

Л.М.Сугралина¹, М.С.Лещенко¹, Р.М.Мендыбаев², А.В.Омашева¹, О.П.Охмат¹

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

²Карагандинский государственный технический университет

ПРИМЕНЕНИЕ C# ПРОГРАММЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЭТИЛСТИРИЛФОСФОНАТА С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

Мақала жаңа фосфорорганикалық мономердің — диэтилстирилфосфонаттың стирол және метилметакрилатпен ерітіндіде радикалды сополимерленуін зерттеуге арналған. Алғаш рет сополимер құрамының негізінде сополимер тұрақтылары C# бағдарламаны қолдана отырып, анықталды.

The article is dedicated to investigation of radical copolymerization of novel phosphorus organic monomer — diethylstyrylphosphonate with styrene and methyl methacrylate in solution. For the first time copolymerization constants on the base of copolymers compositions were calculated with C# program application. That makes time-consuming process of comonomers' relative activities much simpler.

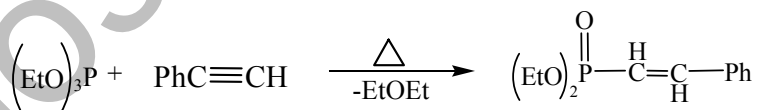
Радикальная сополимеризация, как известно, является одним из самых эффективных методов синтеза высокомолекулярных соединений с заранее заданными свойствами, а изучение закономерностей процесса позволяет довольно точно оценить реакционную способность сомономеров [1, 2]. Это особенно важно при исследовании полимеризационного поведения новых непредельных веществ. Количественные значения констант сополимеризации r_1 и r_2 являются важнейшими характеристиками сополимеризации и определяют состав и структуру получающегося сополимера. Они зависят от свойств мономеров и от типа полимеризации [3].

Однако общепринятые методы расчета относительных активностей мономеров весьма трудоемки и требуют подбора значений r_1 вручную [4]. В данной работе наряду с классической схемой исследования радикальной сополимеризации нового фосфорсодержащего мономера — диэтилстирилфосфоната — с известными олефинами мы впервые попытались применить автоматизированную систему расчета констант сополимеризации.

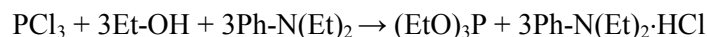
Целью настоящей работы является изучение основных закономерностей синтеза новых сополимеров на основе диэтилстирилфосфоната и виниловых мономеров и разработка компьютерной программы для расчета констант сополимеризации изученных систем.

Экспериментальная часть

Синтез диэтилстирилфосфоната (ДЭСФ) осуществляли взаимодействием триэтилфосфита с фенилацетиленом:



Триэтилфосфит получали реакцией треххлористого фосфора с этиловым спиртом в присутствии акцептора хлористого водорода:



Синтез триэтилфосфита. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевыми трубками, поместили смесь 138 г (175 мл, 3 моля) абсолютного этилового спирта, 447 г (477 мл, 3 моля) диэтиланилина в 1000 мл абсолютного петролейного эфира ($T_{\text{кип}} = 313\text{--}333\text{ K}$) и при энергичном перемешивании и охлаждении водой постепенно прибавляли 137,5 г (87,5 мл, 1 моль) свежеперегнанного треххлористого фосфора в 400 мл абсолютного петролейного эфира. После прибавления всего количества треххлористого фосфора реакционную смесь нагревали 1 час при слабом кипении эфира, отфильтровывали хлоридат диэтиланилина, отгоняли растворитель, остаток перегоняли. Выход триэтилфосфита 138 г (83 %), $T_{\text{кип}} = 330\text{--}331\text{ K}$ (16 мм); $n_D^{25} = 1,4104$; $d_4^{20} = 0,9630$. ЯМР ^{31}P : $\delta_{\text{P}} = -138$ м.д. [5].

Синтез диэтилстирилфосфоната. В двугорлую колбу поместили 8,6 мл триэтилфосфита, 5,5 мл фенилацетилена, 3,8 мл этанола. Содержимое нагревали в закрытой колбе (ампуле) в течение

10–12 часов при 443–453 К на песочной бане. Выход диэтилстирилфосфоната составил 53 % от теоретического.

