

CCA-1434

YU ISSN 0011-1643

UDC 541.64:546.56.72

Original Scientific Paper

**Investigations Electrochimiques des Systèmes Rédox:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  
 $\text{Fe(III)}$ -Complexe,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu(II)}$ -Complexe — *meta*-Bisulfite  
de Sodium, Initiateurs de Polymérisation de l'Acrylamide  
en Milieu Aqueux**

Maja Cvetkovska, Toma Grčev, and Gjuro Petrov

Université »Cyrille et Metodi«, Faculté de technologie, Skopje, Yougoslavie

Received June 6, 1983

Plusieurs systèmes rédox du type:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe(III)}$ -complexe,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu(II)}$ -complexe — *meta*-bisulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), ont été étudiés, potentiométriquement et potentiodynamiquement en vue de la possibilité d'initier la polymérisation de l'acrylamide dans un milieu aqueux. A titre de complexant (réactifs de complexation), a été utilisé un ensemble d'amines carboxylés avec un groupe iminodiacétique comme élément principal, et on a pu constater l'influence de l'introduction de substituants nouveaux et surtout de nouveaux groupes iminodiacétiques, ainsi que l'influence de certaines particularités dans la structure ou de facteurs stériques sur la capacité des complexants à produire des complexes, et sur la stabilité des complexes ainsi formés.

Dans toutes ces recherches on a remarqué une dépendance, en général régulière et clairement manifestée, de la stabilité des complexes. Les méthodes électrochimiques susmentionnées et l'électrolyse à potentiel contrôlé ont permis de proposer le mécanisme réactionnel le plus probable dans les systèmes initiateurs.

Several redox systems of the type:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe(III)}$ -complex,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu(II)}$ -complex —  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , were studied using potentiodynamic and potentiometric techniques, in order to evaluate their potential to initiate acrylamide polymerisation in aqueous media. A group of carboxylate amines, with the iminodiacetate group as a basic structural unit, were used as complexing agents in order to follow the effect of the increased coordination ability resulting from the new substituents involved, especially the new iminodiacetate groups. In addition the effects of structural and steric factors on the ability of an agent to form complexes and on the strength of the resulting complexes were examined.

In all cases a clear effect of the complex strength factor was found; electrolysis at controlled potential and electrochemical methods allow the most probable reaction mechanism of the initiator systems to be proposed.

#### INTRODUCTION

Les systèmes rédox pouvant initier la polymérisation de monomères vinyloxy présentent des avantages bien connus; une importance particulière est à attribuer à ceux qui comprennent des complexes métalliques et non des cations métalliques libres, ou hydratés. Dans le cas des complexes, la partici-

pation du cation métallique dans diverses réactions secondaires diminue<sup>1,2</sup> (comme par exemple les réactions de terminaison des chaînes), la vitesse de la réaction entre les composants du système initiateur rédox est plus régulière<sup>1,2</sup>, on peut opérer à un pH initial plus élevé etc.

En ce qui concerne les complexes métalliques, ceux de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  sont d'une importance particulière; ces cations peuvent se trouver, presque toujours, dans les systèmes de polymérisation avec l'acrylamide(AA)(ils sont utilisés comme catalyseurs pendant la production de AA par l'hydrolyse de l'acrylonitrile(AN)et en même temps comme inhibiteurs de polymérisation précoce du AA obtenue<sup>3</sup>, puis comme stabilisateurs du monomère au cours du stockage<sup>4</sup>, ils peuvent aussi se trouver dans le système en tant qu'impuretés des autres réactifs, de l'équipement, de l'eau etc.); il est donc important de connaître leur influence sur le cours de la polymérisation et les caractéristiques du polymère obtenu, et surtout de leur rôle dans l'ensemble de divers systèmes initiateurs rédox, pour que ceux-ci puissent être utilisées comme systèmes initiateurs principaux ou parallèles pour l'initiation de la polymérisation.

Les méthodes électrochimiques utilisées dans des recherches préliminaires se sont montrées utiles pour une sélection rapide des systèmes initiateurs rédox, afin de prévoir leur efficacité, suivre la cinétique des processus rédox dans le système initiateur ainsi que dans le système complet de polymérisation.

#### TECNIQUE EXPERIMENTALE

On a étudié six complexes de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  séparément et en présence de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ . Les complexes sont préparés par mélange (équimolaires) de sel de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  [ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  («Alkaloid» — p. a.);  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  («Merck» — p. a.)] et des complexants correspondants [Acide iminodiacétique (IDA) («Riedel» — p. a.); Acide *N*-(2-acetamino)-iminodiacétique (*N*-Ac AIDA) («Riedel» — p. a.); Acide nitrilotriacétique (NTA) («Riedel» — p. a.); Acide 1,2-diaminocyclohexantétracétique (DACHTA) («Riedel» — p. a.); Acide éthylendiamine-*N,N,N',N'*-tétracétique (EDTA) («Merck» — p. a.) et l'acide diéthylènetriamine-*N,N,N',N''*-pentacétique (DTPA) («Merck» — p. a.)];  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  est le produit de «Kemika» — p. a. Toutes les expériences ont été réalisées à l'eau bidistillée (conductivité:  $3-5 \cdot 10^{-4}$  S/m), sous un débit d'azote très purifié, à  $30 \pm 0,1$  °C, avec un équipement de «Tacussel» (Polarographe PRG 3, millivoltmètre ARIES 20 000, électrode tournante à disque et anneau, EAD 10 000 — Pt/Pt, avec unité de commande ASSERVITEX). La polymérisation est suivie polarographiquement. On a utilisé AA de «Merck» — p. a., deux fois récrystallisé à l'aide de benzene,  $T_T = 84-85$  °C. On a vérifié qu'aucun des composants ne produit de modification dans les conditions de l'expérience (température, temps, concentration, pH) et que les composants du système initiateur, employés séparément, n'initient pas la polymérisation. La caractérisation des composants des systèmes initiateurs ainsi que l'identification des processus se déroulant dans les systèmes initiateurs rédox ont été effectuées à l'aide des techniques électrochimiques: potentiométrique, potentiodynamique et l'électrolyse à potentiel contrôlé. Pour toutes les techniques électrochimiques, on a utilisé une cellule électrochimique standard thermostatée à des systèmes à deux ou à trois électrodes (électrode de travail-Pt feuille,  $0,5 \times 0,5$  cm; électrode auxiliaire-Pt feuille,  $4 \times 2$  cm, et électrode de référence-électrode calomel saturée (ecs)).

#### RÉSULTATS ET DISCUSSION

##### Caractérisation des composants

L'examen potentiodynamique de  $\text{Fe}^{3+}$  et des ions de Fe(III)-complexes, comme on peut le voir sur la fig. 1, montre l'existence des processus rédox réversible du type  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , c'est-à-dire Fe(III)-compl./Fe(II)-compl., et la dépendance directe du potentiel du maximum du courant de réduction de la

