерной цепи

$$v_2^* = k_3 [R^- R^-] [R] \quad (63)$$

определяется концентрацией инициирующих дианионов и мономера. Скорость образования полимера (его выход за определенное время)

$$\eta = f(v_2^*) = f(v_1 + v_3) \quad (64)$$

(v_3 — из уравнения (60)) находится в прямой зависимости от потенциала электрода (плотности тока), что и наблюдается на практике (рис. 4).

Феоктистов и Томилов^{96, 97} на примере акрилонитрила показали возможность образования дианиона R^- за счет непосредственного двухэлектронного восстановления мономера. Этот механизм нетипичен для других мономеров. Тем не менее, скорость инициирования и, следовательно, выход полимера и в этом случае определяется потенциалом электрода и концентрацией мономера.

Итак, существуют различные типы электродных реакций, в результате которых, в зависимости от условий, наблюдается либо радикальная, либо ионная полимеризация.

Как видно из рассмотренного материала, одна из самых привлекательных особенностей метода электрохимического инициирования — возможность регулировать скорость образования полимера — может быть достаточно успешно реализована только при инициировании ион-

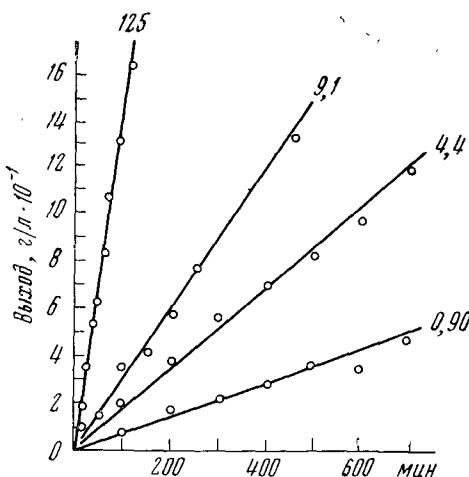


Рис. 4. Зависимость выхода полиакрилонитрила от времени реакции при различной величине катодного тока в mA^{20} (Площадь электрода во всех опытах одинакова и равна 1 кв. дюйму)

ной полимеризации. Для реализации такой возможности в случае радиальной полимеризации необходимо искать пути уменьшения степени заполнения поверхности электрода активными частицами.

3. Возможности роста цепи при электрохимическом инициировании одновременно по радикальному и ионному механизмам

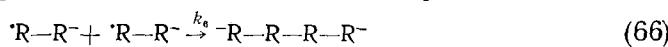
Образовавшийся по реакции (55) или (61) анион-радикал имеет неспаренный электрон на низшей вакантной π -орбитали⁸⁵ мономера. Этот электрон обычно делокализован, поэтому рекомбинация мономерных анион-радикалов (реакция 56) является, по мнению Шварца^{85, 86} и Багдасарьяна⁸⁸, самой медленной стадией инициирования анионной полимеризации, лимитирующей скорость полимеризации в целом.

К аналогичному выводу приходит Фант при исследовании электрохимического инициирования анионной полимеризации акрилонитрила²¹.

По-видимому, при достаточно высокой концентрации мономера (у поверхности электрода) возможно протекание последовательных реакций (61) и (65)



При этом происходит стабилизация анионного и радикального концов, после чего возможна рекомбинация димерных анион-радикалов:



и рост цепи по анионному механизму, а в предельном случае — рост цепи с двух концов одновременно по радикальному и анионному механизмам



Возможность такого процесса допускают Тобольский и сотр. при инициировании полимеризации стирола металлическим натрием⁹⁹, а в условиях электрохимического инициирования — Фант с сотр.²¹, которые обнаружили, что состав сополимера акрилонитрила и метилметакрилата или стирола в начале электролиза (полимеризации) свидетельствует о преобладании радикального, а с течением времени — анионного механизмов полимеризации.

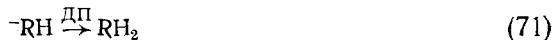
Возможность одновременного присоединения молекул мономера к ион-радикалу с анионного и радикального конца была подтверждена опытами по ингибираванию электроинициированной полимеризации акрилонитрила в диметилформамиде (ДМФ)^{8, 95}. Такие передатчики цепи радикальной полимеризации, как бензол, толуол, хлорбензол, обладающие способностью адсорбироваться на электроде¹⁰⁰, частично ингибируют катодную полимеризацию акрилонитрила, уменьшая выход полимера ≈ на 20%, в то время как анодную полимеризацию (чисто радикальный процесс) эти соединения ингибируют полностью.

