

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

1976

№ 4

УДК 541.64:547(538.141+873)

**ИНИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ГЕНЕРИРУЕМЫМИ АНИОН-РАДИКАЛАМИ
АНТРАХИНОНА**

В. Д. Безуглый, В. А. Шаповалов, И. П. Ковалев

На основании спектральных и расчетных данных предложена схема инициирования полимеризации стирола анион-радикалами антрахинона, включающая в качестве первичного акта этого процесса формирование комплекса мономер — инициатор. При этом показано, что единственными активными частицами, полученными при электролизе ($U=1,5$ в) ДМФ-растворов, содержащих антрахинон, стирол и перхлорат тетраэтиламмония, являются анионы антрасемихиона.

Одним из практически важных методов электрохимического инициирования полимеризации следует считать случай, когда активной частицей, способной вызвать рост полимерной цепи, является продукт электрохимического восстановления деполяризатора R, не являющийся по своей природе мономером. Общая схема такого инициирования сводится к катодному восстановлению R и последующему взаимодействию продукта электрохимической реакции с мономером, в результате чего образуется полимер. При этом в качестве продукта восстановления R могут выступать как частицы, несущие заряд, так и нейтральные молекулы [1]. Полимеризация в общем случае может протекать по радикальному, ионному или ион-радикальному механизмам.

В работе [2] имеются данные об инициировании реакции полиприсоединения ряда мономеров анион-радикалами антрахинона, накопленными предварительным электролизом ДМФ-растворов антрахинона, не содержащих мономера. Несомненный интерес представляет возможность инициирования полимеризации при электрохимическом генерировании полимеризационно активных частиц непосредственно в присутствии мономера. Основная идея при этом заключается в снижении потенциала инициирования полиприсоединения в случае, когда катодное восстановление мономера

Таблица 1

**Полярографические характеристики восстановления
антрахинона в среде ДМФ — стирол в объемном соотношении
1:1 на фоне сантимольного раствора перхлората
тетраэтиламмония**

$E^*_{[-R^-]/[R]} \text{ в } \text{в}$	$E^*_{1,2} \text{ в } \text{в}$	$i_{1,2}$	i_d	P	$K \cdot 10^5$
		относительные единицы			
-1,18	-0,86	25	94	10^5	0,8
-1,18	-1,50	75	94	10^{-5}	1,9
-1,16	-0,82	30	98	$1,3 \cdot 10^5$	0,9
-1,16	-1,50	79	98	$7,9 \cdot 10^{-6}$	1,5

* Относительно насыщенного каломельного электрода.

мера проходит труднее чем, например, антрахинона*. Для проверки этого предположения в качестве объекта исследований был выбран стирол, как один из хорошо изученных мономеров. При этом принимались меры для того, чтобы свести к минимуму некоторые нежелательные процессы (например, протонирование, образование ионных пар и т. п.), осложняющие электрохимическую реакцию, и расширить рабочую область катодных потенциалов. Эти требования вполне реализуются при использовании в качестве растворителя ДМФ, а в качестве фонового электролита — перхлората тетраэтиламмония ($(Et_4N)ClO_4$).

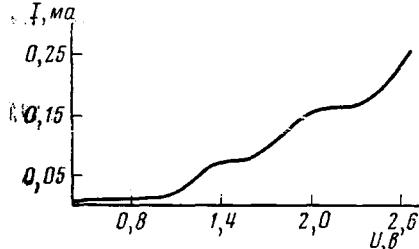


Рис. 1. Поляризационная кривая электролизуемых растворов

Говоря о генерировании анион-радикалов антрахинона, следует заметить, что природа и количество активных центров в системе будут определяться не только собственно электрохимическим процессом



но и химическими реакциями, в которых может принимать участие R^- . В аprotонной среде (ДМФ) с противоионом $(Et_4N)^+$, не склонным к образованию [3], такими реакциями в первую очередь могут быть реакции диспропорционирования и рекомбинации.

Таким образом, наряду с рассмотрением роли анион-радикалов антрахинона в полимеризационных процессах с участием стирола, возникла необходимость предварительной оценки вклада реакций диспропорционирования и димеризации этих анион-радикалов. Обсуждению перечисленных вопросов и посвящена настоящая работа.

ДМФ и стирол очищали по известным методикам, подготовка к эксперименту $(Et_4N)ClO_4$ и антрахинона описана ранее [4]. Концентрация фонового электролита в растворах (во всех случаях брали смесь ДМФ — стирол с объемным соотношением компонентов 1 : 1) составляла 10^{-2} моль/л, что несколько меньше растворимости $(Et_4N)ClO_4$ в указанной смеси. Электролизером служила ячейка с диафрагмой; катодом — донная ртуть (19,6 см²), анодом — цилиндрически изогнутая платиновая сетка, вставленная в стаканчик с дном из стеклянной мембранны. Ячейка устроена таким образом, чтобы инертный газ мог проходить через электролизуемый раствор. Все опыты проводили в атмосфере аргона марки А. Выбор режима электролиза осуществляли по предварительно снятым поляризационным кривым.

