

Д. Ш. Калинина, В. А. Сидельникова, Н. В. Улитин,
Т. Р. Дебердеев

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТИЛАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ТРИТИОКАРБОНАТОВ

Ключевые слова: полибутилакрилат, RAFT-полимеризация, кинетика, дибензилтритиокарбонат.

Изучена псевдоживая радикальная полимеризация полибутилакрилата. Разработана кинетическая модель процесса, адекватно воспроизводящая молекулярно-массовые характеристики полимера. Рассмотрено влияние управляющих факторов, таких как начальные концентрации реагентов и температура полимеризации, на молекулярно-массовые характеристики полибутилакрилата.

Keywords: polybutyl acrylate, RAFT-polymerization, kinetics, trithiocarbonate.

Studied controlled radical polymerization polybutyl acrylate. A kinetic model of process that adequately reproduces the molecular weight of the polymer. Examination of the influence regulatory factors, such as the initial concentration of the reagents and the polymerization temperature, the molecular-mass characteristics polybutyl acrylate

Введение

Возрастающие требования к повышению скорости передачи информации с помощью полимерного оптического волокна (ПОВ) стимулируют исследования в области создания линейно-разветвленных полимеров с узким молекулярно-массовым распределением (коэффициент полидисперсности < 1.5) и низкой диэлектрической проницаемостью. Одним из перспективных направлений в решении этой задачи является псевдоживая радикальная полимеризация. Однако, мало исследована RAFT-полимеризация, поэтому нашей целью стало моделирование RAFT-полимеризации (от англ. «reversible addition-fragmentation chain transfer») бутилакрилата, протекающей в присутствии дибензилтритиокарбоната (ДБТК) и приводящей к получению линейно-разветвленных полимеров.

Эксперимент

Объектом исследования выбран полибутилакрилат являющейся востребованной матрицей ПОВ.

В качестве инициатора был взят 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН).

В виде RAFT-агента использован дибензилтритиокарбонат (ДБТК).



Бутилакрилат (Alfa Aesar) отмывали от примесей в делительной воронке 5%-ным (масс.) раствором NaOH (соотношение бутилакрилата к раствору 1:1 (об.)), после чего промывали его дистиллированной водой до нейтральной реакции, а затем сушили над CaCl₂ и перегоняли под вакуумом.

Степень чистоты АИБН контролировалась по температуре плавления. Температура плавления АИБН измерялась на малогабаритном нагревательном столе типа «БОЭЦИУС» с наблюдательным устройством РНМК 05 (погрешность измерения температуры плавления $\pm 0.2^\circ\text{C}$).

Контроль степени чистоты бутилакрилата осуществлялся рефрактометрическим методом.

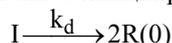
С целью изучения кинетики и определения молекулярно-массовых характеристик образцы для RAFT-полимеризации бутилакрилата готовились растворением рассчитанных количеств АИБН и ДБТК в мономере. Полимеризация проводилась при температуре 60°C в ампулах длиной 100 мм и внутренним диаметром 2 мм. Поскольку для радикальной полимеризации бутилакрилата при температуре 60°C порядок константы скорости реакции роста цепи составляет около 10⁴ л/(моль*с) [1] и в связи с этим индукционный период полимеризации становится значительно меньше периода неопределенности (~15 мин) микрокалориметра ДАК-1-1, определение приведенной скорости ОПЦ-полимеризации до конверсии мономера ~40% оказывается проблематичным. Поэтому с целью увеличения индукционного периода ОПЦ-полимеризации в качестве ингибитора использовался ТЕМПО. Используемые концентрации ТЕМПО (10⁻⁴ моль/л) после индукционного периода не оказывают влияния на кинетику данного процесса. Полимеризационные смеси после помещения в ампулы дегазировали в режиме «замораживание-размораживание» до остаточного давления 0.01 мм рт. ст., затем ампулы отпаивали. Изучение кинетики полимеризации проводилось на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1. Приведенная скорость полимеризации и конверсия мономера рассчитывались на основании калориметрических данных по стандартной процедуре [2]. В расчетах использовалось значение энтальпии полимеризации $\Delta H = -92.5$ кДж/моль.