Скорость реакций (65) и (66) определить трудно, однако, исходя из того, что, по-видимому, $k_5 > k_6$, а скорость роста цепи в процессе анионной полимеризации при низкой температуре в отсутствие примесей значительно больше скорости роста при радикальной полимеризации, можно предположить, что общая скорость полимеризации определяется, как и при анионной полимеризации, потенциалом электрода и концентрацией мономера.

4. Электрохимическое инициирование анионной полимеризации изоцианатов

Наиболее удобно изучать особенности процесса электрохимического инициирования анионной полимеризации на мономерах, которые по другому механизму полимеризоваться не могут. Классическим примером этого может служить фенилизоцианат, который, как известно^{101–103}, способен полимеризоваться только по анионному механизму.

Возможность электрохимического восстановления фенилизоцианата показана полярографически¹⁰⁴. Это соединение при восстановлении на ртутном капельном электроде в ДМФ дает одну полярографическую волну, которая характеризует присоединение двух электронов по схеме:



(ДП — донор протонов).

Такой механизм возможен при малых концентрациях фенилизоцианата, когда у поверхности электрода есть достаточное количество ионов водорода для протонизации восстановленной молекулы*. При значительных концентрациях фенилизоцианата ($[R]>[H_2O]$) его волна раздваивается. Вторая волна соответствует присоединению электрона к анион-радикалу при более отрицательном потенциале

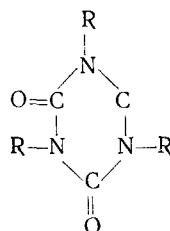


Однако с ростом концентрации фенилизоцианата вторая волна не расщепляется, а уменьшается; общая высота волн приближается к высоте одноэлектронной волны, следовательно, число присоединяемых электронов изменяется от $n=2$ до $n \approx 1$. Это связано с тем, что ион-радикалы фенилизоцианата рекомбинируют с образованием дианиона (реакция 56), который способен инициировать полимеризацию.

Эти данные позволили предположить, что при концентрации фенилизоцианата $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л и потенциале электрода (плотности тока), соот-

* В хорошо обезвоженном ДМФ содержание влаги, по Фишеру, составляет 0,01%, что соответствует концентрации $\approx 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, т. е. количество воды соизмеримо с концентрацией деполяризатора.

ветствующем потенциалу первой волны фенилизоцианата, возможно электрохимическое инициирование анионной полимеризации этого мономера. Действительно, при электролизе раствора фенилизоцианата в аprotонной среде получен полимер⁵, который по свойствам соответствует полифенилизоцианату, полученному под действием анионных катализаторов^{101, 103}. Предложенный механизм электрохимического инициирования за счет непосредственного восстановления мономера с разрывом — N=C-связи подтверждается элементным составом и ИК-спектрами полученного полифенилизоцианата и образованием в тех же условиях при комнатной температуре тримера следующего строения^{105, 106}:



Выход полимера с понижением температуры, увеличением концентрации мономера и уменьшением плотности тока^{10, 107} растет, что находится в хорошем согласии с общими закономерностями анионной полимеризации при химическом инициировании. Обнаруженное в этих работах увеличение выхода полимера с понижением плотности тока на первый взгляд не согласуется с приведенным выше уравнением (62) для скорости электрохимического образования активных центров, ответственных за инициирование анионной полимеризации. Это объясняется тем, что при большой плотности тока увеличивается скорость образования по анионному механизму циклического тримера фенилизоцианата, за счет чего снижается скорость инициирования собственно полимеризации. Как известно^{101, 102}, изоцианаты склонны к образованию тримеров.

Необходимо особенно подчеркнуть, что полученный при электрохимическом инициировании полифенилизоцианат кристалличен, т. е. имеет регулярное строение, о чем можно судить по совпадению рентгенограмм данного полимера и полимера, полученного Натта¹⁰¹ с использованием стереоспецифических катализаторов.

Кристалличность полимера при химическом инициировании сильно зависит от природы растворителя, противоиона и температуры¹⁰⁸. При электрохимическом инициировании кристаллический полифенилизоцианат был получен в таких растворителях как ДМФ, ТГФ, ацетон, в присутствии и в отсутствие иодистого тетрабутиламмония.

Все это свидетельствует о том, что при электрохимическом способе инициирования стереорегулирование осуществляется в значительной степени за счет ориентации молекул мономера у поверхности электрода на начальных стадиях роста полимерной цепи.

Таким образом, на примере фенилизоцианата впервые показана принципиальная возможность протекания стереоспецифической полимеризации при электрохимическом инициировании.

