

ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРИЛДИМОРФОЛИЛФОСФОНАТА С N-ВИНИЛПИРРОЛИДОМ

СМАИЛОВ Д.К., ТАЖБАЕВ Е.М.

*Карагандинский Государственный Университет им. Е.А.Букетова
Университетская.,28, Химический факультет, 100028, г.Караганда,
Республика Казахстан
daulet_smailov@mail.ru*

FEATURES OF RADICAL COPOLYMERIZATION OF STIRILDIMORPHOLILPHOSPHONATE WITH N-VINILPIRROLIDONE

Smailov D.K., Tazhbaev E.M.

*Karaganda State University named after E.A. Buketov
University.,28,Chemical faculty, 100028, Karaganda, Republic of Kazakhstan
daulet_smailov@mail.ru*

В настоящей работе исследована радикальная сополимеризация стирилдиморфолилфосфоната с N-винилпирролидоном. В качестве растворителей использовался бензол. Рассчитаны константы сополимеризации, определены факторы активности Алфрея и Прайса, а так же вероятности образования различных структур в исследуемых сополимерах по уравнению Уолла и Медведева.

Все более жесткие требования, предъявляемые к современным полимерным материалам, заставляют изыскивать новые технологические решения для получения полимеров с заданными свойствами: устойчивость к истиранию, горению, действию различных активных сред и т.д. Одним из наиболее продуктивных методов получения таких полимеров является введение в их структуру веществ, содержащих спектр необходимых характеристик. В этой связи использование элементоорганических соединений в технологии высокомолекулярных соединений становится весьма актуальным [1].

Одним из ярких представителей данного класса являются фосфорорганические соединения. Их широкое использование продиктовано исключительными свойствами: огнестойкость (вплоть до самозатухания), устойчивость к механическому воздействию и т.д. Основным препятствием на пути к использованию фосфорорганических соединений в процессах сополимеризации является слабая изученность их свойств [2-3].

В этой связи нам было интересно изучить поведение производного стирилфосфоновой кислоты – стирилдиморфолилфосфоната в реакции радикальной полимеризации. Стирилдиморфолилфосфонат был получен на кафедре органической химии и полимеров Карагандинского государственного университета им. Е.А. Букетова. В состав молекул исследуемых фосфонатов входят различные функциональные группы, что позволяет ожидать от них проявления особых свойств.

Систематические и более глубокие исследования кинетики и механизма радикальной сополимеризации производных стирилфосфоновой кислоты имеют не только практическое значение, но и позволяют создать определенные теоретические представления в этой области. Это в свою очередь может помочь в дальнейшем не только предугадывать действие тех или иных факторов на свойства полимера, но и синтезировать полимеры с заданными свойствами. Поэтому представлялось интересным исследовать особенности полимеризационного поведения стирилдиморфолилфосфоната (СДМФ), определить кинетические параметры процесса при различных условиях.

В настоящей работе исследована радикальная сополимеризация стирилдиморфолилфосфоната (СДМФ) с N – винилпирролидоном (N-ВП).

Стирилдиморфолилфосфонат(СДМФ) был получен по методике [4].

Выбор в качестве второго сомономера N-ВП обусловлен тем, что он довольно хорошо изучен в реакциях радикальной сополимеризации, что позволяет с достаточной степенью достоверности оценить реакционную способность стирилдиморфолилфосфоната и установить его местонахождение в ряду активности мономеров. Кроме этого, указанный мономер доступен и широко применяется в промышленности, медицине, фармацевтической индустрии, в тоже время N-ВП обладает комплексом ценных медико-биологических свойств, а его гомополимер (поливинилпирролидон) широко используется в медицине как дезинтоксикаторы [5].

Радикальную сополимеризацию стирилдиморфолилфосфоната с N-ВП проводили в присутствии инициатора динитрил – азобисизомасляной кислоты (ДАК = 8 моль/м³) при T = 333K в растворе при низких степенях превращения [6-9]. Экспериментальные данные сополимеризации СДМФ с N-ВП представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сополимеризация СДМФ (M₁) N-винилпирролидоном (M₂) в бензоле.
[ДАК] = 8 моль/м³, T= 338K.

