

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 $19300 M^{-1}$. 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 ($Q = 50$ Кл)

Растворитель	ϵ	DN	AN	K_{acc}, M^{-1}	$E_{1/2}^I, В$ (х.с.э.)	Конверсия 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 $\lambda_{max} = 530$ нм, принадлежащей ионной паре $R^{\circ-}Li^+$, и одновременное возрастание оптической плотности при $\lambda_{max} = 470$ 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 $\lambda_{max} = 310$ 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 католите возрастает в направлении увеличения донорного числа (DN) и при переходе от АН к ДМСО увеличивается в 31, а к ГМФА – в 250 раз.

Литература:

1. Гультай 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.