5. Получение «живущих» полимеров при электрохимическом инициировании

В 60-х годах особый интерес ученых в области анионной полимеризации вызвала проблема так называемых «живущих» полимеров. Такие полимеры впервые получил Шварц⁹¹ при полимеризации α -метилстиrola

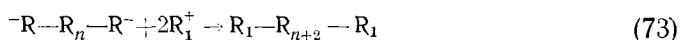
в неполярной среде под действием металлического натрия или алкилов щелочных металлов^{85, 86}. Большие успехи в области анионной полимеризации достигнуты советскими исследователями — школой Медведева^{109–112}, Багдасаряном⁹⁸, Ерусалимским^{113, 114}, Ениколопяном^{115, 116}, Липатовой¹¹⁷.

«Живущий» полимер характеризуется яркой окраской, благодаря наличию на концах макромолекул ионных пар $\sim \text{CH}_2\text{CH}(\text{Ar})^-\text{M}^+$, где $\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$. Прибавление к раствору «живущего» полимера новых порций мономера вызывает полимеризацию последнего. Для полученных таким путем полимеров характерно узкое молекулярно-весовое распределение.

Электрохимическое инициирование полимеризации, в результате которой получаются «живущие» полимеры, кроме общих возможностей, реализуемых при химическом инициировании, позволяет либо менять в процессе полимеризации количество активных центров, либо поддерживать постоянной скорость их образования.

Кроме того, в последние годы все большее внимание привлекают полимеры (олигомеры) с определенными концевыми функциональными группами. Для их получения обычно к раствору «живущего» полимера прибавляют соединения, которые при взаимодействии с «живущим» карбанионом образуют новые функциональные группы на концах макромолекулы⁹¹. Так, добавка доноров протонов вызывает появление водорода на концах полимерной цепи; двуокиси углерода — карбоксильной группы; окиси этилена — гидроксильной группы и т. д.

Достоинством электрохимической полимеризации является возможность дезактивировать «живущие» полимеры, меняя полярность электродов, т. е. возможность получать концевые группы полимера за счет взаимодействия продуктов анодной и катодной электрохимической реакции²³:



Эта особенность метода электрохимического инициирования открывает новые пути синтеза макромолекул с заданными концевыми группами.

Еще одно важное достоинство метода заключается в том, что электрохимическое инициирование позволяет получить «живущие» анион-радикалы путем непосредственного катодного восстановления мономера, минуя стадию получения катализатора, который особенно чувствителен к влиянию примесей влаги и кислорода⁹¹.

a. Получение линейных «живущих» полимеров

Получение «живущих» полимеров по анионному механизму требует особо чистых условий: отсутствия загрязнений и примесей протонодонорного и электроноакцепторного характера. Впервые электрохимически «живущий» поли- α -метилстирол получили в 1965 г. Ямазаки с сотр.²⁴ при электролизе раствора мономера в ТГФ в присутствии LiAlH_4 и NaAlR_4 . Этот полимер имел ярко-вишневую окраску и достаточно высокий молекулярный вес. Найденные значения молекулярного веса оказались близкими к вычисленным по формуле²³:

$$M_n = \frac{[M]}{0,5I} \quad (74)$$

(I — количество фарадеев электричества, $[M]$ — концентрация мономера), которая была выведена в предположении, что полимеризация инициируется диационами — продуктами рекомбинации первоначально возникающих анион-радикалов (т. е. принимается, что на образование одной макромолекулы расходуется два электрона).

Яркая окраска образующихся при электролизе карбанионов стирола позволяет по изменению максимума поглощения ($\lambda_{\text{макс}} = 340 \text{ нм}$) в электронном спектре следить за скоростью образования активных центров и за скоростью их исчезновения при изменении полярности электродов.

Следует обратить особое внимание на возможность получения при электрохимическом инициировании анионной полимеризации «живущих» полимеров в жидком аммиаке. Так, при электролизе 4-винилпиридина в среде жидкого аммиака Парравано с сотр. удалось получить²⁵ на катоде полимер с молекулярным весом $6 \div 10 \cdot 10^4$, достаточно узким МВР $\left(\frac{M_w}{M_n} = 1,5\right)$ и количественным выходом. В этом случае процесс инициирования происходит в объеме раствора за счет присоединения к мономеру так называемого «сольватированного» электрона; при этом образуются анион-радикалы и продукты их рекомбинации — диационы.

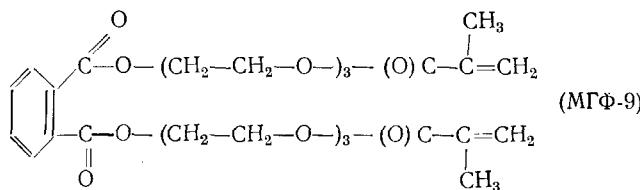
В качестве доказательства предложенного механизма авторы приводят значения выходов по току, равные 0,5 моль/фарадей.