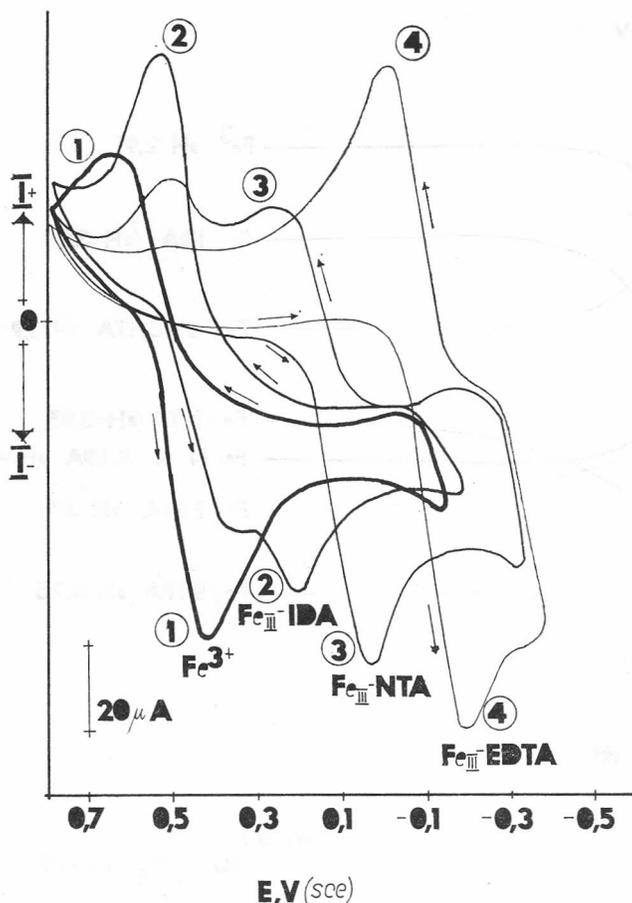


Figure 1. Courbes de voltampérométrie cyclique des solutions aqueuses de  $\text{Fe}^{3+}$  et certains de ses complexes, avec la concentration de  $1,26 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>; le pH de la solution de  $\text{Fe}^{3+}$  est 1,0, le pH des solutions de Fe(III)-complexes est de 3,0; électrolyte de support: 0,10 mol/dm<sup>3</sup> KCl;  $v = 25$  mV/s;  $A_{\text{Pt}} = 0,50$  cm<sup>2</sup>; le  $\log$  des constantes de la stabilité des complexes correspondants est 12: pour Fe(III)-IDA, 13,0; Fe(III)-NTA, 15,87; Fe(III)-EDTA, 25,16; Fe(III)-DTPA, 27,50.

stabilité du complexe. (Les courbes de N-AcAIDA, DTPA et DACHTA ne figurent pas, car elles coïncident; la pic de réduction de N-AcAIDA est d'environ 20 mV plus anodique que celui de NTA, et ceux de DTPA et DACHTA 30 à 40 mV plus cathodique que celui de EDTA). La différence du potentiels des maximums des courants de réduction des processus  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe(III)-EDTA}/\text{Fe(II)-EDTA}$  est de 600 à 650 mV ce qui implique une augmentation importante de la barrière énergétique de réduction (de 58 à 63 kJ/mol). Les potentiels réversibles ainsi déterminés s'accordent bien avec des potentiels d'équilibre (fig. 2 et tableau I) mesurés dans des solutions aqueuses de  $\text{Fe}^{3+}$  et Fe(III)-IDA, N-AcAIDA et NTA. Cela signifie que dans les solutions aqueuses de ces complexes, considérés comme « moins stables », le potentiel est contrôlé par les processus rédox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe(III)/Fe(II)-IDA}$ , N-AcAIDA, NTA. Cependant, les potentiels stationnaires mesurés en présence des systèmes  $\text{Fe(III)/Fe(II)-EDTA}$ , DTPA, DACHTA, diffèrent considérablement de leurs potentiels

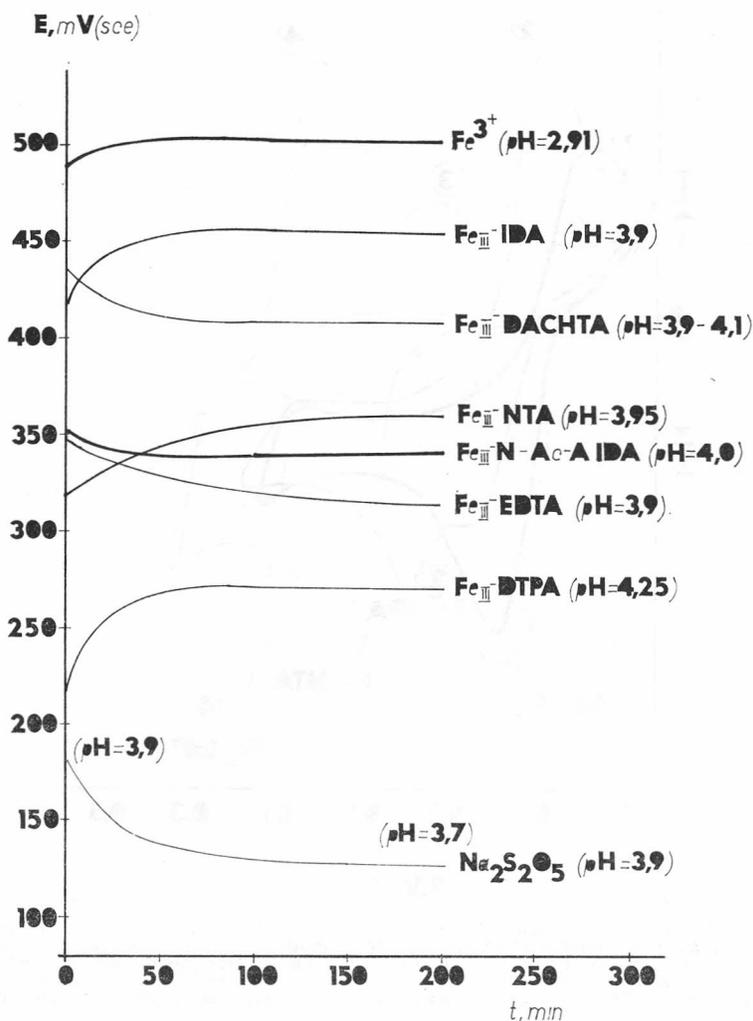


Figure 2. Potentiels d'équilibre des solutions aqueuses de  $\text{Fe}^{3+}$  et certains de ses complexes. avec la concentration de  $6,3 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>;  $t = 30 \pm 0,1$  °C.

réversibles déterminés potentiodynamiquement, ce qui indique qu'à cause du déroulement lent des processus rédox, c'est-à-dire de la faible valeur de leur courant d'échange, ceux-ci ne contrôlent pas le potentiel.

L'examen potentiodynamique des processus rédox des ions de  $\text{Cu}^{2+}$  et de ses complexes, montre que leur réduction se déroule en deux étapes ( $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$ , fig. 3a et b)<sup>6</sup>. Le potentiel réversible du système  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  s'accorde bien avec le potentiel stationnaire mesuré dans une solution aqueuse de  $\text{Cu}^{2+}$ , tableau I. Tandis que les complexes  $\text{Cu(II)}$  les moins stables ( $\text{Cu(II)-IDA}$ ,  $\text{N-AcAIDA}$ ,  $\text{NTA}$ ) montrent une réduction semblable en deux étapes des ions complexes- $\text{Cu(II)}$ , avec un déplacement très faible du potentiel du premier maximum du courant de réduction, les complexes stables de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Cu(II)-EDTA}$ ,

TABLEAU I

Potentiels d'équilibre des solutions aqueuses de:  $Fe^{3+}$ ,  $Fe(III)$ -complexes,  $Cu^{2+}$ ,  $Cu(II)$ -complexes et  $Na_2S_2O_5$

Solutions aqueuses de:	pH	$E_{eq.}$ , mV (ecs)
$Fe^{3+}$	2,90	$505 \pm 5$ ( $C^* = 6,3 \cdot 10^{-5}$ M)
$Fe(III)$ -IDA	3,90	455
$Fe(III)$ -N-AcAIDA	4,00	337
$Fe(III)$ -NTA	3,95	360
$Fe(III)$ -EDTA	3,90	315
$Fe(III)$ -DTPA	4,25	280
$Fe(III)$ -DACHTA	4,00	410
$Cu^{2+}$	4,10	$185$ ( $C^* = 6,3 \cdot 10^{-5}$ M)
$Cu(II)$ -IDA	4,02	240
$Cu(II)$ -N-AcAIDA	4,00	305
$Cu(II)$ -NTA	3,98	250
$Cu(II)$ -EDTA	3,90	430
$Cu(II)$ -DTPA	3,65	335
$Cu(II)$ -DACHTA	3,90	355
$Na_2S_2O_5$	3,90	$125$ ( $C^* = 7,4 \cdot 10^{-4}$ M)

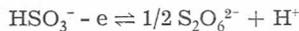
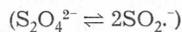
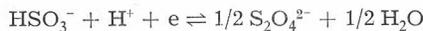
\* C — concentration

DTPA, DACHTA) montrent un déplacement cathodique considérable du premier processus de réduction réversible (plus de 500 mV).