На рис. 1 представлена зависимость тока I , протекающего через ячейку с раствором, от приложенного к системе напряжения U . Стабилизация условия $U=1,5$ в соответствовала предельному току первой ступени восстановления антрахинона до анион-радикалов. Электролиз длился в течение нескольких часов, при этом ток изменился в пределах от сотен до десятков микроампер.

Осаждение образовавшегося полимера проводили из ДМФ-растворов подкисленным метанолом. ИК-спектры полученного ПС снимали на спектрофотометре UR-20; полярограммы в тех же растворах, в которых проводили электролиз. Характеристики капилляра были такими же, как в работе [4].

Результаты полярографических измерений представлены в табл. 1, где $E_{[-R^-]/[R]}$ — потенциал, определяемый в нашем случае как полусумма потенциалов полуволн первой и второй волн восстановления антрахинона в описанных выше условиях полярографирования, E_1 и E_2 — текущие значения потенциалов, вычисленные по уравнению $E_{1,2}=E_{[-R^-]/[R]}+(RT/2F)\ln P(P=[R]/[-R^-])$; i_1 и i_2 — значения токов, соответствующих этим потенциалам, i_d — предельный диффузионный ток второй волны восстановления антрахинона. Из этих данных можно по известной методике [5] оценить

* Это справедливо для подавляющего большинства винильных мономеров.

константу равновесия процесса диспропорционирования анион-радикалов по формуле

$$K = \frac{P}{4} \left[\frac{i_d - 2i_{1,2}}{i_{1,2}(P+1) - i_d} \right]^2$$

Ее величина, равная $1,3 \cdot 10^{-5}$, свидетельствует о малом участии R^- в реакции



что позволяет процессом диспропорционирования пренебречь.

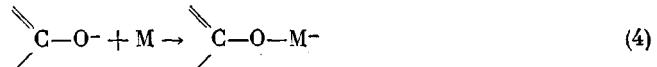
Если предположить, что существенной оказывается реакция димеризации



то одним из следствий этого факта было бы отсутствие парамагнетизма электролизуемых растворов благодаря образованию диамагнитных дианионов. Однако специально поставленными опытами было установлено наличие сигнала ЭПР (рис. 2), который свидетельствует о присутствии частиц с неспаренным электроном. Последний факт не является достаточным основанием для вывода об отсутствии димеров, однако он согласуется с общими воззрениями, согласно которым анион-радикалы, полученные из ароматических углеводородов ряда нафталина, антрацена и т. д., не димеризуются. Это заключение подтверждено также и квантовохимическими расчетами [6], в которых показано, что заметная потеря резонансной стабильности ароматических систем при образовании новой ковалентной связи препятствует этому процессу.

Представленные выше экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что электролиз рассматриваемой системы при контролируемом потенциале, соответствующем переносу на молекулу антрахинона одного электрона, приводит к генерированию активных центров одной и той же природы, а именно анионам антрасемихинонов.

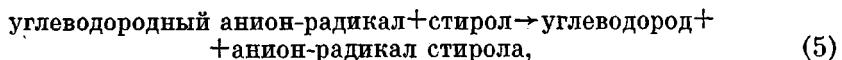
Анализ ИК-спектров ПС (их фрагменты приведены на рис. 3), полученного при термической полимеризации стирола в присутствии антрахинона при электролизе, который длился 1–4 час. при $\dot{U}=1,5$ в (молекулярная масса ПС $7,1 \cdot 10^4$), свидетельствует о появлении во втором случае интенсивной полосы поглощения при 1055 см^{-1} , которая может быть отнесена к простой эфирной связи, формируемой восстановленной CO-группой антрахинона и молекулой мономера по схеме



В пользу такого вывода свидетельствует также увеличение интенсивности полос 1250 и 1075 см^{-1} , которые характерны для арилалкилэфирных связей [7].

Такие экспериментальные данные указывают на образование растущего комплекса аниона антрасемихинона со стиролом. Однако они не позволяют оценить возможности передачи электрона анион-радикалов к молекуле мономера. Последнее позволяют сделать квантовохимические расчеты.

Нами с помощью метода ЛКАО МО в приближении Хюкеля были рассчитаны* величина изменения энергии π -электронов $\Delta\pi$ для реакции типа:



когда осуществляется перенос электрона от анион-радикала углеводорода к молекуле мономера, и коэффициент при β в выражении для низшей раз-

* Авторы выражают благодарность А. Ф. Коруновой за помощь в проведении расчетов.