Исходное соотношение мономеров, моль %.		Содержание фосфора, углерода* в сополимере,%		Состав сополимера, моль%.		Конверсия, %.	$\nu \cdot 10^3$, моль/м ³ ·с	[η], м ³ /кг
M ₁	M ₂	P	C	m ₁	m ₂			
СДМФ – N-ВП								
10	90	2.1	64.2	8	92	14,76	1,0069	1,43
25	75	3.8	62.7	18.5	81.5	13,12	0,4173	2,12
50	50	6.2	61.4	39.5	60.5	10,44	0,3014	12,5
75	25	7.9	60.6	61	39	8,697	0,2346	16,7
90	10	8.7	58.1	76	24	5,117	0,2006	18,6

Представленные табличные данные указывают на то, что состав сополимера существенно зависит от природы сомономера и исходного соотношения мономеров. Это также наглядно иллюстрируется диаграммой состава (Рисунок 1).

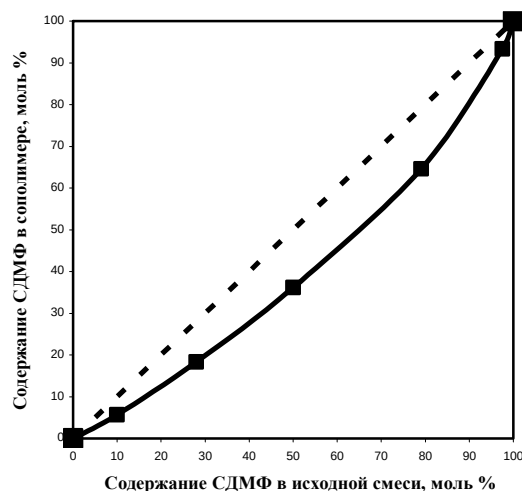


Рисунок 1. Кривая состава сополимера СДМФ с N-винилпирролидоном

Из диаграммы состава видно, что сополимер СДМФ : N-ВП при любом исходном соотношении мономеров обогащен звеньями второго сомономера.

При сополимеризации СДМФ с N-ВП кривая состава лежит ниже линии азеотропа, это обусловлено тем, что на всём участке кривой содержание в сополимере стирилдиморфолилфосфоната монотонно увеличивается с повышением его концентрации в исходной мономерной смеси, но образующийся сополимер преимущественно обогащён звеньями N-ВП при любом исходном соотношении мономеров, вплоть до содержания в смеси 100 моль % СДМФ. В тоже время идеального чередования соответственно не наблюдается.

Эти рассуждения удовлетворительно согласуются с расчётными данными полученными по уравнению Уолла – Медведева, которое позволяет найти вероятности образования структур сополимеров (Таблица 2).

Таблица 2. Вероятности (f) образования различных структур сополимеров СДМФ (M_1) с N-винилпирролидоном (M_2).

Исходное соотношение мономеров, мол. %		$f_{M_1-M_1}$	$f_{M_1-M_2=f_{M_2-M_1}}$	$f_{M_2-M_2}$	L_{M_1}	L_{M_2}
M_1	M_2					
1	2	3	4	5	6	7
СДМФ - N-ВП						
10	90	0,003	0,091	0,817	1,4	18,2
25	75	0,017	0,196	0,692	2,1	14,1
50	50	0,092	0,303	0,326	4,4	10,6
75	25	0,278	0,312	0,103	8,7	5,33
90	10	0,561	0,207	0,023	10,1	3,11

Из расчётных данных видно, что в сополимере СДМФ-N-ВП при насыщении исходной смеси первым сомономером наблюдается определенная вероятность образования структуры -СДМФ-СДМФ-, в то время как с повышением в исходной мономерной смеси сомономера N-ВП, наблюдается большая вероятность образования структур -N-ВП-N-ВП-. Расчитанные вероятности образования структур - $M_1 - M_2$, $M_2 - M_1$ - имеют приблизительно близкие значения, что говорит о возможности образования чередующихся структур в сополимере. При снижении мольной доли в исходной мономерной смеси СДМФ вероятность образования чередующихся звеньев снижается, и средняя длина звеньев СДМФ не достигает восьми, т.к. макрорадикал оканчивающийся СДМФ проявляет относительно малую активность к «своему» мономеру и большую активность соответственно к «чужому».

