

Введение Ранее нами было проведено математическое моделирование кинетики процесса “живой” радикальной полимеризации бутилакрилата при добавлении дибензилтретиокарбоната (ДБТК) (в качестве инициатора выступал 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН)) [1]. Данный процесс протекает в режиме обратимой передачи цепей (ОПЦ-полимеризация) по механизму “присоединения-фрагментации”, что обеспечивается присутствием ДБТК. Однако в работе [1] не рассматривалось влияние условий проведения процесса полимеризации на средние топологические параметры (СТП) получаемого продукта. Поэтому целью настоящей работы явилось определение зависимости СТП полибутилакрилата (ПБА), синтезируемого методом ОПЦ-полимеризации в присутствии АИБН и ДБТК, от температуры и начальных концентраций мономера, инициатора, агента обратимой передачи цепи (ОПЦ-агента). Для этого был проведен численный эксперимент в рамках кинетической модели [1], заключающийся в варьировании значений изучаемого фактора в интервале начальных концентраций АИБН 0.001-0.1 моль/л, мономера 3.5-7.0 моль/л, ДБТК 0.001-0.1 моль/л, температур 60-90°C при равенстве прочих условий процесса. Численный эксперимент Установлено, что при любом сочетании значений управляющих факторов наблюдается линейный или близкий к линейному рост среднечисленной молекулярной массы (M_n) с конверсией мономера. Это говорит о безусловно “живом” характере процесса полимеризации. Рассмотрим влияние каждого управляющего процессом фактора в отдельности. Начальная концентрация инициатора При высоких начальных концентрациях (0.01 и 0.1 моль/л) ОПЦ-агента, изменение начальной концентрации АИБН практически не оказывает влияния на M_n и коэффициент полидисперсности (PD) полимера. В случае низких начальных концентраций ДБТК (0.001 моль/л) с повышением начальной концентрации АИБН M_n ПБА уменьшается, а PD, напротив, увеличивается. Это может быть объяснено тем, что при высоких концентрациях инициатора и низких концентрациях ОПЦ-агента в системе доля продукта, образующегося квадратичным обрывом макрорадикалов, значительно превышает долю узкодисперсного высокомолекулярного ОПЦ-агента, образующегося в результате обратимой передачи цепи. Так как продукт, образующийся путем квадратичного обрыва, является широкодисперсным, увеличение его доли в системе закономерно приведет к увеличению полидисперсности всей системы [1, 2]. При высоких концентрациях ОПЦ-агента полимеризующаяся масса в основном состоит из узкодисперсного высокомолекулярного ОПЦ-агента, соответственно, общий PD системы будет ниже, чем в случае низких концентраций ОПЦ-агента. Начальная концентрация мономера Изменение начальной концентрации мономера не влияет на PD образуемого полимера, однако увеличение начальной концентрации мономера приводит к увеличению M_n . Начальная концентрация ОПЦ-агента Увеличение начальной концентрации ДБТК снижает M_n и PD ПБА. Температура процесса Характер зависимости СТП ПБА от температуры

полимеризации может быть различным для случаев высокой и низкой концентрации ОПЦ-агента в системе. Так, проведение синтеза при значительных концентрациях ДБТК не позволяет использовать температуру полимеризации в качестве регулирующего СТП ПБА фактора, так как при концентрациях ОПЦ-агента 0.01 моль/л и выше изменение температуры не влияет на M_n и PD полимера (см. рис. 1). Однако, в случае низких начальных концентраций АИБН и ДБТК (0.001 моль/л) повышение температуры приводит к понижению M_n и увеличению коэффициента PD ПБА.

а б Рис. 1 – Зависимость M_n (а) и PD (б) от конверсии мономера (СМ) при начальной концентрации инициатора 0.01 моль/л, начальной концентрации мономера 7.0 моль/л, начальной концентрации ДБТК 0.01 моль/л, $T = 60^\circ\text{C}$ (1), 75 (2), 90 (3) заключение В итоге, в данной работе были определены зависимости M_n и PD ПБА, синтезируемого методом ОПЦ-полимеризации в присутствии АИБН и ДБТК, от условий проведения процесса (температуры, концентраций мономера, инициатора, ОПЦ-агента). Результаты исследования в дальнейшем могут найти применение при разработке технологического процесса получения полибутилакрилата с требуемыми значениями СТП. Исследования поддержаны фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, проект №11486р/20967.