

Карагандинский экономический университет Казпотребсоюза

* Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова

** Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева

ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРИЛДИПИПЕРИДИЛФОСФОНАТА В РАСТВОРЕ

Изучены основные закономерности радикальной гомополимеризации стирилдипиперидилфосфоната в растворе. Найдены кинетические и энергетические характеристики реакции полимеризации. Выведено основное кинетическое уравнение процесса. Определено влияние температуры на скорость полимеризации. Показано, что низкая скорость процесса полимеризации стирилдипиперидилфосфоната обуславливается существенным влиянием стерического фактора.

С развитием новых областей науки и техники перед исследователями выдвигаются задачи создания материалов с особым комплексом эксплуатационных свойств. В связи с этим большой интерес представляют элементоорганические полимеры, используемые в различных отраслях народного хозяйства и промышленности [1]. Среди них широкое применение нашли фосфорорганические соединения в качестве пестицидов, лекарственных препаратов, пластификаторов, огнестойких добавок к полимерам [2]. Исследование радикальной гомополимеризации фосфорорганических мономеров является одним из доступных и эффективных способов получения полимеров с ценными свойствами. Новый фосфорорганический мономер – стирилдипиперидилфосфонат, содержащий в своей структуре различные функциональные группы, является одним из потенциально перспективных и практически не изученным в реакциях радикальной полимеризации.

Целью настоящей работы является установление основных закономерностей радикальной гомополимеризации стирилдипиперидилфосфоната. Процессы радикальной полимеризации фосфорорганического мономера – стирилдипиперидилфосфоната (СДПФ) имеют свои особенности и отличия по сравнению с радикальной полимеризацией известных виниловых мономеров, поэтому представляют теоретический интерес.

Экспериментальная часть.

Стирилдипиперидилфосфонат получен аналогично работе [3]. Процесс синтеза мономера – стирилдипиперидилфосфоната проводят в две стадии. В первой стадии получен стирилдихлорфосфонат реакцией фосфолирования стирола с пентахлоридом фосфора, далее стирилдипиперидилфосфонат получен реакцией нуклеофильного замещения (по механизму S_N2) стирилдихлорфосфоната со вторичным амином (пиперидином).

Радикальную гомополимеризацию проводили при различных концентрациях мономера (0,5; 1,0; 1,5 кмоль/м³), инициатора – динитрила азобисизомасляной кислоты (10, 16, 24 моль/м³) и при различных температурах в растворе этанола. Температуру полимеризации варьировали в пределах от 333 до 348 К. Кинетику полимеризации исследовали dilatометрическим методом. Полученные гомополимеры очищали перекристаллизацией из воды и сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы. Идентификацию стирилдипиперидилфосфоната проводили ИК-спектроскопией, а также элементным анализом.

Выход 82 - 83%. $T_{пл}=411\text{К}$.

Найдено, % : С – 67,93; Р - 9,74; N - 8,80. Вычислено, % : С – 67,92; Р - 9,75; N - 8,81

Результаты и их обсуждение

В результате полимеризации стирилдипиперидилфосфоната были выделены

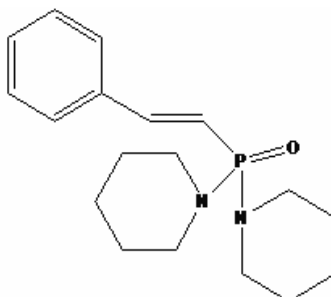
полимеры, растворимые в бензоле и диметилформамиде. Полистирилдиперидилфосфонат представляет собой порошкообразный продукт. Средние значения скорости реакции полимеризации на начальной стадии стационарного процесса найдены из графической зависимости выхода полимера от продолжительности реакции (рисунок 1) и приведены в таблице 1.