Опыты, в которых полимеризация происходит после добавления второй порции мономера без дополнительного электролиза, являются подтверждением того, что полученный полимер — «живой».

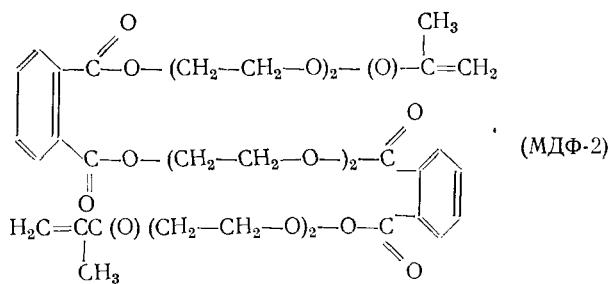
6. Получение сетчатых «живущих» полимеров

Если мономер обладает двумя или несколькими двойными связями, то в процессе полимеризации образуется трехмерный сетчатый полимер, который в определенных условиях может быть «живущим». Такие «живущие» сетчатые полимеры при химическом способе инициирования анионной полимеризации получили Липатова и Сидерко из олигоэфир-акрилатов¹¹⁷. Эти соединения отличаются тем, что содержат способные к восстановлению группировки (фталатную и метиметакрилатную¹¹⁸), обладающие различным средством к электрону и разделенные системой σ -связей. Все это делает их интересными как с точки зрения закономерностей самого процесса анионной полимеризации, так и с точки зрения механизма их электрохимического восстановления и образования в процессе электрохимической реакции активных центров, ответственных за инициирование полимеризации.

Возможность получения «живых» сетчатых полимеров из олигоэфир-акрилатов при электрохимическом инициировании была установлена на примере α , ω -метакрил-(бис-триэтиленгликоль) фталата (МГФ-9) и α , ω -метакрил-ди(диэтиленгликоль) фталата (МДФ-2) *

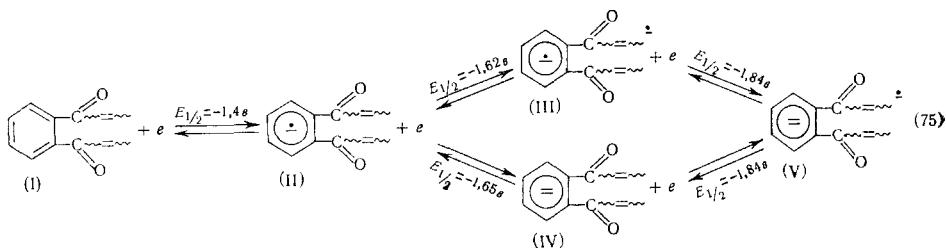


* Названия олигоэфиракрилатов взяты из¹¹⁸.



Особого внимания заслуживает тот факт, что «живущий» полимер из олигоэфиракрилата при электрохимическом инициировании можно получить не только в условиях высокого вакуума (среда — ТГФ), как в случае электрохимической полимеризации стирола^{23, 24}, но и в таком высокополярном растворителе, как ДМФ (добавки иодистого тетрабутиламмония; ток аргона)^{25, 119, 120}.

При исследовании механизма электрохимического восстановления олигоэфиракрилатов методом полярографии и осциллополярографии с заданным переменным током и использовании модельных соединений (метилметакрилата и диметилфталата) показано, что переход электронов к молекуле олигоэфиракрилата представляет собой ступенчатый процесс, который характеризуется тремя диффузионными волнами¹²¹, причем восстановление каждой электрохимически активной группировки происходит независимо от остальных²⁷. Схематически, исходя из значений $E_{1/2}$ функциональных групп олигомера, процесс электрохимического восстановления МГФ-9 можно представить так²⁷:



Продукты (III) и (V) способны инициировать анионную полимеризацию, в то время как продукты одно- и двухэлектронного восстановления фталатной группировки олигомера (II и IV соответственно) полимеризацию не вызывают, хотя раствор при электролизе имеет яркую окраску, характерную для ион-радикала или дианиона диметилфталата. Таким образом, восстановленные электрохимически молекулы олигоэфиракрилата несут 1, 2 или 3 отрицательных заряда. Это способствует, с одной стороны, отталкиванию от катода одноименно с ним заряженных частиц, т. е. протеканию полимеризации в объеме раствора, с другой стороны, — образованию полимерной сетки из предварительно развернутых олигомерных блоков, что, в свою очередь, приводит к получению определенной (фибриллярной) надмолекулярной структуры полимера, что подтверждается методом электронной микроскопии¹²².