Молекулярно-массовые характеристики образцов полимеров определялись методом гелепроникающей хроматографии в тетрагидрофуране при 35°C на жидкостном хроматографе GPCV 2000 фирмы «Waters» с рефрактометрическим детектором. Разделение осуществлялось на двух последовательных колонках PLgel MIXED-C 300×7.5 мм, наполненных стирогелем с размером пор 5 мкм. Скорость элюирования – 0.1 мл/мин. Хроматограммы обрабатывались в поставляемой вместе с хроматографом программе «Empower Pro» с использованием калибровки по полистирольным стандартам.

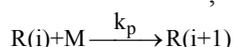
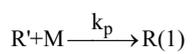
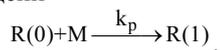
Кинетическая модель

Кинетическая модель полимеризации разработана с учетом наличия реакций квадратичного обрыва интермедиатов, приводящих к образованию дополнительных разветвленных макромолекул. На основе всех идентифицированных на данный момент элементарных реакций процесса RAFT-полимеризации бутилакрилата в присутствии дибензилтритиокарбоната получена следующая кинетическая схема.

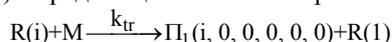
1) Вещественное инициирование



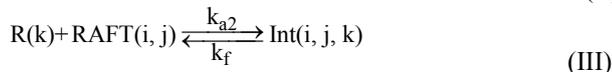
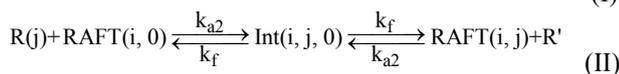
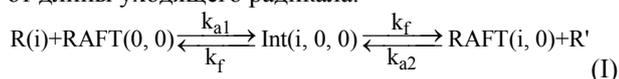
2) Рост цепи



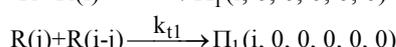
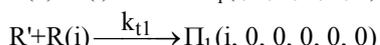
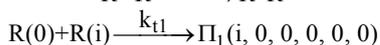
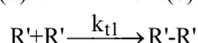
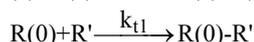
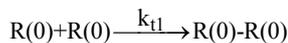
3) Передача цепи на мономер



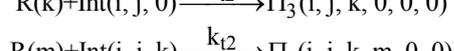
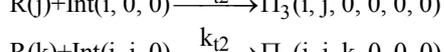
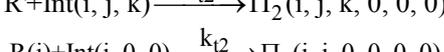
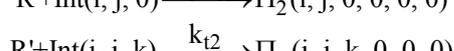
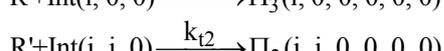
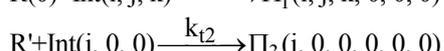
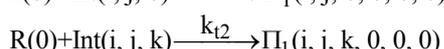
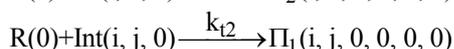
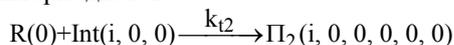
4) Обратимая передача цепи [3]. Допущение: константа фрагментации интермедиатов не зависит от длины уходящего радикала.



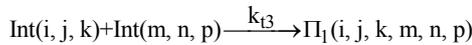
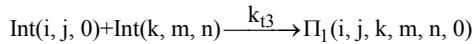
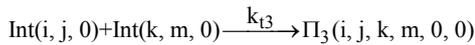
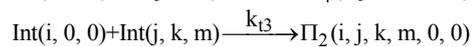
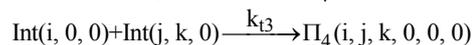
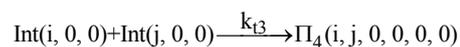
5) Обрыв цепи. Согласно с [3], для ОПЦ-полимеризации бутилакрилата в присутствии тритиокарбонатов, помимо реакций квадратичного обрыва радикалов