Мономер растворяется в бензоле, ацетоне, ДМФА, не растворяется в воде, гексане.

Стирол, метилметакрилат и растворители очищали по известным методикам [6]. Физико-химические показатели исходных веществ и растворителей удовлетворяли литературным данным.

Радикальную сополимеризацию диэтилстирилфосфоната со стиролом (Ст) и метилметакрилатом (ММА) проводили в dilatометрах в растворе бензола в присутствии динитрила азобисизомаляной кислоты в качестве инициатора при постоянной температуре 338 К, суммарная концентрация мономеров составляет 2 кмоль/м³. Полученные сополимеры после переосаждения из раствора бензола в гексан сушили до постоянной массы в вакуумном шкафу. Состав синтезированных сополимеров определяли элементным анализом на углерод и фосфор.

Кинетику радикальной сополимеризации изучали dilatометрическим методом в растворе бензола при одинаковых температурах и при общих концентрациях инициатора и сомономеров при небольших степенях превращения. Константы сополимеризации r_1 и r_2 определяли методом пересекающихся прямых Майо и Льюиса и методом линеаризации Файнмана-Росса [6] и с применением компьютерной программы на языке С# [7].

Результаты и их обсуждение

Диэтилстирилфосфонат — новый мономер, успешно синтезированный на кафедре органической химии и полимеров Карагандинского государственного университета им. Е.А.Букетова.

Выбор стирола и метилметакрилата в качестве виниловых сомономеров обусловлен тем, что они являются стандартными и наиболее изученными соединениями в радикальных цепных процессах. Следовательно, рассчитав определенные параметры, можно с достаточной степенью достоверности оценить реакционную способность компонентов сополимеризующейся системы.

При изучении активности нового мономера нами были исследованы основные закономерности радикальной сополимеризации диэтилстирилфосфоната со стиролом и метилметакрилатом.

Сополимеризацию диэтилстирилфосфоната со стиролом и метилметакрилатом проводили в растворе бензола при $T = 333$ К, в присутствии инициатора — динитрила азобисизомаляной кислоты (ДАК) при различных соотношениях исходных мономеров. Данные по радикальной сополимеризации представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Сополимеризация ДЭСФ (M_1) со стиролом и ММА (M_2) в растворе бензола. (ДАК) = 8 моль/м³, $T = 338$ К

Исходное соотношение мономеров, моль %		Содержание фосфора, углерода в сополимере, %		Состав сополимера, моль %		Конверсия, %	$V \cdot 10^5$, моль/м ³ с
M_1	M_2	P	C	m_1	m_2		
ДЭСФ–Стирол							
25,0	75,0	–	63,11	11,2	88,8	7,3	2,20
50,3	49,7	–	70,10	21,3	78,7	6,5	1,22
73,8	26,2	–	76,05	35,0	65,0	5,9	0,27
ДЭСФ–ММА							
25,0	75,0	4,82	–	6,3	93,7	7,8	1,80
50,0	50,0	6,45	–	10,6	79,4	6,8	0,60
75,0	25,0	9,13	–	16,4	83,6	5,7	0,13

Согласно табличным данным состав сополимера существенно зависит от природы сомономеров и исходного соотношения мономеров. При этом можно заметить, что включение фосфорорганического мономера в состав сополимера уменьшается примерно в 5 раз для системы диэтилстирилфосфонат–стирол и примерно в 3–3,5 раза для системы диэтилстирилфосфонат–метилметакрилат.

Обнаружено, что при сополимеризации диэтилстирилфосфоната со стиролом и метилметакрилатом с увеличением содержания диэтилстирилфосфоната выход сополимеров уменьшается, а степень превращения мономера в полимер для обеих изученных систем для всех исходных соотношений является примерно одинаковой величиной.

Данные по составу сополимеров мы представили графически в виде кривой состава сополимеров (рис. 1).