Особенности механизма электрохимического инициирования полимеризации олигоэфиракрилатов, связанные со специфическим строением этих соединений, сказываются на зависимости выхода полимера от количества электричества, прошедшего через раствор олигомера.

Согласно выражению (64), выход полимера при электрохимическом инициировании анионной полимеризации пропорционален концентрации

мономера и количеству инициирующих частиц, образующихся в результате электродной реакции (потенциалу электрода). В рассматриваемом случае выход полимера действительно пропорционален концентрации олигоэфиракрилата. В то же время зависимость выхода полиэфиракрилата от количества прошедшего через раствор электричества представляет прямую, не выходящую из начала координат (рис. 5). Это связано с тем, что часть электричества расходуется на зарядение молекул олигоэфиракрилата (образование продуктов II и IV в реакции (75), что является подтверждением предложенной схемы электрохимического восстановления этих соединений. Прямая описывается уравнением:

$$\eta = K(I - I_{\text{пор}}), \quad (76)$$

где η — выход полимера в моль/л прореагировавшего олигомера; I — количество электричества (в фарадеях), прошедшего при электролизе; $I_{\text{пор}}$ — минимальное количество электричества, необходимое для того, чтобы в данных условиях началась полимеризация олигоэфиракрилата (отрезок прямой О—С на рис. 5), названное «пороговым» по аналогии с обнаруженной Липатовой и Сидерко¹¹⁷ «пороговой» концентрацией катализатора, ниже которой анионная полимеризация олигоэфиракрилатов под влиянием натрий-нафталина не идет, в то время как раствор окрашивается; K — постоянная, характеризующая эффективность электрохимической реакции — количество молей олигомера, превращенного в данных условиях под действием одного фарадея электричества. Следует отметить, что определенная в процессе электрохимического инициирования полимеризации МГФ-9 величина K равна 23,5 моль/фарадей, что свидетельствует о высокой эффективности электрохимической реакции.

* * *

Таким образом, при электрохимическом инициировании электродный процесс является источником активных центров, ответственных за инициирование полимеризации. Это позволяет управлять скоростью их возникновения, определяет механизм и особенности инициирования при образовании как линейных, так и сетчатых полимеров. С другой стороны, поле электрода оказывает влияние на рост полимерной цепи. Практически ведущий цепь карбанион или карбкатион взаимодействует с предварительно ориентированными в поле электрода молекулами мономера. Это определяет структуру полимеров и их физико-химические свойства. Ряд работ^{122–138} по электрохимическому инициированию опубликован за время подготовки рукописи к печати.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kolbe, Ann. Chem., **69**, 279 (1849).
2. C. Z. Wilson, Trans. Electrochem. Soc., **75**, 353 (1939).
3. E. Dineen, T. S. Schwan, C. Z. Wilson, Там же, **96**, 266 (1949).
4. C. Z. Wilson, Record of chem. Progr., **10**, 25 (1949).
5. Г. С. Шаповал, Е. М. Скобец, Н. П. Маркова, ДАН, **173**, 393 (1967).

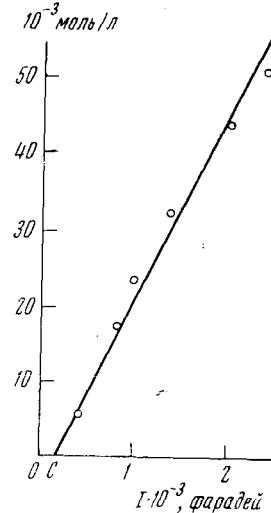


Рис. 5. Зависимость выхода сетчатого полиэфиракрилата от количества электричества, прошедшего в процессе электролиза через 0,5 М раствор олигоэфиракрилата (МГФ-9) в ДМФ¹²⁰

