

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 дибензилтретиокарбоната (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 дибензилтретиокарбонат (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 ± 0.2°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 10⁴л/(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 гель-проникающей 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 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 дибензилтретиокарбоната получилась 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. (I) (II) (III) 5) Обрыв цепи. Согласно с [3], для ОПЦ-полимеризации бутилакрилата в присутствии третиокарбонатов, 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), Пз(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 вещественного 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 обратимой передачи цепи и специфических 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 $[RAFT(0,0)]_0=0.005$ 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, $[RAFT(0, 0)]_0 = 0.001$ 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, $[RAFT(0, 0)]_0 = 0.001$ 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, $[RAFT(0, 0)]_0 = 0.01$ 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 $[RAFT(0,0)]_0$ понижает среднечисловую молекулярную массу (рис. 7(а)) 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, $[RAFT(0, 0)]_0 = 0.001$ 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 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, $T = 60^\circ\text{C}$ (1), 75 (2), 90 (3)

Заключение Таким образом, на основании кинетической модели можно достаточно точно количественно оценивать влияние начальных концентраций инициатора, мономера, тритиокарбоната и температуры полимеризации на величину молекулярно-массовых характеристик полибутилакрилата, получаемого RAFT-полимеризацией в присутствии тритиокарбонатов.