

УДК 541.64:557.22

В. Д. Безуглый, Б. Ф. Петриченко, И. А. Слюсарь

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ГЕНЕРИРОВАНИЯ АНИОН-РАДИКАЛОВ БЕНЗАЛЬДЕГИДА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА РАЗЛИЧНЫХ ФОНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Исследована возможность проведения электрохимической полимеризации стирола при иницировании процесса продуктами восстановления ароматических альдегидов — бензальдегида, *n*-хлорбензальдегида, *n*-бромбензальдегида, *n*-метоксибензальдегида. Установлено, что масса образовавшегося полистирола зависит от природы используемого косвенного инициатора фонового электролита. Изучено влияние катионов фоновых электролитов ($(C_2H_5)_4N^+$, K^+ , Li^+) на электросинтез полистирола в условиях генерирования анион-радикалов карбонильных соединений.

Косвенное иницирование полимеризации относится к перспективным направлениям электрохимического получения полимеров и имеет практическое значение, так как позволяет снизить потенциал электросинтеза по сравнению с полимеризацией при прямом иницировании и уменьшить энергетические затраты на получение полимеров. Одной из важных проблем в этом направлении является поиск новых рядов соединений, которые могут быть использованы для косвенного иницирования полимеризации. Опубликованы результаты исследований электрохимической полимеризации стирола, иницированной продуктами электрохимического восстановления антрахинона и его производных [1, 2], 9-флуоренона [5] и других [4, 5].

Цель настоящей работы — исследование возможности проведения электрохимической полимеризации стирола при иницировании процесса продуктами одноэлектронного восстановления бензальдегида и его производных и изучение влияния природы катионов электролитов на электросинтез полистирола в условиях генерирования анион-радикалов карбонильных соединений.

Диметилформамид (ДМФ) сушили над прокаленным оксидом алюминия и дважды перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с $T_{кип} = 324$ К. Удельная электропроводность ДМФ составила $5 \cdot 10^{-8}$ сим \cdot см $^{-1}$, содержание воды, определенное по методу Фишера, равно $3 \cdot 10^{-3}$ % (вес.).

Стирол отмывали от ингибитора (гидрохинона) 10 %-м водным раствором щелочи, затем сушили над прокаленным хлоридом кальция и перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с $T_{кип} = 303$ К.

Фоновые электролиты дважды перекристаллизовывали из смеси метанол—вода в соотношении 2:1 (перхлорат тетраэтиламмония), воды (перхлорат калия) и метанола (перхлорат лития). После этого

высушивали вначале в сушильном шкафу при $T = 323$ К, а затем в вакуум-эксикаторе.

Бензальдегид высушивали прокаленным сульфатом магния и перегоняли, собирая фракцию, кипящую при 452 К. Хлорбензальдегид и бромбензальдегид перекристаллизовывали из этанола, сушили в сушильном шкафу и вакуум-эксикаторе. Степень чистоты инициаторов, мономера и токопроводящих солей контролировали на полярографе "ПУ-1".

Поляризационные измерения и электросинтез проводили в электролизере с диафрагмой ($V = 0.1$ дм 3) при $T = 298$ К с помощью потенциостата "П-5827". Катод — стальная пластина (сталь 12Х18Н10Т), анод — стеклографит.

Полярографические измерения проводили с использованием ртутного капаящего электрода. Анодом служила донная ртуть. Все измерения проводили в термостатируемой ячейке при 298 К.

Установлено, что электрохимическое восстановление изученных ароматических альдегидов — бензальдегида, *n*-хлорбензальдегида, *n*-бромбензальдегида, *n*-метоксибензальдегида на ртутном капаящем электроде на фоне $(C_2H_5)_4NClO_4$ в ДМФ происходит в две стадии и отражено на полярограммах двумя одноэлектронными волнами (рис. 1).

Как видно из приведенных в табл. 1 полярографических характеристик, первая волна — одноэлектронная обратимая, соответствует образованию анион-радикала R^- , вторая волна — одноэлектронная необратимая, соответствует образованию дианиона.

В соответствии с полученными данными введение электронодонорных заместителей в бензольное кольцо молекулы альдегида несколько затрудняет присоединение электрона, сдвигая потенциал восстановления в более отрицательную область, что

Таблица 1

Полярографические характеристики ароматических альдегидов, полученные при их восстановлении в ДМФ на фоне $5 \cdot 10^{-2}$ М $(C_2H_5)_4NClO_4$

Альдегид	$-E_{1/2}^I$, В	$-E_{1/2}^{II}$, В	α^I	α^{II}
Бензальдегид	1.76	2.22	0.066	0.082
<i>n</i> -Хлорбензальдегид	1.62	1.80	0.059	0.085
<i>n</i> -Бромбензальдегид	1.58	1.76	0.062	0.083
<i>n</i> -Метоксibenзальдегид	1.87	2.34	0.057	0.083

является еще одним подтверждением правила Шиката—Тачи, согласно которому электронодонорные заместители повышают электронную плотность на электрохимически активной группе.