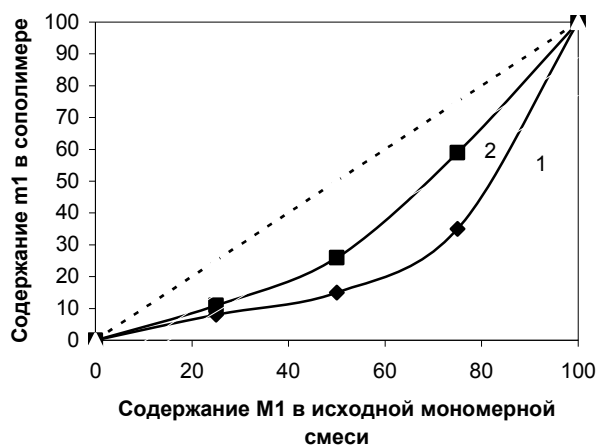


Рис. 1. Кривые состава сополимеров ДЭСФ с виниловыми мономерами: 1 — ДЭСФ:Ст; 2 — ДЭСФ:ММА

Из кривых состава сополимеров видно, что оба сополимера обогащены звеньями виниловых мономеров, что указывает на низкую реакционную способность производного фосфоновой кислоты в реакциях радикальной сополимеризации. Содержание звеньев фосфорорганического мономера диэтилстирилфосфоната не превышает 35 %.

Расчет констант сополимеризации с использованием дифференциального уравнения Майо и Льюиса произведен на основании данных составов исходных соотношений мономерной смеси и синтезированных сополимеров (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Константы и параметры сополимеризации ДЭСФ (M_1) со Ст и ММА (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
Ст	0,42	1,08	0,43	2,38	0,93	0,97	-1,72	1,00	-0,80
ММА	0,53	0,97	0,54	1,89	1,03	0,57	-0,43	0,74	0,40

Для упрощения процедуры расчета констант сополимеризации мы разработали компьютерную программу на языке C#. Язык C# является одним из самых современных языков, с помощью которого стало возможным многоязыковое программирование. Язык C# предоставляет очень удобный и эффективный способ написания программ для современной среды вычислительной обработки данных, которая включает операционную систему Windows, Internet, компоненты и пр. Кроме того, язык C# является компонентно-ориентированным языком, он включает средства, которые напрямую поддерживают составные части компонентов: свойства, методы и события [7]. C# Программа, впервые созданная для расчета констант радикальной сополимеризации диэтилстирилфосфоната со стиролом и метилметакрилатом, приведена ниже.

```
using System;
using System.Collections.Generic;
using System.ComponentModel;
using System.Data;
using System.Drawing;
using System.Text;
using System.Windows.Forms;

namespace Chem_1
{
    public partial class Form1 : Form
    {
        double var_m1;
```

```
double var_m2;
double var_m1_1;
double var_m2_1;
double var_f;
byte x1;
byte x2;
//byte i;
public Form1()
{
    InitializeComponent();
    //Add_Values();
}
private void Add_Values()
{
    var_m1 = Double.Parse(t_M1.Text);
    var_m1_1 = Convert.ToDouble(t_m1_1.Text);
    var_m2 = Convert.ToDouble(t_M2.Text);
    var_m2_1 = Convert.ToDouble(t_m2_2.Text);
    x1 = Byte.Parse(t_r1_1.Text);
    x2 = Byte.Parse(t_r1_2.Text);
}
private void Clear_Values()
{
    var_m1 = 0;
    var_m1_1 = 0;
    var_m2 = 0;
    var_m2_1 = 0;
    x1 = 0;
    x2 = 0;
    t_M1.Text = "";
    t_m1_1.Text = "";
    t_M2.Text = "";
    t_m2_2.Text = "";
    t_r1_1.Text = "";
    t_r1_2.Text = "";
}
private void Calc()
{
    Add_Values();
    do
    {
        try
        {
            var_f = ((var_m1 / var_m2) * ((var_m2_1 / var_m1_1) * (1 + (var_m1 / var_m2) * x1)) - 1);
            listBox2.Items.Add(var_f.ToString());
            listBox1.Items.Add(x1.ToString());
        }
        catch (Exception ex)
        {
            MessageBox.Show(ex.ToString());
        }
        x1++;
    }
    while (x1 <= x2);
}
```

```
private void расчетToolStripMenuItem_Click(object sender, EventArgs e)
{
    Calc();
}
}
}
```

Константы, рассчитанные с применением C# программы, аналогичны тем, что определены по классическому методу Майо–Льюиса; затраты же времени исследователя несоизмеримо меньше. Мы считаем, что данную программу можно и нужно использовать в дальнейшем.

