

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЯ НА МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКУ КАТОДНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Исследована полимеризация стирола в условиях электрогенерирования анион-радикалов 9-флуоренона в системе мономер—апротонный растворитель—LiClO₄. Установлено, что природа среды определяет величину потенциала электросинтеза и посредством ассоциации и сольватации влияет на механизм инициирования и скорость анионного роста макромолекул. Конверсия мономера возрастает с увеличением основности растворителя: ацетонитрил < пропиленкарбонат < диметилформамид < диметилацетамид < диметилсульфоксид < диэтилформамид < гексаметилфосфортриамид.

Наиболее актуальная проблема электрохимически инициированной полимеризации (ЭХИП) — выяснение влияния состава и физико-химических параметров среды на различные ее стадии [1]. Это обусловлено тем, что растворитель в ЭХИП должен удовлетворять более жестким требованиям (электрохимическая стабильность, инертность), чем в иных методах инициирования [2]. С другой стороны, именно при электросинтезе полимеров удается использовать широкий спектр растворителей и реализовать специфические особенности каждого из них как эффективного средства управления не только химическими [3], но и электродными [4] процессами. Сравнительно недавно установлена роль среды в анодной ЭХИП [5]; систематические исследования катодного электросинтеза до сих пор не проводились.

Цель данной работы — выяснение влияния природы растворителя на процесс ЭХИП стирола (St) в условиях генерирования анион-радикалов 9-флуоренона (R[•]).

9-флуоренон (ч. д. а.) хроматографировали на Al₂O₃ и перекристаллизовывали из изопропанола. Мономер после высушивания CaCl₂ и MgSO₄ дважды перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с T_{кип}=306 К (1 кПа). Ацетонитрил (АН) высушивали P₂O₅ и K₂CO₃ и затем фракционировали при 354.5 К (101, 325 кПа); все другие растворители очищали осушкой и двукратной перегонкой в вакууме над CaH₂ [6]. LiClO₄ перекристаллизовывали из этанола и высушивали в вакуум-эксикаторе. Степень чистоты всех применяемых реагентов контролировали на полярографе "ПУ-1".

ЭХИП в системе 9-флуоренон (0.1 M)—St (4 M)—растворитель (7.75 M)—LiClO₄ (0.1 M) проводили при 298 К в электролизере с диафрагмой в атмосфере аргона. Катодом и анодом

служили соответственно стальная и стеклографитовая пластины площадью 10 см²; электрод сравнения — хлорсеребряный. Поляризационные измерения и электросинтез при E = E_{1/2}^I 9-флуоренона осуществляли с помощью потенциостата "П-5827 М". R[•] и интермедиаты на их основе идентифицировали на радиоспектрометре "Bruker ER-200" и спектрофотометре "Specord UV-Vis".

Из вольтамперограмм (рис. 1) следует, что восстановление 9-флуоренона в АН, как и в растворе диметилформамида (ДМФА) [7], происходит в две последовательные одноэлектронные стадии и предшествует разряду молекул St [2]. Аналогичные I—E зависимости получены нами и при измерениях в среде пропиленкарбоната (ПК), диметилацетамида (ДМАА), диметилсульфоксида (ДМСО) и диэтилформамида (ДЭФА). Характерно, что переход от АН к гексаметилфосфортриамиду (ГМФА) существенно влияет как на потенциал генерирования R[•], так и на его ассоциативное состояние (таблица).

В среде АН кетильные анион-радикалы соединяются с катионами лития в стабильные ионные пары: константа равновесия ассоциации K_a, оцененная полярографически [8], равна 19300 ± ± 2200 M⁻¹. Появление R[•]Li⁺ наблюдается с мо-

Физико-химические свойства растворителей, константы ассоциации R[•]Li⁺, потенциалы ЭХИП и выход полистирола (Q=25 Кл)

Растворитель	ϵ	DN	AN	K _a · 10 ⁻¹ , M ⁻¹ [8]	-E _{1/2} ^I , В	Конверсия St, %
АН	35.93	14.1	18.9	1930 ± 220	1.17	0.15
ПК	65.00	15.1	18.3	887 ± 29	1.11	0.60
ДМФА	36.71	26.6	16.0	12.0 ± 2	1.21	0.91
ДМАА	37.78	27.8	13.8	5.75 ± 0.18	1.23	2.25
ДМСО	46.60	29.8	19.3	2.84 ± 0.13	1.17	4.66
ДЭФА	28.40	30.9		3.14 ± 0.13	1.25	5.25
ГМФА	29.73	38.8	10.8		1.41	37.50

Примечание. Значения диэлектрической проницаемости (ϵ), донорного (DN) и акцепторного (AN) чисел растворителей взяты из работы [10].

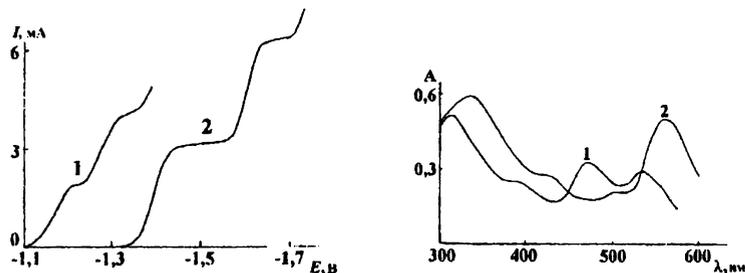


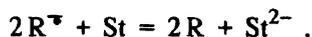
Рис. 1. Поляризационные кривые стального катода, полученные при измерениях в системе 9-флуоренон (0.1 М)—St (4 М)—растворитель (7.75 М)—LiClO₄ (0.1 М): 1 — АН; 2 — ГМФА.