L'examen potentiodynamique de l'autre composant du système initiateur, le réducteur,  $Na_2S_2O_5$ , a montré, par contre, un comportement tout à fait irréversible; une oxydation irréversible à environ 0,60 V(ecs) et une réduction aussi irréversible à  $-0,85$  V(ecs) (fig. 4). Les processus de réduction et d'oxydation apparaissent indépendants l'un de l'autre, et ne dépendent régulièrement que de la concentration de  $Na_2S_2O_5$  (courbes 1 et 2). Le potentiel stationnaire pour les processus rédox dans la solution aqueuse de  $Na_2S_2O_5$  est de 0,12 à 0,13 V(ecs).\*

Les dépendances des résultats potentiodynamiques et potentiométriques montrent que les systèmes  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  et leurs complexes les moins stables ont

\* Cela veut dire que le potentiel d'équilibre mesuré de  $0,12 \pm 0,13$  V n'est pas uniquement déterminé par un processus réversible d'oxydo-réduction donné:  $Ox + e \rightleftharpoons Red$ . Le mécanisme d'oxydation et de réduction des ions  $HSO_3^-$  qui se forment dans une solution aqueuse de  $Na_2S_2O_5$  et existent, sous des conditions déterminées, dans les deux formes tautomères<sup>9</sup>, n'est pas l'objet de recherches dans ce travail. Nous pouvons citer les équations suivantes qui présentent les processus réversibles possibles:



Il paraît que le comportement d'oxydo-réduction des ions  $HSO_3^-$  est un processus électrochimique et chimique rarement complexe qui mérite une attention particulière.

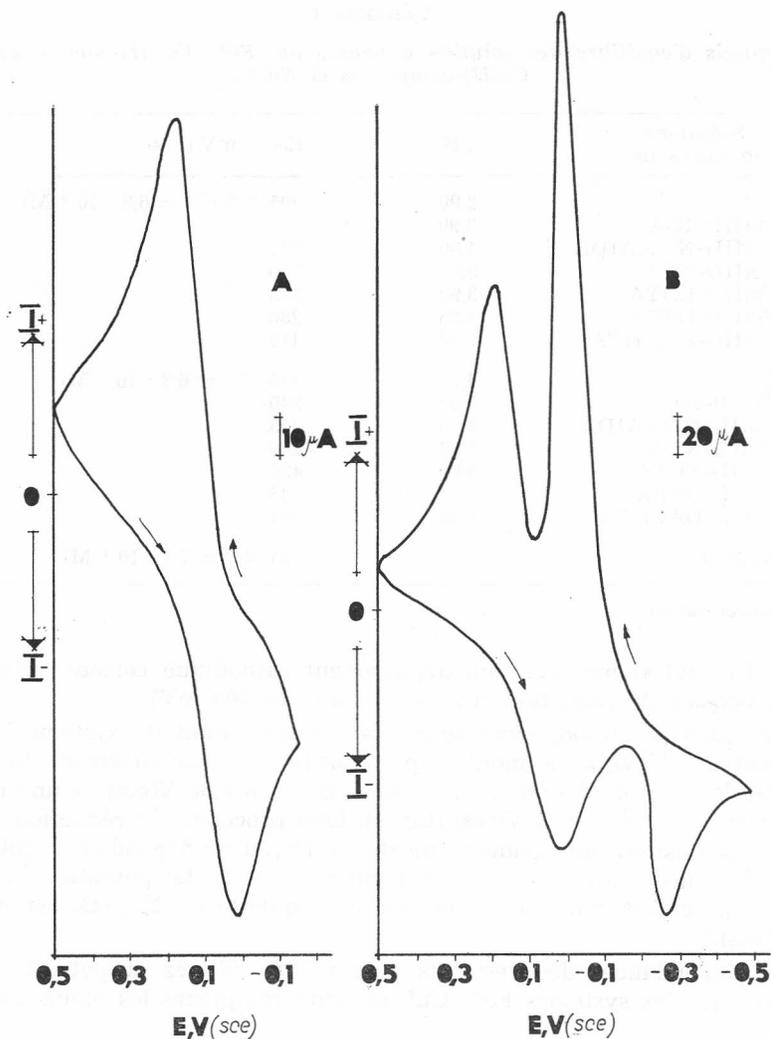


Figure 3. Courbes de voltampérométrie cyclique pour le système:  $[Cu^{2+}] = 1,26 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>; pH = 2,80; l'électrolyte support: 0,10 mol/dm<sup>3</sup> KCl; a) pour le premier processus rédox réversible (sans formation de dépôt de Cu-métal) et b) dans un domaine de potentiel un peu plus large, avec la formation de dépôt de Cu-métal;  $v = 25$  mV/s;  $A_{Pt} = 0,50$  cm<sup>2</sup>.

des potentiels réversibles plus positifs que celui caractéristique pour les processus rédox dans la solution aqueuse de  $Na_2S_2O_5$  (tableau I) ce qui signifie qu'il existe une possibilité thermodynamique pour l'existence des réactions rédox dans ces systèmes initiateurs; tandis que les potentiels réversibles pour les processus rédox des complexes métallique stables ont des valeurs beaucoup plus négatives que celles pour  $Na_2S_2O_5$ , de sorte que les processus rédox dans ces systèmes initiateurs deviennent thermodynamiquement impossibles. Cela est bien confirmé aussi dans les exemples concrets de polymérisation, par l'initiation, l'absence d'initiation de polymérisation ou bien par une cinétique

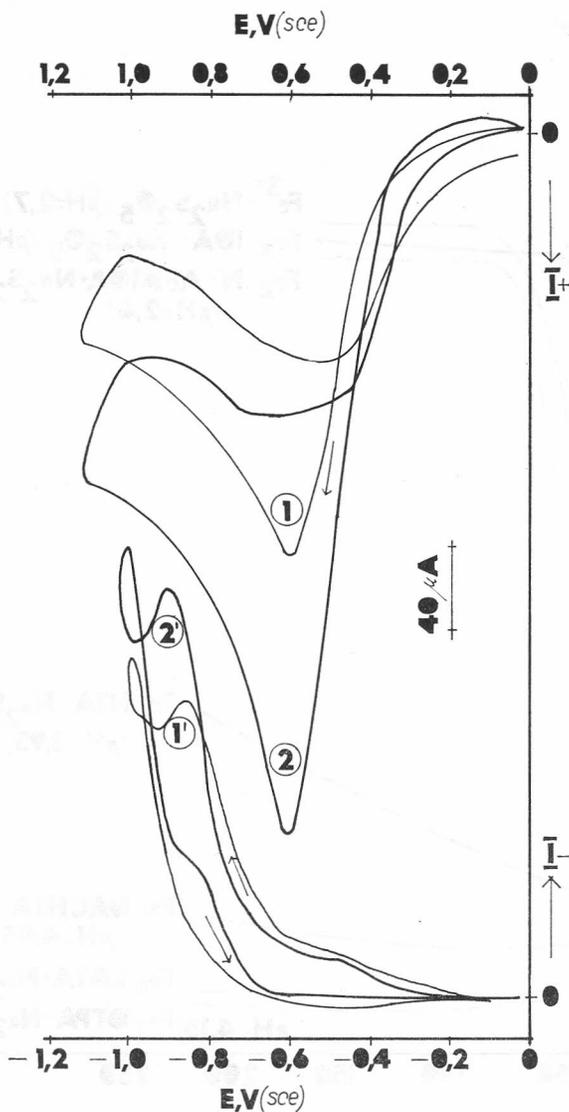


Figure 4. Courbes de voltampérométrie cyclique du comportement rédox de la solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ : 1)  $2,10 \cdot 10^{-3}$  et 2)  $3,15 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>; pH = 3,70; l'électrolyte de support: 0,10 mol/dm<sup>3</sup> KCl;  $v = 25$  mV/s;  $A_{Pt} = 0,50$  cm<sup>2</sup>.

correspondante. (Les expériences présentées par les courbens 5, sur les figures 6 et 7 peuvent servir d'illustration).