характерны реакции перекрестного обрыва радикалов и интермедиатов



и квадратичного обрыва интермедиатов



В кинетической схеме: I, R(0), R(i), R', M, RAFT(i, j), Int(i, j, k), $\Pi_2(i, j, k, m, n, p)$ – компоненты реакционной системы; i, j, k, m, n, p – число мономерных звеньев в цепи; k_d – константа скорости реакции вещества инициирования; k_p , k_{tr} , k_{a1} , k_{a2} , k_f , k_{t1} , k_{t2} , k_{t3} – константы скорости реакций роста цепи, передачи цепи на мономер, присоединения радикалов к низкомолекулярному RAFT-агенту, присоединения радикалов к высокомолекулярному RAFT-агенту, фрагментации интермедиатов, квадратичного обрыва радикалов, перекрестного обрыва радикалов и интермедиатов и квадратичного обрыва интермедиатов соответственно.

Кинетическая схема была описана системой балансных дифференциальных уравнений вида: $d[A]/dt=f(k_i, [A], [B], \dots)$ по каждому компоненту.

Температурные зависимости кинетических констант элементарных реакций обратной передачи цепи и сплечифических реакций обрыва были получены в рамках модели Чонга [4] и Фукуды [5].

Проверка адекватности кинетической модели

Адекватность кинетической модели показана за счет сопоставления расчетных и эмпирических значений молекулярно-массовых характеристик полибутилакрилата (рис. 1, 2).

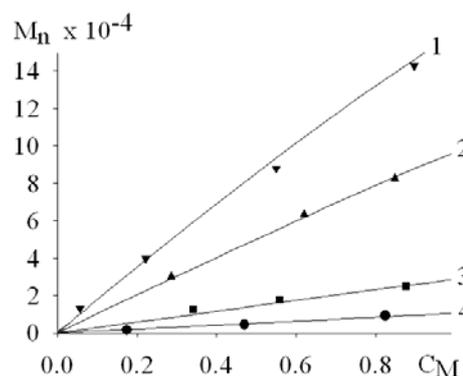


Рис. 1 - Зависимость среднечисловой молекулярной массы (M_n) от конверсии мономера для иницируемой АИБН ($[I]_0=0.01$ моль/л) RAFT-полимеризации бутилакрилата в массе при 60°C в присутствии ДБТК ($[RAFT(0,0)]_0=0.005$ моль/л (1), 0.0086 (2), 0.0307 (3), 0.085 (4)): (точки – эксперимент; линии – расчет)

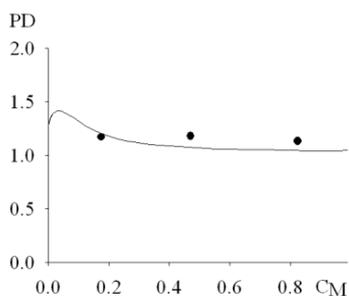


Рис. 2 - Зависимость коэффициента полидисперсности (PD) от конверсии мономера для иницируемой АИБН ($[I]_0 = 0.01$ моль/л) RAFT-полимеризации бутилакрилата в массе при 60°C в присутствии ДБТК $[\text{RAFT}(0,0)]_0 = 0.005$ моль/л: точки – эксперимент; линии – расчет

Исследование влияния управляющих факторов на молекулярно-массовые характеристики полибутилакрилата

Так как кинетическая модель воспроизводит молекулярно-массовые характеристики полибутилакрилата, полученного при различных температурах и при различных конверсиях мономера было изучено влияние управляющих факторов на молекулярно-массовые характеристики полибутилакрилата. Исследования проводили в интервале начальных концентраций инициатора 0.001–0.1 моль/л, мономера 3.5–7.0 моль/л, ДБТК 0.001–0.1 моль/л, температур 60–90 $^\circ\text{C}$.