Рис. 2. Электронные спектры поглощения католита, полученные при электролизе системы 9-флуоренон (0.1 М)—St (4 М)—растворитель (7.75 М)—LiClO₄ (0.1 М): 1 — АН; 2 — ГМФА.

мента поляризации электрода и обнаруживается по интенсивному окрашиванию католита и сигналу ЭПР.

По истечении 30 с электролиза происходит снижение интенсивности полосы с $\lambda_{\max} = 530$ нм, принадлежащей ионной паре $R^{\cdot-}Li^+$, и одновременное возрастание оптической плотности при $\lambda_{\max} = 470$ нм, характерной для ее димера [9]. Димеры затем возбуждают полимеризацию St посредством передачи двух электронов, и данному процессу отвечает появление интенсивной полосы ассоциата $Li^+St^{2-}Li^+$ с $\lambda_{\max} = 310$ нм и накопление полимера в объеме католита. ЭХИП в среде ДМФА [9], ПК, ДМАА, ДМСО и ДЭФА также осуществляется по этому механизму. Соединению $R^{\cdot-}$ и Li^+ благоприятствует сравнительно невысокая диэлектрическая проницаемость большинства систем, а препятствует сольватация основными растворителями (таблица), причем последний фактор является превалярующим [8].

В среде ГМФА, сильного основания Льюиса, ассоциация не имеет места [8]. Из-за электростатического отталкивания $R^{\cdot-}$ затруднена их димеризация (рис. 2, кривая 2) и ЭХИП реализуется по реакции:



Последующий рост полимерных цепей, по результатам влияния ингибиторов [7] и изучения кинетики процесса, независимо от природы растворителя происходит по анионному механизму. Конверсия мономера достигает своего оптимального значения в ГМФА (таблица), т. е. иницирующая способность $R^{\cdot-}$ существенно превосходит активность Li^+R-RLi^+ . Воздействие среды проявляется и на стадии роста макромолекул — сольватация катионов лития препятствует их соединению с растущими дикарбанионами St.

При интерпретации результатов, представленных в таблице, интересно отметить следующее. Использование в данной работе широкой гаммы растворителей позволяет в значительном интер-

вале ($\Delta E = 300$ мВ, ПК—ГМФА) регулировать потенциал электросинтеза и выход полимера. Характерно, что E генерирования $R^{\cdot-}$, а, следовательно, и энергетические затраты ЭХИП, снижаются по мере увеличения акцепторного числа системы. Конверсия же St в католите возрастает в направлении увеличения DN и при переходе от АН к ДМСО увеличивается в 31, а к ГМФА — в 250 раз.

РЕЗЮМЕ. Досліджено полімеризацію стиролу в умовах електрогенерування аніон-радикалів 9-флуоренону в системі мономер—апротонний розчинник—LiClO₄. Встановлено, що природа середовища визначає величину потенціалу електросинтезу і шляхом асоціації та сольватації впливає на механізм ініціювання і швидкість аніонного росту макромолекул. Конверсія мономеру збільшується із зростанням основності розчиннику: ацетонітрил < пропіленкарбонат < диметилформамід < диметилацетамід < диметилсульфоксид < диметилформамід < гексаметилфосфортриамід.

SUMMARY. The styrene's polymerization at electrogeneration of 9-fluorenone anion-radical in the system of monomer—aprotic solvent—LiClO₄ has been investigated. It was established that the nature of medium determines electrosynthesis's potential value and the process of association and solvation influences on the initiation's mechanism and velocity of macromolecules anionic growth. Conversion of monomer enlarges with the increasing of solvent's basicity: acetonitrile < propylene carbonate < dimethylformamide < dimethylacetamide < dimethylsulphoxide < diethylformamide < hexamethylphosphortriamide.

1. Карпинец А. П., Безуглый В. Д. // Электрохимия. -1992. -28, № 4. -С. 638—653.
2. Безуглый В. Д., Карпинец А. П. // Итоги науки и техники. Электрохимия. -1993. -39. -М.: ВИНТИ. -С. 65—94.
3. Фалков Ю. Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. -Л.: Химия, 1990.
4. Органическая электрохимия / Под ред. М. Бейзера, Х. Лунда. -М.: Химия, 1988. -Т. 2. -С. 960—994.
5. Imanishi K., Sato M., Yasuda G. // J. Electroanal. Chem. -1988. -242, № 1—2. -Р. 203—208.
6. Электрохимия металлов в неводных средах / Под ред. Я. М. Колотыркина. -М.: Мир, 1974.
7. Карпинец А. П., Светличная Т. М., Безуглый В. Д. // Электрохимия. -1989. -25, № 6. -С. 797—799.
8. Карпинец А. П., Безуглый В. Д. // Журн. общей химии. -1991. -61, № 8. -С. 1820—1821.
9. Карпинец А. П., Безуглый В. Д. // Высокомолекуляр. соединения. -1991. -33 Б, № 2. -С. 123—125.
10. Карапетян Ю. А., Эйчс В. Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. -М.: Химия, 1989.