#### Systemes à $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe(III)}$ -complexes

Sur la figure 5 sont présentées les dépendances  $E-t(I=O)$  pour les systèmes  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe(III)}$ -compl. —  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ . Le potentiel initial (à  $t = 0$ ), qu'on obtient en moins d'une seconde lors du mélange avec  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  est algébriquement inférieur

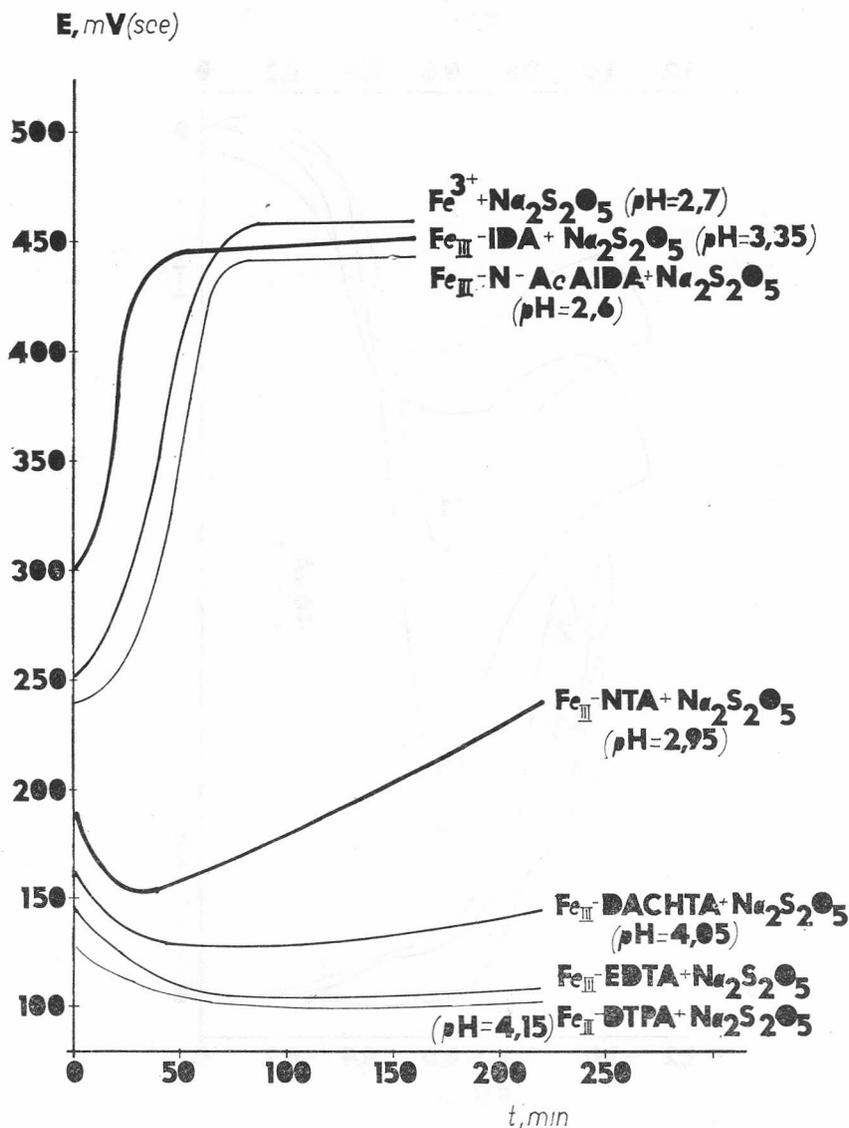


Figure 5. Variation en fonction du temps du potentiel pour divers systèmes initiateurs:  $[Fe^{3+}]$  ou  $[Fe(III)\text{-complexe}] = 6,30 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>;  $[Na_2S_2O_5] = 7,40 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>;  $t = 30 \pm 0,1$  °C.

en présence de  $Na_2S_2O_5$  à ce qu'il est en l'absence de  $Na_2S_2O_5$ , figure 2. Cela indique une réduction instantanée de  $Fe^{3+}$  ou  $Fe(III)\text{-complexe}$  ainsi qu'une diminution du rapport  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ . La remontée du potentiel jusqu'à la valeur stationnaire est interprétée en admettant une réoxydation de l'ion métallique. Pour démontrer l'existence de cette réoxydation on a réalisé plusieurs expériences; une première constatation indique qu'une quantité relativement petite de  $Fe^{3+}$  ou  $Fe(III)\text{-complexe}$  peut »consommer« des quantités considérables de  $Na_2S_2O_5$ .

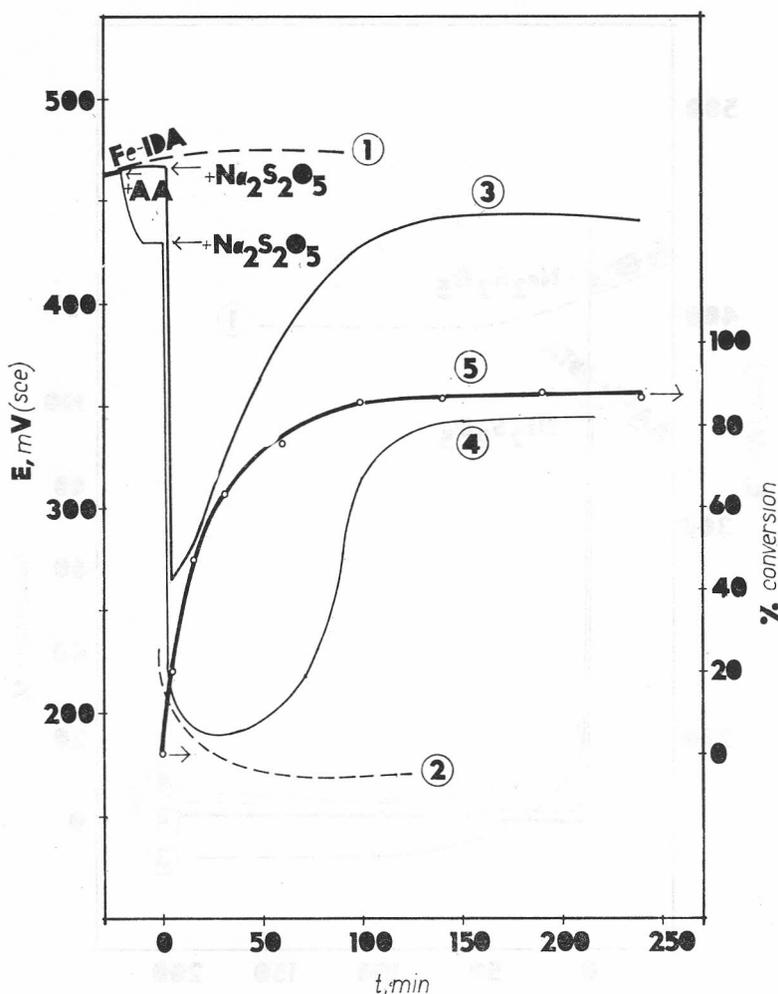


Figure 6. Variation en fonction du temps du potentiel des systèmes: 1) Fe(III)-IDA, 2) la solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , 3) Fe(III)IDA -  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , 4) Fe(III)-IDA -  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  - AA et 5) dépendance de la conversion de AA avec le temps, suivie polarographiquement, pour le système: Fe(III)-IDA -  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  - AA;  $[\text{AA}] = 0,40 \text{ mol/dm}^3$ ;  $[\text{Fe(III)-IDA}] = 6,30 \cdot 10^{-5}$  et  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5] = 7,40 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ .

Suivons maintenant les variations des potentiels dans divers systèmes initiateurs ainsi que dans les systèmes de polymérisation correspondants, dans des conditions équivalentes. En effet, les systèmes à  $\text{Fe}^{3+}$  et Fe(III)-IDA présentent un comportement semblable et il serait assez caractéristique si l'on comparait les systèmes à Fe(III)-IDA et Fe(III)-EDTA, c'est-à-dire les systèmes à complexe le moins stable et à complexe stable (figures 6 et 7).