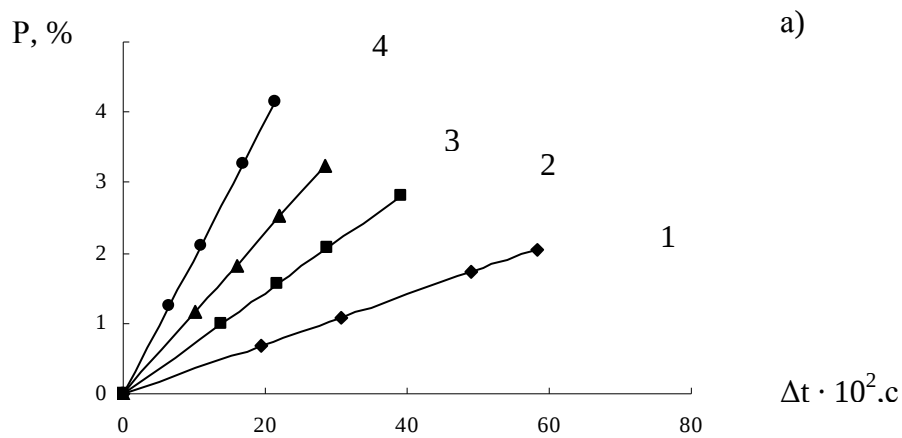
Таблица 1

Кинетические параметры гомополимеризации СДПФ при различных концентрациях мономера и инициатора в растворе этанола, $T=333K$.

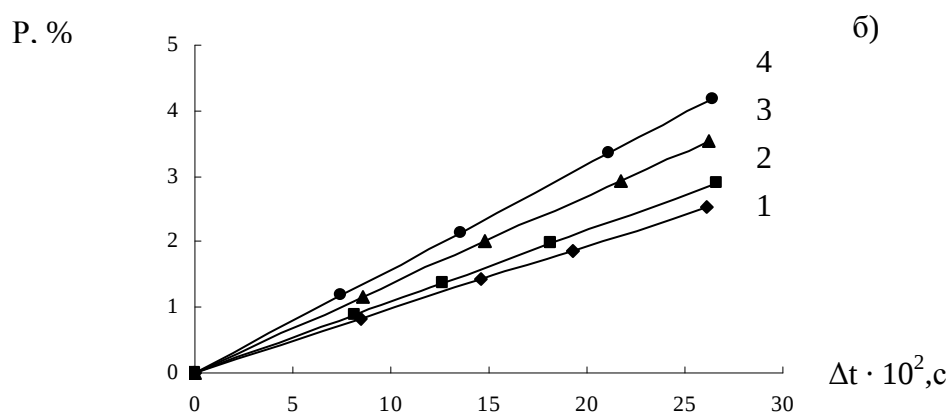
[I]=8моль/м ³		Порядок реакции по [M]	Выход, %	[η], м ³ /кг	[M]=1кмоль/м ³		Порядок реакции по [I]	Выход, %	[η], м ³ /кг
[M] кмоль/м ³	$\nu \cdot 10^{-3}$, моль/м ³ ·с				[I], моль/м ³	$\nu \cdot 10^{-3}$, моль/м ³ ·с			
0,3	0,35	0,96	37,0	0,76	8	0,97	0,44	31,7	1,91
0,6	0,72		38,3	1,28	10	1,09		41,3	1,67
1,2	1,14		46,1	1,85	16	1,35		42,5	0,83
2,0	1,93		48,6	2,02	24	1,58		43,1	0,54

Из приведенных в таблице данных видно, что полимеризация стирилдиперидилфосфоната протекает со средней скоростью, которая ниже скорости полимеризации реакционноспособных виниловых мономеров, таких как стирол, метилметакрилат, метакриловая кислота и другие. По билогарифмической зависимости скорости реакции от концентрации мономера и инициатора найдены порядки реакции по соответствующим компонентам реакционной смеси (рисунок 2). Скорость реакции полимеризации зависит от концентрации инициатора в меньшей степени, чем это наблюдается в обычных уравнениях радикальной полимеризации. Отклонение от обычной зависимости ($\nu \sim [M]^{0.96} \times [I]^{0.44}$) может быть обусловлено уменьшением эффективности инициирования с повышением концентрации инициатора. Для объяснения этого явления можно применить модель с использованием эффекта «клетки». Согласно этой модели, образовавшаяся пара радикалов при диссоциации инициатора в жидкой среде оказывается в «клетке», которая состоит из окружающих со всех сторон молекул. Это затрудняет выход радикала из «клетки» и способствует рекомбинации внутри нее. Отклонения зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера от линейного, возможно, связаны с наличием объемных заместителей в молекуле фосфорорганического мономера. Квантово-химические исследования также показали, что оба атома углерода в молекуле стирилдиперидилфосфоната экранированы за счет большого объема диперидилфосфонатной группы.



