

Е. В. Самарин, Д. Ш. Калинина, И. И. Насыров,
Р. Я. Дебердеев, К. А. Терещенко, Н. В. Улитин

РАСЧЕТ СРЕДНИХ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИБУТИЛАКРИЛАТА ИСХОДЯ ИЗ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ЕГО СИНТЕЗА – «ЖИВОЙ» РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В РЕЖИМЕ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПЕЙ ПО МЕХАНИЗМУ «ПРИСОЕДИНЕНИЯ-ФРАГМЕНТАЦИИ»

Ключевые слова: численный эксперимент, обратимая передача цепи, полибутилакрилат, управляющий фактор.

Определены зависимости средних топологических параметров полибутилакрилата, синтезируемого методом “живой” радикальной полимеризации в режиме обратимой передачи цепи по механизму “присоединения-фрагментации”, от температуры полимеризации, начальных концентраций мономера, агента обратимой передачи цепи, инициатора (2,2'-азо-бис-изобутиронитрил). Проведен ряд численных экспериментов с целью определения влияния управляющих факторов на средние топологические параметры полибутилакрилата.

Key words: computing experiment, operating factor, polybutyl acrylate, reversible chain transfer.

The dependences of average topological parameters of polybutyl acrylate synthesized by the method of “living” radical polymerization in mode of reversible chain transfer by “addition-fragmentation” mechanism, on temperature of polymerization, initial concentrations of the monomer, the reversible chain transfer agent, the initiator (2,2'-azobisisobutyronitrile) have been defined. A number of computing experiments for the purpose to determine influence of operating factors on average topological parameters of polybutyl acrylate has been carried out.

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.

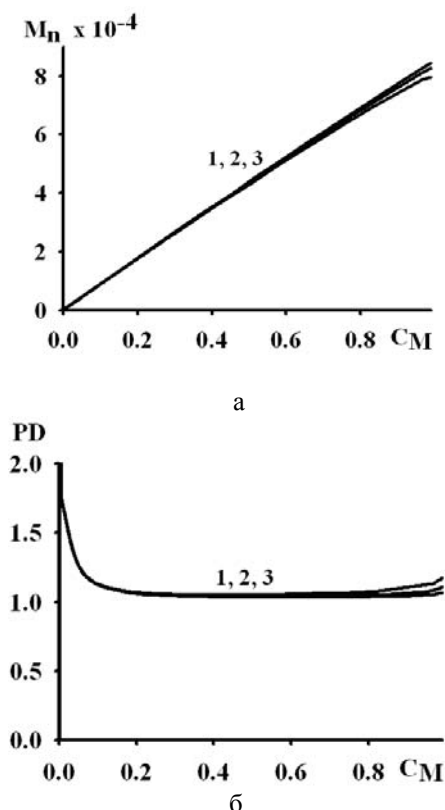


Рис. 1 – Зависимость M_n (а) и PD (б) от конверсии мономера (C_M) при начальной концентрации инициатора 0.01 моль/л, начальной концентрации мономера 7.0 моль/л, начальной концентрации ДБТК 0.01 моль/л, $T = 60^\circ\text{C}$ (1), 75°C (2), 90°C (3)

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.

Литература

1. Улитин Н.В. Кинетическая модель процесса радикальной полимеризации бутилакрилата в присутствии третиокарбонатов / Н.В. Улитин, Д.Ш. Калинина, В.А. Сидельникова, Т.Р. Дебердеев // Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 21. С. 67-70.
2. 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.
3. Zetterlund P.B. RAFT polymerization under microwave irradiation: Toward mechanistic understanding / P.B. Zetterlund, S. Perrier // Macromolecules. 2011. V. 44. № 6. P. 1340-1352.