On voit que si l'on ajoute  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  dans la solution aqueuse de Fe(III)-IDA (fig. 6), il résulte une baisse rapide du potentiel, ce qui correspond à une réduction momentanée de Fe(III)-IDA, et ensuite à une remontée du potentiel jusqu'à une valeur limite proche de celle du point de départ stationnaire, ce qui s'explique par la réoxydation de Fe(II)-IDA. Dans le système complet de polymérisation, le changement du potentiel est analogue, (courbe 4), à la

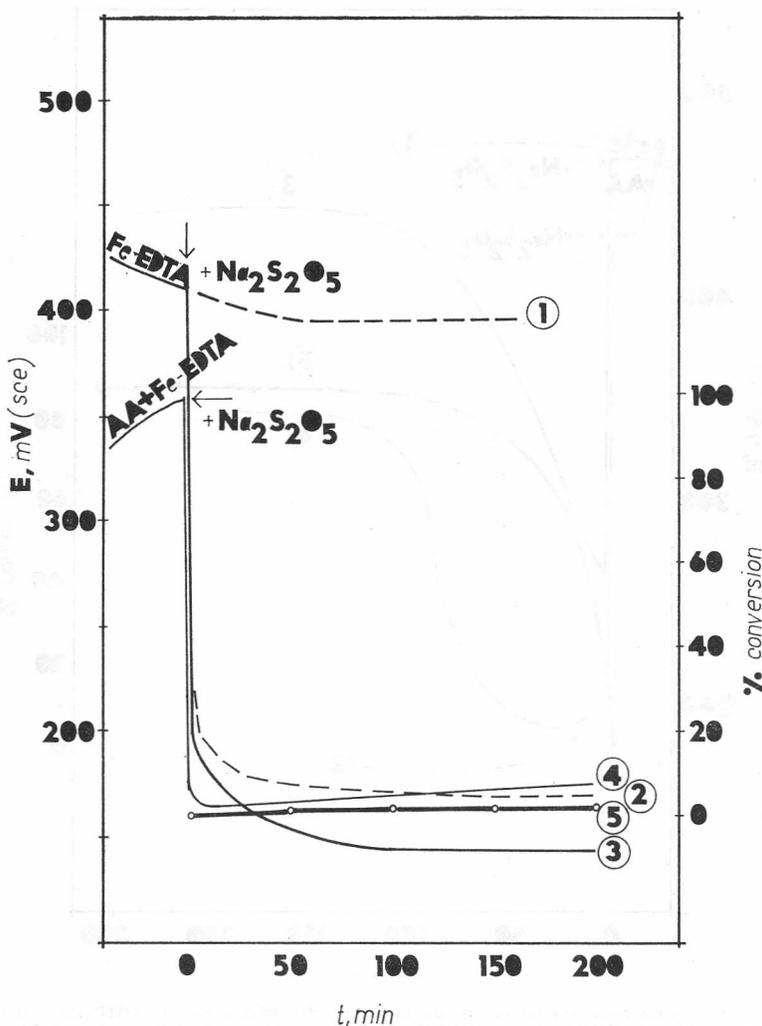


Figure 7. Variation en fonction du temps du potentiel des systèmes: 1) Fe(III)-EDTA, 2) la solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , 3) Fe(III)-EDTA —  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , 4) Fe(III)-EDTA —  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , — AA et 5) dépendance de la conversion de AA du temps, suivie polarographiquement, pour le système: Fe(III)-EDTA —  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  — AA;  $[\text{AA}] = 0,40$ ,  $[\text{Fe(III)-EDTA}] = 6,30 \cdot 10^{-5}$  et  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5] = 7,40 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>; pH = 3,0.

différence, que la baisse du potentiel est au début plus manifeste, et avant la remontée, plus rapide, la courbe passe par un minimum profond. On constate un très bon accord entre les potentiels limites dans les systèmes d'initiation et de polymérisation, ainsi que celui de la conversion limite (courbes 4 et 5, fig. 6) Si on le compare ensuite avec le comportement du système à Fe(III)-EDTA (fig. 7; où les marques des courbes sont identiques), on peut conclure que dans le système Fe(III)-EDTA —  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , le processus rédox ne se déroule pas et les radicaux ne se créent pas non plus, l'initiation de polymérisation étant absente. Cette interprétation est confirmée potentiodynamiquement; quand à la 150 minute environ sont vérifiés les processus caractéristiques

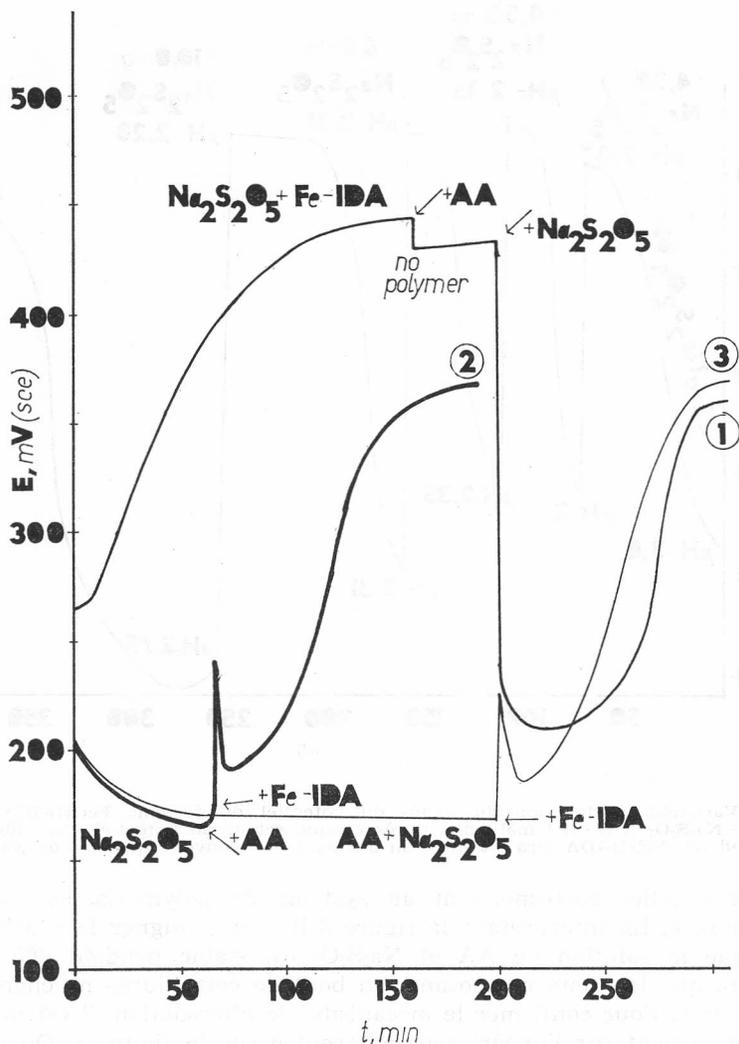


Figure 8. Variation en fonction du temps du potentiel des systèmes: 1) ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 - \text{Fe(III)-IDA}$ ) + AA (additionné après 160 min) + nouvelle quantité de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , additionnée après 200 min; 2)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + (\text{AA} + \text{Fe(III)-IDA})$  (additionnés après 60 min); 3)  $(\text{AA} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5) + \text{Fe(III)-IDA}$  (additionnée après 200 min);  $[\text{AA}] = 0,40$ ,  $[\text{Fe(III)-IDA}] = 6,30 \cdot 10^{-5}$  et  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5] = 7,40 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>; pH = 3,0.

pour  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  et les ions  $\text{Fe(III)-complexes}$  dans les deux systèmes initiateurs, il est constaté, dans le système  $\text{Fe(III)-IDA} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  absence de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  et conservation pratiquement quantitative de  $\text{Fe(III)-IDA}$  initial, tandis que le système  $\text{Fe(III)-EDTA} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  montre des concentrations inchangées des deux composants. La courbe 1 de la figure 8 le confirme également. Après l'obtention du potentiel limite pour la réaction entre les composants du système initiateur, on a ajouté de l'AA et au bout de 50 minutes il n'y avait pas de polymère. Cependant, si on ajoute une nouvelle quantité de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , la polymérisation commence pratiquement aussitôt et les variations du potentiel sont

