

Роль среды в процессах радиационно-химической полимеризации белого фосфора¹

Вилесов Александр Сергеевич²

аспирант

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: vilesov@gmail.com

Расширение областей применения фосфора в последние годы привело к росту интереса к фосфорсодержащим материалам: красному фосфору и фосфорсодержащим полимерам (ФСП). Исключительной особенностью элементарного фосфора является его способность существовать в различных аллотропных модификациях, в т.ч. и полимерных, способных к взаимопревращениям и обладающих различной реакционной способностью.

Варьирование состава реакционной среды (смесь бензола и ДМСО, ионных жидкостей) позволило смоделировать характеристики растворителя от неполярного (100% бензол) до полярного (100% ДМСО), определило участие в процессе одних и тех же активных интермедиатов – продуктов радиолиза растворителя и способствовало структурной организации раствора.

При увеличении полярности среды (содержания ДМСО в бинарном растворителе ДМСО/бензол) процесса радиационно-инициированной полимеризации элементарного фосфора в присутствии ионной жидкости (ИЖ) растет степень превращения фосфора.

Радиационно-химический выход продукта в системе P_4 – (ДМСО/бензол 83 % мол. ДМСО) составил $G=9$ молекул $P_4/100$ эВ, а при добавлении к этой системе ионной жидкости варьируется в пределах от 14 до 38 молекул $P_4/100$ эВ, в зависимости от типа ИЖ.

Наблюдаемые в спектрах ПМР изменения величин химических сдвигов полос спектра при изменении состава бинарного раствора ДМСО/бензол позволяют сделать вывод об образовании ассоциатов.

Увеличение содержания ДМСО в системе увеличивает электрофильные свойства бинарного растворителя ДМСО/бензол, что делает более вероятным образование неспецифического комплекса между растворителем и элементарным фосфором и приводит к увеличению степени превращения фосфора.

Введение в систему ионной жидкости увеличивает полярность среды процесса и приводит к ее структурированию, при этом происходит образование специфического комплекса $[P_4\text{-ИЖ}]$.

Во избежание технологических недостатков органических растворителей в работе для синтеза ФСП в качестве гетерогенной полярной реакционной среды использована ортофосфорная кислота. Исследования показали, что в этом случае решаются проблемы устойчивости гетерогенных систем и введения модифицирующих добавок на стадии образования ФСП. Определены некоторые кинетические параметры.

В работе впервые проведены исследования по радиационно-химическому инициированию полимеризации белого фосфора в растворах в условиях внутреннего облучения (T_2O , $\tau_{1/2}(^3H)=12.33$ года).

Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о преимущественном влиянии реакционных условий на закономерности протекания полимеризации и формирования основных свойств ФСП.

¹ Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках Гранта Президента РФ НШ-5305.2006.3.

² Автор выражает признательность своему научному руководителю чл.-корр. РАН, проф. Тарасовой Н.П., а также проф. Сметаникову Ю.В. и асс. Артемкиной И.М. за помощь в подготовке тезисов.