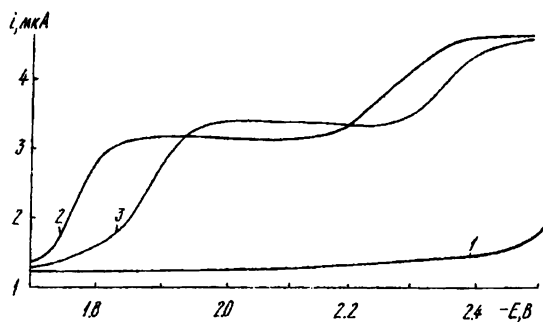


Рис. 1. Полярограммы некоторых ароматических альдегидов на фоне $(C_2H_5)_4NClO_4$: 1 — фон; 2 — бензальдегид; 3 — метоксibenзальдегид.

Полярографическое восстановление ароматических альдегидов проведено не только на фоне перхлората тетраэтиламмония, но и на фоне перхлоратов щелочных металлов $KClO_4$, $LiClO_4$. Экспериментальные данные для одного из представителей ряда приведены ниже.

Электролит	$(C_2H_5)_4NClO_4$	$KClO_4$	$LiClO_4$
$-E_{1/2}$, В	1.76	1.72	1.70

Наблюдается смещение потенциала полуволны восстановления бензальдегида в менее отрицательную область при переходе от перхлората тетраэтиламмония к перхлорату калия и лития. Согласно имеющимся литературным данным [3], сдвиг может быть связан с образованием ионных пар с продуктами восстановления деполаризатора. Согласно полученным данным, катионы щелочных металлов образуют ионные пары типа R^-Me^+ и $Me^+R-R^-Me^+$ с анион-радикалами бензальдегида и его производных. Что касается прочности ионных пар R^-Me^+ , то для различных производных бензальдегида и катиона лития она снижается в ряду бензальдегид

> *n*-хлорбензальдегид > *n*-бромбензальдегид. Величины констант ассоциации для указанного ряда соответственно равны 1250 ± 90 , 660 ± 80 , 110 ± 20 [6]. Уменьшение прочности ассоциатов объясняется снижением электроотрицательности ароматического кольца при введении заместителей.

По мнению ряда авторов [6, 7], образовавшиеся в процессе электрохимического восстановления анион-радикалы ароматических альдегидов могут служить косвенными инициаторами электрохимической полимеризации некоторых мономеров. Для проверки выдвинутого предположения изучена возможность использования продуктов восстановления ароматических альдегидов в качестве косвенных инициаторов электрохимической полимеризации стирола.

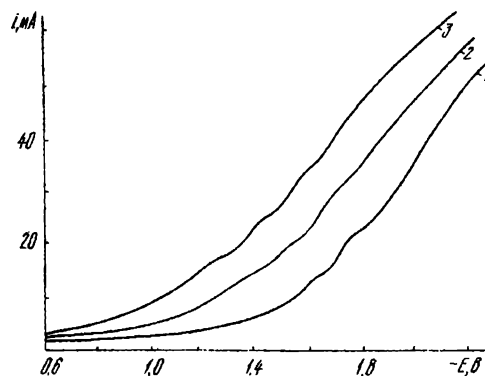


Рис. 2. Вольт-амперные кривые, полученные при восстановлении бензальдегида и его производных в ДМФ на стальном катоде: 1 — бензальдегид; 2 — *n*-хлорбензальдегид; 3 — *n*-бромбензальдегид.

Так как электрохимическую полимеризацию стирола обычно проводят с использованием твердых электродов, материал катода несомненно влияет на процесс восстановления ароматических альдегидов. Для определения потенциалов генерирования анион-радикалов бензальдегида и его производных на стальном катоде нами проведены поляризационные измерения. Полученные при этом вольт-амперные кривые представлены на рис. 2. Электрохимический процесс восстановления альдегидов в ДМФ на стальном катоде, как и на ртутном каплющем электроде, отражен двумя волнами. По аналогии с полярографическими данными первая волна отвечает восстановлению альдегидов до анион-радикалов, вторая волна — до дианионов. Следует отметить, что топография поляризационных кривых и потенциалы полуволн первой и второй волны восстановления бензальдегидов и его производных отличаются от полученных полярографически, что связано с материалом катода (различной адсорбцией на поверхности электрода, строением двойного электрического слоя, микронеоднородностями по-