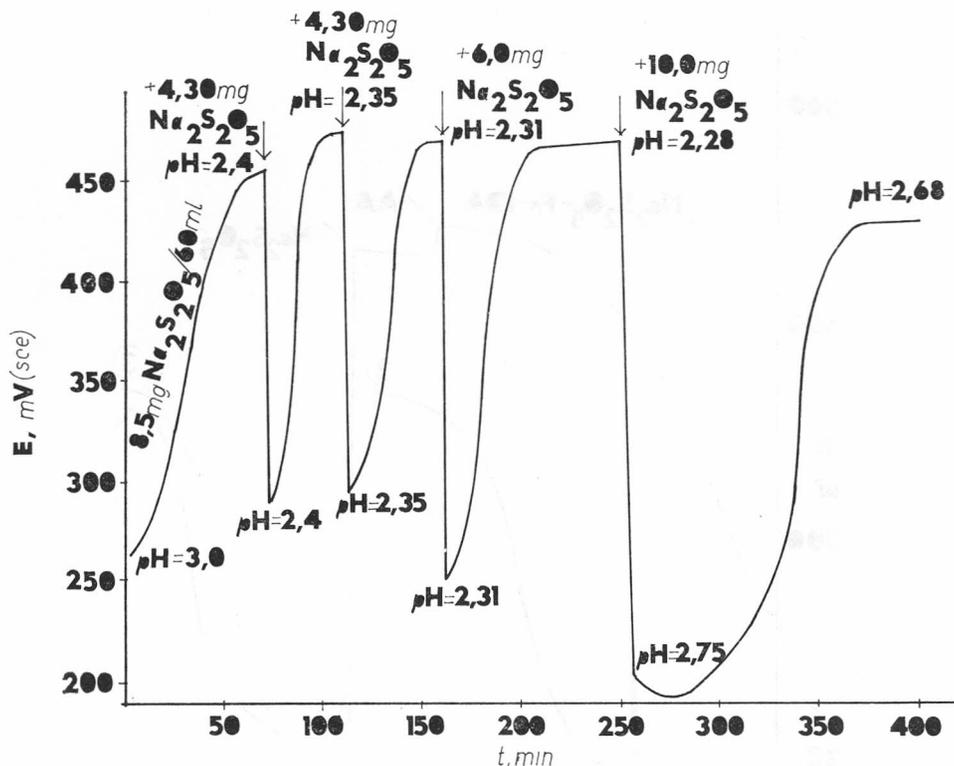


Figure 9. Variation en fonction du temps du potentiel du système Fe(III)-IDA ( $6,30 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>) — Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $7,40 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>). Après chaque retour au potentiel d'équilibre, proche de celui de Fe(III)-IDA (cca 450 mV), on a ajouté une nouvelle quantité de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

analogues à celles correspondant au système de polymérisation représenté sur la figure 6. En interprétant la figure 8 il faut souligner la courbe 3. Elle montre que la solution de AA et Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est stable pendant 200 minutes, c'est-à-dire que les deux composants au bout de cette durée ne changent pas leur réactivité. Pour confirmer le mécanisme de réoxydation, il est intéressant de mettre l'accent sur l'expérience représentée sur la figure 9. On voit bien que le caractère du changement du potentiel se répète plusieurs fois si après l'achèvement de chaque cycle on y ajoute seulement Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. (Les petites différences résultent des diverses quantités de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ajoutées).

En ce qui concerne la confirmation du mécanisme de réoxydation, les expériences représentées sur les deux figures suivantes sont probablement les plus intéressantes.

La figure 10. représente la dépendance du courant de réduction de Fe(III)-IDA par rapport au temps, à un potentiel de 100 mV environ plus cathodique que le potentiel de réduction de ces ions déterminés potentiodynamiquement à l'aide d'un électrode à disque de platine tournant à une vitesse de 942,5 rad/s.

La courbe 1 représente le courant de réduction des ions de Fe(III)-IDA dans le système initiateur, et la courbe 2, dans le système de polymérisation. A la différence de la courbe 1, la courbe 2, montre une réduction plus rapide

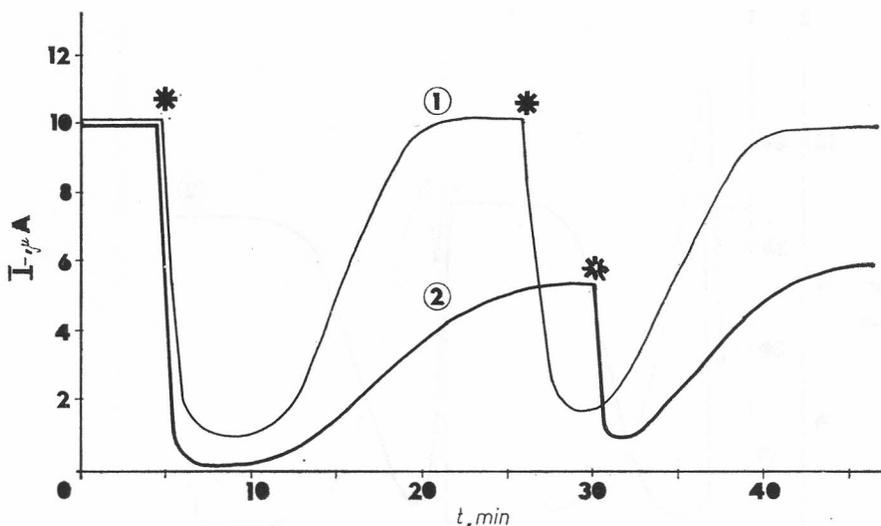
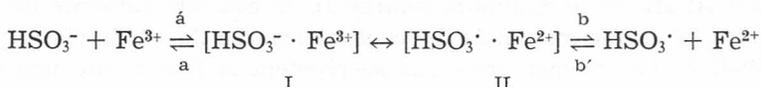


Figure 10. Dépendance en fonction du temps du courant de réduction de Fe(III)-IDA à un potentiel de 0,10 V (ecs), à l'aide d'une électrode à disque de platine tournant dont la surface est de 0,125 cm<sup>2</sup> et la vitesse de rotation de 942,5 rad/s;  $t = 30$  °C; l'électrolyte de support: 0,10 mol/dm<sup>3</sup> KCl; [Fe(III)-IDA] =  $6,30 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>; pH = 2,60 - 3,00; 1) [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] =  $7,40 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>; (\*) une nouvelle quantité de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $7,40 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>) est additionnée et 2) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $7,40 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>) et AA (0,40 mol/dm<sup>3</sup>).

et une réoxydation plus lente et incomplète. Le plus bas degré de réoxydation résulte probablement de la consommation de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans d'autres réactions, tandis que la réduction la plus rapide, le minimum plus marqué du courant et le minimum du potentiel encore plus marqué pour une solution non mélangée et un système de polymérisation, discuté sur la figure 6, pourrait être expliqué comme suit: les ligands qui s'oxydent facilement en présence de métaux de transition forment souvent des complexes avec les ions métalliques et leur forme oxydée. Ces complexes peuvent se décomposer. Pour la réduction de Fe<sup>3+</sup> avec du bisulfite, le mécanisme suivant a été proposé<sup>7,8</sup>.



La réduction plus rapide en présence du monomère pourrait être attribuée à l'influence du monomère sur la vitesse de dégradation du complexe intermédiaire II, résultat de la réaction entre le monomère et les radicaux HSO<sub>3</sub>·. Tant que le monomère est présent cette réaction de son activation serait dominante, de sorte que la réoxydation pourrait se manifester alors même qu'une partie considérable du monomère eût été consommée.

