

К.х.н. Карпинец А.П., Сырых В.С.

Донецкий национальный технический университет, Украина

Моделирование структуры и диэлектрических свойств сополимеров в процессе их электросинтеза

В настоящее время значительное внимание уделяется разработке теоретических основ инновационных технологий синтеза полимеров и пластмасс с заданным комплексом физико-химических свойств [1]. Одна из перспективных технологий – электрохимически инициированная полимеризация (ЭХИП) [2]. Специфика ЭХИП – строгий контроль стадий инициирования и обрыва полимерных цепей, а также ориентация макромолекул на поверхности электродов открывают большие синтетические возможности для получения "живущих" и кристаллических полимеров, новых композиционных материалов, покрытий с уникальными свойствами для химических источников тока, микроэлектроники, лазерной техники, нанотехнологий, химической технологии [1-3].

Для достижения необходимых эксплуатационных свойств довольно широко осуществляется модификация полимеров и композитов на их основе: варьирование природы мономеров и фоновых электролитов, преимущества "живой" карбанионной техники при введении функциональных групп в полимерные матрицы, совмещение электросинтеза с допированием ионами фона при получении синтетических металлов, инъекция электрода в сопряженные полимеры [1,2].

При исследовании ЭХИП систем: стирол(St)-метилметакрилат(M) – апротонный растворитель – $(Alk)_4NClO_4$ (Alk: CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9) нами выявлена и реализована новая особенность - возможность регулирования состава,

микроструктуры и диэлектрических свойств сополимеров (СПЛ) посредством изменения потенциала (E) катода [4].

ЭХИП проводили в потенциостатических условиях в электролизере с диафрагмой в атмосфере аргона при 298К. Катод – Al, Cu, Pt, Fe, Cr, Zn – пластины, анод-стеклоуглерод; электрод сравнения Ag/AgCl. В качестве сред электросинтеза СПЛ использовали диметилсульфоксид, диметилформамид, диметилацетамид.

Продукты восстановления St и M идентифицировали на спектрофотометре Specord UV-Vis и радиоспектрометре Bruker EP-200. Состав и микроструктуру СПЛ устанавливали по ИК- (Specord –75 IR) и ПМР- (WP-200-SY) спектрам. Диэлектрические свойства полимерных пленок при частоте 1кГц оценивали на приборе TR-9701. Аппаратура, методика экспериментов и расчетов описаны нами ранее [4,5].

Из результатов проведенных квантово-химических расчетов (ППДП/2) электронной структуры St и M, их анион-радикалов и дианионов [5] следует, что электровосстановлению в обоих случаях подвергается C=C связь. В анион-радикалах электронная плотность делокализуется по системе сопряжения C=C–C=O у M и бензольному кольцу St. Характерно, что спиновая плотность (σ , а.е.) винильной группы St $^{\circ-}$ (0.3726) ниже, чем у M $^{\circ-}$ (0.6769), а поляризация, напротив, выше соответственно 0.1817 и – 0.0294. Этим объясняется более легкое присоединение второго электрона к St $^{\circ-}$ в сравнении с M $^{\circ-}$ [5]. На α -углеродном атоме винильной группы St $^{\circ-}$ σ_{α} незначительна (0.0019 а.е.), что сохраняет канал для приема следующего электрона и появления двухэлектронной волны. У M σ_{α} =0.2114 а.е. и восстановление с участием второго электрона в достигаемых при ЭХИП потенциалах не реализуется.

Данные экспериментальных исследований ЭХИП виниловых мономеров подтверждают эти выводы. В ходе поляризационных измерений в сочетании с УФ- и ЭПР-спектрометрией установлено, что восстановление M на ста-

ционарных катодах, р.к.э. и ВДЭК происходит по одноэлектронному механизму с последующей димеризацией анион-радикалов (время жизни ~ 0.021 с):



По мере затухания сигнала ЭПР $M^{\circ-}$ возрастает интенсивность желтого окрашивания католита с $\lambda_{\text{макс}}=403\text{нм}$, характерным для $\bar{M} - M^-$ [6].

Разряд St на всех изученных электродах осуществляется в одну двух-электронную стадию (St^{2-} идентифицированы по спектрам поглощения раствора с $\lambda_{\text{макс}}=323\text{нм}$ [7]) и контролируется диффузией деполяризатора:



На это указывают линейный характер зависимостей предельного тока $I_{\text{пред}}$ от концентрации в интервале 0.05–7.0 М и скорости вращения электрода (600–3700 об/мин), значения температурных коэффициентов $I_{\text{пред}}$ (1.50–1.55%/К), отсутствие падения тока при неизменном потенциале (свойственного, как известно [2], процессу формирования на электроде изолирующего покрытия).

Очевидно, образующиеся при электросинтезе на стационарных катодах полимерные пленки обладают сравнительно высокой проницаемостью как для ионов фонового электролита, так и для молекул мономеров.