6. Пат. ФРГ 935867 (1955), цит. по книге А. П. Томилова и др. Электрохимия органических соединений, «Химия», Л., 1968, стр. 525—526.
7. Пат. ФРГ 937919 (1956), цит. по тому же источнику.
8. Г. С. Шаповал, Укр. хим. ж., **33**, 946 (1967).
9. Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, «Мир», М., 1967.
10. Г. С. Шаповал, Н. П. Маркова, Е. М. Скобец, в сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, «Наукова думка», К., 1968, стр. 76.
11. М. Я. Фиошин, А. П. Томилов, Пласт. массы, **1960**, № 10, 2.
12. C. Ungureanu, Mater. plast., **1**, 193 (1964).
13. А. П. Томилов, С. Г. Майрановский, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов, Электрохимия органических соединений, «Химия», Л., 1968, стр. 515.
14. А. П. Томилов, М. Я. Фиошин, в сб. Успехи электрохимии органических соединений, «Наука», М., 1966, стр. 65.
15. N. Yamazaki, Adv. Polymer. Sci., **6**, 377 (1969).
16. J. W. Breitenbach, C. Srgna, Pure and Appl. Chem., **4**, 245 (1962).
17. F. Sommer, J. W. Breitenbach, O. F. Olaj, Monatsch. Chem., **99**, 2422 (1968).
18. F. Sommer, J. W. Breitenbach, Kinetics and mechanism of polyreactions, Prepr. JUPAC Intern. Symposium on Macromol. Chem., Budapest, 1969, т. 1, стр. 257.
19. B. L. Funt, K. C. Ju, J. Polymer. Sci., **62**, 358 (1962).
20. B. L. Funt, S. W. Laurent, Canad. J. Chem., **42**, 2728 (1964).
21. B. L. Funt, F. O. Williams, J. Polym. Sci., **A2**, 865 (1964).
22. B. L. Funt, S. N. Bhadani, Там же, **A3**, 4191 (1965).
23. B. L. Funt, S. N. Bhadani, D. Richardson, Хим. и технол. полим., **1967**, № 1, 33.
24. N. Yamazaki, S. Nakahama, S. Kambara, J. Polymer. Sci., **B3**, 57 (1965).
25. D. Laurig, G. Raggavano, Там же, **B4**, 797 (1966).
26. Т. Э. Липатова, Г. С. Шаповал, Н. П. Базилевская, Е. С. Шевчук, Высокомол. соед. **A11**, 2280 (1969).
27. Т. Э. Липатова, Г. С. Шаповал, Е. С. Шевчук, Там же, **A13**, 2447 (1971).
28. И. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, ИЛ, М., 1960.
29. Г. Э. Свадковская, С. А. Войткевич, Усп. химии, **29**, 364 (1960).
30. H. Z. Friedlander, S. Schwan, C. S. Marvel, J. Electrochem. Soc., **100**, 409 (1958).
31. W. B. Smith, H. G. Gilde, J. Am. Chem. Soc., **82**, 659 (1960).
32. W. B. Smith, H. G. Gilde, Там же, **81**, 5395 (1959).
33. W. B. Smith, H. G. Gilde, Там же, **83**, 1855 (1961).
34. W. B. Smith, D. T. Manning, J. Polymer. Sci., **59**, 545 (1962).
35. R. V. Lindsey, M. L. Peterson, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2073 (1959).
36. R. V. Lindsey, M. L. Peterson, Ам. пат. 2680713 (1954); С. А., **48**, 9847 (1954).
37. Н. С. Цветков, Е. П. Ковальчук, Вестн. Львовского гос. ун-та, 1967, вып. 9, 78.
38. S. Goldschmidt, E. Stöckel, Chem. Ber., **85**, 630 (1952).
39. Е. П. Ковальчук, Кандид. диссерт. Львовский гос. ун-т. Львов, 1968.
40. М. Я. Фиошин, Е. П. Ковальчук, Н. С. Цветков, Электрохимия, **5**, 1188 (1969).
41. Н. С. Цветков, Е. П. Ковальчук, Электрохимия, **5**, 909 (1969).
42. G. Smets, X. van Der Borgh, G. van Haeghe, J. Polymer. Sci., **A3**, 5187 (1964).
43. J. A. Epstein, A. Bagat-Nim, Там же, **B2**, 27 (1964).
44. F. A. Fander, Там же, **B5**, 969 (1967).
45. Г. С. Шаповал, В. И. Шаповал, в сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», Киев, 1964, стр. 121.
46. Г. С. Шаповал, Кандид. диссерт., ИОНХ АН УССР, Киев, 1963.
47. А. И. Федорова, С. Я. Васина, Электрохимия, **3**, 742 (1967).
48. С. Я. Васина, Г. Ф. Астахова, Р. Ф. Карышева, А. И. Федорова, Там же, **4**, 468 (1968).
49. Э. А. Мазиченко, А. И. Федорова, Там же, **3**, 405 (1967).
50. J. Jand, W. Mc Ewen, J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5834 (1957).
51. M. Murphy, M. G. Carangelo, M. B. Ginaline, M. C. Markham, J. Polymer. Sci., **54**, 107 (1961).
52. J. W. Breitenbach, H. Gabler, Monatsh. Chem., **91**, 202 (1960).
53. J. W. Breitenbach, C. Srgna, O. Olaj, Makromol. Chem., **42**, 171 (1960).
54. G. Parravano, J. Am. Chem. Soc., **73**, 628 (1951).
55. W. Kegn, H. Quast, Makromol. Chem., **10**, 202 (1953).
56. S. R. Palit, A. N. Das, Science and Culture (Calcutta), **16**, 34 (1950).
57. Н. С. Цветков, Высокомол. соед., **3**, 549 (1961).
58. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иоффе, В. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, изд. МГУ, 1952, стр. 154, 173.
59. С. Г. Майрановский, Каталитические и кинетические волны в полярографии, «Наука», М., 1966.