Начальная концентрация инициатора

В случае низких начальных концентраций ДБТК (0.001 моль/л) при прочих равных условиях с повышением начальной концентрации АИБН ($[I]_0$) M_n полибутилакрилата уменьшается. Если же начальная концентрация ДБТК значительна (0.01, 0.1 моль/л), то повышение начальной концентрации АИБН не сказывается на M_n полибутилакрилата.

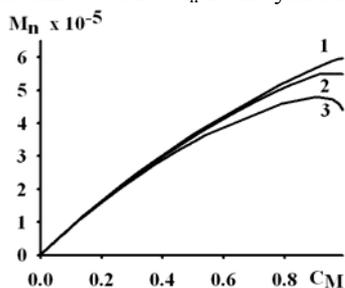


Рис. 3 - $T = 60^\circ\text{C}$ $[M]_0 = 7.0$ моль/л, $[\text{RAFT}(0, 0)]_0 = 0.001$ моль/л, $[I]_0 = 0.001$ моль/л (1), 0.01 (2), 0.1 (3)

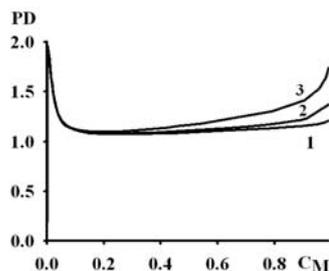


Рис. 4 - $T = 60^\circ\text{C}$ $[M]_0 = 7.0$ моль/л, $[\text{RAFT}(0, 0)]_0 = 0.001$ моль/л, $[I]_0 = 0.001$ моль/л (1), 0.01 (2), 0.1 (3)

В случае низких начальных концентраций ДБТК (0.001 моль/л) увеличение начальной концентрации АИБН повышает PD полибутилакрилата – доля широкодисперсного продукта квадратичного обрыва макрорадикалов по отношению к доле высокомолекулярного RAFT-агента выше. При высоких начальных концентрациях ДБТК (0.01, 0.1 моль/л) увеличение начальной концентрации АИБН практически не оказывает влияния на величину коэффициента PD полибутилакрилата. В этих случаях доля узкодисперсного высокомолекулярного RAFT-агента значительно превышает долю широкодисперсного полимера, образующегося по реакции квадратичного обрыва макрорадикалов, – в конечном итоге общий PD становится равным меньше 1.5.

Начальная концентрация мономеров

При прочих равных условиях уменьшение начальной концентрации мономера ($[M]_0$) всегда понижает среднечисловую молекулярную массу полимера (рис. 5). Величина коэффициента полидисперсности не зависит от начальной концентрации мономера (рис. 6).

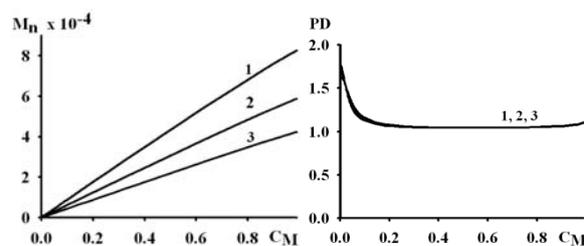


Рис. 5

Рис. 6

Рис. 5-6 - $T = 75^\circ\text{C}$ $[I]_0 = 0.01$ моль/л, $[\text{RAFT}(0, 0)]_0 = 0.01$ моль/л, $[M]_0 = 7.0$ моль/л (1), 4.9 (2), 3.5 (3)

Начальная концентрация RAFT- агента

При прочих равных условиях увеличение начальной концентрации тритиокарбоната $[\text{RAFT}(0,0)]_0$ понижает среднечисловую молекулярную массу (рис. 7(a)) и коэффициент полидисперсности полимера (рис. 7(б)).