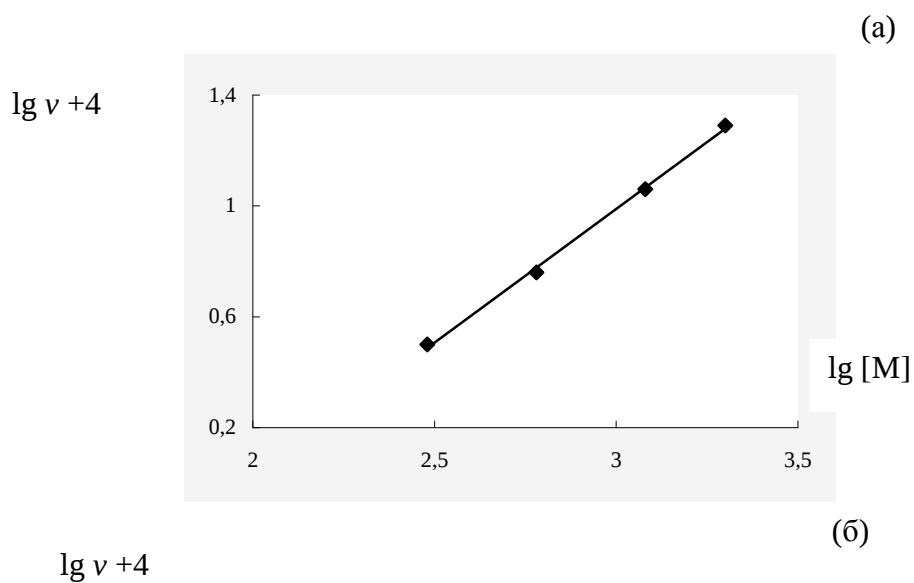


$[M] = 1 - 0,3; 2 - 0,6; 3 - 1,2; 4 - 2,0 \text{ кмоль/м}^3$
 $[I] = 8 \text{ моль/м}^3$



$[I] = 1 - 8, 2 - 10, 3 - 16, 4 - 24 \text{ моль/м}^3$
 $[M] = 1 \text{ кмоль/м}^3$

Рисунок 1 - Зависимость выхода поли-СДПФ от продолжительности реакции при различных концентрациях мономера (а) и инициатора (б).



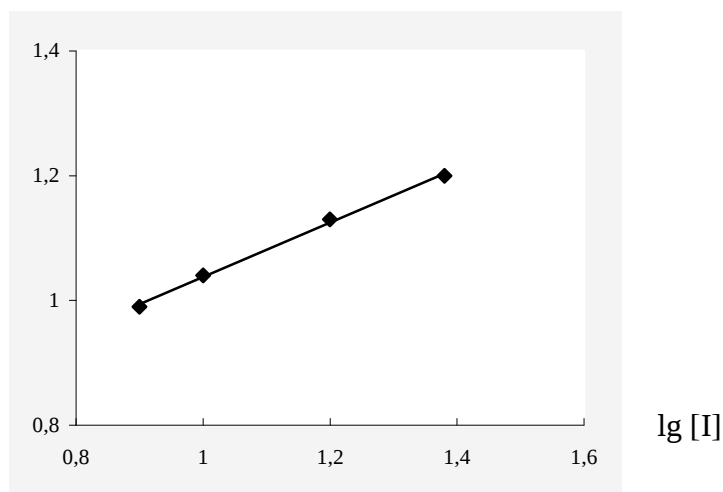


Рисунок 2 - Логарифмическая зависимость скорости полимеризации СДПФ от концентрации мономера (а) и инициатора (б).

Значительно на скорость полимеризации влияет температура. Экспериментальные данные можно видеть в таблице 2.

Таблица 2 - Гомополимеризация СДПФ в растворе этанола при различных значениях температур. $[M]=1$ кмоль/м³, $[I]=24$ моль/м³.