С целью количественной оценки реакционной способности СДМФ в реакциях радикальной сополимеризации по уравнению Майо-Льюиса рассчитаны константы сополимеризации (таблица 3)

Таблица 3. Константы и параметры сополимеризации СДМФ (M_1) с N-винилпирролидоном (M_2).

M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$	Q_1	e_1	Q_2	e_2
N-ВП	0,66	1,47	0,98	1,50	0,68	0,05	-0,55	0,14	-1,14

Для исследуемой системы r_1 меньше единицы. Следовательно макрорадикал оканчивающийся звеном стирилдиморфолилфосфоната (СДМФ) легче взаимодействует с „чужим” мономером или радикалом (N-ВП), в то время как

макрорадикал оканчивающийся звеном второго сомономера (N-ВП) значительно легче реагирует со своим (N-ВП) ($r_2 > 1$).

Низкая реакционная способность радикалов СДМФ при взаимодействии со своим мономером или радикалом обусловлена, по видимому, серьезными стерическими затруднениями. Винильная группа в молекуле СДМФ с одной стороны экранирована бензольным кольцом, а с другой двумя морфолиновыми кольцами. Таким образом, только определённое расположение молекул стирилдиморфолилфосфоната позволит её атаковать макрорадикалу.

Для этой системы произведение констант сополимеризации r_1 и r_2 меньше одного, что указывает на незначительную возможность чередования структур в сополимере СДМФ-N-ВП.

Значение $1/r_1$ больше одного и составляет 1,50, в то же время значение $1/r_2$ намного меньше одного и составляет 0,68. Это указывает и так же подтверждает то, что макрорадикал оканчивающийся звеном стирилдиморфолилфосфоната (СДМФ) проявляет большую активность к „чужому” мономеру N-винилпирролидона, в то время как макрорадикал оканчивающийся звеном второго сомономера (N-ВП) так же значительно легче реагирует со своим (N-ВП)

Это, по видимому, обусловлено диаметральной однородностью зарядов на двойной связи стирилдиморфолилфосфоната и N-ВП о чём свидетельствуют рассчитанные значения факторов активности (Q) и полярности (e) Алфрея – Прайса.

Для получения более полного представления о поведении СДМФ в процесса радикальной сополимеризации с N-винилпирролидоном нами была изучена кинетика данного процесса. Графические зависимости скорости сополимеризации представлены на рисунке 2.

Кинетика радикальной сополимеризации была проведена без индукционного периода. Как видно из графиков увеличение мольной доли СДМФ в исходной смеси снижает общую скорость процесса (Таблица 2). При сопоставлении общей скорости сополимеризации можно заметить, что максимальная скорость наблюдается при соотношении 10:90 моль, %, в то время как при соотношении 90:10 скорость имеет минимальное значение, что обусловлено высокой реакционной способностью и активностью N-винилпирролидона и малой реакционной способностью сомономера и активностью СДМФ.