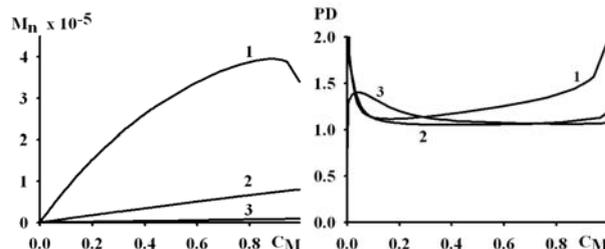


Рис. 7

Рис. 8

Рис. 7-8 - $T = 90^\circ\text{C}$ $[I]_0 = 0.01$ моль/л, $[M]_0 = 7.0$ моль/л, $[\text{RAFT}(0, 0)]_0 = 0.001$ моль/л (1), 0.01 (2), 0.1 (3)

Температура полимеризации

В случае низких начальных концентраций АИБН и ДБТК (0.001 моль/л) при прочих равных условиях повышение температуры приводит к понижению M_n и увеличению PD полибутилакрилата. В случае повышенных начальных концентраций ДБТК (0.01, 0.1 моль/л) независимо от начальных концентраций АИБН и бутилакрилата температура полимеризации

ризации не оказывает влияния на молекулярно-массовые характеристики полибутилакрилата.

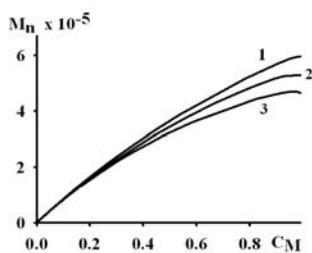


Рис. 9

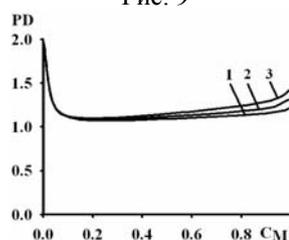


Рис. 10

Рис. 9-10 - $[I]_0 = 0.001$ моль/л, $[M]_0 = 7.0$ моль/л, $[RAFT(0, 0)]_0 = 0.001$ моль/л, $T = 60^\circ C$ (1), 75 (2), 90 (3)

Заключение

Таким образом, на основании кинетической модели можно достаточно точно количественно оценить влияние начальных концентраций инициато-

ра, мономера, тритиокарбоната и температуры полимеризации на величину молекулярно-массовых характеристик полибутилакрилата, получаемого RAFT-полимеризацией в присутствии тритиокарбонатов.

Литература

1. Wang, W. High temperature semibatch free radical copolymerization of styrene and butyl acrylate / W. Wang, R.A. Hutchinson // *Macromol. Symp.* – 2010. – V. 289, No. 1. – P. 33-42.
2. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 3: Applications to Polymers and Plastics / Ed. by S.Z.D. Cheng // Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2002. – 828 p.
3. Черникова, Е.В. Контролируемая радикальная полимеризация стирола и н-бутилакрилата в присутствии тритиокарбонатов / Е.В. Черникова, П.С. Терпугова, Е.С. Гарина, В.Б. Голубев // *ВМС.* – 2007. – Т. 49(А), № 2. – С. 208-221.
4. Chong, Y.-K. Thiocarbonylthio compounds $[S=C(Ph)S-R]$ in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. Role of the free radical leaving group (R) / Y.-K. Chong, J. Krstina, T.P.T. Le, G. Moad, A. Postma, E. Rizzardo, S.H. Thang // *Macromolecules.* – 2003. – V. 36, No. 7. – P. 2256-2272.
5. Kwak, Y. Rate retardation in reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization: further evidence for cross-termination producing 3-arm star chain / Y. Kwak, A. Goto, T. Fukuda // *Macromolecules.* – 2004. – V. 37, No. 4. – P. 1219-1225.

© Д. Ш. Калинина – магистрант КНИТУ, dina-gik@bk.ru; В. А. Сидельникова – студ. КНИТУ; Н. В. Улитин – канд. хим. наук, доц. каф. технологии переработки пластмасс и композиционных материалов КНИТУ; Т. Р. Дебердеев – д-р техн. наук, проф. каф. технологии переработки пластмасс и композиционных материалов КНИТУ.