Т, К	$v \cdot 10^{-3}$, оль/м ³ ·с	А	Е _а , кДж/моль
333	1,58	$2,8 \cdot 10^{-2}$	77,4
338	2,35		
343	3,30		
348	5,35		

Энергия активации процесса гомополимеризации в интервале температур 333-348 К имеет невысокое значение и равна 77,4 кДж/моль. В таком случае следовало ожидать высоких значений кинетических параметров системы. Однако скорость полимеризации стирилдипиперидилфосфоната ниже по сравнению с активными виниловыми мономерами. Следовательно, в данном случае энергия активации не может служить объективной мерой реакционной способности исследуемого соединения. Следует отметить, что найденный предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для исследованной нами системы более чем на порядок ниже аналогичных величин для активных мономеров. Известно, что предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса включает в себя как число соударений, так и стерический фактор. В данной реакции стерические затруднения столкновения активных центров реагирующих молекул и радикалов требуют определенного взаимного расположения реагентов, что, по-видимому, приводит к уменьшению значения предэкспоненциального множителя.

Для идентификации строения гомополимера стирилдипиперидилфосфоната и доказательства радикального механизма полимеризации сняты ИК - спектры мономера и гомополимера (рисунок 3).

В спектрах полимера стирилдипиперидилфосфоната отсутствуют валентные колебания в области 1720-1900 см⁻¹, характерные для двойной связи. В то же время валентные колебания других функциональных групп, присутствующих в мономере, сохраняются: Р - N - (1300-1320 см⁻¹), Р = О - (1215 см⁻¹), N - С - (1350-1400 см⁻¹), С - Н - (2930-3000 см⁻¹).



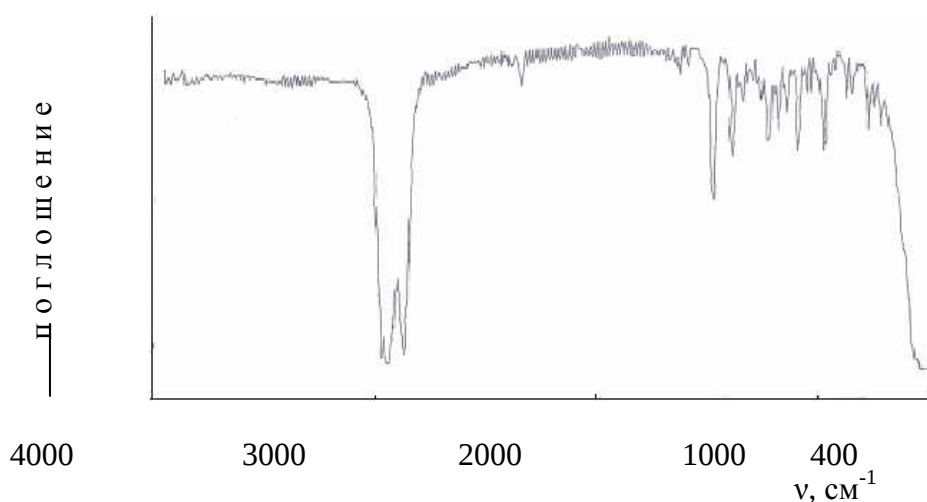


Рис. 3. ИК-спектр образца полистирилдипиперидилфосфоната.

Таким образом, показана возможность получения нового фосфорорганического полимера на основе стирилдипиперидилфосфоната, обнаружены отклонения кинетики процесса радикальной полимеризации от традиционных представлений, невысокая эффективность инициирования объяснена в рамках теории «клетки». Показано, что низкая скорость процесса полимеризации стирилдипиперидилфосфоната обусловливается существенным влиянием стерического фактора.

Литература

1. Хананашвили Л.М., Андрианов К.А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. – М.: Химия, 1983. – 483 с.
2. Коршак В.В., Козырева Н.М. Успехи в области элементоорганических полимеров //Успехи химии. – 1985. – В. 11. – С. 1841-1860.
3. Фомин В.Н. Синтез и модификация производных стирилфосфоновой кислоты: автореф. ... канд. хим. наук, - Караганда: КарГУ, 2002. – 28 с.