Анализируя данные значений констант сополимеризации из таблицы 2, можно сделать вывод, что макромолекулы, оканчивающиеся звеньями фосфорорганического мономера, способны присоединять «свой» мономер или радикал ($r_1 \neq 0$). Макрорадикал, заканчивающийся звеном стирола, охотнее присоединяет молекулу «своего» мономера, нежели «чужого». Распределение мономерных звеньев в синтезированных сополимерах является статистическим, однако вероятно наличие чередующихся фрагментов цепи ($r_1 \cdot r_2 = 0,432$ система ДЭСФ–стирол; $r_1 \cdot r_2 = 0,541$ система ДЭСФ–ММА).

Значения $1/r_1$ со Ст и ММА больше единицы, что свидетельствует о малой вероятности присоединения мономера к «чужому» радикалу, а значения $1/r_2$ меньше единицы указывают на большую вероятность подобного присоединения.

Для двух систем резонансный параметр больше 0,5 ($Q_1 > 0,5$) при сополимеризации фосфорорганического мономера со Ст он практически равен единице, а в случае процесса с ММА составляет $Q_1 0,57$, что говорит об относительной полимеризационной активности ДЭСФ. Полярный фактор реакционной способности e_1 для ДЭСФ при сополимеризации со Ст составляет $-1,72$, а с ММА равен $-0,43$. Эти данные свидетельствуют о том, что ДЭСФ является электронодонорным мономером в процессе радикальной сополимеризации и имеет в своей молекуле избыток электронов, таким образом частичное чередование присоединения «чужого» мономера будет прослеживаться в процессе сополимеризации ДЭСФ с обоими виниловыми мономерами. Данный вывод подтверждается значениями произведения констант сополимеризации (табл. 2).

Для получения более полного представления о структуре полученных сополимеров необходимо определить вероятности образования последовательностей одинаковых звеньев разной длины. Данные расчетов вероятностей различных структур представлены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Вероятности образования различных структур ДЭСФ (M_1) со стиролом и метилметакрилатом (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					
ДЭСФ–Стирол						
25,0	75,0	0,02	0,19	0,10	8,92	2,94
50,0	50,0	0,13	0,29	0,31	3,31	1,94
75,0	25,0	0,34	0,38	0,61	2,13	1,67
ДЭСФ–Метилметакрилат						
25,0	75,0	0,18	0,12	0,13	1,92	1,94
50,0	50,0	0,29	0,26	0,32	1,83	1,81
75,0	25,0	0,41	0,34	0,54	1,67	1,63

Полученные данные указывают на то, что существует вероятность образования звеньев M_1-M_1 для обеих исследованных систем. Также существует вероятность образования звеньев M_2-M_2 . Чередование звеньев M_1-M_2 увеличивается с повышением содержания в исходной мономерной смеси винилового производного фосфоновой кислоты. Средняя длина звеньев диэтилстирилфосфоната приблизительно равна 2 (система ДЭСФ–ММА), что является следствием небольшой способности фосфорорганических мономеров присоединять собственный радикал или мономер. С увеличением содержания звеньев фосфорсодержащего мономера в исходной мономерной смеси средняя длина их однотипных звеньев уменьшается с девяти до двух. При сравнении систем ДЭСФ–Ст, ДЭСФ–ММА, согласно полученным данным, более реакционноспособными соединениями в сополимеризации являются стирол и метилметакрилат.

При продолжении исследования радикальной сополимеризации нами была изучена кинетика процесса. Кинетические кривые сополимеризации диэтилстирилфосфоната со стиролом и метилметакрилатом в растворе при различных исходных соотношениях сомономеров представлены на рисунках 2 и 3.

