

4. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963. С. 535.
5. *Сандитов Д. С.* // Сб. докл. Всесоюз. семинара «Нелинейные эффекты в кинетике разрушения». Л., 1988. С. 140.
6. *Сандитов Д. С., Мантатов В. В.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т 32. № 11.
7. *Аскадский А. А.* Деформация полимеров. М., 1973. С. 448.
8. *Годовский Ю. К.* Теплофизика полимеров. М., 1982. С. 280.
9. *Архипов В. Г., Мамошин В. Л., Булер П. И., Дудникова Е. Ю.* // Матер. Всесоюз. семинара «Строение и природа металлических и неметаллических стекол». Ижевск, 1987. С. 43.
10. *Мамошин В. Л., Архипов В. Г., Булер П. И., Барыкин Ю. В.* // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Строение, свойства и применение фосфатных, фторидных и халькогенидных стекол». Рига, 1990. С. 87.

Бурятский государственный  
педагогический институт  
им. Доржи Банзарова

Поступила в редакцию  
21.05.90

УДК 541.64 : 537.22

© 1991 г. А. П. Карпинец, В. Д. Безуглый

## ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ ФОНОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ПОЛИСТИРОЛА

При изучении полимеризации стирола в системе 9-флуоренон (0,1 м.) — мономер (4 м.) — диметилформамид (7,75 м.) —  $MtClO_4$  (0,2 м.) [ $Mt^+ = Li^+, Na^+, K^+, Cs^+$ , а также  $(C_2H_5)_4N^+$ ] установлено, что природа катиона фона определяет величину потенциала электросинтеза и посредством ассоциации влияет на механизм образования активных центров и скорость роста макромолекул. Электролиз осуществляли в условиях генерирования кетильных анион-радикалов  $R^- \cdot$ . Ионы пары  $R^- \cdot Mt^+$ , димеры  $Mt^{+-}R - R-Mt^+$ , а также продукты взаимодействия  $R^- \cdot$  и димеров со стиролом идентифицированы УФ- и ЭПР-спектрами.

Среди перспективных направлений электрохимической полимеризации (ЭХИП) важное практическое значение приобретают процессы, при которых активные центры генерируются в условиях восстановления инициаторов [1]. При этом заметно снижается потенциал  $E$  рабочего электрода и энергетические затраты для получения ВМС. Дополнительные возможности регулирования  $E$  электролиза и скорости отдельных стадий ЭХИП удается реализовать при изменении состава фонового электролита.

Цель данной работы — выяснение влияния катионов фона на процесс электросинтеза ПС в условиях генерирования кетильных анион-радикалов  $R^- \cdot$ .

9-Флуоренон (ч. д. а.) хроматографировали на  $Al_2O_3$  и перекристаллизовывали из изопропанола. Мономер (St) и ДМФА после высушивания  $CaCl_2$  и  $MgSO_4$  дважды перегоняли в вакууме, отбирая фракции с  $T_{\text{кип}} = 306$  (1 кПа) и 324 К (2 кПа) [2]. Удельная электропроводность ДФМА составляла  $5 \cdot 10^{-8}$  См·см<sup>-1</sup>, содержание воды по Фишеру —  $5 \cdot 10^{-3}$  вес. %. Фоновые электролиты подвергали перекристаллизации из этанола и высушиванию в вакуум-эксикаторе. Степень чистоты инициатора, мономера и токопроводящих солей контролировали на полярографе ПУ-1.