Sur la figure 11 sont comparativement représentés le courant d'oxydation des ions HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> (courbe 1) et le courant de réduction des ions de Fe(III)-IDA (courbe 2). Nous avons déjà dit que le processus d'oxydation de la solution aqueuse de bisulfite apparaît à 0,60 V(ecs) environ, de sorte que le courant d'oxydation des ions HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> est suivi à environ 0,75 V(ecs). A ce potentiel se déroule cependant aussi le processus d'oxydation Fe(II)/Fe(III)-IDA, de sorte que le courant à ce potentiel est résultat des deux processus d'oxydation,

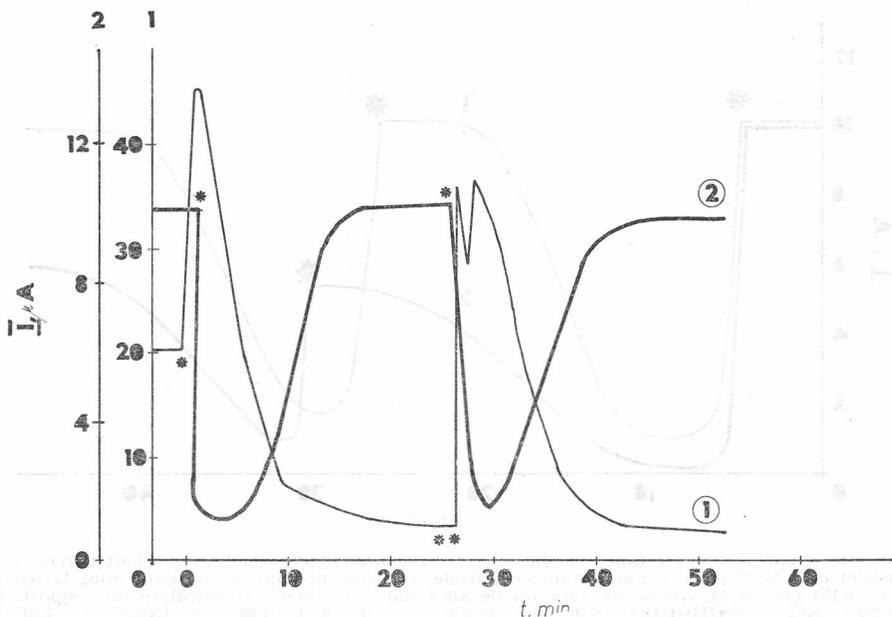
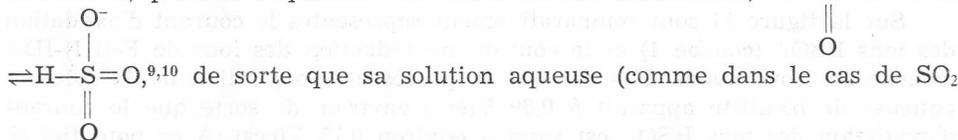


Figure 11. 1) Courant d'oxydation des ions  $\text{HSO}_3^-$ , ainsi que celui des ions de  $\text{Fe(II)-IDA}$  formés au 0,75 V (ecs);  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5] = 1,50 \cdot 10^{-3}$  et  $[\text{Fe(III)-IDA}] = 1,26 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>; pH = 2,90;  $w = 942,5$  rad/s;  $A_{\text{Pt}} = 0,125$  cm<sup>2</sup>; (\*)  $\text{Fe(III)-IDA}$  additionné; (\*\*) une nouvelle quantité de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  additionnée. 2) Courant de réduction de  $\text{Fe(III)-IDA}$  à 0,10 V (ecs) dans le système initiateur:  $\text{Fe(III)-IDA}$  ( $6,30 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>) —  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ( $7,40 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>); pH = 2,60;  $w = 942,5$  rad/s;  $A_{\text{Pt}} = 0,125$  cm<sup>2</sup>; (\*) nouvelle quantité de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  additionnée.

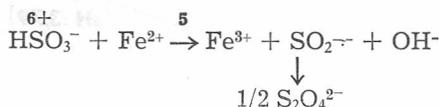
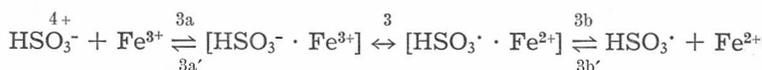
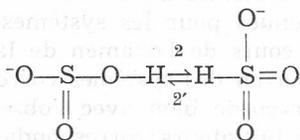
tandis que le courant à 0,10 V(ecs) correspond exclusivement à la réduction de  $\text{Fe(III)-IDA}$ . C'est ainsi que l'augmentation rapide du courant sur la courbe 1 correspond à l'apparition des ions de  $\text{Fe(II)-IDA}$ , c'est-à-dire à la réduction des ions de  $\text{Fe(III)-IDA}$  (courbe 2), et le processus de réoxydation correspond à la baisse de la concentration de  $\text{Fe(II)-IDA}$  et de  $\text{HSO}_3^-$ . Après que la valeur du courant ait atteint le minimum (courbe 1), on constate l'absence de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , tandis qu'à la valeur maximale du courant (courbe 2), on déce la présence de  $\text{Fe(III)-IDA}$ . Les mêmes processus se répètent si l'on ajoute une quantité fraîche de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ .

Toutes les expériences exposées ci-dessus montrent clairement le déroulement d'un processus de réoxydation lié aux propriétés de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , en raison de sa structure asymétrique,  $\text{O}_2\text{S} - \text{SO}_3$ , et de sa liaison  $\text{S}-\text{S}$  plus faible, dans une solution aqueuse, dans l'intervalle des concentrations examinées, produit l'équilibre des deux formes tautomères,  $\text{O}^- - \text{S} - \text{O} - \text{H} \rightleftharpoons$



et des sulfites) peut posséder des propriétés de réduction ou d'oxydation, puisque dans une des formes le soufre a la valence +4, et dans l'autre, +6.

Les mécanismes réactionnels les plus probables sont proposés ci-dessous: *Quelques-unes des plus importantes réactions possibles dans une solution aqueuse des composants du système initiateur\**



La réduction suit la réaction 3 durant laquelle se forment les radicaux  $\text{HSO}_3^{\cdot-}$  responsables de l'initiation de la polymérisation de l'AA. En l'absence d'un accepteur de radicaux, (monomère), la réaction 3 peut se dérouler en sens contraire, cependant la réaction 4 est plus probable, c'est-à-dire la recombinaison des radicaux primaires, ce qui est d'une certaine manière démontré par la constatation d'une baisse de pH du milieu réactionnel.

La réaction 5 est proposée pour la réoxydation des ions de  $\text{Fe}^{2+}$ . En plus de ce qui est présenté ci-dessus, le fait que le système  $\text{Fe}^{2+} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  initie la polymérisation de AA confirme le déroulement de cette réaction. A savoir, la solution de  $\text{Fe}^{2+}$ , purifiée des traces  $\text{Fe}^{3+}$ , pendant 24 heures, par pré-électrolyse, au potentiel de réduction de  $\text{Fe}^{3+}$ , sous un courant d'azote très purifié mélangée avec  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , initie pratiquement aussitôt la polymérisation de AA. On constate l'apparition de polymère à la seconde ou troisième minute après le mélange des composants du système initiateur. Nous pensons donc que l'anion radical  $\text{SO}_2^{\cdot-}$  est, dans ce cas, responsable de l'initiation et non pas le radical  $\text{HSO}_3^{\cdot-}$ , formé dans la réaction 3, à la suite de l'oxydation rapide d'une certaine quantité de  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$ .

Selon les équations proposées, la forme S(4+) est responsable de la réduction, et forme à S(6+) de la réoxydation.

Cependant, l'expérience ayant été réalisée en milieu acide, les réactions proposées étant monoélectroniques, il est très probable que les deux formes tautomériques,  $\text{HSO}_3^-$ , possèdent une action oxydo-réductrice. En milieu alcalin, le mécanisme serait un peu différent (les deux formes passent à l'ion  $\text{SO}_3^{2-}$  de sorte que  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  possède exclusivement une action de réduction, et si l'on remarque un certain processus de réoxydation, l'interprétation en

\* Les réactions sont proposées pour les ions  $\text{Fe}^{3+}$ ; cependant, comme les autres systèmes étudiés présentent un comportement semblable et qu'il s'agit de complexes 1:1 relativement faibles, il est probable que les réactions soient analogues.

serait recherchée dans l'action des radicaux  $\text{OH}^\cdot$  qui auraient pu se former par la décomposition de l'eau sous l'action des anions radicaux  $\text{SO}_3^{\cdot-}$ , formés dans le processus de réduction).

### Systèmes à $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cu(II)}$ -complexe

En ce que concerne les systèmes à  $\text{Cu}^{2+}$  et ses complexes, les conclusions sont analogues à celles obtenues pour les systèmes à  $\text{Fe}^{3+}$  et ses complexes. Cela est confirmé aussi au cours de l'examen de la cinétique de la polymérisation de AA, initiée au moyen des systèmes correspondants:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ — $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu(II)}$ -complexe, laquelle s'accorde bien avec l'observation des variations de potentiel dans les systèmes initiateurs correspondants (fig. 12).

