

Введение Последние годы все больше внимания уделяется процессам контролируемого синтеза полимеров. Одним из самых перспективных способов контролируемой полимеризации является радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи по типу "присоединения-фрагментации" (ОПЦ-полимеризация) [1]. Однако, несмотря на имеющиеся результаты в области моделирования кинетики ОПЦ-полимеризации [2], влияние начальных параметров процесса на ширину молекулярно-массового распределения (ММР) и среднечисленную молекулярную массу ( $M_n$ ) полимеров не было изучено в полной мере. В связи с этим, целью исследования стало изучение процесса иницируемой 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН) ОПЦ-полимеризации стирола (ОПЦ-агент - дибензилтретиокарбонат (ДБТК)) в контексте влияния параметров процесса (температура и начальные концентрации реагентов, составляющих полимеризующуюся массу - инициатор, мономер и ОПЦ-агент) на  $M_n$  и коэффициент полидисперсности (PD) полимера. В качестве метода исследования использовался метод численного эксперимента по математической модели, описанной в работе [3]. Численный эксперимент

Исследование влияния начальных параметров процесса на  $M_n$  и PD полистирола, синтезируемого ОПЦ-полимеризацией в присутствии АИБН и ДБТК, проводили в интервалах начальных концентраций АИБН 0-0.1 моль/л, мономера 4.35-8.7 моль/л, ДБТК 0.001-0.1 моль/л, температур 60-120°C. Влияние каждого параметра будем рассматривать в отдельности при прочих равных параметрах. Начальная концентрация инициатора

Увеличение начальной концентрации инициатора приводит к понижению  $M_n$ . При любой начальной концентрации третиокарбоната отмечается близкий к линейному рост  $M_n$  полистирола с конверсией мономера. Повышение начальной концентрации третиокарбоната практически не оказывает влияния на  $M_n$ . Увеличение температуры процесса выше 100°C, когда начальная концентрация инициатора и начальная концентрация третиокарбоната сопоставимы, приводит к некоторому понижению  $M_n$  полистирола, что может быть объяснено появлением дополнительных радикалов за счет термоинициирования. Увеличение начальной концентрации инициатора ведет к росту общего PD синтезируемого продукта, который определяется соотношением узкодисперсного высокомолекулярного ОПЦ-агента, образующегося в результате обратимой передачи цепи, и широкодисперсного (минимальный коэффициент полидисперсности равен 1.5 [3, 4]) полимера, образующегося по реакции квадратичного обрыва радикалов. При повышении температуры большое влияние на PD полистирола оказывает реакция термоинициирования (рис. 1, кривые 3 и 4), константы скоростей элементарных стадий которого сложным образом зависят от температуры, констант скоростей роста и квадратичного обрыва цепей, а также от начальной концентрации мономера [3]. Такая сложная зависимость затрудняет процесс анализа влияния роли термоинициирования на кинетику процесса, поэтому

ожидаемая ширина ММР полимера, который предполагается синтезировать при высоких температурах, в каждом конкретном случае может быть оценена в рамках разработанных теоретических закономерностей. Также был изучен процесс ОПЦ-полимеризации, протекающий без инициатора, поскольку это представляет большой практический интерес. Так, на рисунках 1 и 2 кривые 1, показывают, что без инициатора можно получать полимер с более низким PD и более высокой молекулярной массой. Рис. 1 – Зависимость коэффициента полидисперсности (PD) от конверсии мономера (См) при  $T=120^{\circ}\text{C}$ ; начальная концентрация мономера  $[M]_0 = 8.7$  моль/л, начальная концентрация ДБТК  $[\text{RAFT}(0, 0)]_0 = 0.001$  моль/л, начальная концентрация АИБН  $[I]_0 = 0$  моль/л (1), 0.001 (2), 0.01 (3), 0.1 (4) Рис. 2 – Зависимость среднечисленной молекулярной массы ( $M_n$ ) от конверсии мономера (См) при  $T=120^{\circ}\text{C}$ ; начальная концентрация мономера  $[M]_0 = 8.7$  моль/л, начальная концентрация ДБТК  $[\text{RAFT}(0, 0)]_0 = 0.001$  моль/л, начальная концентрация АИБН  $[I]_0 = 0$  моль/л (1), 0.001 (2), 0.01 (3), 0.1 (4) Начальная концентрация мономера Уменьшение начальной концентрации мономера приводит к понижению  $M_n$  полимера и практически не влияет на PD. Начальная концентрация ОПЦ-агента Увеличение начальной концентрации тритиокарбоната понижает  $M_n$  и PD полимера. Температура Повышение температуры приводит к понижению  $M_n$  полистирола и увеличению PD. Если начальная концентрация тритиокарбоната более чем в 10 раз превышает начальную концентрацию инициатора, то температура практически не оказывает влияния на молекулярно-массовые характеристики полистирола. Заключение Исследование, проведенное в данной работе, позволило узнать, каким образом параметры процесса влияют на молекулярно-массовые характеристики полистирола, синтезируемого в присутствии тритиокарбонатов методом ОПЦ-полимеризации. Полученные данные вместе с моделью, представленной в работе [3], составляют фундаментальный математический аппарат, который может быть использован для создания системы управления и автоматизации процесса производства узкодисперсного полистирола с заданными значениями молекулярной массы. Исследования поддержаны РФФИ проект № 12-03-97050-р\_Поволжье\_а.