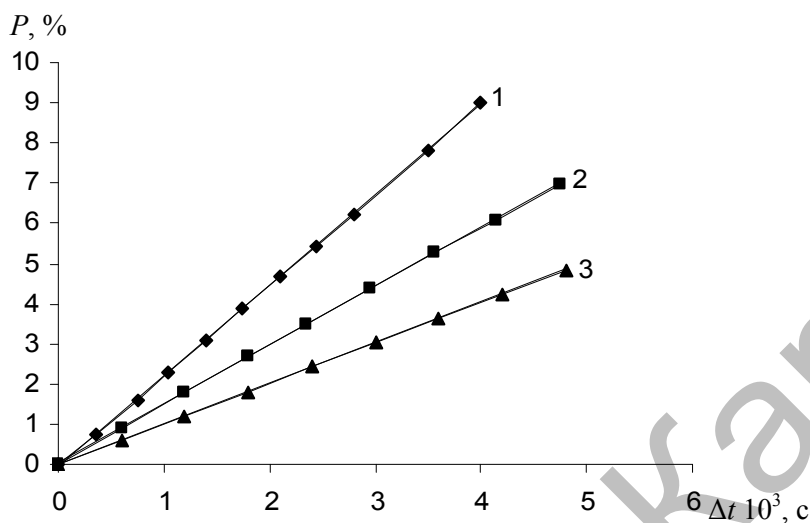


Рис. 2. Кинетика сополимеризации диэтилстирилфосфоната со стиролом в растворе бензола при различных исходных соотношениях сомономеров ДЭСФ–Ст: 1 — 25,0:75,0 мол. %; 2 — 50,0:50,0 мол. %; 3 — 75,0:25,0 мол. %

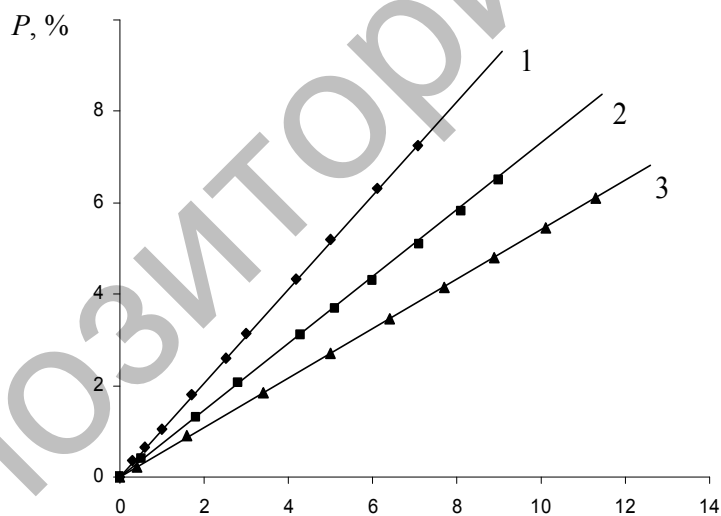


Рис. 3. Кинетика сополимеризации диэтилстирилфосфоната с метилметакрилатом в растворе бензола при различных исходных соотношениях сомономеров ДЭСФ–ММА: 1 — 25,0:75,0 мол. %; 2 — 50,0:50,0 мол. %; 3 — 75,0:25,0 мол. %

Из кинетических кривых следует, что сополимеризация фосфорорганического соединения со стиролом и метилметакрилатом протекает без индукционного периода, с постоянной скоростью. Увеличение мольной доли диэтилстирилфосфоната в исходной смеси снижает общую скорость процесса. Полученные экспериментальные данные указывают на невысокую активность диэтилстирилфосфоната в реакциях радикальной сополимеризации. Скорость сополимеризации и вхождение сомономеров в сополимер определяются стабильностью образующихся радикалов. Стабильность и активность стирола и метилметакрилата резко отличаются от стабильности и активности диэтилстирилфосфоната, что окончательно нивелирует их долю в образующихся сополимерах. Для получения более полной информации о скорости процесса сополимеризации на основании кинетических данных

сополимеризации была рассчитана абсолютная скорость процесса. Согласно этим значениям абсолютная скорость образования сополимеров фосфорсодержащего мономера со стиролом в 1,5 раза выше, чем образование сополимеров ДЭСФ с метилметакрилатом (табл. 1).