Эксперименты по ЭХИП в системе —9-флуоренон (0,1 м.) — St (4 м.) — ДМФА (7,75 м.) —  $MtClO_4$  (0,2 м.) [ $Mt^+ = Li^+, Na^+, K^+, Cs^+$ , а также  $(C_2H_5)_4N^+$ ] проводили в электролизере с диафрагмой ( $V = 0,1$  дм<sup>3</sup>) в атмосфере аргона при 298 К. Катодом служила стальная пластина площадью 10 см<sup>2</sup>, анодом — стеклографитовая; электрод сравнения — хлорсеребряный. Поляризационные измерения и электросинтез при  $E = E'_{1/2}$ , 9-флуоренона осуществляли с помощью потенциостата П-5827 М.  $R^- \cdot$  и интер-

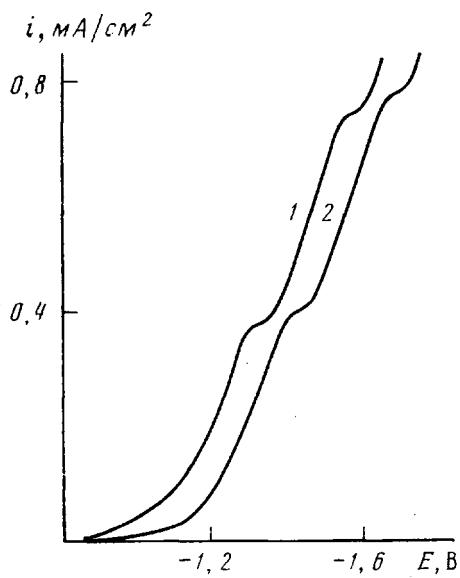


Рис. 1

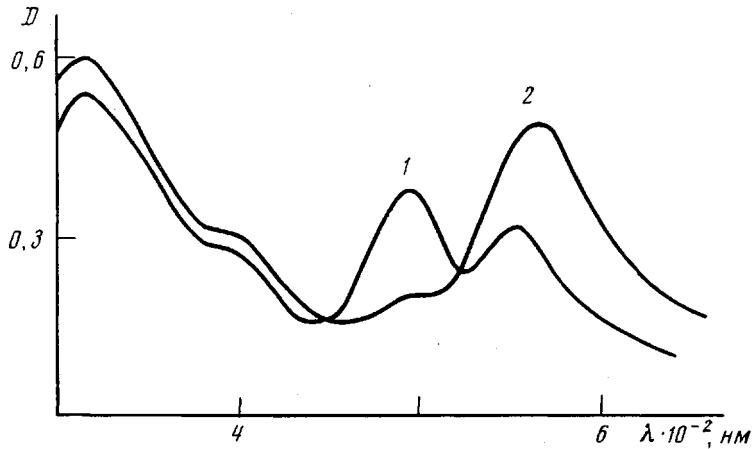


Рис. 2

медиаты на их основе идентифицировали на радиоспектрометре ER-9 и спектрофотометре СФ-46. ММ полимера определяли по вязкости его бензольных растворов.

Из вольтамперограмм (рис. 1) следует, что восстановление 9-флуоренона осуществляется в две одноэлектронные ступени и предшествует разряду молекул мономера [3]. При этом переход от  $\text{CsClO}_4$  к  $\text{LiClO}_4$  не только существенно снижает  $E_{1/2}$  генерирования  $\text{R}^-$ , но и влияет на их ассоциативное состояние. С катионами лития, натрия и калия  $\text{R}^-$  соединяются в довольно прочные ионные пары: константы равновесия реакции ассоциации  $K_a$ , оцененные полярографически [4], равны соответственно  $120 \pm 20$ ;  $46,1 \pm 4,2$ ;  $3,2 \pm 1,1 \text{ м}^{-1}$ . Появление  $\text{R}^-\text{Mt}^+$ , как и при невысокой концентрации фона ( $\text{LiClO}_4$ , 0,017 м. [5]), наблюдается с начала поляризации электрода и обнаруживается по интенсивному окрашиванию католита и сигналу ЭПР.