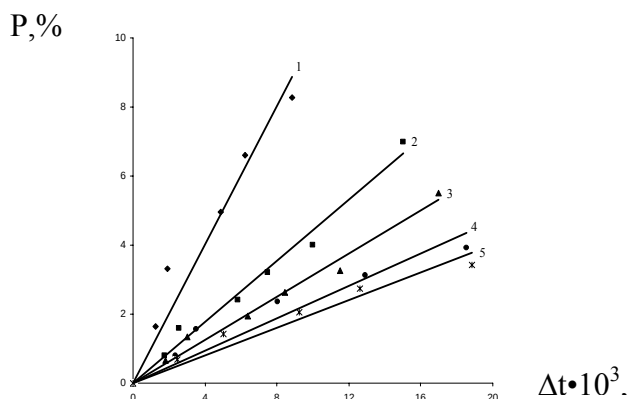


Рисунок 2. Кинетика сополимеризации СДМФ:N-ВП в бензоле, $[ДАК] = 8$ моль/м³, $T = 333K$, $\Sigma[M_1 + M_2] = 1,0$ кмоль/м³. СДМФ- N-ВП: 1-10:90, 2-25:75, 3-50:50, 4-75:25, 5-90:10

Вероятно, это связано со стерическими затруднениями вызванными наличием у СДМФ двух больших заместителей в виде атомов морфолина, который экранирует двойную связь.

Так же на скорость сополимеризации и вхождения сомономеров в сополимер определяется стабильностью образующихся радикалов. Очевидно, стабильность радикала N-ВП имеет большее значения, чем и можно объяснить образование насыщенного звеньями сомомера N-винилпирролидона в сополимере. СДМФ проявляет меньшую относительную активность нежели N-ВП, но свой вклад опять же вносит стерический фактор. Стабильности и активност N-ВП резко отличаются от стабильности СДМФ, что окончательно невелирует долю СДМФ в образующемся сополимере.

Таким образом, нами в сравнении с широко используемым и хорошо изученным N-винилпирролидоном показана возможность использования в реакциях радикальной сополимеризации нового фосфорорганического мономера СДМФ. Введение его в полимеризационную смесь снижает общую скорость реакции, при чем зависимость скорости процесса от доли СДМФ в смеси является обратно пропорциональной. Состав полученных сополимеров существенно зависит от состава исходной смеси. Рассчитанные вероятности образования различных структур и константы сополимеризации для сополимера СДМФ-N-ВП указывают на незначительную возможность образования в сополимере чередующимися звеньев при достаточной мольной доли СДМФ в исходной смеси.

Список использованной литературы:

1. Шулындин С. В., Левин Я. А., Иванов Б. Е. Сополимеризация фосфорсодержащих мономеров.//Успехи химии, 1981. – т. 50.- № 9. – С. 126 – 138.
2. Lomakin S. M., Zaikov G. F. Modern Polymer Flame Retardany. Utrecht; Boston: VSP Int. Sci. Publ., 2003. – P. 134 – 147.
3. Русанов А. Л., Комарова Л. Т. Синтез гетероцепных и циклоцепных конденсационных полимеров в новых реакционных средах. //Высокомол. соедин., серия Б. – 2005. – т. 47. - № 10. – С. 1899 – 1920.
4. Фомин В. Н. Синтез и модификация ряда производных стирилфосфоновой кислоты: Дисс... канд. хим. наук. – Караганда, 2002. – 177 с.
5. Сидельский Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970. 150 с.
6. Буркеев М.Ж., Сугралина Л.М., Тажбаев Е.М., Исакова Ж.Б. Кинетика радикальной полимеризации стирилдихлофосфоната.//Вестник КарГУ. Серия хим., 2007.- Т.47.-№3.- С. 36-39.
7. Смаилов Д.К., Исакова Ж.Б., Тажбаев Е.М., Радикальная сополимеризация стирилдиморфолилфосфоната со стиролом в различных растворителях.//Химический журнал Казахстана.-2008. Специальный выпуск.– № 2(12). – С. 98-102.
8. Смаилов Д.К., Фомин В.Н., Тажбаев Е.М. и др., Особенности радикальной полимеризации стирилдиморфолилфосфоната.//Вестник КарГУ. Серия химия., 2008. – № 2(50). – С. 35-38.
9. Смаилов Д.К., Фомин В.Н., Тажбаев Е.М. и др., Исследование сополимеризации некоторых производных стирилфосфоновой кислоты с N-винилпирролидоном.//Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Сер. химическая. – 2008.