60. И. В. Шелепин, А. Н. Фрумкин, А. И. Федорова, С. Я. Васина, ДАН, **154**, 203 (1964).
61. И. В. Шелепин, А. И. Федорова, ЖФХ, **38**, 2676 (1964).
62. Г. С. Шаповал, В. И. Шаповал, Укр. хим. ж., **31**, 1080 (1965).
63. Е. М. Скобец, Г. С. Нестюк, В. И. Шаповал, Там же, **28**, 72 (1962).
64. Л. И. Антропов, ЖФХ, **24**, 1228 (1950); **25**, 1494 (1951).
65. А. И. Федорова, И. В. Шелепин, Н. Б. Моисеева, ДАН, **138**, 165 (1961).
66. J. M. Kolthoff, L. L. Ferstanding, J. Polymer Sci., **6**, 563 (1951).
67. Е. М. Скобец, Г. С. Нестюк, ДАН, **146**, 1125 (1962).
68. Е. М. Скобец, Г. С. Нестюк, Укр. хим. ж., **29**, 302 (1963).
69. Л. И. Антропов, Теоретическая электрохимия, «Высшая школа», М., 1969, стр. 319.
70. G. Hoijtink, J. Van Schooten, Rec. trav. chim., **71**, 1089 (1952).
71. С. И. Жданов, Усп. химии, **38**, 1390 (1969).
72. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», М., 1966, стр. 16.
73. Г. С. Шаповал, Е. М. Скобец, А. П. Канарейцева, ДАН УССР, **Б**, **1971**, 926.
74. B. L. Funt, F. D. Williams, J. Polymer Sci., **B**, **1**, 181 (1963).
75. В. И. Шаповал, Г. С. Шаповал, Укр. хим. ж., **32**, 322 (1966).
76. Е. М. Скобец, В. И. Шаповал, Зав. лаб., **26**, 278 (1960).
77. М. Я. Фиошин, А. П. Томилов, Хим. пром., **1969**, 649.
78. P. D. Bartlett, J. D. Cottapalm, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1419 (1949).
79. R. Schulz, D. Renner, A. Henglein, W. Kern, Makromol. Chem., **12**, 20 (1954).
80. Т. А. Крюкова, ДАН, **65**, 517 (1949).
81. М. Н. Савицкая, Ж. прикл. хим., **32**, 1797 (1959).
82. R. D. Bacon, Trans. Faraday Soc., **42**, 140 (1946).
83. J. Orr, H. Lezerne, F. D. Williams, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3715 (1955).
84. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева, Поляграфический анализ, «Хим. лит.», М., 1959.
85. М. Шварц, Усп. химии, **29**, 1498 (1960).
86. М. Шварц, Химия и технология полимеров, **1965**, № 3, 39; № 5, 3.
87. M. Szwarc, Makromol. Chem., **35**, 132 (1960).
88. А. А. Арест-Якубович, в сб. Успехи химии полимеров, «Химия», М., 1966, стр. 5.
89. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, «Химия», М.—Л., 1965, т. 1, стр. 274.
90. W. Strobel, R. S. Schulz, Makromol. Chem., **133**, 303 (1970).
91. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», М., 1971, стр. 306.
92. Овербергер, Ямamoto, Химия и технология полимеров, **1967**, № 1, 3.
93. G. J. Hoijtink, E. de Boeg, R. H. van der Mey, W. R. Weyland, Rec. trav. chim., **75**, 487 (1956).
94. B. L. Funt, V. Horngof, J. Polymer Sci., **A-1**, **9**, 2429 (1971).
95. B. L. Funt, S. N. Bhadani, Canad. J. Chem., **42**, 2733 (1964).
96. Л. Г. Феоктистов, А. П. Томилов, И. Г. Севастянова, Электрохимия, **1**, 1300 (1965).
97. Б. И. Хайкин, Л. Г. Феоктистов, ЖФХ, **38**, 547 (1964).
98. Х. С. Багдасарьян, А. И. Непомнящий, Кинетика и катализ, **4**, 60 (1963).
99. K. F. O'Driskoll, R. J. Boudreau, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., **31**, 115 (1958).
100. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, В. В. Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, «Наука», М., 1968.
101. G. Natta, J. Di Pietro, M. Cambini, Makromol. Chem., **56**, 200 (1962).
102. H. Sobue, J. Tabata, M. Hiraoka, K. Osshima, J. Polymer Sci., **C**, **4**, 943 (1963).
103. V. E. Shashova, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3156 (1959).
104. Г. С. Шаповал, Е. М. Скобец, Н. П. Маркова, ДАН УССР, **Б**, **1968**, 141.
105. V. E. Shashova, W. Sweeley, R. F. Tietz, J. Am. Chem. Soc., **82**, 866 (1960).
106. Л. И. Копусов, В. В. Жарков, Ж. прикл. спектр., **5**, 125 (1966).
107. Н. П. Маркова, Кандид. диссерт., ИОНХ АН УССР, Киев, 1969.
108. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, ИЛ, М., 1962.
109. А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, **139**, 1351 (1961).
110. А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, Высокомол. соед., **8**, 681 (1966).
111. Д. К. Поляков, Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Там же, **7**, 182 (1965).