Таблица 2

Масса образовавшегося полистирола в зависимости от природы косвенного инициатора и фонового электролита ($\tau = 1$ ч)

Косвенный инициатор	Масса полистирола, г		
	$(C_2H_5)_4NClO_4$	$KClO_4$	$LiClO_4$
Бензальдегид	0.020	0.013	0.011
<i>n</i> -Хлорбензальдегид	0.036	0.030	0.024
<i>n</i> -Бромбензальдегид	0.049	0.040	0.020
<i>n</i> -Метоксибензальдегид	0.013	—	—

верхности стального электрода и др.). При потенциалах генерирования анион-радикалов в системах 0.25 % (об.) ароматического альдегида, 74.75 % (об.) $5 \cdot 10^{-2}$ М раствора фонового электролита ($(C_2H_5)_4NClO_4$, $KClO_4$, $LiClO_4$) в ДМФ, 25 % (об.) стирола проведен электролиз. Электролиз проводили при нескольких потенциалах, соответствующих площадке предельного тока первой волны восстановления ароматического альдегида. После осаждения содержимого катодного отделения электролитической ячейки метанолом была определена масса образовавшегося полимера (табл. 2). Как видно из представленных данных, масса образовавшегося полистирола зависит от природы фонового электролита. Фоновый электролит не только влияет на потенциал генерирования активных центров полимеризации (потенциал снижается при переходе от перхлората тетраэтиламмония к перхлорату лития), но и определяет активность полимеризационных центров, зависящую от прочности ассоциатов активного центра полимеризации — катион фонового электролита.

Согласно полученным экспериментальным данным, наибольший выход полимера имеет место при использовании в качестве фонового электролита $(C_2H_5)_4NClO_4$, катионы которого, как уже неоднократно указывалось, не образуют ионных пар с продуктами восстановления деполаризатора [8]. Наименьший выход полистирола наблюдали при использовании в качестве фонового электролита

$LiClO_4$ что, вероятно, связано с образованием прочных ионных пар катион лития — продукт восстановления бензальдегидов, что, несомненно, сказывается на активности центров полимеризации.

Таким образом, установлено, что продукты одноэлектронного восстановления ряда производных бензальдегида могут выступать в роли косвенных инициаторов электрохимической полимеризации стирола. Эффективность инициирования определяется целым рядом факторов, в том числе и природой фонового электролита.

РЕЗЮМЕ. Досліджено можливість проведення електрохімічної полімеризації стирулу продуктами відновлення ароматичних альдегідів — бензальдегіду, *n*-хлорбензальдегіду, *n*-бромбензальдегіду, *n*-метоксибензальдегіду. Встановлено, що маса утвореного полістиролу залежить як від природи використаного допоміжного ініціатора, так і від природи фонового електроліту. Вивчено вплив катіонів фокових електролітів ($(C_2H_5)_4N^+$, K^+ , Li^+) на електросинтез полістиролу в умовах генерування аніон-радикалів карбонільних сполук.

SUMMARY. Possibility of electrochemical polymerization of styrene under the condition of initiation of polymerization process with products of reduction of aromatic aldehydes — benzaldehyde, *n*-chlorinebenzaldehyde, *n*-brominebenzaldehyde, *n*-metoxybenzaldehyde was investigated. It was determined, that mass of formed polystyrene depends both on the nature of used indirect initiator and on the nature of background electrolyte. Influence of cations of background electrolytes ($(C_2H_5)_4N^+$, K^+ , Li^+) on the polystyrene electrosynthesis under the conditions of generation of anion-radicals of carbonyl compounds was investigated.

1. Безуглый В. Д., Шаповалов В. А., Ковалева И. П. // Исследования в области синтеза полимеров. -Киев: Виш. шк., 1978. -С. 45.
2. Безуглый В. Д., Шкодина Л. В., Шаповалов В. А. // Высокомолекуляр. соединения. -Б22. -С. 332—336.
3. Карпинец А. П., Безуглый В. Д. // Там же. -1991. -Б33. -С. 123—125.
4. Шаповал Г. С., Липатова Т. Э. Электрохимическое иницирование полимеризации. -Киев: Наук. думка, 1977.
5. Лебедкина О. К., Зытнер Я. Д., Хайкин С. Я., Мышленникова В. А. Процессы полимеризации в гетерогенных системах. -Л.: Наука, 1985.
6. Карпинец А. П., Безуглый В. Д., Лизенко Н. В. // Журн. общ. химии. -1987. -57, № 2. -С. 449—452.
7. Каргин Ю. М., Воронцова Л. М., Мананова Л. З. // Электрохимия. -1992. -24. -С. 1109—1112.
8. Карпинец А. П., Безуглый В. Д. // Там же. -1992. -28. -С. 638—653.