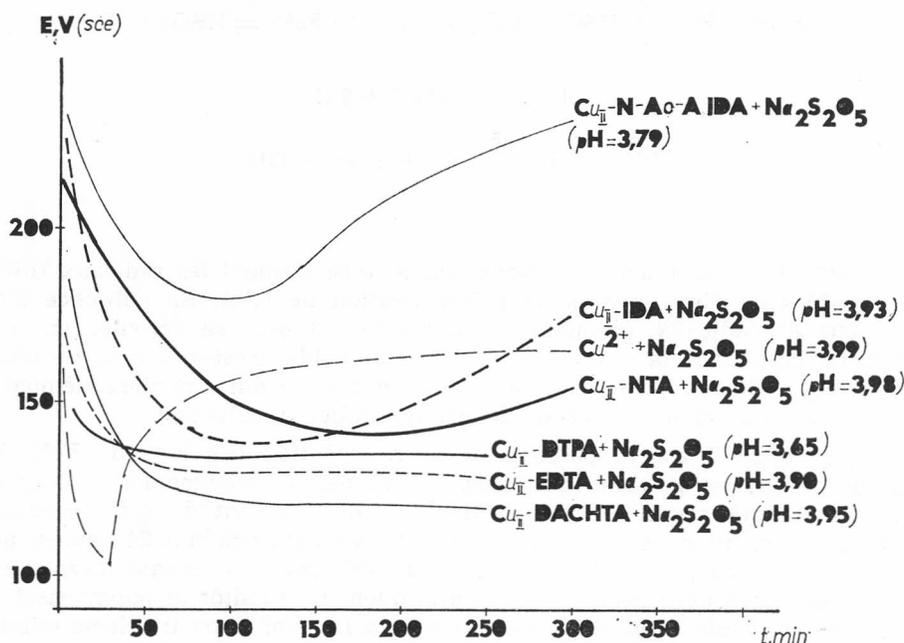


Figure 12 Variation en fonction du temps du potentiel pour les divers systèmes initiateurs:  $[\text{Cu}^{2+}, \text{Cu(II)-complexe}] = 6,30 \cdot 10^{-5}$  et  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5] = 7,40 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>;  $t = 30$  °C.

Les examens potentiodynamiques de  $\text{Cu}^{2+}$  et des ions  $\text{Cu(II)}$ -complexés montrèrent la possibilité de leur réduction électrochimique à deux degrés, bien que pour des raisons thermodynamiques,  $\text{HSO}_3^\cdot$  ne puisse participer qu'à une réduction monoélectronique du  $\text{Cu}^{2+}$  et ses complexes les plus faibles. Cela signifie que l'initiation se fait aux dépens des radicaux  $\text{HSO}_3^\cdot$  formés au cours de la réaction:<sup>11</sup>



La remontée du potentiel dans ce cas, plus rapide dans un système à ions  $\text{Cu}^{2+}$  libres, et lente dans un système à ions  $\text{Cu(II)}$ -complexés, pourrait s'interpréter de même par un processus de réoxydation,  $\text{Cu}^+ (\text{ion Cu(I)-complexe}) \rightarrow \text{Cu}^{2+} (\text{in Cu(II)-complexe})$ , cependant en raison du caractère à plu-

seurs étapes, clairement indiqué, par la polymérisation, en présence d'ions Cu(II)-complexes, il est plus probable qu'il s'agisse des processus suivants: les ions  $\text{Cu}^+$  seuls n'existent pas en solution aqueuse et ils se dismutent immédiatement selon l'équation:  $2 \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ , avec une constante:  $k = ([\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]^2) = 10^6 \text{ dm}^3/\text{mol}^2$ ,<sup>8</sup> (dismutation quantitative). Ce processus est très rapide pour les ions libres de cuivre, c'est pourquoi la remontée du potentiel est aussi rapide, et sur la courbe de conversion en suivant le processus de polymérisation, on n'aperçoit qu'une seule étape. Pour les ions Cu(I)-complexes, ce processus est probablement plus lent et cela pourrait expliquer la présence de plusieurs étapes sur les courbes de polymérisation ainsi que la remontée lente du potentiel dans les systèmes initiateurs correspondants.

#### CONCLUSIONS

On a examiné plusieurs systèmes du type:  $\text{Fe}^{3+}$ , Fe(III)-complexe,  $\text{Cu}^{2+}$ , Cu(II)-complexe —  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  comme initiateurs rédox de la polymérisation de AA.

Les techniques électrochimiques utilisées: potentiométrie, potentiodynamique et électrolyse à potentiel contrôlé, se sont montrées convenables pour un tel type de recherches et ont permis de constater et de proposer un mécanisme de réoxydation dans ce type de systèmes. On peut donc diminuer considérablement la concentration du cation métallique sans que cela se reflète sur l'efficacité du système initiateur, c'est-à-dire la concentration des radicaux que ce dernier assure. D'autre part, cela affaiblit la probabilité de sa participation dans diverses réactions secondaires, ce qui se reflète sur le cours du processus et les caractéristiques du polymère obtenu.

Un autre point important, surtout significatif pour l'AA, à cause du degré élevé de sa toxicité, est la possibilité que la réaction s'achève pratiquement, en ajoutant successivement un seul composant du système initiateur ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ).

#### BIBLIOGRAPHIE

1. P. L. Nayak, S. Lenka, *Redox Polymerization Initiated by Metal Ions*, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, **C19** (1) (1980) 83—134.
2. B. A. Dolgoplosk, E. J. Tinakova, *Okislitel'no-vostanovitel'nye sistemy kak istočniki svobodnyh radikalov*, Nauka, Moskva, 1972.
3. M. N. Savickaja, Yu. D. Holodova, *Poliakrilamid*, Tehnika, Kiev, 1969.
4. Brevet Sud-Africain No. 77/6827(C.CO7C);07.78.
5. M. Cvetkovska, *Thèse de doctorat*, Faculté de technologie de Skopje, 1982.
6. D. T. Napp, D. C. Johnson, S. Bruckenstein, *Anal. Chem.* **39** (1967) 481.
7. Dž. Kendlin, K. Tejlor, D. Tompson, *Reakcii koordinacionnyh soedinenij perehodnyh metallov*, Mir, Moskva, 1970.
8. D. G. Karraker, *J. Phys. Chem.* **67** (1963) 871.
9. Cotton and Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience Publishers, New York, 1972.
10. M. Banerjee, R. S. Konar, *Indian J. Chem.* **19A** (1980) 792.
11. G. S. Misra, S. L. Dubey, *J. Macromol. Sci.* **A13** (1) (1979) 31.
12. N. M. Djatlova, V. Ja. Temkina, Y. D. Kolpakova, *Kompleksony, Himija*, Moskva, 1970.

## SAŽETAK

**Elektrohemijska ispitivanja redoks sistema:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe(III)}$ -kompleksi,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu(II)}$ -kompleksi —  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , za iniciranje polimerizacije akrilamida u vodenoj sredini**

*M. Cvetkovska, T. Grčev i Gj. Petrov*

Potencimetrijska i potenciodinamička metoda korišćene su za ispitivanje više redoks sistema tipa:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe(III)}$ -kompleks,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu(II)}$ -kompleks — meta-bisulfit natrijuma ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) u cilju sagledavanja mogućnosti da se upotrebe za iniciranje polimerizacije akrilamida u vodenoj sredini. Za kompleksovanje, izabrana je grupa karboksiliranih amina, sa iminodiacetatnom grupom kao osnovnom strukturnom jedinicom, i sa mogućnošću sagledavanja uticaja uvođenja novih supstituenata, a posebno novih iminodiacetatnih grupa ili nekih osobenosti strukture ili steričkih faktora na sposobnost građenja kompleksa, kao i na stabilnost tako nastalih kompleksa.

Konstatovan je jasno izražen, pravilan, uticaj stabilnosti kompleksa na mogućnost i efikasnost iniciranja.

Pomenute elektrohemijske metode, kao i elektroliza kod zadanog potencijala, omogućile su predlaganje najverovatnijeg reakcijskog mehanizma za ispitivane inicijatorske sisteme.