Данные о составе сополимеров, результаты изучения влияния ингибиторов и кинетики процесса свидетельствуют о протекании сополимеризации на поверхности катода по анионному механизму, а в объеме раствора – по смешанному анионно-радикальному [4]. Это различие обусловлено неодинаковой активностью $M^{\circ-}$: в приэлектродном слое из-за высокой концентрации анион-радикалов преобладает их димеризация (2), а в объеме раствора предпочтительнее их взаимодействие с молекулами мономеров:



Вследствие этого на поверхности катода звенья стирола включаются в полимерную цепь по реакции:



тогда как в растворе имеет место их присоединение к $\text{M}^{\circ-}$ (5) и $\text{M}^{\circ} - \text{M}^{-}$ (7):



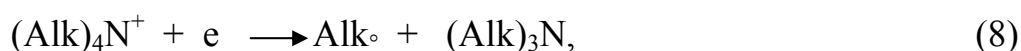
Последнее становится особенно заметным в растворах с высоким исходным содержанием St (60-90 мол.% по отношению к M).

При анализе зависимостей состава сополимеров, полученных на катоде и в объеме системы, от потенциала генерирования активных центров СПМ, установлено, что в условиях восстановления M ($E \leq -1.56$ В) образуется гомополимер даже при электролизе исходной смеси, заметно обогащенной St (90 мол.%). Иницирующие частицы - продукты димеризации $\text{M}^{\circ-}$ ($\lambda_{\text{макс}} = 403$ нм), которые не способны возбуждать анионную СПМ его со St [6].

При повышении катодной поляризации ($E = -1.59 - 1.86$ В) происходит восстановление St и наблюдается плавное возрастание содержания его звеньев в полученных сополимерах. В электронном спектре поглощения католита происходит увеличение интенсивности полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 323$ нм, принадлежащей St^{2-} . При изучении кинетики процесса установлено, что оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации иницирующих частиц и определяется величиной E катода.

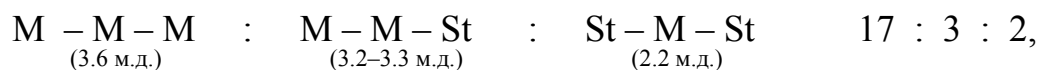
Следовательно, варьируя потенциал катода, можно в одной системе попеременно получать активную форму то одного, то другого мономера. В этом важное в синтетическом аспекте преимущество ЭХИП в сопоставлении с химическим возбуждением (СПМ) [1].

При достижении области потенциалов разряда фона ($E = -1.91 \dots - 2.00$ В), когда концентрация дианионов стирола постоянна, состав сополимеров оказывается неизменным. Алкильные радикалы, образующиеся на катоде:



не участвуют в иницировании СПМ из-за высокой активности в реакциях димеризации и диспропорционирования [6]. Неравноценность условий ЭХИП на поверхности электрода и в объеме раствора вносит свою специфику и в архи-

тектуру макромолекул. По данным ПМР-спектров, на катоде формируется СПЛ преимущественно блочной структуры с соотношением триад:



в объеме же наряду с блочными обнаружены и чередующиеся последовательности 4 : 3 : 4. Аналогичные изменения в морфологии полимерных цепей зафиксированы ИК-спектрами: в СПЛ, выделенном из католита, наблюдается смещение полосы валентных колебаний C=O группы в 30см^{-1} ($1150-1120\text{см}^{-1}$), тогда как в полученном на электроде всего в 10см^{-1} .

Обнаружено, что пропорционально величине катодной поляризации изменяется электрическая прочность СПЛ, причем своей оптимальной величины 110 МВ/м она достигает у ВМС с довольно высоким количеством звеньев малополярного мономера – St. Тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) для СПЛ на катоде изменяется в пределах от 0.0050 ($E=-1.56\text{ В}$) до 0.0030 ($E=-1.86\text{ В}$); для СПЛ в растворе – соответственно 0.0050-0.0012.

Таким образом, ЭХИП позволяет, изменяя потенциал рабочего электрода, регулировать не только состав и микроструктуру, но и диэлектрические показатели СПЛ. Существенно отметить, что такое регулирование в процессе электросинтеза достигается гораздо легче и селективнее, чем при химическом инициировании [6], когда в равновесии с продуктами восстановления мономеров находится неполностью прореагировавший катализатор.

Литература:

1. Гультай В.П., Кривенко А.Г., Томилов А.П. Электрохимия органических соединений в начале XXI века. – М.: Компания Спутник+, 2008. – 578с.
2. Безуглый В.Д., Карпинец А.П. Электрохимическая полимеризация. // Итоги науки и техники. - 1993. - Т.39.- Электрохимия. - М.: ВИНТИ. - С. 638 – 653.
3. Пул Ч. – мл., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2009. - 336 с.

4. Карпинец А.П. Влияние потенциала катода на электросинтез и физико-химические свойства сополимеров стирола и метилметакрилата. // Электрохимия. – 2001. – Т. 37. - № 12. – С. 1503 – 1506.
5. Карпинец А.П. Специфические проявления природы мономера и фона в электрической полимеризации стирола и метилметакрилата. // Электрохимия. – 2000. – Т. 36. - № 8. – С. 1026 – 1028.
6. Шварц М. Анионная полимеризация. Карбанионы, живущие полимеры и процессы с переносом электрона. М.: Мир, 1971. - 669 с.
7. Карпинец А.П. Полимеризация стирола в апротонных растворителях при электрогенерировании кетильных анион-радикалов. // Электрохимия. – 2002. – Т. 38. - № 4. – С. 496 – 499.