112. Д. К. Поляков, Р. В. Басова, Н. И. Бааранова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, 177, 596 (1967).
113. B. L. Erusalmi^sky, J. G. Krasnoselskaya, V. N. Krasulina, A. V. Novoselova, Kinetics and Mechanism of Polyreactions, Prepr. Intern. Symp. of Macromol. Chem., Budapest, 1969, т. 2, стр. 91.
114. Б. Л. Ерусалимский, Ионная полимеризация полярных мономеров, «Наука», 1970, стр. 109.
115. А. А. Шагинян, Н. Ф. Кедрина, Н. С. Ениколопян, Высокомол. соед., 2, 55 (1963).
116. Н. С. Прошлякова, И. Ф. Саная, Н. С. Ениколопян, Там же, 5, 1632 (1963).
117. Т. Э. Липатова, В. М. Сидерко, ДАН 178, 856 (1968).
118. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», М., 1967, стр. 18.
119. T. E. Lipatova, G. S. Shapoval, E. S. Shevchuk, N. P. Basylevskaya, J. Macromol. Sci. Chem., A, 5, 345 (1971).
120. Т. Э. Липатова, Г. С. Шаповал, Н. П. Базилевская, Е. С. Шевчук, Высокомол. соед., A14, 2610 (1972).
121. Т. Э. Липатова, Г. С. Шаповал, Е. С. Шевчук, Зав. лаб., 35, 1175 (1969).
122. Т. Э. Липатова, Г. С. Шаповал, Н. П. Базилевская, Е. С. Шевчук, А. Е. Несторов, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», Київ, 1973, стр. 3.
123. Н. С. Цветков, В. А. Гнутенко, Е. П. Ковальчук, Там же, стр. 16.
124. Г. С. Шаповал, Е. С. Шевчук, Ю. Г. Дубовик, Сб. Гетерогенные полимерные материалы, «Наукова думка», Київ, 1973, стр. 129.
125. А. Трифонов, Д. Михайлов, И. Шопов, Изв. отд. хим. науки Бълг. АН 1972, № 1, 51.
126. В. Д. Безуглый, Л. А. Коршиков, Л. И. Кравцова, И. Б. Бондаренко, М. Я. Фиошин, Электрохимия, 8, 1658 (1972).
127. S. N. Bhadani, G. Raghoopalan, J. Polym. Sci., A-1, 8, 225 (1970).
128. M. Albek, M. Konigsbuch, J. Relis, Там же A-1, 9, 1375 (1971).
129. M. Albek, J. Relis, Там же, A-1, 9, 2963 (1971).
130. B. Turczanyi, W. Strobel, R. C. Schulz, Makromol. Chem., 140, 291 (1970).
131. D. Freischer, R. C. Schulz, B. Turczanyi, Там же, 152, 305 (1972).
132. G. Mengoli, G. Vidotto, Там же, 139, 293 (1970).
133. G. Mengoli, G. Vidotto, Там же, 142, 121 (1971).
134. G. Mengoli, G. Vidotto, Eur. Polymer. J., 8, 661 (1972).
135. B. L. Funt, D. Gray, J. Electrochem. Soc., 117, 1020 (1970).
136. B. L. Funt, J. Rubicky, J. Polymer. Sci., A-1, 9, 1441 (1971).
137. B. L. Laube, J. Higgins, Там же, A-1, 10, 2389 (1972).
138. J. Tanner, V. Horngof, B. L. Funt, Makromol. Chem., 157, 227 (1972).

Ин-т общей и неорг. химии
АН УССР, Киев