Таким образом, нами показана возможность использования в реакциях радикальной сополимеризации нового мономера диэтилстирилфосфоната с широко используемыми и хорошо изученными мономерами — стиролом и метилметакрилатом. В результате выполненных исследований изучены основные закономерности рассмотренного процесса, впервые разработана C# программа для ускорения и упрощения трудоемкого процесса расчета относительных активностей мономеров.

Список литературы

1. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учеб. для вузов. 2-е изд., стер. — М.: Изд. центр «Академия», 2005. — 368 с.
2. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров: Учеб. для хим.-технол. вузов. — М.: Высш. шк., 1988. — 312 с.
3. Оудиан Дж. Основы химии полимеров / Пер. с англ. — М.: Мир, Химия, 1976. — 614 с.
4. Зильберман Е.Н., Заволокина Р.А. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений: Учеб. пособие для хим. и хим.-технол. спец. вузов. — М.: Высш. шк., 1984. — 224 с.
5. Салькеева Л.К. Эфирамиды кислот трехвалентного фосфора в реакции Арбузова. — Караганда, 2002. — С. 20–21.
6. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. — Л.: Химия, 1972. — 416 с.
7. Шилдт Г. Полный справочник по C# / Пер. с англ. — М.: Изд. дом «Вильямс», 2009. — 752 с.

ӘОЖ 577.127.4

А.С.Мұсабекова, А.Байбек, Т.С.Сейтеметбетов

Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана

АНТИОКСИДАНТТЫҚ БЕЛСЕНДІЛІКТІ АНЫҚТАУДЫҢ САРАПТАМАСЫНА СИПАТТАМА БЕРУ

Методы определения антиоксидантной активности дают возможность судить о природе действия антиоксидантов. В статье приведены использованные для определения антиоксидантной активности модели и их особенности.

The methods of estimation antioxidant activity give broad information about the mechanism of influent of some antioxidants. Used models of antioxidant activity estimation and their features are described in this abstract.

Ғылымда қызығушылық туғызатын әр мәселе дiңгегi болып оның практикалық маңыздылығы табылады. Байлық атаулының ең қайырлысы денсаулықты қорғау төңірегіндегi зерттеу жұмыстарының қашан да маңызы зор болары анық. Осы орайда химия ғылымының да тигізер пайдасы үлкен.

«Ауруды тілеп алмайды» деген нақыл бар. Ал қазіргі таңда адам баласы ауыратын сырқат түрлерінің саны жыл сайын өсіп келе жатыр емес пе... Медицинада көп жағдайда патологияның бастауы ретінде жасуша биомембраналарының бүлінуі қарастырылады. Оны липидтердің пероксидті тотығу (ЛПТ) үрдісі деп те атайды. ЛПТ үрдісіне негізінен жасуша мембраналарының липидтік қосқабаты және қан плазмасындағы төмен тығыздықты липидтер оңай түседі. Дәлірек айтқанда, тотығу үрдісіне түсуге липид құрылысында болатын қанықпаған жоғары карбон қышқылдары бейім келеді. Тотығу үрдісі көп сатылы, тізбекті, күрделі үрдіс болып табылады; жүру механизмі негізінен екіге бөлінеді (радикалды және иондық).

Ағзадағы патологияның бастауы ЛПТ үрдісінің шамадан тыс жайылуында жатса, ал осы зиянды құбылысты тежеу мен алдын алу мәселелерін *антиоксиданттар химиясы* шешуге мүмкіндік береді. Жүру механизмінің түріне байланысты үрдіс барысын тежеу түрлері де ерекше болады. Зиянды тотығу реакцияларын тежейтін заттарды антиоксиданттар деп атайды. *Антиоксиданттар* деп жүйеде кон-