

УДК 541(64+127) : 547.538.141

А. В. Опаркин, Е. Б. Широких, Ю. В. Перухин,
Т. Р. Дебердеев, Н. В. Улитин

ИССЛЕДОВАНИЕ «ПОВЕДЕНИЯ» МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИСТИРОЛА, ПОЛУЧАЕМОГО МЕТОДОМ «ЖИВОЙ» РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СИСТЕМУ

Ключевые слова: контролируемая радикальная полимеризация, коэффициент полидисперсности, молекулярная масса, полистирол.

Методом численного эксперимента получены зависимости, которые описывают связь молекулярной массы и коэффициента полидисперсности полистирола, синтезируемого методом “живой” радикальной полимеризации по типу “присоединения-фрагментации”, с управляющими параметрами процесса (температура, начальные концентрации мономера, инициатора и агента обратимой передачи цепи).

Keywords: controlled radical polymerization, molecular mass, polydispersity index, polystyrene.

The dependences which describe link of molecular mass and polydispersity index of polystyrene synthesized to “living” radical polymerization on the addition-fragmentation type, with operating parameters of process (temperature, initial monomer concentrations, initiator and agent of reversible chain transfer) have been received by method of numerical experiment.

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 терминициирования.

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 терминициирования (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 термоиницирования 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.

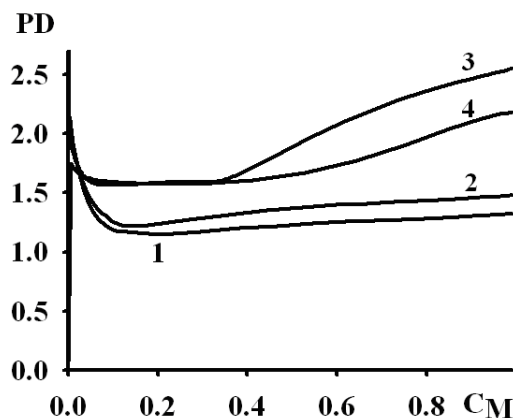


Рис. 1 – Зависимость коэффициента полидисперсности (PD) от конверсии мономера (C_M) при $T=120^\circ\text{C}$; начальная концентрация мономера $[M]_0 = 8.7$ моль/л, начальная концентрация ДБТК $[\text{RAFT}(0, 0)]_0 = 0.001$ моль/л, начальная концентрация АИБН $[I]_0 = 0$ моль/л (1), 0.001 (2), 0.01 (3), 0.1 (4)

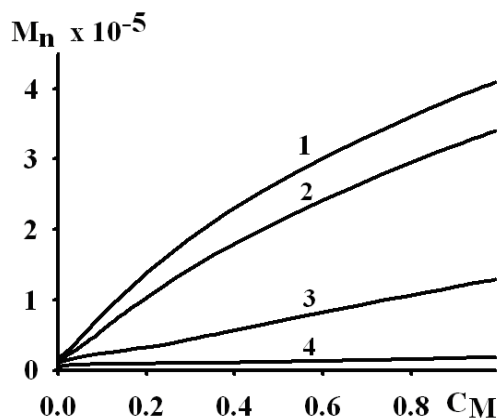


Рис. 2 – Зависимость среднечисленной молекулярной массы (M_n) от конверсии мономера (C_M) при $T=120^\circ\text{C}$; начальная концентрация мономера $[M]_0 = 8.7$ моль/л, начальная концентрация ДБТК $[\text{RAFT}(0, 0)]_0 = 0.001$ моль/л, начальная концентрация АИБН $[I]_0 = 0$ моль/л (1), 0.001 (2), 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.

Литература

1. Handbook of RAFT Polymerization / ed. by C. Barner-Kowollik. Weinheim.: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008. 556 p.
2. Zetterlund P.B. RAFT polymerization under microwave irradiation: Toward mechanistic understanding / P.B. Zetterlund, S. Perrier // Macromolecules. 2011. V. 44. № 6. P. 1340-1352.
3. Улитин Н.В. Изучение влияния управляющих факторов на молекулярно-массовые характеристики полистирола, получаемого псевдоживой радикальной полимеризацией / Н.В. Улитин, А.В. Опаркин, Р.Р. Набиев // Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 22. С. 80-81.
4. Улитин Н.В. Кинетическая модель процесса радикальной полимеризации бутилакрилата в присутствии тритиокарбонатов / Н.В. Улитин, Д.Ш. Калинина, В.А. Сидельникова, Т.Р. Дебердеев // Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 21. С. 67-70.