

**К.х.н. Карпинец А. П., Рассказова К. В.**

*Донецкий национальный технический университет, Украина*

## **ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ТОПОГРАФИЮ И КИНЕТИКУ КАТОДНОГО СИНТЕЗА ПОЛИСТИРОЛА**

Одна из актуальных проблем электрохимически инициированной полимеризации (ЭХИП) – выяснение воздействия природы 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 удастся использовать широкий спектр растворителей и реализовать специфические особенности каждого из них как эффективного средства управления не только химическими [2], но и электродными процессами [1].

Цель данной работы – выяснение влияния природы и физико-химических свойств растворителя на механизм и кинетику ЭХИП стирола (St) в условиях электрогенерирования анион – радикалов 9 – флуоренона ( $R^{\circ-}$ ) в присутствии  $LiClO_4$ . В качестве апротонных сред применяли ацетонитрил (АН), пропиленкарбонат (ПК), диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), диметилсульфоксид (ДМСО), диэтилформамид (ДЭФА), гексаметилфосфортриамид (ГМФА).

Для решения поставленных задач применяли комплекс современных физико-химических методов исследования: разновидности вольтамперометрии (ВА) (полярография, циклическая ВА, ВА на стационарном и вращающемся дисковом электроде с кольцом (ВДЭК), ЭПР -, ИК -, УФ – спектрофотометрия,

квантово – химические расчеты). Аппаратура, техника экспериментов и методика расчетов описаны нами ранее [3, 4].

При анализе вольтамперограм установлено, что восстановление 9 – флуоренона в среде апротонных растворителей предшествует началу разряда молекул St и происходит в две последовательные одноэлектронные стадии. Характерно, что переход от АН к ГМФА существенно влияет как на потенциал генерирования  $R^{\circ-}$ , так и на его ассоциативное состояние (таблица).

В среде АН кетильные анион – радикалы соединяются с катионами лития в стабильные ионные пары: константа равновесия ассоциации  $K_{acc}$ , оцененная нами полярографически, равна  $19300\text{ M}^{-1}$ . Появление  $R^{\circ-}Li^+$  наблюдается с момента поляризации электрода и обнаруживается по интенсивному окрашиванию католита и сигналу ЭПР.

Таблица

**Физико – химические свойства растворителей [2], константы ассоциации  $K_{acc}$   $R^{\circ-}Li^+$ , потенциалы ЭХИП и выход полистирола ( $Q = 50\text{ Кл}$ )**

| Растворитель | $\epsilon$ | DN   | AN   | $K_{acc}, \text{M}^{-1}$ | $E_{1/2}^I, \text{В}$<br>(х.с.э.) | Конверсия<br>St, % |
|--------------|------------|------|------|--------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| АН           | 35.93      | 14.1 | 18.9 | 19300                    | -1.17                             | 0.30               |
| ПК           | 65.00      | 15.1 | 18.3 | 8870                     | -1.11                             | 1.21               |
| ДМФА         | 36.71      | 26.6 | 16.0 | 120                      | -1.21                             | 1.83               |
| ДМАА         | 37.78      | 27.8 | 13.8 | 57.5                     | -1.23                             | 4.52               |
| ДМСО         | 46.60      | 29.8 | 19.3 | 28.4                     | -1.17                             | 9.35               |
| ДЭФА         | 28.40      | 30.9 | -    | 31.4                     | -1.25                             | 10.54              |
| ГМФА         | 29.73      | 38.8 | 10.8 | -                        | -1.41                             | 75.02              |

По истечении 30 с электролиза происходит снижение интенсивности полосы поглощения с  $\lambda_{max} = 530\text{ нм}$ , принадлежащей ионной паре  $R^{\circ-}Li^+$ , и одновременное возрастание оптической плотности при  $\lambda_{max} = 470\text{ нм}$ , характерной для ее димера [3]. Димеры затем возбуждают полимеризацию St посредством передачи двух электронов: данному процессу отвечает появление интенсивной полосы ассоциата  $Li^+St^{2-}Li^+$  с  $\lambda_{max} = 310\text{ нм}$  и накопление

полимера в объеме католита. Одностадийному двухэлектронному восстановлению St благоприятствует и его система сопряжения [5].

ЭХИП в среде ДМФА, ПК, ДМАА, ДМСО и ДЭФА также осуществляется по этому механизму. Соединению  $R^{\circ-}$  и  $Li^+$  благоприятствует сравнительно невысокая диэлектрическая проницаемость большинства систем, а препятствует сольватация основными растворителями (таблица), причем последний фактор является превалирующим [3].

В среде ГМФА, сильного основания Льюиса, ассоциация не имеет места. Вследствие электростатического отталкивания свободных  $R^{\circ-}$  ( $\epsilon_{\text{ВЗМО}} = -5.957$  эВ;  $q_0 = -0.404$  ед.е) не наблюдается их димеризация и ЭХИП реализуется по реакции:



Последующий рост полимерных цепей по результатам влияния ингибиторов и изучения кинетики процесса происходит по анионному механизму. Конверсия мономера достигает своего оптимального значения в среде ГМФА (таблица), т.е. иницирующая способность  $R^{\circ-}$  существенно превосходит активность  $Li^+ \cdot R - R^- Li^+$ . Воздействие среды проявляется и на стадии развития 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 интервале ( $\Delta E = 300$  мВ, ПК-ГМФА) регулировать потенциал электросинтеза и выход полимера. Характерно, что E генерации  $R^{\circ-}$ , а, следовательно, и энергетические затраты ЭХИП снижаются по мере увеличения акцепторного числа (AN) системы. Конверсия же St в катодите возрастает в направлении увеличения донорного числа (DN) и при переходе от AN к ДМСО увеличивается в 31, а к ГМФА – в 250 раз.

## Литература:

1. Гультяй В. П., Кривенко А. Г., Томилов А.П. Электрохимия органических соединений в начале XXI века.– М.: Компания Спутник +, 2008. – 578 с.
2. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. – 763 с.
3. Карпинец А. П. Влияние природы фонового электролита на механизм и кинетику катодной полимеризации стирола. // Украинский химический журнал. – 2003. – Т. 69. - № 5. – С. 9 – 12.
4. Карпинец А. П. Полимеризация стирола в апротонных растворителях при электрогенерировании кетильных анион – радикалов. // Электрохимия. – 2002 – Т. 38. - № 4. – С. 496 – 499.
5. Карпинец А. П. Специфика проявления природы мономера и фона в электрической полимеризации стирола и метилметакрилата // Электрохимия. – 2000 – Т. 36. - № 8. – С. 1026 – 1028.