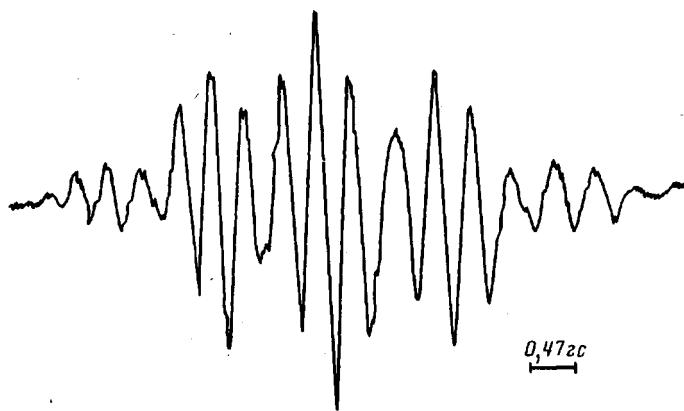


Рис. 2. ЭПР-спектр анион-радикала антрахинона в ДМФ

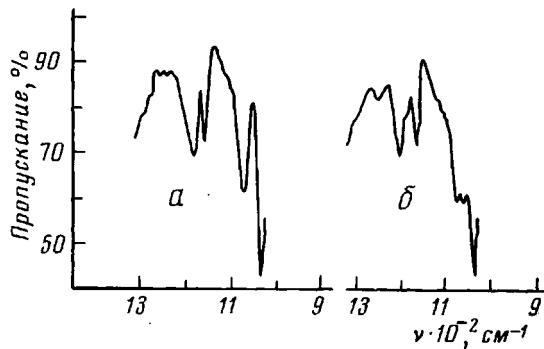


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров ПС, полученного без антрахинона (а) и в его присутствии при электролизе (б)

рыхляющей орбитали k анион-радикала антрахинона. При этом оказалось, что $\Delta\pi = -0,546$, а $k = -0,116$.

В табл. 2 (данные взяты из [8]) приведены значения $\Delta\pi$ для различных углеводородных анион-радикалов, которые можно использовать в качестве инициаторов полимеризации стирола, а также коэффициент при β в выражении для низшей разрыхляющей орбитали. Скорость полимеризации в очень большой степени зависит от типа применяемого ароматического инициатора. Экспериментально было установлено, что каталитическая активность конденсированных ароматических анион-радикалов в реакции полимеризации с инициированием стирола по схеме (5) изменяется в следующей последовательности [8]: нафталин > антрацен > нафтацен > пентадиен.

Судя по изменению $\Delta\pi$, перенос электрона от анион-радикала с большим значением $\Delta\pi$ (малым значением k) к молекуле стирола должен осуществляться быстрее, чем в случае анион-радикала с меньшим значением $\Delta\pi$ (большим k). Справедливость такого вывода, например для системы

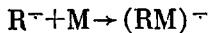
Таблица 2

Значения $\Delta\pi$ и k для некоторых углеводородных анион-радикалов

Анион-радикал	$\Delta\pi$	k	Анион-радикал	$\Delta\pi$	k
Бензол	0,338	-1,000	Антрацен	-0,248	-0,414
Дифенил	0,042	-0,705	Тетрафенилэтилен	-0,294	-0,368
Нафталин	-0,044	-0,618	Перилен	-0,315	-0,347
Фенантрен	-0,058	-0,605	Нафтацен	-0,367	-0,295

анион-радикал дифенила — стирол и анион-радикал нафталина — стирол, подтверждена экспериментально [9]. Таким же путем Кавадзура [10] объяснил необычайно низкую скорость переноса электрона к молекуле стирола от анион-радикала нафтацена (низкое значение $\Delta\mu$ и высокое k). При этом в последнем примере, по-видимому, уже нельзя не учитывать возможности образования комплекса анион-радикал — стирол. Согласно вышеприведенным рассуждениям $\Delta\mu$ и k , найденные для анион-радикала антрахинона, отвечают случаю, когда полного переноса электрона от анион-радикала к молекуле стирола практически не происходит.

Таким образом, согласно результатам макроэлектролиза, анализа ИК-спектров полученного ПС и квантовохимическим расчетам, следует принять в качестве ответственного за инициирование полимеризации стирола механизм формирования комплекса анион антрасемихинона — стирол по схеме



с дальнейшим ростом полимерной цепи на нем как на активном центре.

Украинский заочный
политехнический институт

Поступила в редакцию
4 VIII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Breitenbach, O. F. Olaj, F. Sommer, *Advances Polymer Sci.*, **9**, 47, 1972.
2. J. J. Jang, W. E. WeEven, J. Kleiberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 5833, 1957; A. B. Raskhov, Tz. G. Popov, Yr. S. Michailov, Iv. Panayotov, A. Trifonov, *Monatsh. Chem.*, **101**, 1797, 1970.
3. M. F. Peover, J. D. Davies, *J. Electroanalyt. Chem.*, **6**, 45, 1963.
4. В. Д. Безуглый, В. А. Шаповалов, В. Я. Файн, *Ж. общ. химии*, **46**, 696, 1976.
5. Я. Гейровский, Я. Куга, *Основы полярографии*, «Мир», 1965, стр. 163.
6. B. J. McClelland, *Chem. Rev.*, **64**, 198, 1964.
7. Л. Беллами, *Инфракрасные спектры молекул*, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 137, 140.
8. K. Хигаси, X. Баба, A. Рембайм, *Квантовая органическая химия*, «Мир», 1967, стр. 342.
9. F. Wenger, *Makromolek. Chem.*, **35**, 200, 1960.
10. H. Kawazura, *Makromolek. Chem.*, **59**, 201, 1963.