Через 1—2 мин после начала электролиза в спектрах поглощения раствора происходит снижение интенсивностей полос с  $\lambda_{\max} = 545$  ( $\text{R}^-\text{Li}^+$ ), 552 ( $\text{R}^-\text{Na}^+$  (рис. 2)) и 555 нм ( $\text{R}^-\text{K}^+$ ), принадлежащих ионным парам, и одновременное возрастание оптической плотности при  $\lambda_{\max} = 485$ ,

**Потенциалы электросинтеза, выход и ММ полистирола,  
полученного на фоне  $MtClO_4$  ( $Q=15$  Кл)**

Катион фона	$E'_{1/2}$ 9-флуоренона, В	Конверсия моно- мера в католите, %	$M \cdot 10^{-4}$
$Li^+$	-1,21	0,6	$8,1 \pm 0,7$
$Na^+$	-1,26	1,1	$8,4 \pm 0,7$
$K^+$	-1,28	2,5	$8,7 \pm 0,8$
$Cs^+$	1,29	8,3	$9,1 \pm 0,9$
$(C_2H_5)_4N^+$	-1,30	12,1	$9,4 \pm 0,9$

490 и 491 нм, характерных для их димеров  $Mt^{+-}R - R^-Mt^+$  [5]. Димеры затем инициируют полимеризацию стирола путем передачи двух электронов. Этому процессу отвечает появление интенсивных полос ассоциатов  $Mt^+St^{2-}Mt^+$  с  $\lambda_{\max} = 315$  ( $Li^+$  [5]), 318 ( $Na^+$ ), 319 нм ( $K^+$ ), и накопление полимера в объеме системы.

Что касается катиона цезия, то его склонность к ион-парному взаимодействию невелика ( $K_a = 1 \pm 0,5$  [4]), концентрация нестабильных агрегатов  $R^-Cs^+$  в растворе на 3 порядка ниже таковой для неассоциированных  $Cs^+$  и  $R^-$ , и по своему поведению он приближается к катиону  $(C_2H_5)_4N^+$ , не способному к ассоциации вообще [6]. В отсутствие ассоциации и усиления при этом электростатического отталкивания кетильных анион-радикалов затруднена их димеризация (рис. 2, кривая 2), и ЭХИП реализуется по схеме  $2R^- + St = 2R + St^{2-}$ .

Дальнейший рост макромолекул, по данным влияния ингибиторов [5] и изучения кинетики процесса, независимо от состава токопроводящего электролита протекает по анионному механизму. Выход полимера, полученного в идентичных условиях эксперимента ( $E = E'_{1/2}$ ;  $Q = 15$  Кл), возрастает при увеличении размера катионов фона (таблица). На стадии возбуждения полимеризации это обусловлено различной природой инициирующих частиц, причем реакционная способность  $R^-$  заметно пре-восходит активность  $Mt^{+-}R - R^-Mt^+$ . Воздействие катиона наблюдается и на стадии роста макромолекул за счет ассоциации с растущим дикарбанионом стирола. Влияние же на величину ММ полимера проявляется не столь значительно, т. е. участие катионов в реакциях обрыва цепей невелико.

Таким образом, в условиях ЭХИП стирола фоновый электролит не только определяет величину потенциала электросинтеза, но и посредством ассоциации влияет на механизм образования активных центров и кинетику роста полимерных цепей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бгадани С., Парравано Дж. // Органическая электрохимия. Т. 2. / Под ред. Бейзера М., Лунда Х. М., 1988. С. 960.
2. Безуглый В. Д., Карпинец А. П., Коршиков Л. А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 8. С. 601.
3. Безуглый В. Д., Карпинец А. П., Коршиков Л. А. // Электрохимия. 1975. Т. 11. № 8. С. 1253.
4. Карпинец А. П., Безуглый В. Д., Светличная Т. М. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 4. С. 874.
5. Карпинец А. П., Светличная Т. М., Безуглый В. Д. // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 6. С. 797.
6. Карпинец А. П., Безуглый В. Д., Лизенко Н. В., Пятницков В. В. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. № 2. С. 449.

Донецкий политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
28.05.90